

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»**

На правах рукописи

Фортуна Анастасия Сергеевна

Особенности формирования ферромагнитной τ -фазы в сплавах системы Mn-Al,
легированных Ga и V, в массивном и быстрозакалённом состояниях

1.3.8. – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель к.т.н. Горшенков Михаил Владимирович

Москва - 2026

Содержание

Введение.....	3
1 Аналитический обзор литературы.....	8
1.1 Ферромагнитная фаза сплавов системы Mn-Al.....	8
1.2 Влияние дефектов кристаллической структуры на магнитотвёрдые свойства сплавов	17
1.3 Легирующие элементы	33
1.4 Методы обработки сплавов на основе τ -фазы для постоянных магнитов	45
1.5 Заключение по обзору литературы	65
2 Материалы и методы исследования	70
2.1 Материалы исследования	70
2.2 Методы исследования.....	72
3 Сплав, легированный галлием	76
3.1 Массивные образцы	76
3.2 Быстрозакалённые ленты $Mn_{55}Al_{36}Ga_9$	81
4 Сплавы, легированные ванадием.....	107
4.1 Массивные образцы	107
4.2 Быстрозакалённые ленты	116
Заключение	128
Список источников	130
Список опубликованных работ.....	141
Приложение А	142

Введение

Актуальность темы

Постоянные магниты являются неотъемлемыми составляющими различных электротехнических устройств, в частности генераторов и моторов [1]. Основными классами магнитотвёрдых материалов являются ферриты и материалы на основе РЗМ (редкоземельных металлов). Магниты на основе ферритов достаточно дешёвы и просты для производства, однако их максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$ не превышает 38 кДж/м³. РЗМ-содержащие магниты, в частности, основанные на соединении Nd₂Fe₁₄B, характеризуются высоким значением $(BH)_{max}$ вплоть до 470 кДж/м³ [2]. Однако производство таких магнитов сопряжено со многими сложностями. Так Ghorbani et al. [3] отмечают 1) географическую концентрацию всех участков цепочки добычи и производства РЗМ; 2) экологические проблемы (токсичность отходов и процессов, а также требования к энергии); 3) колеблющийся спрос и предложение, влияющие на стоимость РЗМ и конечных продуктов из них; 4) температурную стабильность, коррозионную стойкость и другие факторы, ограничивающие область использования магнитов на основе РЗМ. Согласно J.M.D.Coeu [2], существует несколько сплавов, которые могут заполнить промежуток по стоимости и свойствам между этими двумя классами материалов.

Возможной областью, в которой содержащие РЗМ магниты могут быть заменены на материалы с меньшим значением $(BH)_{max}$, являются электрические машины, такие как двигатели электромобилей, электромоторбайков, электросамокатов, насосов и генераторов. В частности, в Европейском союзе с 2021 проводился проект PASSENGER [4], целью которого являлась разработка технологий получения безредкоземельных постоянных магнитов на основе ферритов стронция (SrFe₁₂O₁₉) и сплавов системы Mn-Al для описанных применений. Ферриты в настоящий момент уже активно применяются в электрических двигателях. При этом в исследовании S. Kontos et al. [5] авторы продемонстрировали, что замена ферритов на сплавы системы Mn-Al может привести к снижению массы электрического двигателя на 20 %. В то же время свойства получаемых в настоящий момент магнитов на основе системы Mn-Al далеки от возможности коммерческого использования. В этой связи необходимы дополнительные исследования, которые позволят реализовать потенциал данного материала.

Цели и задачи

Целью данной работы являлось установление закономерностей фазовых переходов в сплавах Mn-Al, легированных галлием и ванадием, в литом и закалённом, а также быстрозакалённом состояниях, и выявление взаимосвязи формируемой микроструктуры с

достигаемым уровнем магнитных свойств. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Исследовать фазовые переходы литых сплавов Mn-Al-Ga и Mn-Al-V после отжигов (в рамках данной работы такое состояние будет называться «массивным») для установления температурных интервалов существования τ -фазы;
- Исследовать фазовые переходы быстрозакалённых сплавов Mn-Al-Ga и Mn-Al-V для установления отличий закономерностей образования τ -фазы от случая литых и отожжённых сплавов;
- Установить особенности микроструктуры в литом и отожжённом, а также в быстрозакалённом состояниях;
- Установить уровень магнитных свойств образцов быстрозакалённых сплавов 1) Mn-Al-Ga в состоянии после отжига, в результате которого будет получено наибольшее количество τ -фазы; 2) Mn-Al-V в состоянии непосредственно после быстрой закалки на τ -фазу.

Методы исследования

Для выполнения сформулированных задач методом индукционной плавки изготавливались образцы сплавов Mn-Al-Ga и Mn-Al-V, часть которых далее подвергалась закалке и отжигам, а другая часть – быстрой закалке методом спиннингования. Установление температур фазовых переходов проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), фазовый состав и микроструктура исследовались методами рентгеноструктурного анализа (РСА), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, контроль состава осуществлялся методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Измерение магнитных свойств осуществлялось на вибромагнитометре и с использованием сверхпроводящего магнита. Для выполнения расчётов применялись: 1) программа ThermoCalc для построения срезов фазовой диаграммы Mn-Al-V, 2) пакет прикладных программ X-RAY для проведения качественного и количественного РСА, 3) программный пакет Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) для расчётов методом функционала плотности (DFT, Density Functional Theory).

Степень разработанности темы

На момент написания диссертации исследователям других научных групп были показаны следующие результаты по теме работы. Mix et al. [6, 7] показали, что легирование галлием повышает термодинамическую стабильность τ -фазы системы Mn-Al. В работе [8] авторы предположили, что повысить намагниченность сплавов τ -MnAl можно за счёт легирования их 3d металлами, количество валентных электронов в которых будет меньше, чем в атомах Mn. К числу таких элементов относятся Cr, V и Ti. Предполагается, что атомы таких металлов будут

вытеснять марганец из позиций 1(d), тем самым уменьшая долю антиферромагнитного взаимодействия. В работе Xiang et al. [9] впервые было показано, что сплав состава $(\text{Mn}_{0,55}\text{Al}_{0,45})_{97}\text{V}_3$ при быстрой закалке методом спиннингования приобретает структуру чистой τ -фазы.

Научная новизна

В настоящей диссертационной работе впервые устанавливаются температуры и закономерности фазовых переходов сплава Mn-Al-Ga в быстрозакалённом состоянии, сплавов Mn-Al-V в литом и закалённом состоянии, а также широкого диапазона концентраций сплавов Mn-Al-V в быстрозакалённом состоянии. Средствами ПЭМ впервые показано формирование планарной дислокационной структуры в быстрозакалённых лентах Mn-Al-Ga, обуславливающей природу получаемых магнитных свойств. Предложен прототип тройной фазовой диаграммы Mn-Al-V в области концентраций марганца 51-55 % мол. Впервые демонстрируется гистерезис температуры Кюри сплава Mn-Al-V.

Теоретическая и практическая значимость

Установлены фазовые переходы и особенности микроструктуры легированных сплавов Mn-Al, что расширяет знания о ферромагнитных сплавах данной системы. Выполненный в диссертации аналитический обзор литературы позволяет определить дальнейшие направления исследований в отношении ферромагнитных сплавов на основе системы Mn-Al. Ряд полученных результатов также имеют практическую значимость, в частности температуры фазовых переходов в сплавах Mn-Al-Ga и Mn-Al-V, прототип участка фазовой диаграммы Mn-Al-V для массивных образцов. Выявленные сведения о микроструктуре быстрозакалённых лент Mn-Al-Ga и Mn-Al-V могут быть использованы для установления оптимальных режимов термической обработки этих сплавов с целью производства безредкоземельных постоянных магнитов и элементов электрических двигателей.

Положения, выносимые на защиту

1. Фазовое состояние литого сплава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, фиксируемое при закалке с 1000 °C, зависит от скорости охлаждения. При охлаждении в воде с ампулой в структуре наблюдаются фазы $\tau + \gamma_2$, при закалке в воде образуются фазы $\varepsilon + \gamma_2$.

2. Существенное повышение скорости закалки с переходом от массивных образцов $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ к быстрозакалённым лентам того же состава приводит к изменению закономерностей фазовых превращений при нагреве относительно массивных образцов: 1) до 400 °C: $\varepsilon \rightarrow \gamma_2$, 2) в диапазоне $\approx 400\text{--}500$ °C: $\varepsilon \rightarrow \tau(\varepsilon)$, 3) $\approx 450\text{--}600$ °C: $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$, 4) 500–600 °C: $\tau(\varepsilon) \rightarrow (\beta\text{-Mn})$, 5) 600–700 °C: растворение $(\beta\text{-Mn})$, 6) выше 700 °C: распад τ -фазы.

3. Физическая природа снижения намагниченности насыщения быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ относительно массивного образца обусловлена высокой плотностью дислокаций с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$, приводящих к образованию прослоек антифазных доменов. Подобная структура не наблюдается в быстрозакалённых лентах $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$.

4. Легирование τ -фазы в сплавах Mn-Al тремя процентами ванадия приводит к снижению термодинамической стабильности этой фазы, что проявляется в сужении области гомогенности τ -фазы, повышении критической скорости закалки на τ -фазу, а также в низкой температуре распада этой фазы относительно нелегированных сплавов.

5. Наибольшая объёмная доля τ -фазы в сплавах, легированных ванадием, как в массивном, так и в быстрозакалённом состоянии реализуется при составе сплава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$.

6. В сплаве $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ впервые экспериментально установлено возникновение гистерезиса температуры Кюри, воспроизводимого при повторном нагреве, не наблюдавшегося ранее при использовании других изученных систем легирования.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного измерительного оборудования. Результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях, а также были опубликованы в журналах с высоким импакт-фактором, входящим в перечень ВАК и индексируемых в наукометрической базе Scopus.

Апробация работы

Полученные результаты были опубликованы в двух статьях в журнале, входящем в список ВАК, «Физика металлов и металловедение» [10, 11], переводная версия которого индексируется в наукометрической базе Scopus. Две статьи [12, 13] были опубликованы в журнале Journal of Magnetism and Magnetic Materials (второй квартиль Scopus), одна статья – в журнале Journal of Alloys and Compounds [14] (первый квартиль Scopus). Результаты исследований также были апробированы на трёх конференциях:

- Международная конференция V International Baltic Conference on Magnetism 2023, 20.08.23 – 24.08.23, г. Светлогорск, Калининградская область, Россия, тема доклада «Features of phase composition and structure of rapidly quenched ferromagnetic Mn-Al-Ga alloy»;

- XI Всероссийский молодежный научный форум с международным участием «Open Science 2024», 13.11.24 – 15.11.24, г. Гатчина, Ленинградская область, Россия, тема доклада «Особенности фазового и структурного состояния сплавов τ -MnAl, легированных ванадием»;

- Международная конференция VI International Baltic Conference on Magnetism 2025, 17.08.25 – 21.08.25, г. Калининград, Калининградская область, Россия, тема доклада «Alloyed Rapidly Quenched τ -MnAl Ribbons: Microstructure and Magnetic Properties».

Личный вклад автора

Все исследования, представленные в диссертации, были выполнены лично или при непосредственном участии автора. Полностью самостоятельно выполнены термические обработки образцов, проведены исследования методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии, написан аналитический обзор литературы, выполнены обработка и анализ результатов. Цели и задачи исследования были сформулированы совместно с научным руководителем доцентом кафедры ФМ к.т.н. Горшенковым М.В. Содействие в получении образцов и проведении измерений осуществляли соавторы публикаций. Помощь с работой в программе ThermoCalc оказывал с.н.с. кафедры ОМД д.т.н. Акопян Т.К. Расчёты методом функционала плотности выполнены совместно с доцентом НИУ ВШЭ к.ф.-м.н. Карцевым А.И.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и приложения. Полный объём диссертации составляет 144 страницы, включая 54 рисунка и 14 таблиц. Список литературы содержит 135 наименований.

Благодарности

Выражаю глубокую признательность своему научному руководителю Горшенкову Михаилу Владимировичу за помощь и поддержку не только при подготовке диссертационного исследования, но и при решении множества других профессиональных задач.

Благодарю аспирантов Важинского Никиту Михайловича и Нечаева Константина Сергеевича за неоценимую помощь при проведении исследований.

Выражаю благодарность Карпенкову Дмитрию Юрьевичу, Акопяну Торгому Кароевичу, Карцеву Алексею Ивановичу, а также Козляковой Екатерине Сергеевне за помощь при проведении экспериментов.

Также выражаю свою признательность Астафуровой Елене Геннадьевне (ИФПМ СО РАН, г. Томск) за наставничество в период обучения в бакалавриате НИ Томского политехнического университета.

За постоянную поддержку в период подготовки диссертационной работы искренне благодарю Шоркина Романа Андреевича, Фортуну Сергея Валерьевича и Фортуна Юлию Анатольевну.

1 Аналитический обзор литературы

Представленный в главе 1 аналитический обзор литературы был опубликован автором данной диссертационной работы [12].

1.1 Ферромагнитная фаза сплавов системы Mn-Al

1.1.1 Сведения о кристаллографии τ -фазы и её получении

Знак обменного интеграла между атомами марганца определяется расстоянием между этими атомами в кристаллической решётке – при условии, что оно составляет не менее 0,257 нм согласно Копо [15], или не менее 0,268 нм согласно Anand et al. [16], тип взаимодействия становится ферромагнитным. Это условие выполняется в нескольких системах, например, Mn-Bi, Mn-Ga и Mn-Al. В системе Mn-Al имеется только одна ферромагнитная фаза, являющаяся метастабильной и обозначаемая как τ . τ -фаза представляет собой упорядоченный твёрдый раствор с тетрагональной решёткой типа $L1_0$ (CuAu, $P4/mmm$) [15]. Тетрагональность кристаллической решётки является следствием ферромагнитного взаимодействия атомов Mn: как показали Kurtulus и Dronskowski [17], при отсутствии магнитного взаимодействия стабильной должна быть решётка типа B2 (CsCl). Структурный тип $L1_0$ формируется на базе ГЦК решётки, в которой атомы одного типа занимают узлы с координатами $[0\ 0\ 0]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$, а второго типа - $[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]$. Вследствие упорядочения трансляция c становится короче, то есть понижается класс симметрии, а также изменяется элементарная ячейка. Полученная решётка имеет пространственную группу $P4/mmm$, обозначение в символах Пирсона - $tP2$. Однако в литературе при описании ячейки, если требуется подчеркнуть, что сверхструктура была образована на базе ГЦК решётки, можно встретить описание в индексах $tP4$ (хотя такой выбор элементарной ячейки неверен, так как нарушается правило минимального объёма ячейки). Далее автор данной работы придерживается описания решётки в индексах $tP2$ (в исключительных случаях применение индексов $tP4$ будет оговорено). В индексах $tP2$ атомы Mn располагаются в решётке τ -фазы в узлах $[0\ 0\ 0]$ (позиция 1(a)), атомы Al – в узлах $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$ (позиция 1(d)). Полностью упорядоченному твёрдому раствору должно соответствовать соотношение элементов 1 (Mn):1 (Al), однако τ -фаза становится термодинамически стабильной только при наличии избыточных атомов марганца, частично занимающих позиции атомов Al. Исследования вероятностей заполнения узлов в сплавах τ -MnAl показали следующие результаты:

- $Mn_{51,1}Al_{48,9}$ при температуре 293 К: 1(a) – 0,94 Mn, 0,06 Al; 1(d) – 0,08 Mn, 0,92 Al [18]
- $Mn_{54,5}Al_{45,5}$ при температуре 300 К: 1(a) – 0,969 Mn, 0,031 Al; 1(d) – 0,121 Mn, 0,879 Al [19].

Таким образом, в сплаве наблюдается концентрационное разупорядочение, вызванное содержанием избыточных атомов Mn. Однако часть узлов 1(a) заняты атомами Al, несмотря на их стехиометрический недостаток. Параметры решётки τ -фазы: $a = 0,273\text{--}0,277$ нм, $c = 0,354\text{--}0,358$ нм [20]. Плотность τ -фазы составляет около 5200 кг/м^3 [20].

Область гомогенности метастабильной τ -фазы – 51–59 % Mn, фаза может существовать до температур около 780°C , область существования фазы, нанесённая на диаграмму фазового равновесия, приведена на рисунке 1.1. Равновесной структурой в приведённом диапазоне концентраций является смесь γ_2 -фазы (стехиометрия $\approx \text{Al}_{11}\text{Mn}_4$, структурный тип D8_{10} , R3m) и твердого раствора на основе β -Mn (содержание Mn более 60 %, структурный тип A13 , P4_{132}). Точное положение границ области существования τ -фазы к настоящему моменту не установлено. Ввиду своей метастабильности τ -фаза достаточно легко распадается на равновесные составляющие при проведении различных обработок, что является одной из наиболее существенных проблем производства магнитов из τ -фазы системы Mn-Al [20].

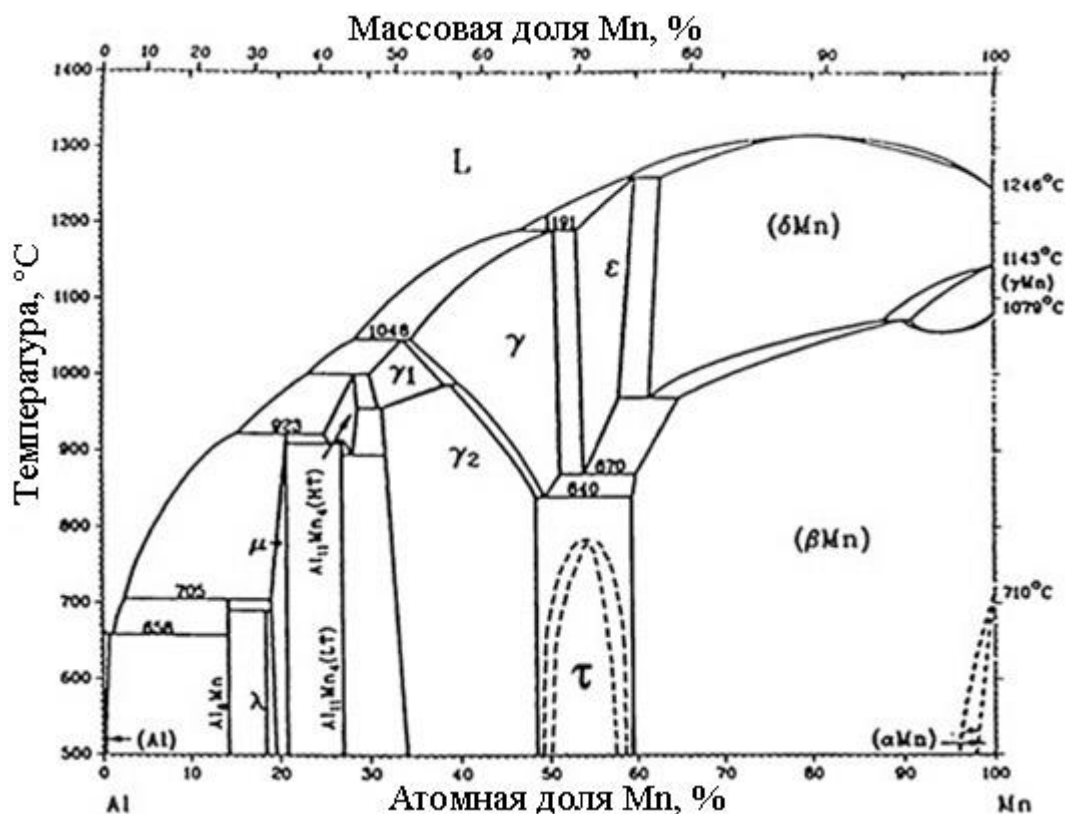


Рисунок 1.1 – Диаграмма фазового равновесия сплавов системы Mn-Al (сплошные линии), пунктирной линией нанесена область существования метастабильной τ -фазы [21]

Исходной для получения τ -фазы является высокотемпературная ε -фаза, имеющая ГПУ решётку ($R\bar{6}_3/mmc$, $a = 0,270$ нм, $c = 0,436$ нм). Фазовое превращение $\varepsilon \rightarrow \tau$ протекает в два этапа. Сначала реализуется локальное упорядочение ε -фазы по типу B19 (орт ромбическая решётка типа AuCd), в результате которого в матрице ε -фазы возникают упорядоченные области ε' -фазы. Зарегистрировать образование упорядоченной фазы на рентгеновском дифрактометре невозможно ввиду малости образующихся областей, которые, как показали Van Den Broek et al. [22] методами ПЭМ, имеют размеры около 4-10 нм. Проведение дальнейшего нагрева до 450 °C в колонне микроскопа, осуществлённое в той же работе, показало увеличение размеров областей ε' -фазы до 30-40 нм. Аналогичный результат показали Jia et al. [23] на быстрозакалённых лентах, отожжённых при температуре 500 °C (1 мин) и закалённых в воду: размер областей ε' -фазы в таких лентах составил около 5 нм. Согласно Genc et al. [24], ε' -фазу можно отличить от ε -фазы по дифракционному спектру, полученному с помощью высокоэнергетического рентгеновского излучения: на дифрактограмме наблюдалась линия $19,7 \text{ нм}^{-1}$, описываемая только ε' -фазой.

В работе [23] было проведено детальное сравнение дифракционных картин, полученных экспериментально от локальных упорядоченных областей ε' -фазы, с теми, что были смоделированы в предположении, что области имеют решётку B19. Экспериментальные картины характеризовались наличием большего числа сверхструктурных рефлексов, чем модельные изображения. Следующим шагом авторы получили изображения от отдельных упорядоченных областей в высоком разрешении и применили обратное Фурье-преобразование. Результат показал хорошее согласие с модельными изображениями, однако в некоторых случаях для описания наблюдаемых рефлексов потребовался дополнительный поворот модельной дифракционной картины от ε' -фазы на $\sim 120^\circ$. Отсюда был сделан вывод, что одновременно сосуществуют три варианта ε' -фазы с различной ориентировкой относительно матрицы (с поворотом на $\sim 120^\circ$ по оси $[0\ 0\ 0\ 1] \varepsilon$). Ориентационные соотношения для ε и ε' -фаз [25]:

$$\begin{aligned} (0\ 0\ 0\ 1) \varepsilon &\parallel (0\ 0\ 1) \varepsilon', [1\ 1\ \bar{2}\ 0] \varepsilon \parallel [0\ 1\ 0] \varepsilon' \\ (0\ 0\ 0\ 1) \varepsilon &\parallel (0\ 0\ 1) \varepsilon', [1\ \bar{2}\ 1\ 0] \varepsilon \parallel [0\ 1\ 0] \varepsilon' \\ (0\ 0\ 0\ 1) \varepsilon &\parallel (0\ 0\ 1) \varepsilon', [\bar{2}\ 1\ 1\ 0] \varepsilon \parallel [0\ 1\ 0] \varepsilon' \end{aligned} \quad (1.1)$$

Вторым этапом происходит образование τ -фазы. Некоторые исследователи характеризуют рост τ -фазы как гетерогенный или массивный, при этом области τ -фазы наблюдаются в основном по границам зёрен $\varepsilon + \varepsilon'$. [25, 26]. Dobromyslov et al. [26] показали в своей работе, что продолжительность превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$ зависит от размера зерна исходной фазы: при трёхкратном изменении размера зерна ε -фазы время отжига при температуре 450 °C, необходимое для полного перехода в τ -фазу, возросло с 1 ч до 10 ч (конкретные величины зёрен в обоих случаях авторы не приводят).

В работах [23, 25] отмечается сдвиговой характер превращения. Образование τ -фазы происходит за счёт сдвига плотноупакованных плоскостей $(0\ 0\ 1)_{\epsilon'}$ на вектор $\frac{1}{3}[0\ 1\ 0]_{\epsilon'}$ (рисунок 1.2). Области τ -фазы часто наблюдаются вдоль каких-либо плоских дефектов, поэтому некоторые исследователи полагают, что дефекты служат источниками зарождения τ -фазы [26]. Однако, как будет показано ниже, с высокой вероятностью дефекты на границе раздела фаз появляются вследствие сдвигового фазового перехода. Ориентационное соотношение ϵ' и τ [23]:

$$(0\ 0\ 1)_{\epsilon'} \parallel (1\ 1\ 1)_{\tau} \text{ (tP4)} \quad (1.2)$$

$$[0\ 1\ 0]_{\epsilon'} \parallel [1\ 1\ 2]_{\tau} \text{ (tP4)}$$

Схема механизма: $\epsilon(A3) \xrightarrow{\text{упорядочение}} \epsilon'(B19) \xrightarrow{\text{сдвиг}} \tau(L1_0)$

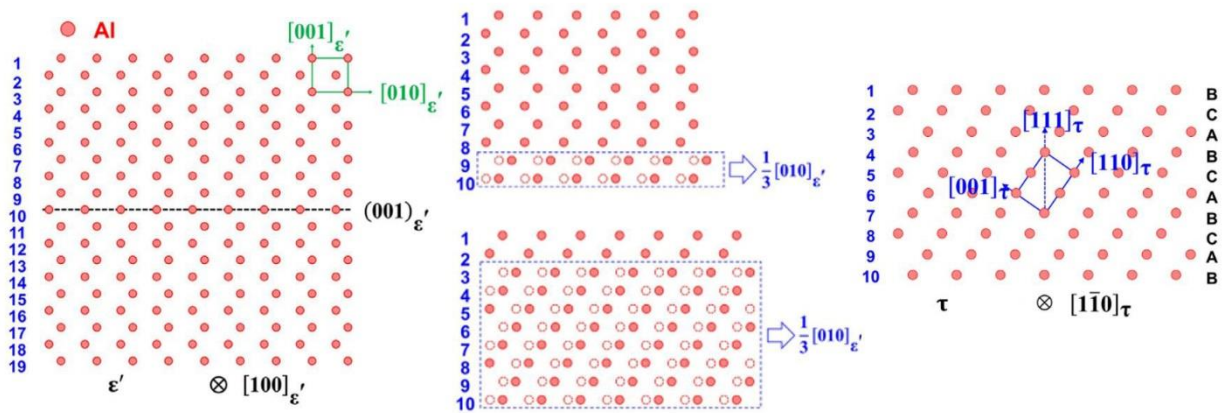


Рисунок 1.2 – Процесс формирования τ -фазы из ϵ' -фазы путём реализации сдвига, изображение приведено в плоскости $(2\ 0\ 0)_{\epsilon'}$ (нотация tP4) [23]

В статье [27] авторы предположили, что в оставшихся разупорядоченными областях ϵ -фазы появляются дефекты упаковки, образование которых вызвано сдвиговыми напряжениями, являющихся следствием несоответствия параметров решёток между упорядоченными и неупорядоченными областями. Такие слои, нарушающие порядок укладки в ГПУ решётке, можно было рассмотреть, как тонкие прослойки с ГЦК структурой, которая затем также претерпевала упорядочение, превращаясь в τ -фазу. Однако Van Den Broek et al. [22] показали, что дефекты упаковки формируются в областях ϵ' , а не ϵ -фазы. Причём наблюдаемые дефекты упаковки располагались периодически, что привело к появлению новых (сверхрешёточных) рефлексов на электронограммах. Авторы предлагали рассматривать это состояние как промежуточную фазу (политип).

Wiezorek et al. [25] разработали модель, сочетающей в себе оба механизма образования τ -фазы: и массивный, и сдвиговой (рисунок 1.3). Согласно этой модели, сначала на границе зёрен ϵ/ϵ' фазы образуется зародыш τ -фазы, граница которого с одним из зёрен является

полукогерентной. Этот зародыш далее растёт во второе зерно, с которым его не связывает ориентационное соотношение, по массивному механизму (область обозначена на рисунке 1.3 как τ_m). На полукогерентной границе за счёт того, что меняется порядок укладки плоскостей, должно образовываться большое количество дислокаций. Авторы работы описывают накапливаемые дислокации как частичные с вектором Бюргерса относительно τ -фазы $\vec{b} = \frac{1}{6}\langle 1\ 1\ 2 \rangle$ (частичные дислокации Шокли). Скольжение таких дислокаций приводит к росту дефектов упаковки (с укладкой слоёв типа ГЦК) с границы зерна ε -фазы в его тело. Для завершения фазового перехода требуется протекание диффузии для реализации упорядочения. Таким образом образуются пластинчатые выделения τ -фазы (обозначены на рисунке 1.3 как τ_s), имеющие ориентационное соотношение с ε -фазой. Их росту будут препятствовать области, которые упорядочиваются по типу В19 с «невыгодной» для данного зерна τ -фазы ориентировкой. Следует заметить, что описанный механизм не требует обязательного упорядочения по типу В19 перед началом роста τ -фазы по сдвиговому механизму, что не согласуется с работой [23].

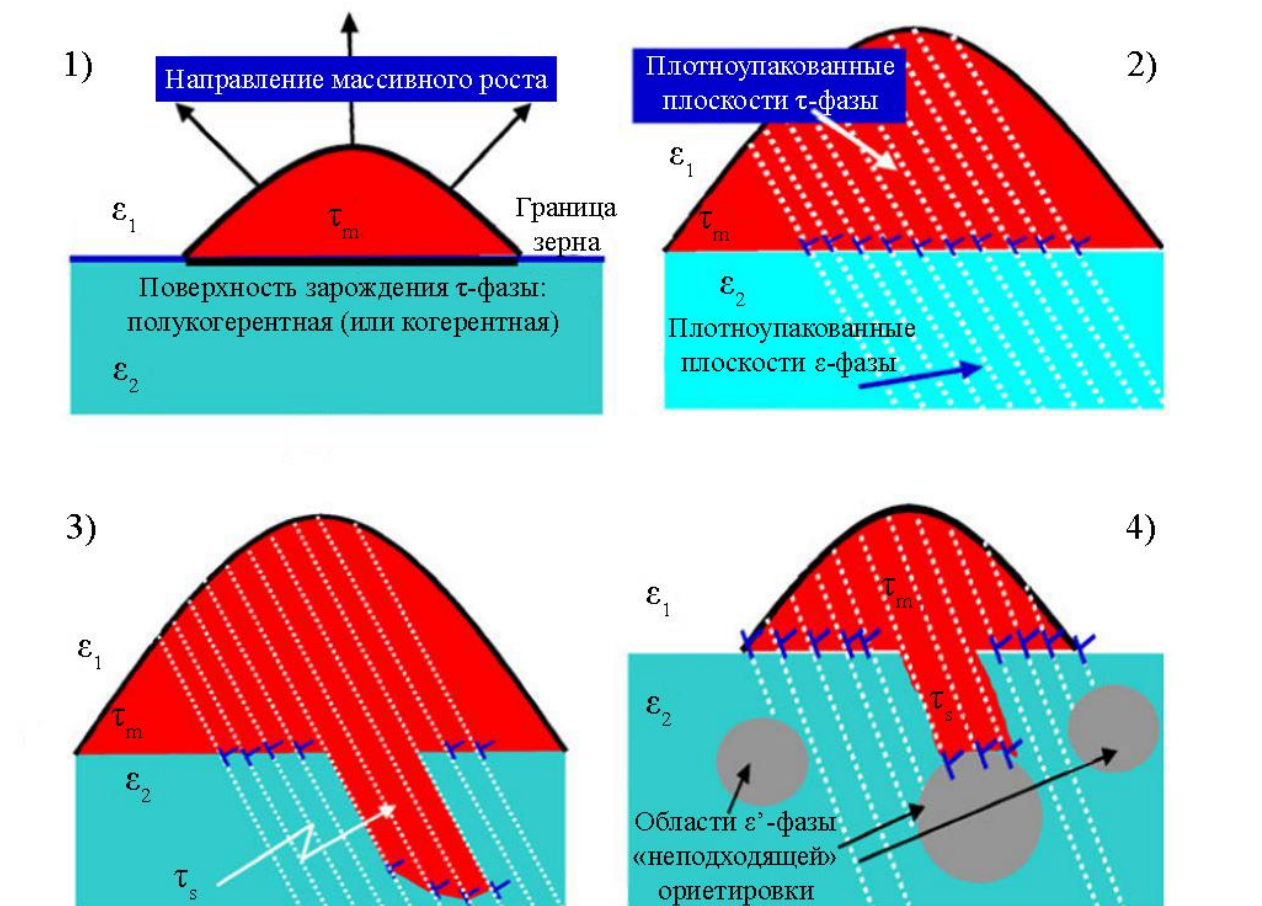


Рисунок 1.3 – Схема образования τ -фазы путём сочетания массивного и сдвигового превращений [25]

Согласно исследованию, проведённому Keller et al. [28], фазовому переходу $\epsilon' \rightarrow \tau$ предшествует упорядочение всего зерна по одному из трёх вариантов ϵ' -фазы, который становится доминирующим. Однако подтверждением гипотезы выступают данные, полученные методом дифракции отражённых электронов (Electron Backscatter Diffraction - EBSD). Учитывая, что разница параметров решёток ϵ и ϵ' фазы не превышает 3 %, а точность определения межплоскостного расстояния в методе EBSD обычно составляет не более 5 % [29], данный вопрос требует дальнейшего исследования.

Согласно данным, представленным Genc et al. [24], ϵ' -фаза не образуется в сплавах при концентрациях Mn $\approx$ 55-57 % (мол.), при последующем нагреве в таких сплавах не формируется τ -фаза. Отсутствие образования τ -фазы в сплавах, содержащих 55-57 % Mn, противоречит ряду других исследований (например, [8, 24-34]). Однако работа [24] показывает, что образование τ -фазы из ϵ без формирования промежуточной ϵ' не происходит. В исследовании Genc et al. [24] также утверждается, что переходу $\epsilon \rightarrow \epsilon'$ отвечает размытый экзотермический эффект, возникающий на ДСК кривой. Максимум этого эффекта при скорости нагрева 10 °С/мин отмечается при температуре около 247 °С. Аналогичный тепловой эффект при нагреве образца состава Mn₅₄Al₄₆ зафиксировали Keller et al. [28].

Изменение состава при фазовом превращении $\epsilon \rightarrow \tau$ (при обработке закалка + отжиг) в сплаве Mn₅₅Al₄₅ изучили Palanisamy et al. [35] методом атомно-зондовой томографии. В своём анализе они выделяли «мигрирующий интерфейс», на котором превращение протекает по массивному механизму, и «статический» интерфейс, соединяющий τ -фазу с исходным «родительским» зерном ϵ -фазы. Такое разделение характерно для превращений по массивному механизму и согласуется с моделью, приведённой в работе [25] и рассмотренной выше. Внутри растущего зерна τ -фазы в образце, отожжённом 30 минут, авторы отмечали большое количество двойников. На двойниковых границах наблюдалось повышение содержания Mn до 61 %. Мигрирующая граница раздела фаз, на которой прерывалось распространение двойников, была обеднена по Mn до содержания 51,5 % (соседние зёрна ϵ и τ содержали около 55 % Mn). Однако на «статическом» интерфейсе двух фаз значимого изменения состава не наблюдалось. На «статическом» интерфейсе распространение двойников также прерывалось. Авторы данной работы провели анализ образующихся в массивной τ -фазе двойников и сделали вывод, что их образование обусловлено скольжением частичных дислокаций Шокли $\vec{b} = \frac{1}{6}\langle 1\ 1\ 2 \rangle$. Отмеченные в работе особенности изменения химического состава позволили предположить, что в процессе отжига происходит диффузия атомов Mn от «мигрирующего» интерфейса массивного превращения к границам двойников. Такое поведение по предположению авторов связано с тем, что сегрегация атомов Mn снижает энергию дефекта упаковки в ϵ -фазе.

Таким образом, для формирования τ -фазы необходимо создать такие условия, чтобы скорость диффузии была достаточной для протекания упорядочения, но слишком низкой для образования двух равновесных фаз, а основным механизмом фазового превращения являлся сдвиг. Данному требованию удовлетворяют два пути получения τ -фазы:

- 1) Закалка с температур около 900 °С из однофазной области ε -фазы с последующим отпуском при температуре 400-650 °С [36];
- 2) Охлаждение из области ε -фазы с контролируемой скоростью (около 350-780 °С/мин) [37].

Продолжительный нагрев τ -фазы вызывает её разложение на равновесные фазы γ_2 и твердый раствор на основе β -Мп (далее обозначаемый как $(\beta\text{-Mn})$), которые формируют ламеллярную структуру. Считается, что распад происходит в два этапа: $\tau \rightarrow \tau + (\beta\text{-Mn}) \rightarrow (\beta\text{-Mn}) + \gamma_2$ [35, 38]. Согласно [38] образование частиц $(\beta\text{-Mn})$ в предварительно деформированном сплаве при температуре отжига 600 °С (при которой происходит также рекристаллизация сплава) начинается преимущественно по границам зёрен и в тройных стыках рекристаллизованных зёрен или на интерфейсах рекристаллизованных и нерекристаллизованных зёрен. Двойниковые границы демонстрируют более высокую устойчивость к зарождению частиц $(\beta\text{-Mn})$ [38]. В статье [35], в которой разложение на равновесные фазы проводилось при температуре 450 °С (то есть без рекристаллизации), показано, что зёрна $(\beta\text{-Mn})$ часто образуются на границах тех зёрен, которые содержат множество двойников. Это объясняется тем, что двойники служат транспортом атомов Мп для зарождающихся частиц. Образующийся при этом алюминий сегрегируется по межфазным границам $\tau/(\beta\text{-Mn})$ и по границам зёрен τ -фазы. При достижении требуемой концентрации Al рядом с частицей $(\beta\text{-Mn})$ появляется γ_2 (рисунок 1.4).

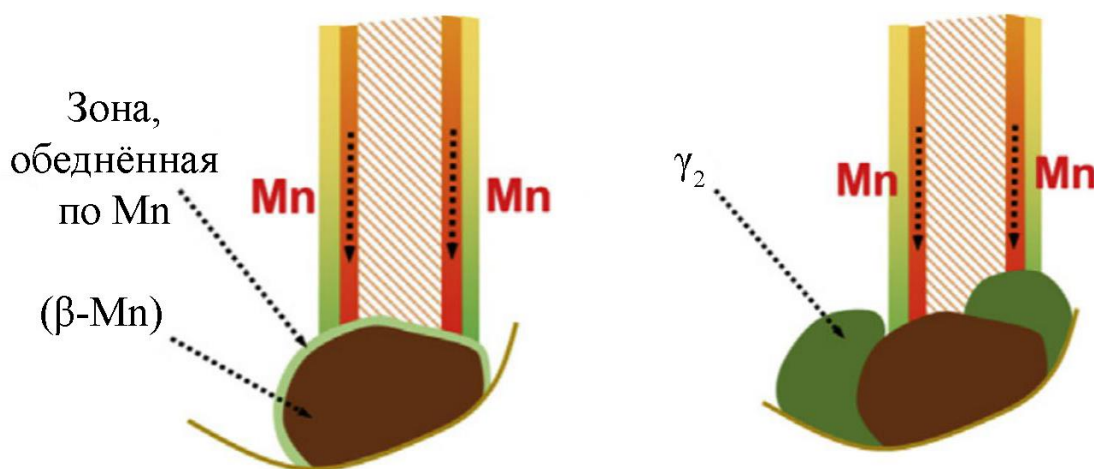


Рисунок 1.4 – Схема образования частиц $(\beta\text{-Mn})$ и γ_2 на пересечении границы зерна и двойника [35]

1.1.2 Магнитная структура τ -фазы

Структура электронных орбиталей атомов Mn и плотность состояний электронов в решётке τ -MnAl, рассчитанные линейным методом MT-орбиталей (LMTO) в работе [17], приведены на рисунке 1.5а. Красные и чёрные линии на рисунке 1.5а отвечают спиновым подсистемам со спинами «вверх» и «вниз», соответственно. Анализ электронной структуры показывает наличие 4s-орбитали (диапазон энергий (-4) – (-10) эВ), причём соответствующие красная и чёрная кривые практически накладываются друг на друга, что говорит о слабом энергетическом расщеплении этой орбитали вследствие возникновения обменного взаимодействия. Выше расположенные группы по две и три линии (красных и чёрных) отвечают d -орбиталям. Близко расположенные две линии соответствуют орбиталям e_g (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$), три линии – орбиталям t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}). В обеих подсистемах орбитали e_g расположены ниже, чем орбитали t_{2g} (последние близки по энергии к уровню Ферми, которая была принята за ноль). Авторы отмечают, что подобное расщепление орбиталей противоположно тому, что обычно наблюдается в решётках элементарных 3d ферромагнетиков. Расщепление d -орбиталей на разные спиновые подсистемы существенно и составляет 1–2 эВ. На рисунке 1.5б приведена плотность электронных состояний обеих спиновых подсистем. Уровень Ферми находится во «впадине», что говорит о стабильности электронной конфигурации такой системы. Большая часть состояний приходится на 3d орбитали Mn (область, закрашенная чёрным цветом). Остальные состояния, отвечающие s и p орбиталям Mn и Al находятся как выше, так и ниже уровня Ферми.

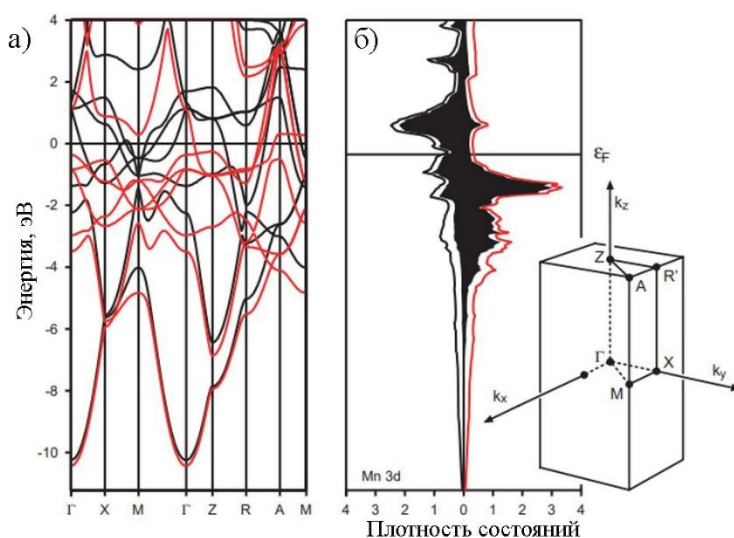


Рисунок 1.5 – Структура внешних энергетических уровней атомов Mn в решётке τ -MnAl (а)
плотность состояний электронов в решётке τ -MnAl (б) [17]

Ввиду того, что термодинамически стабильная τ -фаза содержит избыток атомов Mn, эти атомы занимают позиции атомов Al (узлы 1(d)). Атомы Mn, располагающиеся в позициях 1(a) и 1(d), характеризуются различными значениями магнитных моментов: $2,4\mu_B$ и $-3,2\mu_B$, соответственно [8]. Отрицательное значение второго момента обусловлено тем, что расстояние Mn1(a)-Mn1(d) в решётке τ -MnAl меньше критического ($0,257$ нм), поэтому обменное взаимодействие между этими атомами становится антиферромагнитным, а спины ориентируются антипараллельно. Абсолютное значение магнитного момента Mn1(a) меньше, чем у Mn1(d), так как их кристаллографическое окружение различно: ближайшими соседями атома Mn1(a) являются либо восемь атомов Al, либо семь Al и один Mn1(d); Mn1(d) находится в окружении восьми Mn1(a). Авторы [8] отмечают, что из-за близкого взаимного расположения d -орбитали Mn1(a) гибридизируются с sp -орбиталями атомов Al. Это приводит к увеличению заполнения состояний d -орбиталей, в результате чего уменьшается разница заполнения состояний в подсистемах со спинами «вверх» и «вниз», что снижает магнитный момент атомов Mn1(a).

Магнитное обменное взаимодействие в решётке τ -MnAl является прямым, то есть осуществляется между атомами Mn без каких-либо дополнительных связующих звеньев. Считается, что магнитная структура τ -MnAl является коллинеарной: магнитные моменты ориентированы вдоль одной оси. Однако авторы работы [16] оспаривают это утверждение: согласно результатам их моделирования сплавов нестехиометрического состава, в которых избыточные атомы Mn занимают узлы 1(d), величины энергий взаимодействий между 1) атомами Mn в позициях 1(a) и 1(d) (антиферромагнитное) и 2) атомами Mn в позициях 1(a) (ферромагнитное) близки по модулю. Принимая во внимание, что первое действует вдоль направления $[1\ 1\ 1]$, а второе – вдоль $[1\ 0\ 0]$, такое соотношение взаимодействий может приводить к формированию неколлинеарных магнитных структур. Также согласно расчётам, приведённым в той же работе, внесение $0,04\%$ (мол.) Mn приводит к снижению величины обменного интеграла между атомами Mn в позициях 1(a) вдоль направления $[1\ 0\ 0]$ на 35% .

Теоретическая намагниченность насыщения τ -фазы достигает $I_s \approx 637$ кА/м [39]. Ось лёгкого намагничивания (ОЛН) τ -фазы совпадает с тетрагональной осью c , константа одноосной магнитной кристаллической анизотропии составляет $K_u = 1,7 \cdot 10^6$ Дж/м³, что соответствует теоретическому полю магнитной анизотропии $\mu_0 H_a = 2\mu_0 K_u / I_s = 5,7$ Тл [39]. Таким образом, максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$, которого можно достичь в сплавах τ -MnAl, составляет около 100 кДж/м³ ($12,64$ МГсЭ [40]). Константа обменной жёсткости A составляет $1,99 \cdot 10^{-11}$ Дж/м согласно [41]. Плотность энергии границ доменов γ , величина которой может быть оценена как $\gamma = 4(AK_u)^{0,5}$, для данного сплава приблизительно равна $0,022$ Дж/м³. Ширина

блочной доменной стенки составляет $\delta_0 = 3,95$ нм согласно [39] и 9,2 нм согласно [42]. Магнитные свойства фазы могут слабо изменяться при увеличении концентрации Mn. В области гомогенности линейно возрастает температура Кюри (от 330 до 380 °C) с увеличением содержания Mn, так как увеличивается обменное взаимодействие при замене части атомов Al на Mn [43]. Однако такая замена приводит к увеличению доли антиферромагнитного взаимодействия, поэтому, согласно Pareti et al. [43], намагниченность насыщения фазы при увеличении содержания марганца монотонно снижается. Однако согласно обзору Алымова и др. [44] намагниченность насыщения τ -фазы имеет максимум при содержании марганца около 55 %. Последнее утверждение коррелирует с данными о вероятностях заполнения узлов, приведёнными в разделе 1.1.1. Так как при температурах, отличных от абсолютного нуля, в узлах 1(d) находятся не только атомы Al, но и атомы Mn, то наибольшее значение намагниченности определяется оптимальным соотношением между атомами Mn в позициях 1(a) и 1(d), которое, по всей видимости, достигается при концентрации марганца около 55 % [44]. Константа магнитокристаллической анизотропии при изменении содержания Mn, согласно Pareti et al. [43], остаётся почти неизменной.

1.2 Влияние дефектов кристаллической структуры на магнитотвёрдые свойства сплавов

Влияние дефектов кристаллической структуры на магнитные свойства сплавов зачастую является отрицательным, то есть вызывает падение намагниченности насыщения I_s , остаточной намагниченности I_r и коэрцитивной силы H_c . Следует отметить, что, хотя I_s является обычно структурно нечувствительным свойством, в случае упорядоченного твёрдого раствора, каким является τ -фаза, любые дефекты, приводящие к разупорядочению, будут снижать величину I_s . Однако в ряде случаев образование дефектов оказывает положительное влияние, приводя к повышению I_r и H_c . Поэтому установление влияния различных дефектов на свойства магнитотвёрдого сплава τ -MnAl и поиск оптимальной дефектной структуры является важной задачей с точки зрения подбора режимов получения и обработки сплава. Существенное влияние на магнитные свойства сплава τ -MnAl оказывают размер зерна, плоские дефекты кристаллической структуры, такие как двойники, дефекты упаковки (ДУ) и антифазные границы (АФГ), а также линейные дефекты – дислокации и сверхдислокации. Также заслуживает рассмотрения влияние немагнитных включений. Дефекты могут появляться как в результате деформационной обработки, так и непосредственно при фазовом переходе $\epsilon \rightarrow \tau$.

1.2.1 Размер зерна τ -фазы и включения других фаз

Одним из основных факторов, определяющих на величину коэрцитивной силы, является размер магнитотвердых частиц. Экспериментальная работа по данному вопросу на сплавах τ -MnAl была проведена в работе [45] с использованием различных методов кристаллизации расплава: оптической зонной плавки, направленной кристаллизации Бриджмена и быстрой закалки на вращающийся медный барабан. После кристаллизации первым способом был получен монокристалл с исходной структурой ε -фазы. В результате проведённого затем отжига в образце сформировалась структура чистой τ -фазы, внутри зёрен которой наблюдались двойники. Вторым способом формировалась микроструктура, состоящая из столбчатых дендритов, причём расстояние между осями дендритов первого порядка λ_1 снижалось при повышении скорости роста кристаллов. Фазовый состав образцов также зависел от скорости роста кристаллов: в диапазоне скоростей от 800 мкм/с и более авторы получали образцы, содержащие только ε -фазу, при скорости 500 мкм/с в образцах наблюдалась смесь $\varepsilon + \tau$, в диапазоне 500–10 мкм/с в результате кристаллизации образовывалась чистая τ -фаза. Образцы со структурой высокотемпературной фазы подвергали дополнительному отжигу на τ -фазу, которая во всех случаях наследовала структуру исходной фазы, что обусловлено низкими температурами отжига и, как следствие, малыми скоростями диффузии. Третий метод кристаллизации – быстрая закалка (спиннингование), – привёл к формированию столбчатых зёрен ε -фазы со средним размером около 2 мкм. Отжиг при привёл к полному протеканию фазового превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$, полученная фаза также наследовала структуру исходной фазы, однако в теле зёрен наблюдались следы двойникования. Исследования методом ДСК показали, что уменьшение размера зерна (и, следовательно, увеличение протяжённости границ зёрен) снижает температуру фазового перехода $\varepsilon \rightarrow \tau$.

Согласно зависимости коэрцитивной силы от размеров зерна (рисунок 1.6), приведённой в работе [45], при изменении метода кристаллизации (от зонной плавки к быстрой закалке), то есть с уменьшением размера зерна, наблюдается рост H_c . Такая зависимость является хорошо известной для магнитотвёрдых материалов [46].

Наибольшее значение коэрцитивной силы, достигнутое в данной работе на быстрозакалённых лентах, составило 117,6 кА/м, что в десятки раз меньше теоретического поля анизотропии. Критический размер однодоменности (диаметр однодоменной частицы) D_0 определяется выражением [41]:

$$D_0 = \frac{18\gamma}{\mu_0 I_s^2}, \quad (1.3)$$

где $\gamma \approx 0,022 \text{ Дж/м}^2$ – плотность граничной энергии;

μ_0 – магнитная постоянная.

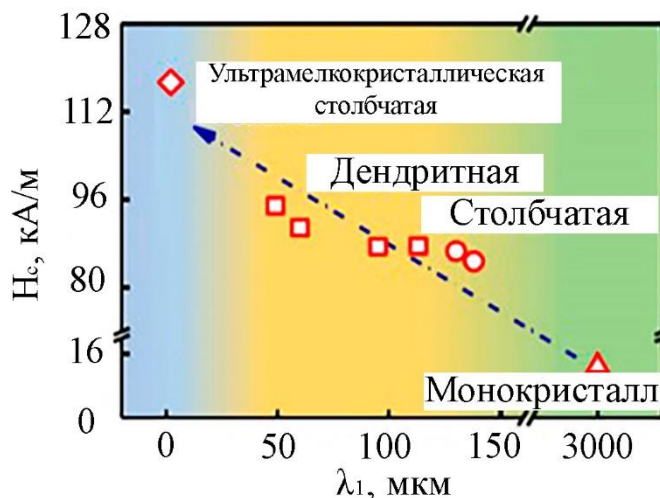


Рисунок 1.6 – Зависимость коэрцитивной силы от расстояния между осями дендритов первого порядка в сплаве τ -MnAl [45]

Определённый таким образом параметр D_0 для τ -MnAl составил около 770 нм. Следовательно, минимальный размер частиц, полученный в [45], близок к размеру однодоменности, однако экспериментально измеренная коэрцитивная сила существенно ниже теоретического значения. Объяснить такое отличие можно за счёт присутствия дефектов кристаллической структуры (в статье, в частности, авторы указывают на наличие двойников). Кроме того, кристаллиты τ -MnAl разделены между собой только границами зёрен, поэтому могут взаимодействовать друг с другом, что также приводит к снижению коэрцитивной силы.

Влияние свойств фазы, располагающейся по границам ферромагнитных зёрен, на величину поля анизотропии различных магнитных сплавов, в том числе τ -MnAl, исследовали методами компьютерного моделирования в статье [47]. Авторы показали, что наибольшего значения коэрцитивной силы удаётся получить при тонкой почти немагнитной межзёренной фазе. Повышение намагниченности насыщения границы и увеличение её толщины ведёт к снижению коэрцитивной силы. Однако наилучшее значение $(BH)_{max}$ получается при среднем значении намагниченности насыщения ферромагнитной межзёренной границы, так как она вносит вклад в общую намагниченность материала. Так при толщине границы $2\delta_0$ и намагниченности межзёренной фазы $I_b \approx 0,5 I_s$ (I_s – намагниченность объёмной фазы) поле коэрцитивной силы достигает $0,4H_a$. Магнитомягкая граница служит местом зарождения доменов обратной намагниченности. Чем она тоньше, тем выше энергия зарождения зародыша обратной намагниченности. В случае немагнитной границы определяющим фактором становится степень вытянутости зерна – с её увеличением растет коэрцитивная сила. При увеличении

намагниченности границы зерна этот эффект ослабевает. Следовательно, по результатам данной работы, оптимальной является структура, состоящая из вытянутых зёрен, разделённых тонкой немагнитной (или средне ферромагнитной) границей.

Включения также могут оказывать влияние на магнитные свойства. Согласно теории Керстена, немагнитные включения могут задерживать смещение границ магнитных доменов при перемагничивании, в результате чего увеличивается коэрцитивная сила. Величина критического поля сдвига доменной стенки с включения $H_{вк}$ составляет [48]:

$$\mu_0 H_{вк} = p_1 \frac{K_{эфф}}{I_s} \beta^n, \quad (1.4)$$

где $K_{эфф}$ – эффективная постоянная магнитной анизотропии;

β – концентрация примесей;

n – показатель степени, равный 1,2/3, 4/3 и т.д.;

$p_1 = \delta_0/d$ при δ_0 (см. раздел 1.1.2) много меньше размера частиц d .

Для оценки величины критического поля смещения границы доменной стенки в сплавах τ -MnAl примем $K_{эфф} = K_u$, так как в этих сплавах определяющей является магнитокристаллическая анизотропия, $n = 1$, $\beta = 0,1$ (то есть, концентрация примесей составляет около 10 %, что отвечает порядку величины, описанной в ряде публикаций). Проведённая таким образом оценка показывает, что $\mu_0 H_{вк} = 1/d$ [нм]. Откуда можно выразить $H_{вк}$ [А/м] = $1/\mu_0 d \approx 0,8 \cdot 10^6/d$ [нм].

Рассмотрим включения немагнитных равновесных фаз (β -Mn) и γ_2 . Размеры таких частиц обычно составляют около 1000 нм, как это показано, например, в [38]. При таком размере частиц, критическое поле $H_{вк}$ составит не более 1 кА/м. Большинство методов обработки сплавов τ -MnAl позволяют получать коэрцитивную силу порядка 100 кА/м (см. раздел 1.4), то есть величина критического поля составляет не более 1 % от величины коэрцитивной силы, поэтому влияние таких частиц может заключаться только в магнитной изоляции зёрен, то есть в нарушении обменного взаимодействия между зёрнами. Однако ввиду крупного размера частиц (β -Mn) и γ_2), они либо не смогут полностью изолировать зёрна τ -MnAl друг от друга, располагаясь локально, либо составят слишком большую объёмную долю, что приведёт к падению намагниченности. В статье [49] показывается, что сплав τ -MnAl, легированный углеродом, содержит частицы карбида Mn_3AlC , размер которых составляет около 200 нм. При таком размере частиц и их концентрации не более 10 % оцениваемая по формуле (1.4) величина поля H_0 не будет превышать величины около 4 кА/м. Таким образом, значимый вклад в величину коэрцитивной силы по механизму задержки смещения границ доменов может давать лишь высокая концентрация частиц, размер которых по величине сопоставим с шириной доменной стенки Блоха, то есть при $d \sim 10$ нм.

Влияние парамагнитных и магнитомягких включений внутри зерна, по границам зёрен и двойниковым границам рассмотрели Gusenbauer et al. [50]. Исследование показало, что наличие как магнитомягкого, так и парамагнитного включения с размерами более 10 нм в теле зерна приводит к снижению коэрцитивной силы при увеличении размеров включения, однако в первом случае снижение реализуется существенно быстрее. Парамагнитные включения, находящиеся на как двойниковой границе, так и на тройном стыке зёрен, не влияют существенно на величину коэрцитивной силы. Магнитомягкие включения, также располагающиеся на двойниковой границе или тройном стыке, при размере менее 10 нм не влияют на коэрцитивную силу, при превышении размера 10 нм такие включения снижают H_c тем сильнее, чем больше их размер.

1.2.2 Линейные дефекты

Bittner и др. [51] рассмотрели дислокационные подсистемы в отожжённом и деформированном образцах τ -MnAl. В своей работе авторы использовали нотацию tP4. Система сдвига в решётке L1₀: $\{1\ 1\ 1\}_{tP4}$, $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 1\ 1\ 0 \rangle_{tP4}$. Вектор Бюргерса дислокаций $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 1\ 0\ 1 \rangle_{tP4}$ не будет являться полным, так как при реализации такого скольжения атом Al будет приходить в позицию атома Mn. Для сдвига на вектор трансляции потребуется увеличение вектора Бюргерса в два раза, таким образом будет образована сверхдислокация, а иначе сдвиг приведёт к разупорядочению решётки. Следовательно, по мнению авторов статьи, такие дислокации являются энергетически невыгодными и встречаются реже. Поэтому далее рассматривались только дислокации $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 1\ 1\ 0 \rangle_{tP4}$.

Вблизи ядра дислокации присутствуют растягивающие и сжимающие напряжения, локально изменяющие параметры решётки. Причём это изменение происходит неоднородно вследствие тетрагональности решётки, поэтому оценить общее влияние дислокации можно, анализируя отношение параметров c/a (степень тетрагональности). Авторы статьи продемонстрировали (рисунок 1.7а), что степень тетрагональности вблизи ядра дислокации принимает значения в диапазоне от 0,85 до 1 (для недеформированной решётки $c/a = 0,92$). Причём упругое поле напряжений дислокации $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 1\ 1\ 0 \rangle_{tP4}$ оказывает более сильное влияние на параметр a , то есть изменяет расстояния между атомами Mn, лежащими в одной плоскости, в диапазоне от 0,2641 до 0,2864 нм (при равновесном значении 0,2757 нм). То есть, атомы Mn в результате скольжения дислокации могут сближаться на расстояние меньше критического (которое, согласно Anand et al. [16], составляет 0,268 нм), из-за чего начинают взаимодействовать антиферромагнитно. Вследствие этого снижается намагниченность насыщения (рисунок 1.7б). В то же время дислокации оказывают положительное влияние на величину коэрцитивной силы:

Bittner et al. [51] экспериментально продемонстрировали, что образец с бóльшей плотностью дислокаций показывает более высокое значение H_c (рисунок 1.7б). Это согласуется с теорией напряжений Кондорского [48], когда коэрцитивная сила определяется неоднородностью внутренних напряжений. Локальные искажения кристаллической решётки, создаваемые дислокациями, становятся центрами пиннинга – областями, на которых происходит задержка движения границ доменов.

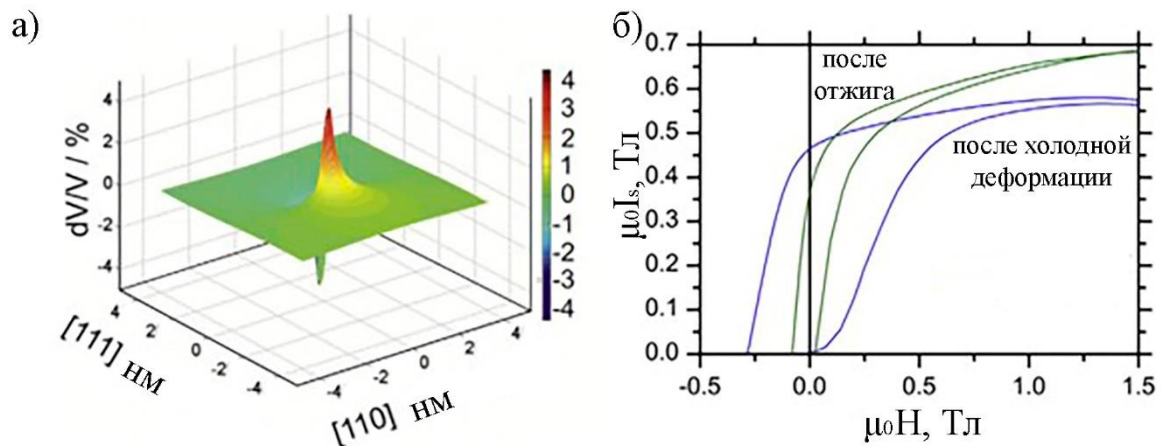


Рисунок 1.7 – а) Относительное изменение объёма элементарной ячейки вблизи ядра дислокации $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 1\ 1\ 0 \rangle_{\text{TP4}}$, б) магнитные свойства холоднодеформированного и отожжённого образцов [51]

1.2.3 Плоские дефекты

1.2.3.1 Двойники

Анализ влияния плоских дефектов, появляющихся в результате фазового превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$, был проведён в работе [52]. Превращение $\varepsilon \rightarrow \tau$ осуществлялось путём закалки на ε -фазу с последующим неполным отпуском неполностью, с целью зафиксировать переходное состояние для изучения интерфейсов ε и τ фаз. Внутри зёрен τ -фазы наблюдалось множество микродвойников, перекрывающихся дефектов упаковки и антифазные границы термического происхождения, рост которых начинался от интерфейса двух фаз. Авторы отмечали, что интерфейсы двух фаз τ/ε при массивном превращении ограничены плоскостями $\{1\ 1\ 1\}_{\text{TP4}}$ и $\{0\ 0\ 2\}_{\text{TP4}}$. Так как при массивном превращении нет ориентационного соотношения между растущей и поглощаемой фазами, и не происходит диффузии атомов на расстояния больше межатомного, то, согласно авторам статьи, при росте фазы при попадании на интерфейс «неправильного» атома может нарушаться порядок укладки слоёв, что приводит к формированию дефектов упаковки и двойников. Поэтому в τ -MnAl наблюдаются дефекты

упаковки и двойники с плоскостью двойникового $\{1\ 1\ 1\}_{tP4}$, образованные одиночными и двойными частичными дислокациями Шокли.

В сплавах с решёткой $L1_0$, в том числе в τ -MnAl возможно образование трёх типов двойниковых дефектов [53]: истинных двойников («true twins»), псевдодвойников («pseudotwins») и двойников упорядочения («order twins»). Для их характеристики удобно использовать величину угла разориентировки ϕ между осями c матрицы и двойника. Система двойникового гранецентрированной кубической решётки $\{1\ 1\ 1\}\{1\ 1\ \bar{2}\}_{tP4}$ наследуется решёткой $L1_0$ и расщепляется на две системы вследствие тетрагональности: истинные двойники («true twins») $\{1\ 1\ 1\}\{1\ 1\ \bar{2}\}_{tP4}$ ($\phi \approx 76^\circ$), псевдодвойники («pseudotwins») $\{1\ 1\ 1\}\{1\ \bar{2}\ 1\}_{tP4}$ ($\phi \approx 48^\circ$). Третья система двойникового наследуется из объёмноцентрированной кубической решётки (индексы в $tP4$): $\{1\ 0\ \bar{1}\}\{1\ 0\ 1\}_{tP4}$ ($\phi \approx 86^\circ$) – это двойники упорядочения («order twins»).

В недавней работе [23] был предложен механизм, описывающий появление двойников и дефектов упаковки в процессе фазового превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$. Схема, демонстрирующая образование истинного двойника в процессе $\varepsilon' \rightarrow \tau$ перехода приведена на рисунке 1.6. Данная схема отличается от приведённой на рисунке 1.2 тем, что слой 10 действует как «зеркало» - слои выше и ниже него сдвигаются в одинаковом направлении на один и тот же вектор. В результате превращения слой 10 с индексами $(0\ 0\ 1)\ \varepsilon'$, являющейся плоскостью сдвига, становится плоскостью $(1\ 1\ 1)\ \tau$, что совпадает с экспериментально наблюдаемой плоскостью двойникового. В такой схеме в результате сдвига угол между осями c в двух полученных зеркальных областях составляет $\approx 70,5^\circ$, в то время как характерный для истинного двойника угол составляет $\approx 76^\circ$. Авторы работы [23] уточняют, что в результате смещения атомов в процессе фазового превращения также слегка изменяются межатомные расстояния, вследствие чего угол между осями c увеличивается до $\approx 76^\circ$. Как показало исследование двойников в высоком разрешении, часто на границе двойник-матрица присутствуют дефекты упаковки. Их появление можно объяснить пропуском второго шага при реализации сдвига по схеме, приведённой на рисунке 1.8.

При упорядочении атомов, приводящем к формированию ε' -фазы, возможны три ориентировки этой фазы относительно исходной ε -фазы (см. раздел 1.1.1). Для формирования истинного двойника требуется всего одна область ε' -фазы. Однако двойники упорядочения и псевдодвойники, согласно модели [23], могут появляться только на интерфейсах двух областей ε' -фазы с различными ориентировками. Jia et al. показывают, что сочетание различных ориентировок ε' -фазы со сдвигом приводит к появлению двух двойниковых дефектов, угол разориентировки которых с матрицей составляет $\approx 85^\circ$ или $\approx 48^\circ$, что соответствует экспериментально наблюдаемым двойникам упорядочения и псевдодвойникам, соответственно.

Подробный анализ влияния двойников на магнитные свойства τ -MnAl методом микромагнитного моделирования провели Vance et al. [39]. Авторы рассчитали зависимости (рисунок 1.9а) полей зарождения доменов обратной намагниченности H_{nuc} на двойниках и критических полей сдвига доменных стенок H_{depin} , закреплённых на двойниках, от угла ϕ между осями c двойника и матричной решёткой (поле всегда прикладывалось вдоль ОЛН матрицы). Буквы L и R указывают на различные механизмы сдвига доменной стенки – вправо и влево от границы двойника, в зависимости от его исходной намагниченности (рисунок 1.9б). Пунктирными вертикальными линиями на рисунке 1.9а обозначены существующие в τ -MnAl двойниковые дефекты. Также для сравнения авторы приводят поле Стонера-Вольфарта H_{sw} , характеризующее взаимодействие двух частиц, расположенных под углом друг к другу и имеющие поле анизотропии H_a .

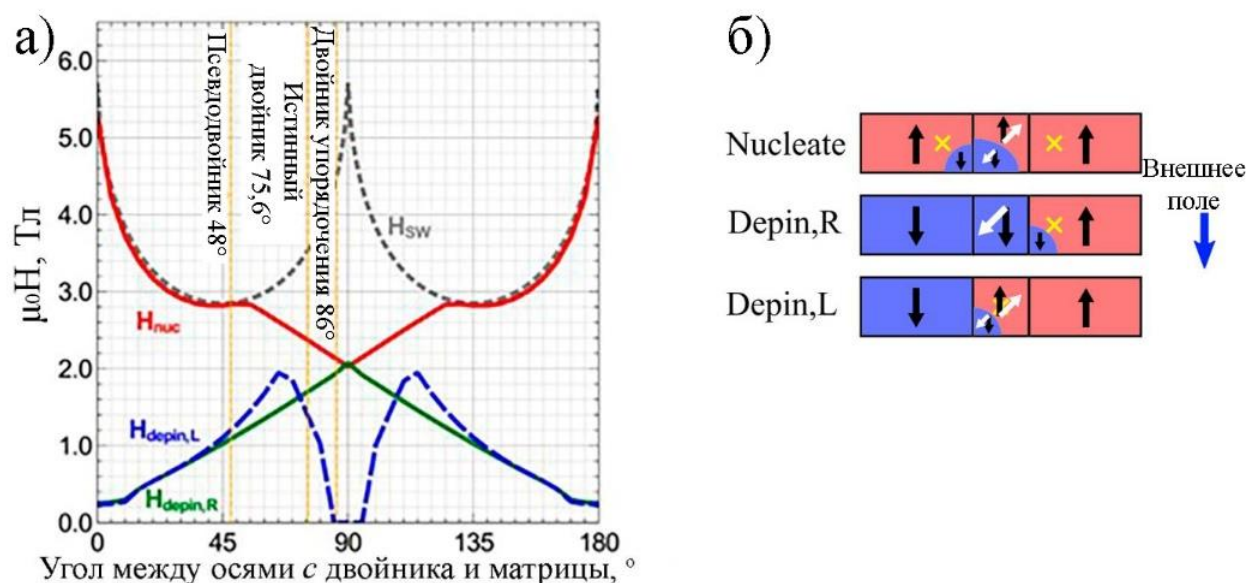


Рисунок 1.9 – а) Зависимость поля зарождения и сдвига доменной стенки от угла между осями c двойника и матрицы, б) Схема механизмов образования домена обратной намагниченности (Nucleate) и смещения доменной стенки (Depin) [39]

При малых значениях угла ϕ поле образования зародыша совпадает с теоретическим полем Стонера-Вольфарта. То есть образование доменной стенки невыгодно и требует приложения больших внешних полей. С увеличением угла ϕ возрастает магнитомеханический момент ($T = mH\sin\phi$, где m – магнитный момент атома), действующий на магнитные моменты атомов решётки, в результате чего снижается величина внешнего поля, необходимая для образования домена обратного знака. Зарождение домена требует энергии не только для образования, но и распространения доменной стенки, эта энергия становится тем меньше, чем

больше угол разориентировки. При $\varphi = 90^\circ$ поле зарождения H_{nuc} совпадает с полем смещения доменной стенки H_{depinR} . При $\varphi = 0^\circ$ поля смещения доменной стенки (H_{depinR} и H_{depinL}) почти равны нулю, так как такое состояние соответствует однородно намагниченному образцу (отличие от нуля вызвано тем, что на распространение доменной стенки в таком образце всё же потребуется некоторое конечное время). Далее поле H_{depinR} , которое отвечает за распространение доменной стенки вправо от двойника через основной материал (положение ОЛН в котором не менялось в процессе моделирования), линейно возрастает с увеличением угла разориентировки, так как расположение ОЛН матрицы не влияет на потенциал закрепления стенки в матрице. В случае поля H_{depinL} помимо поворота магнитных моментов в матрице необходимо также осуществить разворот моментов в двойнике, в котором потенциал пиннинга возрастает с увеличением угла φ . Авторы работы [39] также отмечают, что при больших значениях φ может происходить изменение полярности домена за счёт вращения в плоскости, которое происходит при малых полях, что вызывает быстрое снижение H_{depinL} .

Двойники трёх типов, присутствующие в τ -MnAl, оказывают отрицательное влияние на магнитные гистерезисные свойства материала. Во всех трёх случаях H_{nuc} и H_{depin} существенно меньше поля анизотропии, следовательно, их наличие снижает $(BH)_{max}$ магнита. Наиболее существенное влияние оказывают двойники упорядочения, так как они обладают наименьшим H_{nuc} и наибольшим H_{depin} . Облегчённое образование доменов обратной намагниченности и более сильное закрепление доменных стенок на таких двойниковых границах уменьшает остаточную намагниченность и коэрцитивную силу. Наиболее распространённые в структуре τ -фазы истинные двойники оказываются следующими по уровню снижения свойств. Дальнейшее применение созданной модели к поликристаллической структуре с двойникованными зёрнами показало, что наличие двойников приводит к значительному снижению максимального энергетического произведения: по результатам моделирования $(BH)_{max}$ такой структуры составило всего около 5 % от теоретического значения [39].

Palanisamy et al. [54] показали методом атомно-зондовой томографии, что на двойниках τ -фазы, получаемых в результате фазового превращения $\epsilon \rightarrow \tau$, наблюдается сегрегация атомов Mn вдоль границ двойников. Для объяснения такого распределения элементов авторы провели расчёты из первых принципов. Энтальпия растворения в сплаве $Mn_{55,5}Al_{45,5}$ атомов Mn по границам двойников, которая составила 0,52 эВ оказалась несколько ниже, чем в объёме материала (0,59 эВ), вследствие чего атомам Mn выгоднее располагаться вдоль границы двойника. Обменное взаимодействие таких атомов с основной магнитной подрешёткой (магнитный момент атомов Mn в которой составляет $+2,4\mu_B$) оказалось антиферромагнитным: атомы Mn вдоль границы двойника демонстрировали магнитный момент $-2,5\mu_B$. Следовательно,

вблизи двойниковых границ снижается намагниченность, что может вносить вклад в закрепление доменных стенок на этих границах. Методами Лоренцевской просвечивающей электронной микроскопии и внеосевой электронной голографии авторы [54] также показали, что при повышении плотности двойников и уменьшении их толщины измельчается доменная структура вследствие закрепления доменных стенок. Расчёты из первых принципов показали, что энергия доменной стенки на двойниковой границе снижается с 0,162 (в случае объёмного материала) до 0,010 Дж/м² почти независимо от состава. Расчёты также обосновали склонность сплава к образованию большой плотности двойников: энергия образования двойника в сплаве Mn_{55,5}Al_{45,5} составила 0,090 Дж/м² (в α -Fe эта энергия составляет 0,47 Дж/м²).

Более подробно сегрегацию атомов на границах двойников исследовали Zhao et al. [55]. Авторы показали, что повышение содержания атомов Mn наблюдается на границах двойников упорядочения и сопровождаются небольшим дефицитом Mn в областях, прилегающих к границе. При этом на границе истинного двойника, когерентно соединённого с матрицей, изменений химического состава не наблюдается. Химическую сегрегацию авторы связывают с величиной вносимого двойниками разупорядочения. Авторы [55] также отмечают, что наблюдается расхождение в результатах относительно сегрегаций на истинных двойниках с работой [35]. Они объясняют это тем, что истинные двойники могут формироваться как при массивном фазовом переходе, так и сдвигом. При сдвиговом механизме никакой сегрегации вероятно наблюдаться не может, так как при этом отсутствует диффузия. В случае массивного перехода требуется диффузия на малые расстояния, поэтому может иметь место неоднородное распределение атомов. Микромагнитное моделирование показало, что чем выше степень порядка на двойниковой границе (то есть чем меньше сегрегация атомов), тем ниже коэрцитивная сила. Однако следует отметить, что при моделировании был сделан ряд допущений, учёт которых может повлиять на результат. Во-первых, взаимодействие между атомами Mn в областях с изменённой концентрацией предполагалось ферромагнитным с переходом в пределе к парамагнитному, что может не соответствовать действительности. Во-вторых, при выборе параметров для моделирования обеднённых и обогащённых по Mn областей их величины не измерялись экспериментально или рассчитывались из первых принципов, а определялись из предположения, что поведение констант будет схожим с наблюдаемым в системе Mn-Ga при изменении состава.

Таким образом, из вышеприведенных работ можно сделать вывод, что наличие двойников в структуре τ -MnAl приводит к существенному снижению остаточной намагниченности и коэрцитивной силы. Экспериментально справедливость данного утверждения была показана в работе [56]. Первым шагом авторы получили монокристалл со структурой ϵ -фазы, который затем

отожгли для образования τ -фазы. В структуре произведённого образца было обнаружено большое количество двойников, вследствие чего магнитные свойства образца были изотропными. Авторы выдвинули гипотезу, что если фазовое превращение $\epsilon \rightarrow \tau$ будет протекать при воздействии сжимающего напряжения, приложенного к образцу вдоль направления $[0\ 0\ 1]_\tau$ (аналогично $[1\ \bar{1}\ 1]_\epsilon$), то образование двух видов двойников (двойников упорядочения и истинных двойников) будет подавлено за счёт стремления системы к минимуму магнитоупругой энергии. Действительно, полученный при такой термической обработке образец приобрёл структуру монокристалла без двойниковых границ. Измерение петель гистерезиса показало существенную анизотропию свойств вдоль направлений лёгкого и тяжёлого намагничивания. Достигнутый уровень магнитных свойств оказался близок к теоретическому (полученное поле анизотропии составило $\mu_0 H_a = 4,75$ Тл, теоретическое поле - порядка 5,7 Тл).

Jia et al. [23] также рассмотрели влияние одноосного напряжения на формирование двойников в τ -фазе при фазовом превращении. Являющаяся промежуточной в превращении ϵ' -фаза имеет орторомбическую решётку, поэтому её упругие свойства сильно отличаются вдоль трёх векторов трансляции. В условиях приложения внешнего напряжения с большей вероятностью будет формироваться тот вариант ϵ' -фазы (из трёх возможных ориентировок), который будет ориентирован вдоль направления приложения напряжения наименее жёстким направлением. Таким образом удастся подавить двойники упорядочения и псевдодвойники, для зарождения которых требуется интерфейс двух зон ϵ' -фазы с различной ориентировкой. Авторы однако отмечают, что направление приложения напряжения для этого не должно совпадать с осью $[0\ 0\ 0\ 1]_\epsilon$, так как все три ϵ' -варианта ориентируются одинаково вдоль этого направления. В случае поликристаллического образца, в котором отсутствует текстура, это условие выполняется в большинстве случаев. С точки зрения дальнейшего превращения $\epsilon' \rightarrow \tau$, одноосное напряжение сделает выгодным только одно направление сдвига. Для подтверждения своей гипотезы авторы провели горячую экструзию прутка MnAl с исходным состоянием ϵ -фазы. Фазовое превращение происходило непосредственно в процессе деформации. EBSD-анализ, проведённый на деформированном прутке и прутке, подвергнутом термообработке на τ -фазу без деформации, показал различие в двойниковой структуре: доля истинных двойников в общем числе двойников в результате экструзии (80,2 %) оказалась существенно выше, чем в отождённом (52,5 %), что подтвердило высказанную гипотезу. Измерение магнитных свойств на отождённом и экструдированном образцах показал рост всех магнитных характеристик в результате деформации: поля коэрцитивной силы с 0,01 Тл до 0,35–0,45 Тл, отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения (вдоль ОЛН) – с 0,14 до 0,67.

Однако обозначенные эффекты также могут быть связаны с уменьшением размера зерна в процессе деформации.

Согласно расчётам коллектива Gusenbauer et al. [57], влияние двойников на магнитные свойства τ -MnAl становится менее однозначным при переходе к наноразмерам зёрен и двойниковых ламелей. Методом микромагнитного моделирования они проанализировали влияние размера зерна (средний размер изменялся в диапазоне от 181 до 363 нм) и величины двойниковых ламелей (в диапазоне от 25 до 65 нм) на магнитные гистерезисные свойства τ -MnAl. Угол ϕ между ОЛН «матричных» и «двойниковых» ламелей составлял $75,6^\circ$, что отвечает истинным двойникам. Образец с двойниками несколько сложнее поддавался намагничиванию ввиду закрепления доменных стенок на двойниковых границах. Коэрцитивная сила модели с двойниками оказалась ниже, чем в модели без двойников, что согласуется с результатами [39]. Однако уменьшение размеров зерна и двойников привёл к постепенному возрастанию $(BH)_{max}$, которое достигало наилучшего значения ~ 70 кДж/м³ при размере зерна около 180 нм и толщине двойников менее 30 нм. $\mu_0 H_c$ при уменьшении размера зерна варьировалось в диапазоне 0,16–0,59 Тл и не демонстрировало явного тренда. Однако при этом наблюдалось увеличение остаточной намагниченности. Во всех рассмотренных случаях коэрцитивная сила составляла более половины остаточной намагниченности.

1.2.3.2 Антифазные границы

Антифазные границы в решётке τ -MnAl возникают в результате скольжения сверхчастичных дислокаций с вектором Бюргерса $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 1\ 0\ 1 \rangle_{\text{TP4}}$. Обменное взаимодействие, возникающее между атомами марганца, располагающимися по обе стороны от АФГ, является антиферромагнитным [42].

В работе Vance et al. [39] было проведено микромагнитное моделирование для установления влияния АФГ на механизмы перемангничивания. Авторы не определяли точное значение константы обменной жёсткости, поэтому осуществлённое моделирование позволяет описать протекающие процессы только качественно, но не количественно. Результаты расчёта показали, что при увеличении антиферромагнитного обменного взаимодействия атомов марганца на АФГ, тем меньшее внешнее магнитное поле необходимо приложить для формирования домена-зародыша обратной намагниченности. Однако при этом большее внешнее поле требуется, чтобы сместить закреплённую на АФГ доменную стенку. Таким образом, упрощается протекание процессов размагничивания, в результате чего уменьшается прямоугольность петли гистерезиса, а намагничивание, напротив, затрудняется. Реализация

закрепления доменных стенок на АФГ былаа подтверждена экспериментально: при изучении методами микроскопии на АФГ всегда наблюдаются границы доменов.

Расчёты из первых принципов, которые провели Agarap et al. [58] показали, что образование АФГ энергетически выгодно – расчётная сверхъядейка с АФГ характеризовалась меньшей энергией, чем бездефектная сверхъядейка, - поэтому эти дефекты часто образуются при синтезе ферромагнитной фазы. Величина обменного интеграла между двумя ближайшими атомами Мп, расположенными по разные стороны от АФГ, составила -17,9 мэВ, что существенно выше энергии, необходимой для закрепления доменной стенки на дефекте (10 мэВ), рассчитанной авторами в предыдущей работе [42]. Микромагнитная симуляция с использованием рассчитанной величины обменного интеграла на АФГ показала, что остаточная намагниченность и поле коэрцитивной силы снижаются с увеличением числа АФГ в зерне и, как следствие, падает $(BH)_{max}$ (с 114 кДж/м³ при одной АФГ в зерне до 84 кДж/м³ при восьми).

1.2.4 Влияние обработки на характеристики дефектной структуры

В работе [51] авторы рассмотрели, какое влияние на дефектную структуру окажет получение τ -MnAl двумя способами из ϵ -фазы: закалкой с промежуточной скоростью и закалкой на ϵ -фазу + отжиг. Намагниченности насыщения двух образцов практически совпадали и приближались к теоретическому максимуму ($\mu_0 I_s = 0,76$ и $0,78$ Тл для первого и второго образцов, соответственно), однако коэрцитивная сила второго образца оказалась в 6 раз больше первого ($\mu_0 H_c = 0,02$ и $0,12$ Тл для первого и второго образцов, соответственно). Такое соотношение магнитных гистерезисных свойств объясняется особенностями микроструктуры. Согласно результатам EBSD анализа, второй образец характеризовался меньшим размером зерна и меньшим количеством двойников всех типов (таблица 1.1). Соотношение количества двойников разного типа после обеих термообработок было приблизительно одинаково.

Применение рентгеновской дифрактометрии в сочетании с EBSD позволило проанализировать малоугловые границы, то есть особенности дислокационной структуры обоих образцов. Согласно оценке внутренних напряжений методом Вильямсона-Холла, плотность дислокаций во втором образце была существенно выше, чем в первом (таблица 1.1). Это же подтвердили данные EBSD о величине малоугловых разориентировок. Более высокая плотность дислокаций, а также меньший размер зерна объяснили более высокую коэрцитивную силу второго образца.

Таблица 1.1 – Сравнительная характеристика микроструктур в сплаве τ -MnAl, полученном двумя способами, по данным из [51].

Способ получения τ -фазы	Охлаждение с промежуточной скоростью	Закалка + отжиг
Общая протяжённость границ на единицу площади, м^{-1}	0,44	1,25
Доля истинных двойников, %	39,6	24,2
Доля двойников упорядочения, %	16,2	7,2
Доля псевдодвойников, %	3,2	1,6
Доля границ зёрен, %	41	67
Средние значения малоугловых разориентировок внутри зерна, $^{\circ}$	0,57	2,25
Внутренние напряжения, %	0,028	0,111

Zhao et al. [49] методом ПЭМ рассмотрели изменения дефектной структуры, происходящие при горячей деформации. Первое изученное ими состояние τ -фазы было получено путём охлаждения с промежуточной скоростью из области ε -фазы. Второе – путём горячей осадки из первого состояния при температуре 700°C и скорости деформации $0,001\text{ с}^{-1}$ (достигнутая степень деформации 1,386), при этом в образце происходила динамическая рекристаллизация. Очевидным результатом применения горячей деформации стало измельчение размера зерна (с $\sim 100\text{ мкм}$ до $< 1\text{ мкм}$), а также создание одноосной текстуры $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$. В рекристаллизованных зёрнах наблюдалась меньшая плотность дислокаций, чем после фазового превращения (здесь её авторы охарактеризовали как «среднюю»). Однако при горячей деформации оставались области, не подвергнувшиеся рекристаллизации, но накопившие высокую плотность дислокаций. В скоплениях дислокаций нерекристаллизованных областей авторы наблюдали зародыши рекристаллизованных зёрен. В первом состоянии наблюдалось малое количество АФГ, после деформации авторы их не обнаружили, что связывалось с отсутствием механизмов образования таких границ при динамической рекристаллизации. В горячей деформации существенно уменьшилось количество дефектов упаковки, а также стало меньше двойников. В нерекристаллизованных областях формировалась полидвойникованная структура, видимые двойники в большинстве случаев были охарактеризованы как истинные. Суммарное действие всех описанных изменений структуры привело к появлению анизотропии магнитных свойств и возрастанию коэрцитивной силы. Авторы отмечают, что нерекристаллизованные области скорее всего приводят к ухудшению уровня магнитных свойств.

Авторы работы [59] исследовали влияние скорости охлаждения (реализуемой при быстрой закалке спиннингованием) на характеристики дефектной структуры сплава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{47}$. Во всех рассмотренных случаях скорость охлаждения превышала критическую скорость закалки на

ε-фазу. При повышении скорости закалки происходило измельчение получаемых зёрен. Дальнейший отжиг на ферромагнитную τ-фазу не приводил к существенному изменению размера зерна. Однако при этом было отмечено, что, тогда как в крупных зёрнах наблюдалось существенное количество двойников, в мелких зёрнах двойников не наблюдалось. Используя анализ EBSD, авторы установили, что критический размер зерна, при котором образования двойников не наблюдается, составляет около 300–350 нм (рисунок 1.10).

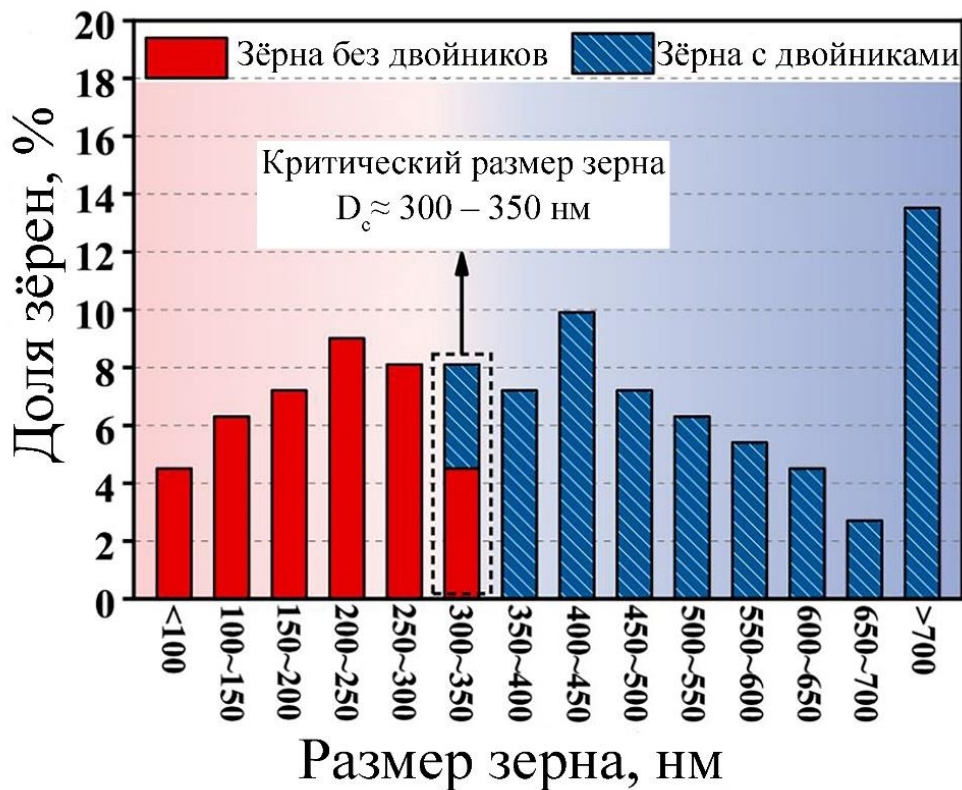


Рисунок 1.10 – Распределение зёрен τ-фазы в образце, закалённом методом спиннингования при линейной скорости вращения барабана 60 м/с и отожжённом при температуре 485 °С, полученное по данным EBSD [59]

Исчезновение двойников при достижении определённого размера зерна в статье объясняется следующим образом. Движущей силой образования двойника при фазовом переходе является минимизация упругой энергии. Образование двойников как правило приводит к уменьшению напряжений, возникающих в зерне при фазовом переходе. Энергия образования двойниковой границы имеет квадратичную зависимость от размера зерна, в то время как энергия деформации – кубическую. Таким образом, энергия деформации убывает с уменьшением размера зерна быстрее, чем энергия двойниковой границы. Следовательно, имеется некий критический размер зерна, при котором эти два вклада уравниваются между собой, после чего образование

двойника становится энергетически невыгодным. Следует отметить, что для свободной частицы и зерна поликристалла критический размер зерна будет несколько отличаться. В случае свободной частицы он становится несколько выше, так как в данном случае частица не испытывает взаимодействия с соседними зёрнами, что приводит к уменьшению её энергии деформации.

1.3 Легирующие элементы

Ферромагнитная фаза системы Mn-Al характеризуется рядом недостатков. Во-первых, τ -фаза является метастабильной, что может приводить к её распаду на равновесные фазы в процессе деформационно-термических обработок, даже если температуры не превышают температуру распада фазы, выявляемую по калориметрическим исследованиям. Во-вторых, существенное ухудшение магнитных свойств обусловлено тем, что атомы Mn могут занимать не только свои кристаллографические позиции 1(a), но и вставать на позиции атомов Al 1(d). Это происходит как вследствие концентрационного, так и термического разупорядочения. В-третьих, как при фазовом переходе, так и при деформации в структуре τ -MnAl образуется большое количество двойников, которые заметно снижают $(BH)_{max}$. Для решения этих проблем исследователи пробуют использовать легирование.

Все возможные легирующие элементы можно разделить на формирующие твёрдый раствор внедрения или замещения. В первую группу входят бор и углерод. Во вторую - такие элементы как Ga, Cu, Co, Ti, Ni и другие металлы.

1.3.1 Атомы внедрения

Основным легирующим элементом, успешно применяемым в сплавах τ -MnAl, является углерод. При его внесении наблюдается следующее изменение параметров решётки: уменьшается параметр a , возрастает параметр c , соответственно, увеличивается степень тетрагональности c/a (принимая значения $\approx 1,29-1,31$), увеличивается объём элементарной ячейки (от $\approx 0,02752$ до $\approx 0,02775$ нм³) [60]. Lee et al. [61] установили эмпирические зависимости параметров решётки от концентрации углерода (при фиксированном соотношении Mn : Al = 0,53 : 0,47), определённых в диапазоне концентраций углерода 0,63–3,6 % (мол.):

$$a = 0,27710 - 0,00035(\text{мол. \% C}) \pm 0,00005 \text{ нм} \quad (1.5)$$

$$c = 0,35698 + 0,00228(\text{мол. \% C}) \pm 0,00023 \text{ нм}$$

$$c/a = 1,2883 + 0,0099(\text{мол. \% C}) \pm 0,0008$$

Так как радиус атома углерода меньше радиусов атомов Mn и Al, и при его внесении в сплав объём элементарной ячейки τ -фазы увеличивается, то предполагается, что углерод образует в решётке τ -фазы твёрдый раствор внедрения. Согласно результатам кристаллографического анализа, проведённого в работе [61], наиболее выгодными позициями для расположения атомов углерода в решётке τ -фазы являются октаэдрические поры с координатами $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, таким образом атомы углерода размещаются в слое атомов Mn. Авторы обосновали это тем, что, располагаясь в больших по размеру октаэдрических порах слоя Al с координатами $[0 0 \frac{1}{2}]$, внедрённые атомы углерода вынудят сдвинуться все шесть ближайших соседей. В то же время размещение атомов углерода в октаэдрических порах слоя Mn потребуют смещения только атомов Al. В более поздней работе авторы дополнительно провели анализ методом рентгеновской дифрактометрии отношения интенсивностей сверхструктурного отражения I_{100} к структурному I_{200} в предположении образования твердых растворов внедрения и замещения [62]. Экспериментально при увеличении концентрации углерода наблюдался рост отношения I_{100} / I_{200} , что соответствует теоретической кривой, отвечающей расположению углерода в позициях $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$. Модели атомов внедрения в позициях $[0 0 \frac{1}{2}]$, а также атомов замещения в позициях $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, предложенной в работе Yang et al. [63], должны были отвечать снижению отношения интенсивностей. Справедливость модели внедрения в позиции $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ отмечают Zhao et al. [64], утверждая, что энергия формирования твёрдого раствора внедрения в данном случае является наименьшей.

Yang et al. [63] анализировали расположение углерода методом дифракции нейтронов, принимая гипотезу формирования углеродом раствора замещения. По результатам их работы, углерод должен предпочтительно занимать позиции атомов Al $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, тем самым вытесняя из таких узлов избыточные атомы Mn. Wei et al. [60] рассмотрели две гипотезы: 1) углерод располагается в узлах $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, 2) занимает межузельные позиции $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$. При исследовании авторы использовали методы рентгеновской и нейтронной дифракции. Как и в [61], в данной статье отмечалось увеличение степени тетрагональности и объёма элементарной ячейки при легировании углеродом. По результатам нейтронографии авторы определяли вероятности заполнения узлов, а также магнитные моменты атомов Mn в двух кристаллографических позициях в сплавах, легированном и нелегированном углеродом. Результаты приведены в таблице 1.2.

Экспериментально измеренное значение намагниченности насыщения сплава $Mn_{51}Al_{46}C_3$ в поле 7 Тл составило 625 кА/м. Авторы отмечают, что экспериментальное значение оказалось ближе к рассчитанному в модели замещения, поэтому она, по их мнению, является справедливой.

Однако стоит отметить, что указанное значение лежит в пределах ошибки расчётов в обеих моделях. Кроме того, такая модель не может объяснить поведение параметров решётки при легировании углеродом. Модели, предложенные в [61], авторами статьи рассмотрены не были. Помимо определения расположения углерода, авторы в статье также приводят рассчитанные плотности состояний и показывают, что при увеличении степени тетрагональности магнитный момент атомов Mn существенно возрастает (с 2,44 до 2,91 μ_B в модельном составе $Mn_{50}Al_{50}$ при увеличении c/a на 20 %) за счёт обменного расщепления при удалении атомов Mn друг от друга.

Таблица 1.2 –Магнитные моменты и намагниченности насыщения при различных моделях расположения углерода, определённые по результатам нейтронографии [60]

	$m (Mn1(a)), \mu_B$	$m (Mn1(d)), \mu_B$	$M (\text{ячейка}), \mu_B$	$I_s, \text{кА/м}$
$Mn_{54}Al_{46}$	$2,04 \pm 0,06$	$1,58 \pm 0,36$	$1,76 \pm 0,10$	620 ± 30
$Mn_{51}Al_{46}C_3$ (замещение)	$2,19 \pm 0,15$	$3,13 \pm 0,46$	$1,77 \pm 0,18$	610 ± 60
$Mn_{51}Al_{46}C_3$ (внедрение)	$2,30 \pm 0,30$	$3,67 \pm 1,23$	$1,91 \pm 0,43$	660 ± 150

Предел растворимости углерода в τ -MnAl составляет около 3 % (мол.) [64], при быстрой закалке может достигать около 3,6 % (мол.) [61]. Этот предел может слабо изменяться в области гомогенности τ -фазы [43]. Согласно расчётам Kim et al. [65] наиболее стабильной является фаза, содержащая 2,33 % (мол.) C, при этом она характеризуется наибольшей намагниченностью насыщения. При содержании углерода за пределами растворимости происходит выделение карбидов, которые Lee et al. [61] методом ПЭМ идентифицировали как фазу Al_4C_3 , а Zhao et al. [64] определили её состав методом рентгеноспектрального анализа как: Mn – 34 %, Al – 49 %, C – 17 % (мол.). Однако приведённый состав может быть неточным, так как метод МРСА не предназначен для определения содержания лёгких элементов. Кроме того, авторы не отмечали в статье специальных мер по подготовке образцов к исследованию, исключающих попадание углерода из других источников.

Наиболее значительное влияние углерод оказывает на термодинамическую стабильность ферромагнитной фазы. Например, в статье [66] показано, что при фазовом превращении $\varepsilon \rightarrow \tau$ при одинаковой температуре и выдержке в двойном сплаве помимо τ -фазы образуются равновесные γ_2 и (β -Mn), в то время как тройной сплав с углеродом остаётся однофазным. Zhao et al. [64] в своей статье приводят кривые, полученные при нагреве методом ДСК, для образцов с различным содержанием углерода. В исходном образце состава $Mn_{54}Al_{46}$ авторы наблюдали серию тепловых эффектов при распаде τ -фазы: 1) экзотермический пик $\tau \rightarrow \gamma_2 + (\beta\text{-Mn})$ (750 °C); 2) эндотермический пик $\gamma_2 + (\beta\text{-Mn}) \rightarrow \gamma$ (830 °C); 3) эндотермический пик $\gamma + (\beta\text{-Mn}) \rightarrow \varepsilon$

(880 °C). Приведённые фазовые переходы хорошо соотносятся с фазовой диаграммой, приведённой на рисунке 1.1. Внесение 1 % (мол.) углерода привело к появлению дополнительного эндотермического пика при температуре около 800 °C, соответствующего превращению $\tau \rightarrow \epsilon$. При добавлении 3 % мол. пики $\gamma_2 + (\beta\text{-Mn}) \rightarrow \gamma$ и $\gamma + (\beta\text{-Mn}) \rightarrow \epsilon$ полностью пропадают, откуда следует, что τ -фаза становится более стабильной, а превращение $\epsilon \rightarrow \tau$ – обратимым. Природа повышения термодинамической стабильности τ -фазы при растворении в её решётке углеродом до конца не ясна. Существует предположение [67], что располагаясь в октаэдрических порах, углерод подавляет диффузию атомов марганца и алюминия, в результате чего затрудняется перераспределение элементов в сплаве, необходимое для формирования равновесных фаз, отличных по составу от τ -фазы.

Внесение углерода приводит к небольшому повышению намагниченности насыщения, что объясняется увеличением отношения c/a и соответствующим усилением обменного расщепления орбиталей, которое, однако, частично экранируется антиферромагнитно связанными атомами Mn в позициях 1(d), магнитный момент которых также возрастает [60]. Существенное влияние углерод оказывает на температуру Кюри: при повышении содержания углерода она снижается на 70–90 °C (конкретное значение будет также определяться концентрацией Mn) [43, 64]. Pareti et al. [43] утверждают, что K_u заметно не изменяется с повышением концентрации углерода в сплаве. Однако это противоречит данным [64], согласно которым эта константа уменьшается. Zhao et al. [55] методом характеристических потерь энергий электронов показали, что углерод может сегрегироваться по границам двойников упорядочения. Для других двойниковых границ подобное измерение не проводилось, однако авторы отмечают, что такое перераспределение отвечает сегрегации атомов Mn. Образование таких сегрегаций может приводить к закреплению доменных стенок на них и, следовательно, повышению коэрцитивной силы сплава. Помимо изменения магнитных свойств, углерод также обуславливает заметное повышение твёрдости (и, соответственно, прочности) сплавов τ -MnAl, а также существенно снижение их пластичности [68].

В качестве возможной замены углероду предлагалось использовать бор. Расчёты методом функционала плотности, которые провели Kontos et al. [69] для состава $\text{Mn}_{27}\text{Al}_{27}\text{B}$, показали, что наиболее выгодной кристаллографической позицией для атомов B, как и для углерода, является $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$. Однако в синтезированном сплаве $\text{Mn}_{53,9}\text{Al}_{44,1}\text{B}_2$ авторы не отмечали увеличения отношения c/a , которое ожидалось при таком расположении атомов внедрения. Небольшое увеличение степени тетрагональности отмечали Xiang et al. [70] при внесении 1 % бора, однако дальнейшее увеличение его содержания привело к снижению отношения c/a . Согласно этой же работе, добавление 1 % бора привело к снижению температуры фазового перехода $\epsilon \rightarrow \tau$ с

$\approx 460^\circ\text{C}$ до $\approx 430^\circ\text{C}$. В отличие от углерода, бор вызывал снижение стабильности τ -фазы и подавлял её образование при отжиге, если количество внесённого бора превышало 1 % [70, 71]. При внесении бора также снижалась стабильность ϵ -фазы: наличие стабильных фаз γ_2 и (β -Mn) в быстрозакалённых сплавах, содержащих более 1 % В, наблюдалось в работах [34, 70]. Намагниченность при добавлении 1 % бора увеличивалась на 10 %, однако дальнейшее внесение бора вызывало существенное её снижение; коэрцитивная сила с повышением содержания бора возрастала [70]. Согласно [68], совместное легирование сплава бором и углеродом положительно отражалось на остаточной намагниченности.

1.3.2 Атомы замещения

Согласно [8] большинство атомов замещения по своему влиянию на магнитные свойства τ -MnAl можно классифицировать по электронной структуре, так как она определяет вероятности заполнения узлов кристаллической решётки τ -фазы. Если атом содержит больше электронов на d -оболочке, чем Mn, то такие атомы предпочитают узлы 1(a), к этой группе относятся Fe, Co, Ni, Cu. Образуя твердый раствор, такие атомы вытесняют атомы Mn из узлов 1(a), в результате чего увеличивается количество антиферромагнитно связанных пар атомов Mn, и намагниченность насыщения падает. Если атом замещения имеет большее количество электронов на d -оболочке, то такой атом предпочитает узлы 1(d), в этой группе находятся Ti, V, Cr. Третью группу образуют элементы, имеющие электронную структуру аналогичную алюминию – Ga и In, – такие элементы также предпочитают занимать позиции атомов Al. Предполагается, что вторая и третья группы должны вытеснять атомы марганца из позиций 1(d), в которых они оказываются вследствие самодиффузии (тепловых колебаний атомов), поэтому легирование этими элементами должно приводить к повышению намагниченности.

Общей чертой влияния большинства атомов замещения является образование магнитомягкой кубической κ -фазы (Pm3m, B2, ферримагнетик) при высоких содержаниях легирующего элемента: более 2 % для меди [72], более 3 % кобальта [73], более 0,6 % (1,5 % при высокой температуре) для никеля [74] (однако в данной работе отмечается, что растворимость никеля в тройном сплаве почти отсутствует, поэтому легировать им следует совместно с углеродом), более 2 % для титана [75]. Данная фаза имеет низкую константу магнитокристаллической анизотропии, а также намагниченность насыщения ниже, чем у τ -фазы [74], поэтому её присутствие в сплаве является нежелательным.

1.3.2.1 Легирование галлием

В системе Mn-Ga имеется ферромагнитная фаза с решёткой типа $L1_0$, которая, в отличие от τ -фазы в системе Mn-Al, является стабильной. Поэтому внесение небольших добавок галлия стабилизирует ферромагнитную фазу в системе Mn-Al, не оказывая негативного влияния на магнитные свойства. Подробное исследование влияния галлия на магнитные свойства τ -MnAl провели Mix et al. [6]. Авторы исследовали сплавы номинального состава $Mn_{55}Al_{45-x}Ga_x$, где $0 < x < 45$ (% мол.) (содержание Ga менее 5 % не рассматривалось). После гомогенизации и охлаждения с промежуточной скоростью фазовый состав сплавов $5 < x < 9$ (% мол.) представлял собой смесь τ и γ_2 фазы. Методом МРСА авторы определили химический состав фаз сплава, содержащего около 6,4 % Ga, результат приведён в таблице 1.3. Видно, что τ -фаза обогащена Mn и обеднена по Al и Ga в сравнении с γ_2 .

Таблица 1.3 – Химический состав фаз сплава $Mn_{55}Al_{38,6}Ga_{6,4}$ (по данным из [6])

	Mn, % мол.	Al, % мол.	Ga, % мол.
τ	54,9	39,0	6,1
γ_2	51,6	41,3	7,0

Полученные образцы авторы дополнительно отожгли при 500 °С в течение 24 ч. Такая термообработка привела к реализации фазового перехода $\gamma_2 \rightarrow \tau$, характерного для системы Mn-Ga, хотя в системе Mn-Al γ_2 является стабильной при температуре отжига. Состав данной τ -фазы совпал с составом исходной γ_2 фазы. Таким образом, было получено две τ -фазы, отличных по механизму образования, составу и, как следствие, по параметрам решётки и магнитным свойствам. Измерение зависимостей намагниченности от температуры показало наличие двух температур Кюри: 283 °С и 352 °С. Намагниченность насыщения сплава после отжига при 500 °С составила $\mu_0 I_s = 0,825$ Тл (656 кА/м). Авторы утверждают, что данное значение намагниченности было выше, чем измеренное в этой же работе значение для сплавов $Mn_{55}Al_{45}$ и $Mn_{55}Ga_{45}$, и связывают это с более низким содержанием Mn во второй τ -фазе. Методом приближения к насыщению были оценены величины K_u и H_a . Для трёх изученных сплавов эти величины составили:

$$Mn_{55}Al_{45}: K_u = 1,38 \text{ МДж/м}^3, \mu_0 H_a = 4,67 \text{ Тл};$$

$$Mn_{55}Ga_{45}: K_u = 1,41 \text{ МДж/м}^3, \mu_0 H_a = 4,39 \text{ Тл};$$

$$Mn_{55}Al_{38,6}Ga_{6,4}: K_{eff u} = 1,51 \text{ МДж/м}^3, \mu_0 H_a = 4,58 \text{ Тл}.$$

Авторы также отмечают раздвоение линий на рентгенограммах, обусловленное формированием двух τ -фаз разных составов. Параметры решёток фаз (авторы используют

нотацию tP4): первой, сформированной в результате перехода $\varepsilon \rightarrow \tau$ – $a = 0,39184$ нм и $c = 0,35983$ нм ($c/a = 0,918$); для второй, сформированной в результате перехода $\varepsilon \rightarrow \gamma_2$ – $a = 0,39091$ нм и $c = 0,36249$ нм ($c/a = 0,927$). По мнению авторов, большая тетрагональность второй τ -фазы обусловлена меньшим содержанием Mn, что обуславливает пониженную относительно первой фазы температуры Кюри и повышенную намагниченность насыщения.

Магнитные свойства сплава Mn-Al-Ga также изучили Zhao et al. [8]. Авторами были изготовлены сплавы $Mn_{55}Al_{45}$ и $Mn_{55}Al_{45-x}Ga_x$ ($x = 3, 6$). Содержание марганца в образцах, а также термическая обработка были аналогичны работе [6]. При добавлении 6 % Ga несколько снизилась намагниченность насыщения в сравнении с двойным сплавом ($117 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для сплава с Ga и $126 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для двойного сплава). Константа магнитокристаллической анизотропии двойного сплава составила $K_u = 1,76 \text{ МДж/м}^3$, добавление Ga привело к росту K_u до $1,88 \text{ МДж/м}^3$. Оба значения констант несколько выше, чем в работе [6], однако в обеих работах отмечается тренд на увеличение K_u с добавлением галлия. Авторы статьи также наблюдали наличие двух температур Кюри (354 и 299°C) при добавлении 6 % Ga, что хорошо соотносится с работой [6]. В сплаве с 3 % Ga была выявлена только одна температура Кюри, равная $\approx 360^\circ\text{C}$, то есть близкая к температуре Кюри одной из двух τ -фаз. Используя теорию функционала плотности, авторы проанализировали вероятности заполнения узлов атомами в сплаве состава $Mn_{20}Al_{15}Ga$ (что соответствует 2,8 % Ga). Было показано, что атомы Ga предпочитают занимать позиции атомов Al (и избыточных атомов Mn). Расчётный магнитный момент на 36 атомов ($Mn_{20}Al_{15}Ga$) составляет $36,942\mu_B$ ($2,052\mu_B$ на одну элементарную ячейку, где μ_B – магнетон Бора), что близко к моменту двойного сплава ($36,988\mu_B$ для $Mn_{20}Al_{16}$, $2,055\mu_B$ на одну элементарную ячейку). Рассчитанная для $Mn_{20}Al_{15}Ga$ намагниченность насыщения ($0,691 \text{ МА/м}$) оказалась близкой к экспериментально полученному значению для $Mn_{55}Al_{42}Ga_3$ ($0,634 \text{ МА/м}$, измерения проводились при 300 K).

Некоторое снижение намагниченности насыщения при легировании галлием также отмечается в работах [18] и [19]. В обеих работах описывается тренд на увеличение отношения параметров c/a и соответствующее падение температуры Кюри, однако следует отметить, что авторы говорят только об одной T_c . В [18] также приводится убывающая зависимость K_u при увеличении содержания галлия, что расходится с вышеупомянутыми исследованиями. В статье [19] также приводится зависимость коэрцитивной силы от содержания галлия, согласно которой максимум H_c достигается концентрации галлия в сплаве равной 15 %. Однако следует отметить, что шаг изменения концентрации галлия в сплаве также был равен 15 % (мол.).

Анализ заполнения узлов решётки сплавов $Mn_{54,3}Al_{43,9}Ga_{1,8}$ и $Mn_{56,7}Al_{38,6}Ga_{4,7}$ методом нейтронографии провели Moze et al. [18], результаты приведены в таблице 1.4. Видно, что при

температуре 293 К Ga преимущественно занимает позиции алюминия, однако вероятности заполнения галлием узлов 1(a) и 1(d) отличаются слабо: для содержания галлия 1,8 % (мол.) отношение вероятностей равно 1 : 2, а для 4,7 % (мол.) - 2 : 3. Анализировать влияние галлия на расположение атомов Mn сложно, так как исследованные сплавы отличались содержанием Mn. Рассчитанный по результатам нейтронографии магнитный момент ячейки сплава с галлием составил $1,41\mu_B$, что существенно ниже, чем в работе [8] несмотря на близкий состав.

Таблица 1.4 – Заполнения узлов решётки сплавов τ -MnAl при 293 К (из [18])

Сплав	Элемент	Вероятность, %	
		$[0\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$
Mn _{54,3} Al _{43,9} Ga _{1,8}	Mn	93,0	16,0
	Al	6,1	81,9
	Ga	1,0	2,0
Mn _{56,7} Al _{38,6} Ga _{4,7}	Mn	90,5	22,5
	Al	3,5	68,5
	Ga	6,0	9,0

Zhao et al. [19] изучили с помощью нейтронографии широкий диапазон сплавов Mn-Al-Ga, термообработанных на фазу с решёткой L1₀. Полученные ими результаты для сплава, содержащего 15 % Ga приведены в таблице 1.5. В данной работе в большей степени, чем в [18], выражено предпочтение атомов галлия занимать узлы алюминия. Но необходимо учесть, что авторы не изучали сплавы с меньшим содержанием Ga.

Таблица 1.5 – Заполнения узлов решётки сплава Mn-Al-Ga при 300 К (из [19])

Сплав	Элемент	Вероятность, %	
		$[0\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$
Mn _{54,5} Al _{30,5} Ga ₁₅	Mn	96,0	13,0
	Al	2,7	58,3
	Ga	1,3	28,7

В работе [7] авторы исследовали термодинамическую стабильность сплава Mn₅₅Al_{38,57}Ga_{6,43} при отжиге 700 °С продолжительностью до 14 дней. После 4 ч отжига на рентгенограмме появились первые линии, соответствующие (β -Mn). 24 часа отжига привели к снижению доли ферромагнитной фазы до 77 %. После 7 дней отжига также появились линии γ_2 -фазы, содержание τ -фазы снизилось до ~50 %. Авторы отметили, что в работе [76] в сплаве, легированном углеродом, после аналогичного отжига осталось только 30 % ферромагнитной фазы. После 14 дней отжига линии τ -фазы ещё были видны, однако равновесные фазы преобладали в сплаве (их суммарная объёмная доля составила 94 %). После семи дней отжига

элементный состав двух τ -фаз выровнялся, что привело к усреднению температуры Кюри. В [8] приводится оценка скорости распада τ -фазы. Для сплава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{Ga}_3$ она оказалась равной 0,56 %/ч, что ниже скорости распада двойного сплава (1,45 %/ч). Это также подтверждает, что галлий повышает стабильность τ - MnAl .

1.3.2.2 Атомы замещения, занимающие позицию 1(a)

Внесение меди приводит к снижению намагниченности насыщения как согласно расчётам [8], так и экспериментально [72], так как преимущественно занимает позиции атомов Mn. Хотя в работе [77], в которой исследовались быстрозакалённые ленты, отожжённые на τ -фазу, отмечается рост максимальной намагниченности в поле 2 Тл при содержании меди до 2 %, которому сопутствует увеличение коэрцитивной силы. Последнее авторы связывают с формированием «ячеистой» структуры – по всей видимости, выделением κ -фазы по границы зёрен. Медь также слабо снижает температуру Кюри [8], уменьшает коэрцитивную силу [72] и константу K_u [8]. Согласно оценке скорости распада ферромагнитной фазы, медь слабо повышает её стабильность по сравнению с двойным сплавом [8]. Jürries et al. [72] также отмечают некоторое улучшение пластических свойств сплава при добавлении меди, однако внесение менее 2 % этого элемента слабо влияет на механические свойства сплава.

Влияние добавок Ni в тройной сплав Mn-Al-C было подробно рассмотрено в работе Feng et al. [74]. В области концентрации никеля до ≈ 2 % параметр решётки a слабо увеличивался, в то время как параметр c снижался. Температура Кюри составляла 259 ± 11 °C при концентрациях никеля 0 – 2 %, следовательно, в малых концентрациях никель существенно не изменяет T_c . Повышение содержания Ni привело к снижению магнитного момента насыщения. Однако по результатам фазового анализа после длительного отжига никель повышает стабильность ферромагнитной фазы в сравнении с тройным сплавом: после выдержки при 700 °C в течение семи дней в тройном сплаве оставалось 35 % τ -фазы, в то время как в сплавах с никелем доля τ -фазы составляла 85 % и 91 % для сплавов, содержащих 0,6 и 1,5 % Ni, соответственно. На основе анализа микроструктуры после деформации авторы предположили, что никель снижает энергию дефекта упаковки, так как после горячей деформации в сплаве с Ni увеличивалась доля нерекристаллизованных областей с большим количеством двойников. Внесение 0,6 % Ni ведёт к твердорастворному упрочнению сплава. Сплавы с Ni также были исследованы в [78], однако в данной работе изучался сплав с относительно высокой концентрацией никеля (4 %), поэтому в структуре наблюдалась магнитомягкая κ -фаза. Однако авторы на основании расчётов показали, что Ni занимает в решётке позиции 1(a), что приводит к снижению намагниченности. Согласно

расчёту, выполненному Choi et al. [79] методом функционала плотности, спиновый и орбитальный моменты атома Ni ориентируются антиферромагнитно по отношению к атомам Mn, что также приводит к снижению намагниченности τ -фазы. Кроме того, работа [79] также показывает, что теоретическое соединение $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}$ характеризуется магнитной кристаллической анизотропией типа «лёгкая плоскость». Таким образом, внесение никеля приводит к снижению константы K_u . Вычисленная температура Кюри соединения $\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}$ составила 20 К, откуда следует, что внесение никеля также приводит к снижению температуры Кюри.

Легирование кобальтом, как отмечают Zhao et al. [8], ведёт к заметному уменьшению как намагниченности насыщения, так и константы K_u , а также несколько снижает температуру Кюри. Снижение константы K_u и T_c также показывается в расчётах, выполненных Choi et al. [79]. Согласно [8], снижение намагниченности в сплаве, легированном кобальтом, обусловлено не только увеличением количества пар атомов марганца, взаимодействующих антиферромагнитно (по причине того, что Co предпочитает позиции 1(a)). Между атомами Co в позициях 1(a) и атомами Mn в позициях 1(d) также возникает антиферромагнитное обменное взаимодействие, вызывающее снижение намагниченности. Это противоречит результатам работы [79], в которой моменты атомов кобальта ориентировались ферромагнитно по отношению к атомам Mn. Согласно оценке скорости распада τ -фазы [8], атомы Co существенно снижают стабильность ферромагнитной фазы (с 1,45 %/ч для двойного сплава до 3,57 %/ч для сплава с кобальтом). Xiang et al. [73] изучили быстрозакалённые ленты с различным содержанием кобальта (0-3 %). При увеличении содержания кобальта в быстрозакалённых лентах увеличивалась доля τ -фазы (в двойном сплаве фиксировалась чистая ϵ -фаза), при добавлении 3 % кобальта фазовый состав лент представлял собой чистую τ -фазу. На основании того, что все ленты были получены при одной скорости вращения барабана и, следовательно, одной скорости охлаждения, авторы делают вывод, что Co подавляет образование ϵ -фазы. Кроме того, по мнению авторов, Co ведёт к снижению скорости диффузии из-за существенного различия атомных радиусов Mn, Al и Co. Формирование τ -фазы они объясняют возможностью реализации сильного переохлаждения расплава – вплоть до температурного интервала существования τ -фазы, после чего малая скорость диффузии приводит к формированию однофазного состояния τ -фазы, вместо равновесного двухфазного состояния. Температура фазового перехода $\epsilon \rightarrow \tau$, определённая методом ДСК (скорость нагрева 5 К/мин), увеличивалась с повышением содержания Co в сплаве (от ≈ 445 °С при отсутствии Co до ≈ 485 °С при содержании 2 % (мол.) Co). После отжига на ферромагнитное состояние во всех образцах наблюдалась τ -фаза с небольшим количеством γ_2 и (β -Mn). Магнитные свойства сплавов с кобальтом в данной работе оказались ниже, чем свойства двойного сплава, что согласуется с результатами [8].

В статье [80] приведены результаты моделирования легирования сплава τ -MnAl железом. Авторы предположили, что атомы Fe замещают атомы Mn. Были рассмотрены следующие концентрации железа: 3,1 %, 6,25 %, 9,4 % и 25 %. Расчёт показал, что увеличение содержания железа ведёт к снижению намагниченности элементарной ячейки, что объясняется меньшим магнитным моментом атомов Fe и смещением плотности состояний в область более низких энергий. Согласно статье, атомы Fe и Mn не показывают антиферромагнитного взаимодействия, благодаря чему возрастает температура Кюри. Расчёты также выявили, что внесение железа должно приводить к существенному увеличению константы K_u (на 10 % по сравнению с двойным сплавом при внесении 3,1 % Fe). Это согласуется с результатами вычислений Choi et al. [79], которые показали существенное повышение константы K_u для теоретического состава $Mn_{0,5}Fe_{0,5}Al$ в сравнении с нелегированной τ -фазой. Choi et al. [79] также демонстрируют снижение температуры Кюри при легировании железом.

1.3.2.3 Атомы замещения, занимающие позицию 1(d)

Xiang et al. [9] исследовали влияние ванадия на быстрозакалённые ленты Mn-Al. Изучались составы $(Mn_{0,55}Al_{0,45})_{100-x}V_x$ ($x = 0 - 3$). При быстрой закалке увеличение содержания V привело к росту доли τ -фазы в сплаве (остальное составляла ε -фаза) вплоть до 100 % при достижении концентрации этого элемента 3 % (мол.). Температура фазового превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$ с увеличением содержания ванадия также повышалась. Авторы также утверждают, что добавление ванадия приводило к уменьшению размера зерна. Однако, судя по рассчитанным величинам, определение осуществлялось по рентгеновским спектрам, поэтому имеются в виду размеры блоков. Внесение ванадия также вызывало уменьшение отношения параметров решётки c/a . После отжига при температуре 460 °C 30 минут во всех лентах (кроме содержащих 3 % V) помимо линий τ -фазы наблюдались линии γ_2 и (β -Mn), однако их интенсивность с повышением содержания V снижалась. Это позволило авторам сделать вывод о том, что ванадий повышает стабильность ферромагнитной фазы. Путём измерения петель гистерезиса в ненасыщающем поле (1,7 Тл) авторы установили, что повышение содержания ванадия ведёт к увеличению максимальной намагниченности (с 64,4 А·м²/кг при 0 % V до 105,8 А·м²/кг при 3 %). Это согласуется с предположением [8], что V вытесняет атомы Mn, находящиеся в позициях 1(d) (вследствие самодиффузии), тем самым снижая долю антиферромагнитного взаимодействия и, соответственно, повышая намагниченность.

Легирование Ti изучили Gavrea et al. [75] на сплавах состава $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$ и $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$. Авторы выбрали следующую термическую обработку: образцы в литом состоянии образцы

подвергались отжигу при температуре 1) 470 °С 6 ч и 2) 1050 °С 1 ч. Поле отжига образцы закаливали в воду. В литом состоянии образец 2 % Ti имел фазовый состав, представляющий собой смесь τ и γ_2 . Образец 4 % Ti помимо τ и γ_2 также содержал κ -фазу. После отжигов фазовый состав качественно не менялся. Внесение титана в сплав привело к возрастанию параметра решётки a и уменьшению параметра c . Теоретический расчёт методом функционала плотности вероятности заполнения титаном узлов решётки τ -фазы показал, что атомы Ti предпочитают вставать на позиции 1(d), вытесняя тем самым избыточные атомы Mn. Термомагнитные кривые, полученные в поле 0,1 Тл, сплава $Mn_{50}Al_{46}Ti_4$ показывают наличие двух температур Кюри около 490 К и 650 К (217 и 377 °С). Авторы полагают, что первый и второй пики отвечают κ и τ -фазам, соответственно. Две температуры Кюри наблюдается также в образце $Mn_{52}Al_{46}Ti_2$, подвергнутого отжигу при 470 °С. Авторы связывают это с наличием малой доли κ -фазы, пики которой не обнаруживались на рентгенограмме из-за их низкой интенсивности и наложения на пики γ_2 -фазы.

Согласно работе Keller et al. [81] титан подавляет образование АФГ. Расчёты методом функционала плотности, проведённые в исследовании, показали, что размещение атома титана вблизи АФГ ведёт к уменьшению энергии образования дефекта, то есть атомы Ti имеют склонность сегрегироваться на АФГ. Также авторы работы рассмотрели два возможных случая взаимодействия между атомами марганца, находящимися вблизи АФГ: ферромагнитное и антиферромагнитное. При внесении титана энергетическая разность между антиферромагнитной (более выгодной) и ферромагнитной (менее выгодной) конфигурациями уменьшалась. Откуда авторы работы заключают, что титан может изменять обменное взаимодействие на АФГ с антиферромагнитного на ферромагнитное. Изучение микроструктуры методом ПЭМ показало, что внесение титана увеличивает количество истинных двойников, при этом снижая количество АФГ (расположение которых всегда было ассоциировано с двойниками). Авторы полагают, что увеличение количества двойников обусловлено тем, что легирование титаном понижает энергетический барьер упорядочения $\varepsilon \rightarrow \varepsilon'$, что в свою очередь поощряет сдвиговое и подавляет диффузионное течение превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$. Авторы также отмечают, что тройной сплав $Mn_{54}Al_{45}Ti_1$ характеризуется более высокими значениями H_c , I_r и I_{max} по сравнению с двойным сплавом $Mn_{54}Al_{46}$. Кроме того, Keller et al. исследовали стабильность коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, выдерживая образцы при температуре 250 °С в течение длительного промежутка времени (до 40 дней). Согласно полученным данным относительная величина падения I_{max} снижалась при добавлении титана: с -6,4 % для двойного сплава $Mn_{54}Al_{46}$ до -2,8 % для тройного сплава $Mn_{54}Al_{45}Ti_1$. Авторы также отмечали повышенную стабильность I_{max} и H_c при выдержке при температуре 550 °С, откуда сделали вывод, что титан повышает

температурную стабильность τ -фазы, а также замедляет аннигиляцию дефектов, повышающих коэрцитивную силу.

Работа [82] посвящалась рассмотрению влияния легирования Ti и Zr тройного сплава Mn-Al-C. Такое легирование не привело к каким-либо положительным эффектам. Более того, Ti и Zr, являясь карбидообразующими эффектами, уменьшают концентрацию растворённого в решётке τ -фазы углерода, что снижает стабильность ферромагнитной фазы.

Внесение хрома в двойной сплав Mn-Al и тройной Mn-Al-C было рассмотрено в работе [83]. В закалённом состоянии сплав $\text{Mn}_{56,09}\text{Al}_{43}\text{Cr}_{0,91}$ содержал ϵ -фазы с небольшим количеством τ -фазы. При отжиге такого сплава (450–550 °C) происходило образование τ -фазы и выпадение равновесных γ_2 и (β -Mn). Сплав $\text{Mn}_{52,3}\text{Al}_{45,0}\text{Cr}_{1,7}$ в исходном состоянии также имел структуру $\epsilon + \tau$. После отжига при температуре 500 °C ϵ -фаза полностью перешла в τ -фазу. Легирование хромом, согласно результатам работы, не привело к улучшению магнитных гистерезисных свойств.

1.4 Методы обработки сплавов на основе τ -фазы для постоянных магнитов

1.4.1 Кристаллизационные методы: быстрая закалка

Одним из наиболее часто применяемых методов изготовления сплавов с малым размером зерна является спиннингование. Этот метод имеет несколько различных модификаций, однако наиболее распространённой является следующая конструкция: на быстро вращающийся водоохлаждаемый медный барабан, ось вращения которого располагается горизонтально, из индуктора, помещаемого над барабаном, разливается расплав. За счёт высокой теплопроводности меди и дополнительного водяного охлаждения, в данном методе удаётся реализовать скорости охлаждения порядка $\sim 10^5\text{--}10^7$ K/c [84]. Получить более высокие скорости охлаждения этим методом затруднительно, так как центробежная сила, сбрасывающая получаемую ленту с поверхности барабана, приводит к сокращению времени контакта ленты с барабаном. Изменение скорости охлаждения в указанном диапазоне осуществляется за счёт регулировки скорости вращения барабана.

1.4.1.1 Быстрая закалка двойных сплавов τ -MnAl

Быстрая закалка двойных сплавов Mn-Al, содержащих 53-55 % (мол.) Mn, приводит к образованию ϵ -фазы, как было показано в ряде различных исследований [30, 33, 34, 59, 68, 70, 73] такими методами, как РСА и ПЭМ. Исключение составили две работы. Первая - работа [85],

в которой изучение фазового состава ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ проводилось как путём рентгеновской дифрактометрии, так и с методом дифракции синхротронного излучения. Согласно результатам первого метода, сплав помимо ε -фазы, составлявшей более 90 % объёмной доли, также содержал малое количество τ -фазы. Однако дифракция синхротронного излучения показала наличие ε и γ_2 фазы в количестве 25 % и 75 % по объёмной доле, соответственно. Сами авторы не приводят объяснения такого различия результатов. Однако основываясь на сравнении с другим методом анализа (ДСК с последующим расчётом на основе её данных энергий активации превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$), приходят к выводу, что результаты дифракции синхротронного излучения являются более релевантными. Во второй статье Marshall et al. [86] показывают, что непосредственно после быстрой закалки ($v = 31$ м/с, избыточное давление 105 Па) ленты состава $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$ имели структуру $\tau + \varepsilon$: количественный состав авторы не приводят, однако, судя по рентгенограммам, τ -фаза составляет преимущественную часть.

Скорость закалки оказывает влияние на размер зерна и температуру фазового превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$, как показало исследование [59]. Ленты состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{47}$ были получены при линейных скоростях вращения барабана 5–60 м/с. С увеличением скорости вращения барабана и, соответственно, повышением скорости охлаждения, наблюдалось уменьшение размера среднего зерна с 11,07 мкм до 1,57 мкм (рисунок 1.11).

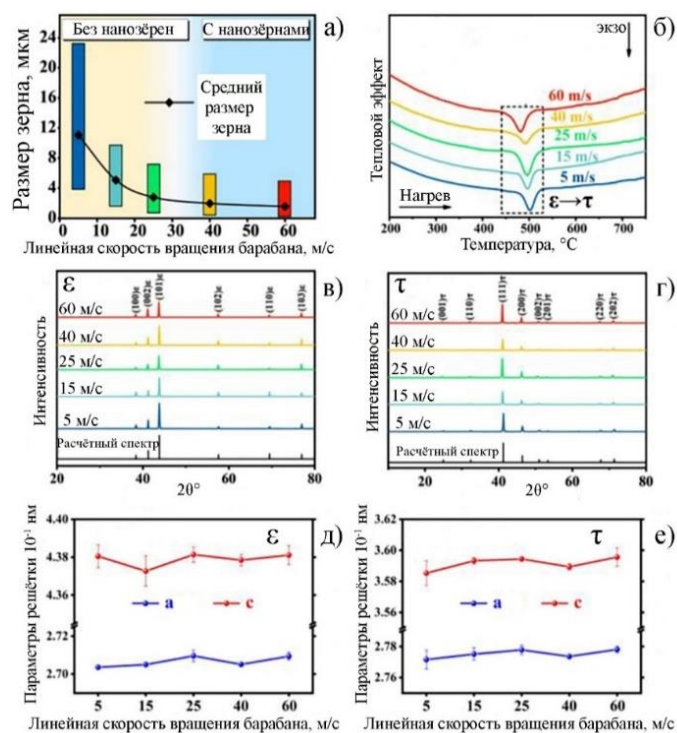


Рисунок 1.11 – Зависимость различных параметров микроструктуры лент $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{47}$: размеров зёрен (а), температуры фазового перехода $\varepsilon \rightarrow \tau$ (б) фазового состава (в,г), параметров решётки (д,е) от линейной скорости вращения барабана при спиннинговании [59]

Уменьшение размера зерна сопровождалось снижением температуры фазового перехода $\varepsilon \rightarrow \tau$ с 502 °С до 481 °С (определение температуры проводилось методом ДСК, скорость нагрева авторы не указывали). Аналогичный эффект наблюдался в исследовании [45] на сплаве состава $(\text{Mn}_{0,54}\text{Al}_{0,46})_{98}\text{C}_2$: температура перехода снижалась с 577 °С в случае монокристалла (полученного методом оптической зонной плавки) до 500 °С в случае быстрозакалённой ленты (линейная скорость барабана 25 м/с), размер зерна при этом изменялся с $\sim 10^3$ до $\sim 10^0$ мкм. Снижение температуры фазового перехода с уменьшением размера зерна по всей видимости обусловлен увеличением количества границ зёрен. Как было описано в разделе 1.1.1 данной диссертации зарождение зёрен τ -фазы протекает по границам зёрен $\varepsilon + \varepsilon'$ фазы. Jia et al. [45] объясняют наблюдаемое явление тем, что границы зёрен характеризуются высокой поверхностной энергией за счёт случайного расположения атомов. Эта энергия тем выше, чем больше доля границ зёрен в сплаве. Что в свою очередь приводит к снижению энергетического барьера, необходимого для фазообразования.

Приведённые в [59] температуры фазового перехода $\varepsilon \rightarrow \tau$ (рисунок 1.11) достаточно хорошо согласуются с результатом, полученным в работе [34] на лентах состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$, произведённых спиннингованием с линейной скоростью вращения барабана 40 м/с: температура превращения здесь составила 485 °С (ДСК, скорость нагрева 20 К/мин). В работе [30] ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ (спиннингование при линейной скорости 30 м/с) нагревали в диапазоне 410–490 °С (с шагом 20 °С, каждый нагрев осуществлялся из закалённого состояния) в течение 10 минут. До температуры 430 °С в структуре оставалась ε -фаза. Чистую τ -фазу удалось получить путём отжига при температуре 450 °С. Полученные в этой же работе результаты ДСК показали, что центр тяжести пика, наблюдаемого при нагреве со скоростью 10 К/мин приходится на ≈ 448 °С (721 К), со скоростью 20 К/мин - ≈ 462 °С (735 К). При более высоких температурах в структуре появлялись равновесные γ_2 и (β -Mn). Таким образом, скорость получения лент $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ в исследовании [30] оказалась ниже, чем в [34], однако температура превращения (определённая методом ДСК при одинаковой скорости нагрева) при этом также снизилась, что противоречит результатам [59]. Однако результаты [59] ценны тем, что получены в рамках одного эксперимента, поэтому, вероятно, являются справедливыми. В работе [33] для лент состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ температура превращения составила 433 °С (705 К) при скорости нагрева 10 К/мин и ≈ 465 °С (738 К) при 20 К/мин. Для полного исчезновения пиков ε -фазы при отжиге 440 °С в этой же работе потребовалось 4 часа. Следует отметить, что в данной работе отличался метод получения лент: закалка плоской струи расплава (planar flow casting). Таким образом, результаты, приводимые в разных работах, заметно отличаются даже для близких составов. Температура фазового перехода $\varepsilon \rightarrow \tau$ для лент разного состава лежит в диапазоне 400–500 °С. Однако,

руководствуясь литературными данными, в настоящее время нельзя точно определить температуру термообработки на $\varepsilon \rightarrow \tau$ даже для уже изученных составов лент. Следует отметить, что так как при температурах 400–500 °С отжига ε -фаза является нестабильной, превращение $\varepsilon \rightarrow \tau$ может протекать во всём диапазоне температур, но при меньшей температуре потребуется более продолжительная выдержка.

Энергия активации превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$ в быстрозакалённых лентах состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ была определена в работах [33] и [30] как 186 ± 4 кДж/моль и 188 ± 2 кДж/моль: значения хорошо согласуются между собой. Значение, определённое в работе [85] для того же состава, значительно отличается, однако это объясняется, по всей видимости, иным исходным фазовым состоянием.

Магнитные свойства лент двойного сплава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$, полученных методом закалки плоской струи расплава с последующим отжигом при 440 °С в течение 1 ч, составили: $H_c = 125$ кА/м (1567 Э), $(BH)_{\max} = 7,98$ кДж/м³ (0,998 МГсЭ) [33].

1.4.1.2 Быстрая закалка легированных сплавов τ -MnAl

Crisan et al. [87] исследовали быстрозакалённые ленты составов $\text{Mn}_{52}\text{Al}_{46}\text{C}_2$ и $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ (полученные при линейной скорости барабана 31,2 м/с). Исходная структура обоих сплавов после закалки представляла собой ε -фазу. Оба образца были подвергнуты нагреву в диапазоне от 50 до 800 °С на синхротроне, дифрактограммы регистрировались через каждые 50 °С. В образце $\text{Mn}_{52}\text{Al}_{46}\text{C}_2$ превращение $\varepsilon \rightarrow \tau$ началось при температуре около 300 °С (в диапазоне 300–400 °С наблюдалось порядка 10–25 % τ -фазы). При температуре 450 °С содержание обеих фаз становится приблизительно равным, а при температурах выше 550 °С доля τ -фазы достигает практически 100 %.

Liu et al. [34] изучали сплавы составов $\text{Mn}_{55-x}\text{Al}_{45}\text{C}_x$ ($x = 1, 1,7$ и 2), закалённые при линейной скорости вращения барабана 40 м/с. Фазовое состояние всех лент в закалённом состоянии представляло собой ε -фазу. Авторы отмечают, что фазовый переход $\varepsilon \rightarrow \tau$ для данных сплавов лежит в интервале температур 500–550 °С, что согласуется с результатами [87]. Сравнив результаты, полученные для лент с углеродом и без него (при $x = 0$) авторы делают вывод, что углерод повышает температуру перехода. Однако при исследовании не поддерживалось постоянным соотношение Mn : Al. Углерод, как показано в разделе 1.3.1, занимает позиции внедрения. Следовательно, изменение соотношения между атомами марганца и алюминия ведёт к изменению вероятностей заполнения и отражается на средней величине силы межатомной связи. Это, в свою очередь, также оказывает влияние на температуру фазового перехода.

Коэрцитивная сила в работе [45] на сплаве $(\text{Mn}_{0,54}\text{Al}_{0,46})_{98}\text{C}_2$ составила 117,6 кА/м ($\mu_0 H_c = 0,15$ Тл) (линейная скорость вращения барабана 25 м/с, температура отжига 500 °С). В исследовании [34] наилучший уровень свойств был достигнут на составе $\text{Mn}_{53,3}\text{Al}_{45}\text{C}_{1,7}$ после отжига при температуре 650 °С (10 мин): $\mu_0 I_s = 0,83$ Т, $\mu_0 I_r = 0,30$ Т, $H_c = 123$ кА/м, и $(BH)_{\max} = 12,24$ кДж/м³.

Легирование лент со структурой τ -MnAl, как показывает ряд исследований, позволяет изменять фазовое состояние, фиксируемое при быстрой закалке. Так легирование бором [70] приводит к появлению в спектрах лент линий (β -Mn) и γ_2 (помимо ϵ -фазы). Внесение кобальта и ванадия в количестве около 3 % (мол.), согласно результатам исследований [73, 9], приводит к фиксации в быстрозакалённом состоянии чистой τ -фазы. Магнитные свойства сплавов с кобальтом (исследовались составы $(\text{Mn}_{0,55}\text{Al}_{0,45})_{100-x}\text{Co}_x$, $x = 0-4$), линейная скорость барабана $v = 25$ м/с), как показала работа [73] оказались ниже, чем свойства двойного сплава. Из сплавов с кобальтом наилучший комплекс свойств демонстрировал сплав $(\text{Mn}_{0,55}\text{Al}_{0,45})_{97}\text{Co}_3$ непосредственно после закалки: $I_{\max} = 500$ кА/м, $H_c = 125,6$ кА/м, и $(BH)_{\max} = 6,2$ кДж/м³. Свойства были получены в поле $\approx 1,7$ Т, что ниже поле насыщения. Легирование ванадием (исследованные составы $(\text{Mn}_{0,55}\text{Al}_{0,45})_{100-x}\text{V}_x$, $x = 0-3$, линейная скорость барабана 30 м/с), согласно [9], приводило к повышению намагниченности в поле 1,7 Тл. В поле насыщения были измерены только свойства образца, содержащего 3 % V, быстрозакалённого при $v = 30$ м/с и отожжённого при 460 °С 30 мин. Они составили: $\sigma_s = 120,5$ А·м²/кг, $H_c = 82,4$ кА/м.

1.4.2 Порошковые методы

Малый размер зерна возможно получить путём механического измельчения частиц материала в шаровых мельницах. В лабораторных условиях для работы с малыми объёмами порошка обычно используются планетарные мельницы. В таких мельницах деформация и измельчение материала осуществляется за счёт столкновения мелющих тел (шаров), изготовленных из твёрдого материала (шарикоподшипниковая сталь, карбид вольфрама и т.д.) и частиц исходного порошка. При столкновении шаров друг с другом в случае, если между ними оказывается частица порошка, происходит передача кинетической энергии шаров частице. Для предотвращения холодной сварки отдельных частиц при помол используют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как спирты и органические кислоты. ПАВ адсорбируются на поверхности частиц, подавляя тем самым их агломерацию [88].

Если частицы порошка являются достаточно пластичными, то столкновение шаров ведёт к деформации частиц, которые оказываются между шарами. Пластическая деформация

осуществляется путём образования высокой плотности дефектов: дислокаций и двойников, - которые, в свою очередь, вызывают накопление в материале микронапряжений. Следовательно, по теории Кондорского [48], увеличивается значение коэрцитивной силы. Поэтому ужесточение условий помола: повышение частоты вращения барабанов (до определённого предела), использование более тяжёлых шаров, увеличение продолжительности помола, - приводят к повышению коэрцитивной силы. Согласно [89], менее 10 % процентов энергии соударения шаров накапливается в виде пластической деформации в частицах порошка. Остальное превращается в тепло. Поэтому внутри барабанов возможно локальное (в месте соударения шаров) и интегральное (во всём объёме барабана) повышение температуры. Это может приводить к выделению при помоле различных равновесных фаз и распаду метастабильных фаз. Обычным следствием этих процессов при помоле τ -MnAl является снижение намагниченности за счёт распада τ -фазы, а также, как утверждает ряд авторов (например, [90, 91]), повышение коэрцитивной силы за счёт включений по теории Керстена, а также изоляции зёрен ферромагнитной фазы немагнитными фазами (такими как $(\beta\text{-Mn})$ и γ_2), расположенными по границам этих зёрен. Принимая во внимание оценку, проведённую в разделе 1.2.1, можно сделать вывод, что определяющим механизмом влияния частиц оказывается магнитная изоляция зёрен τ -фазы.

В случае упорядоченных твёрдых растворов, к которым относится решётка τ -фазы, увеличение плотности дефектов, происходящее при увеличении продолжительности помола и его интенсивности, вызывает снижение степени дальнего порядка. Это, в свою очередь, приводит к увеличению доли антиферромагнитно связанных пар атомов Mn, что проявляется в снижении намагниченности насыщения сплава. Частично удаётся восстановить намагниченность путём проведения последующих отжигов, однако при этом также происходит релаксация дефектной структуры, снижающей величину коэрцитивной силы. Ряд работ, например, [69, 92, 93], подтверждает реализацию этих обобщённых процессов в сплавах τ -MnAl.

Помол порошка можно осуществлять из различных исходных состояний: 1) литые образцы, термообработанные на ϵ или τ -фазу, измельчённые в ступке; 2) быстрозакалённые ленты; 3) порошки, полученные методом газовой атомизации; 4) механическое легирование порошков чистых компонентов. Для анализа свойств порошковых образцов была составлена таблица 1.6, в которой представлены режимы помола и термической обработки, а также полученные магнитные свойства. Сложность сопоставления данных заключается в том, что 1) авторы проводят измерения магнитных свойств в полях разной величины, во многих случаях, не достигающих поля насыщения, 2) не предоставляют значения всех свойств (например, часто отсутствует остаточная намагниченность). Для приведения данных в однообразном виде

использовался перевод значений в единицы СИ, для перехода между I_{max} и σ_{max} использовалось значение плотности 5200 кг/м^3 . В качестве универсального критерия оценки результативности различных методов использовалось произведение $\sigma_{max} \cdot H_c$.

Анализ данных таблицы приведён в следующих разделах.

Таблица 1.6 – Сравнительная таблица магнитных свойств сплавов τ -MnAl, полученные в различных работах (п/ш – отношение порошок : шары при помоле, жирным шрифтом выделены свойства, полученные на компактированных магнитах)

Статья	Исходный порошок	Режим помола и термообработки	Фазовый состав	Магнитные свойства	$\sigma_{max} \cdot H_c$, МА ² ·м/кг
Порошок из литого состояния ϵ-фазы					
[37]	Mn ₅₁ Al ₄₆ C ₃ (литой) гомогенизация + закалка на ϵ	8 ч, п/ш = 1 : 8 Отжиг 500 °С 30 мин	-	$B_{внеш} = 5 \text{ Тл}$ $\sigma_{max} \approx 50 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $H_c = 416 \text{ кА/м}$	20,8
	Mn ₅₄ Al ₄₆ (литой) гомогенизация + закалка на ϵ	8 ч, п/ш = 1 : 8 Отжиг 400 °С 10 мин	$\tau + (\beta\text{-Mn}) + \gamma_2$	$B_{внеш} = 5 \text{ Тл}$ $\sigma_{max} = 89 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $\sigma_r = 45 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $H_c = 384 \text{ кА/м}$	34,2
[94]	Mn ₅₄ Al ₄₆ (литой), $\epsilon + (\beta\text{-Mn})$	5 ч п/ш = 1 : 15, 400 об/мин Гомогенизация 1150 °С 5 ч + закалка + помол 2 ч + отжиг 500 °С 50 мин	$\tau + (\beta\text{-Mn}) + \epsilon$	$B_{внеш} = 0,5 \text{ Тл}$ $\sigma_{max} \approx 30 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $H_c \approx 140 \text{ кА/м}$	4,2
Порошок из литого состояния τ-фазы					
[92]	Mn ₅₄ Al ₄₆ Капельный синтез, 90 % $\tau + 10 \text{ \% } \gamma_2$	6 ч, п/ш = 1 : 30 ацетон + отжиг 500 °С 1 ч	-	$B_{внеш} = 9 \text{ Тл}$ $\sigma_{max} \approx 50 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $H_c \approx 370 \text{ кА/м}$	18,6
	(Mn ₅₅ Al ₄₅) ₉₈ C ₂ Капельный синтез, 95 % $\tau + 5 \text{ \% } \gamma_2$	4 ч, п/ш = 1 : 30 ацетон + отжиг 500 °С 1 ч	75 % $\tau + 25 \text{ \% } (\beta\text{-Mn})$	$B_{внеш} = 9 \text{ Тл}$ $\sigma_{max} \approx 83 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $H_c \approx 224 \text{ кА/м}$	18,6
[95]	(Mn ₅₅ Al ₄₅) ₉₈ C ₂ Капельный синтез, τ	4 ч, п/ш = 1 : 30, крипомол 5 мин - 3 мин охлаждение + искровой нагрев 900 °С 5 мин	$\tau + \gamma_2$ ($<10 \text{ \%}$)	$B_{внеш} = 9 \text{ Тл}$ $I_s = 543 \text{ кА/м}$ $I_r = 134 \text{ кА/м}$ $H_c = 95 \text{ кА/м}$	10,0
Порошки из быстрозакалённых лент					
[93]	Mn ₅₇ Al ₄₃ спиннингование + отжиг 410 °С 30 мин, τ	23 ч п/ш = 1 : 20, этанол	$\tau +$ малое количество $(\beta\text{-Mn})$	$B_{внеш} = 2 \text{ Тл}$ $\sigma_{max} \approx 62 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $H_c \approx 424 \text{ кА/м}$	26,3
[86]	Mn ₅₄ Al ₄₆ спиннингование ($v = 31 \text{ м/с}$), $\tau +$ малое количество ϵ	8 ч, олеиновая кислота, крипомол 10 мин - 2 мин охлаждение	$\tau + \epsilon$	$B_{внеш} = 2 \text{ Тл}$ $\sigma_{max} \approx 54 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $H_c \approx 175 \text{ кА/м}$	9,5
[96]	(Mn _{0,54} Al _{0,46}) ₉₇ C ₃ спиннингование ($v = 25 \text{ м/с}$) + 500 °С 12 мин, τ	2 ч + искровой нагрев 450 °С 10 мин, скрепление связующим в соотношении 4 : 1, ориентирование в магнитном поле	65 % $\tau + 35 \text{ \% } (\beta\text{-Mn})$	$B_{внеш} = 1,5 \text{ Тл}$ $\parallel \sigma_{max} = 34 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $\parallel H_c = 123 \text{ кА/м}$ $\perp \sigma_{max} = 32 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $\perp H_c = 127 \text{ кА/м}$	$\parallel 4,2$ $\perp 4,1$
		2 ч, этанол + искровой нагрев 450 °С 10 мин, скрепление связующим в соотношении 4 : 1, ориентирование в магнитном поле	83 % $\tau + 17 \text{ \% } (\beta\text{-Mn})$	$B_{внеш} = 1,5 \text{ Тл}$ $\parallel \sigma_{max} = 76 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $\parallel H_c = 249 \text{ кА/м}$ $\perp \sigma_{max} = 64 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ $\perp H_c = 261 \text{ кА/м}$	$\parallel 18,8$ $\perp 16,7$

Продолжение таблицы 1.6

[96]	(Mn _{0,54} Al _{0,46}) ₉₇ C ₃ спиннингование ($v=25$ м/с), ε	2 ч + искровой нагрев 450 °С 10 мин	45 % τ + 55 % (β -Mn)	-	
		2 ч, этанол + искровой нагрев 450 °С 10 мин	50 % τ + 50 % (β -Mn)	$B_{внеш} = 1,5$ Тл $\sigma_{max} \approx 35$ А·м ² /кг $H_c \approx 350$ кА/м	
[97]	Mn ₅₄ Al ₄₄ C ₂ спиннингование, ε	криопомол + искровое плазменное спекание 400 МПа 550 °С	95 % τ + 5 % (β -Mn)	$B_{внеш} = 2$ Тл $\parallel I_{max} = 410$ кА/м $\parallel H_c = 150$ кА/м $\perp I_{max} = 430$ кА/м $\perp H_c = 136$ кА/м	$\parallel 12,0$ $\perp 11,5$
[98]	(Mn ₅₄ Al ₄₆) ₉₈ C ₂ и Mn ₆₅ Ga ₃₅ спиннингование (по отдельности) ($v=25$ м/с)	помол по отдельности 2 ч + просеивание для получения частиц <18 мкм, смешивание в пропорции 60 : 40 (Mn ₆₅ Ga ₃₅) + помол 0,5 ч + компактирование 600 МПа + спекание 1000 °С + охлаждение с трубкой	τ	$B_{внеш} = 7$ Тл $I_r = 146$ кА/м $H_c = 122$ кА/м	-
Порошки, полученные методом газовой атомизации					
[99]	Mn ₅₄ Al ₄₆ газовая атомизация, $\varepsilon + \gamma_2$	без помола + 450 °С 10 мин	τ + малое количество во (β -Mn) и γ_2	$B_{внеш} = 2$ Тл $\sigma_{max} = 56$ А·м ² /кг $\sigma_r \approx 25$ А·м ² /кг $H_c \approx 110$ кА/м	6,1
		270 с, п/ш (WC) = 1 : 40, 900 об/мин, олеиновая кислота (5 : 1) + отжиг 355 °С 10 мин	(β -Mn) + τ + малое количество во γ_2	$B_{внеш} = 2$ Тл $\sigma_{max} \approx 13$ А·м ² /кг $\sigma_r \approx 8$ А·м ² /кг $H_c = 384$ кА/м	5,0
[100]	Mn ₅₄ Al ₄₆ газовая атомизация, 80 % ε + 20 % γ_2	3 мин, п/ш = 1 : 40, 900 об/мин, олеиновая кислота (5 : 1) + отжиг 355 °С 10 мин	25 % τ + 40 % (β -Mn) + 35 % γ_2	$B_{внеш} = 2$ Тл $\sigma_{max} = 22,6$ А·м ² /кг $\sigma_r = 13$ А·м ² /кг $H_c = 392$ кА/м	8,9
[91]	Mn ₅₄ Al ₄₆ газовая атомизация, $\varepsilon + \gamma_2$	без помола + 450 °С 10 мин	τ + (β -Mn) + малое количество во γ_2	$B_{внеш} = 2$ Тл $\sigma_{max} = 64$ А·м ² /кг $H_c = 128$ кА/м	8,2
		270 с, п/ш (сталь) = 1 : 40, 900 об/мин, олеиновая кислота (5 : 1) + отжиг 400 °С 10 мин	81 % τ + 19 % (β -Mn) + малое количество во γ_2	$B_{внеш} = 2$ Тл $\sigma_{max} = 53$ А·м ² /кг $H_c = 224$ кА/м	11,9
		270 с, п/ш (WC) = 1 : 40, 900 об/мин, олеиновая кислота (5 : 1) + отжиг 375 °С 10 мин	34 % τ + 66 % (β -Mn) + малое количество во γ_2	$B_{внеш} = 2$ Тл $\sigma_{max} = 30$ А·м ² /кг $H_c = 384$ кА/м	11,6
[90]	(Mn _{0,57} Al _{0,43}) _{98,9} C _{1,1} газовая атомизация, ε + малое количество γ_2	прессование 600 °С 30 мин с приложением давления в 300 МПа в течение последних 15 мин	91 % τ + 2 % (β -Mn) + 7 % Mn ₃ AlC	$B_{внеш} = 2$ Тл $\sigma_{max} = 78$ А·м ² /кг $\sigma_r = 44$ А·м ² /кг $H_c = 230$ кА/м	18,0
		60 с 450 об/мин, п/ш = 1 : 40 + прессование 600 °С 30 мин с приложением давления в 300 МПа в течение последних 15 мин	78 % τ + 12 % (β -Mn) + 10 % Mn ₃ AlC	$B_{внеш} = 2$ Тл $\sigma_{max} = 68$ А·м ² /кг $\sigma_r = 39$ А·м ² /кг $H_c = 258$ кА/м	17,4

Продолжение таблицы 1.6

Порошки, полученные методом механического легирования					
[101]	смесь порошков чистых компонентов 54 % Mn + 46 % Al, (α -Mn)	150 ч, п/ш = 1 : 15 Гомогенизация 1050 °C 5 ч + закалка + отжиг 500 °C 30 мин	τ	$B_{внеш} = 0,5$ Тл $\sigma_{max} \approx 5$ А·м ² /кг $H_c \approx 200$ кА/м	1,0
[94]	смесь порошков чистых компонентов 54 % Mn + 46 % Al, ϵ	5 ч п/ш = 1 : 15, 400 об/мин Гомогенизация 1150 °C 5 ч + закалка + помол 2 ч + отжиг 500 °C 30 мин	τ + (β -Mn)	$B_{внеш} = 0,5$ Тл $\sigma_{max} \approx 3$ А·м ² /кг $H_c \approx 100$ кА/м	0,3
[102]	смесь порошков чистых компонентов 50,5 % Mn + 47,5 % Al + 2 % C, ϵ + (β -Mn)	10 ч (3 мин помол + 2 мин пауза), п/ш = 1 : 50, отжиг 1050 °C 1 ч, закалка в воду, отжиг 535 °C 45 мин	τ	$B_{внеш} = 7$ Тл $I_s = 570$ кА/м $I_r = 255$ кА/м $H_c = 143$ кА/м	16,0
Порошки, полученные методом кальций-термического восстановления					
[59]	Порошок MnAl, полученный кальцийтермическим восстановлением при 1100 °C, τ + (β -Mn) + γ_2	Магнитная сепарация + связующее (эпоксидная смола) 4 : 1 + ориентация в поле 2 Тл	τ	$B_{внеш} = 2$ Тл $I_r / I_{max} = 0,76$ $H_c = 120$ кА/м	-

1.4.2.1 Порошок из литого состояния ϵ -фазы

Помол двойных сплавов τ -MnAl и тройных сплавов с добавлением углерода, закалённых в литом состоянии на ϵ -фазу, осуществлялся в работе [37]. После помола образцы отжигали на τ -фазу. Порошки всех составов после помола не позволяли получить чистую τ -фазу: в структуре всегда присутствовали равновесные фазы (β -Mn) и γ_2 в сопровождении карбида Mn_3AlC , то есть углерод, содержащийся в порошках, не полностью подавлял выпадение равновесных фаз при отжиге. Следует отметить, что в статье не приводятся данные о контроле реального состава порошков, и, в частности, содержания углерода, хотя оно является анализируемым параметром. Наибольшая коэрцитивная сила в данной работе была достигнута на порошковом образце $Mn_{51}Al_{46}C_3$, отожженном при 500 °C в течение 30 минут, и составила 416 кА/м (5,2 кЭ). Оптимальные магнитные свойства ($\sigma_{max} = 89$ А·м²/кг, $\sigma_r = 45$ А·м²/кг, $H_c = 384$ кА/м) были получены на порошковом образце $Mn_{54}Al_{46}$ после отжига при 400 °C в течение 10 минут. Была предпринята попытка текстурировать порошок, однако полученные петли не демонстрировали значимых отличий от петель изотропно распределённого порошка. Авторы работы [37] отмечают различие в механизмах перемагничивания: после помола она в основном заключается в задержке смещения доменных стенок, а для литых образцов контролируется задержкой образования зародышей обратной намагниченности.

Исследование порошка $Mn_{54}Al_{46}$, закалённого в воду перед измельчением, также проводилось в [94]. Исходный фазовый состав полученного порошка представлял собой смесь ϵ -

фазы и (β -Mn). После отжига при 500 °С в течение 50 мин ε -фаза преимущественно перешла в τ -фазу, хотя небольшое её количество всё ещё наблюдалось в образце. Уровень магнитных свойств в данной работе оказался невысоким: $\sigma_{max} \approx 30 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, $H_c \approx 140 \text{ кА/м}$. Невысокий уровень свойств, помимо низкого значения величины внешнего поля, возможно, обусловлен тем, что авторы исследовали диапазон температур отжига 500-600 °С, что выше оптимальной температуры, предложенной в [37]. Вследствие этого могла существенно снизиться коэрцитивная сила за счёт аннигиляции дефектов.

1.4.2.2 Порошок из литого состояния τ -фазы

В работе [92] исследовались порошки состава $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$ и $(\text{Mn}_{0,55}\text{Al}_{0,45})_{98}\text{C}_2$, имевшие исходный фазовый состав τ с малым количеством γ_2 . Исходные образцы авторы получали методом капельного синтеза, который, по их утверждению, позволял получать τ -фазу однородного состава с высокой степенью дальнего порядка, что позволило получать в данной работе высокие значения намагниченности насыщения. Проведя ряд экспериментов по помолу в течение различного времени, также исследовав влияние последующего отжига на уровень магнитных свойств, авторы выбрали оптимальные режимы обработки, приведённые в таблице 1.6. Обработка двойного сплава по оптимальному режиму позволила достигнуть хорошего значения коэрцитивной силы, однако при этом сплав демонстрировал низкую намагниченность насыщения. Авторы объясняют это образованием большего количества равновесных фаз (однако результаты количественного фазового анализа не приводят). Анализируя рентгеновские спектры, авторы статьи приходят к выводу, что помол снижает стабильность τ -фазы. Это приводит к выделению частиц (β -Mn) при последующем отжиге, состав которых выходит за рамки равновесной области гомогенности τ -фазы. Так как углерод повышает стабильность τ -фазы, то удаётся сохранить более 75 % этой фазы после помола и отжига, что проявляется в высоком значении намагниченности насыщения ($\sigma_s \approx 83 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), а также снижении H_c за счёт меньшего содержания немагнитных фаз по границам зёрен. Во избежание выделения избыточного количества равновесных фаз авторы работы [95] использовали криопомол (при температуре жидкого азота), сочетая его с последующим кратковременным искровым нагревом. Было показано, что искровой нагрев эффективнее увеличивает намагниченность, чем снижает коэрцитивную силу (то есть, после нагрева возрастает произведение $\sigma_{max} \cdot H_c$). Несмотря на то, что авторы исследовали тот же состав, что и в предыдущей работе ($(\text{Mn}_{0,55}\text{Al}_{0,45})_{98}\text{C}_2$), образцы после помола и нагрева демонстрировали структуру τ -фазы с малой долей (менее 10 %) γ_2 . Таким

образом, применением крипомола и искрового нагрева удалось повысить объёмную долю ферромагнитной фазы.

1.4.2.3 Порошки из быстрозакалённых лент

Спиннингование позволяет получать образцы с мелким размером зерна (порядка 1 мкм), удобные для дальнейшего помола. В работах [93, 96] исходные быстрозакалённые ленты перед проведением помола отжигали на τ -фазу, в [96, 97] помол производили из состояния ε -фазы с отжигом после помола. Как показали Jia et al. [96], первый способ позволяет получать большую долю ферромагнитной фазы, чем второй (83 % и 65 %, соответственно), так как накапливаемая при помоле ε -фазы высокая плотность дефектов при проведении последующего отжига на τ -фазу вызывает образование равновесной фазы (β -Mn). Для подавления этого эффекта Tugman et al. [97] после крипомола использовали искровое плазменное спекание, что позволило им снизить содержание (β -Mn) до 5 %. В отличие от остальных работ, Marshall et al. [86] получили τ -фазу непосредственно при быстрой закалке двойного сплава, что позволило избежать проведения дополнительных отжигов. Однако полученная в результате крипомола коэрцитивная сила оказалась относительно невысокой ($H_c = 175$ кА/м). Для сравнения, Lu et al. [93] путём проведения помола с последующим отжигом достигли величины $H_c = 424$ кА/м при близком значении максимальной удельной намагниченности.

Jia et al. [96] также рассмотрели влияние использования ПАВ на результат помол порошков τ -MnAl. Согласно их результатам, помол в среде этанола позволяет получать более высокую долю τ -фазы при более высоком значении коэрцитивной силы в сравнении с сухим помолом. При этом изменяется морфология частиц порошка: если при сухом посоле частицы имели неправильную форму, то при помоле в среде этанола частицы приобретают форму хлопьев. Такая форма является анизотропной, что позволяет при ориентировании частиц порошка в магнитном поле получать анизотропию магнитных свойств в направлении приложения поля и перпендикулярно ему. Приведённые в таблице 1.6 свойства, достигнутые в работе [96], были измерены на ориентированных частицах порошка, скреплённых связующим (в соотношении 1 : 4). Процессы создания анизотропии формы частиц порошка при помоле во влажной среде описаны в [89]. Однако анизотропию формы порошка отмечали также в работе [97], в которой при помоле не использовался ПАВ.

Jiao et al. [98] провели эксперимент по спеканию смеси двух порошков $(\text{Mn}_{0,54}\text{Al}_{0,46})_{98}\text{C}_2$ и $\text{Mn}_{65}\text{Ga}_{35}$, каждый из которых был получен путём спиннингования, помола и просеивания. Авторы исследовали смеси разного состава (доля порошка $\text{Mn}_{65}\text{Ga}_{35}$ составляла от 0 до 40 % по

массе). При увеличении доли $\text{Mn}_{65}\text{Ga}_{35}$ изменялся механизм спекания – от твердофазного к жидкофазному, так как порошок состава $\text{Mn}_{65}\text{Ga}_{35}$ характеризуется температурой плавления ниже температуры спекания ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Все полученные компакты имели структуру τ -фазы. Наилучший уровень свойств в данной работе (таблица 1.6) был достигнут при содержании 40 % $\text{Mn}_{65}\text{Ga}_{35}$.

1.4.2.4 Порошки, полученные методом газовой атомизации

Ряд работ [91, 99, 100], проведённых на порошках состава $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$, посвящён помолу частиц, полученных методом газовой атомизации. Такой порошок в исходном состоянии имеет размер частиц $3,5 \pm 0,5$ мкм, состоящих из смеси ε и γ_2 фаз (80 % и 20 %, соответственно [100]). Авторы работы [99] исследовали изменение морфологии частиц порошка и магнитных свойств при применении кратковременного помола с использованием большой доли шаров из карбида вольфрама (в соотношении 40 : 1). Помол в течение 270 с приводит к образованию тонких хлопьевидных частиц. Уже после 30 с помола в структуре обнаруживается τ -фаза. Однако увеличение продолжительности помола в данной работе не привело к реализации полного превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$. Авторы отмечают снижение интегральной интенсивности линий на рентгенограмме после помола в течение 270 с, что связывают как с измельчением размера зерна, так и с частичной аморфизацией поверхности частиц. Отжиг приводит к формированию τ -фазы и (β -Mn), причём чем больше продолжительность помола, тем больше доля (β -Mn), что объясняется более высокой плотностью дефектов. Авторы также утверждают, что аморфная составляющая кристаллизуется в (β -Mn) при отжиге. Содержание γ_2 существенно не изменяется в результате помола и отжига в сравнении с исходным порошком. Наилучшее значение коэрцитивной силы $H_c = 408$ кА/м (5,1 кЭ) в данной работе было достигнуто путём помола в течение 270 с с последующим отжигом при $355\text{ }^{\circ}\text{C}$. Максимальное значение удельной намагниченности σ_{max} в поле 2 Тл было получено на исходном порошке после отжига при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и составило $55,8\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Недостатком применения такого метода является образование большого количества (β -Mn) в процессе помола и последующего отжига. Согласно [100], после помола в течение 180 с порошок состоял из $\approx 20\%$ τ , $\approx 35\%$ γ_2 , остальное – ε . Отжиг помолотого порошка при температуре $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ привёл к полному исчезновению ε -фазы, но содержание τ -фазы при этом не превысило 25 % – остальное пришлось на (β -Mn) и γ_2 . Дальнейшее повышение температуры отжига не привело к существенному увеличению доли τ -фазы, при этом уменьшалась доля γ_2 и возрастало содержание (β -Mn) (до $\approx 65\%$). В работе [91] исследовалось влияние среды помола

(материала среды помола) на получаемые магнитные свойства. Наилучшие полученные в работе свойства приведены в таблице 1.6.

Хороший уровень свойств на спечённых магнитах удалось достичь Munoz-Rodriguez et al. [90]. Порошок состава $(\text{Mn}_{57}\text{Al}_{43})\text{C}_{1,1}$ (содержание углерода было проконтролировано методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой) был получен методом газовой атомизации. После помола порошок подвергали прессованию и спеканию. Прессование осуществлялось из порошков четырёх исходных состояний: ϵ -MnAl (с небольшой долей γ_2), с помолом и без помола, τ -MnAl (полученного путём отжига при 600 °C в течение 30 мин) без помола и с помолом с последующим отжигом при 425 °C в течение 10 минут. Режимы горячего прессования отличались в зависимости от фазы-прекурсора. Порошки ϵ -MnAl выдерживали при 600 °C в течение 30 мин с приложением давления в 300 МПа в течение последних 15 мин, чтобы обеспечить протекание перехода $\epsilon \rightarrow \tau$. Порошки τ -MnAl выдерживали при той же температуре в течение 5 мин с приложением давления в течение последних 3 мин во избежание избыточного нагрева, приводящего к изменению микроструктуры. После прессования образцы охлаждали в потоке азота (скорость охлаждения составляла 10 К/мин). После прессования фазовый состав всех образцов представлял собой τ -фазу с малым содержанием γ_2 , (β -Mn) и Mn_3AlC . Суммарное количество немагнитных фаз увеличивалось при применении помола, а также после прессования. Минимум содержания τ -фазы (78 %) наблюдался в образце ϵ -MnAl + помол + прессование. Максимум – в образце ϵ -MnAl + прессование (91 %). Наиболее высокий уровень свойств был получен на спечённых образцах, полученных из прекурсора ϵ -MnAl. Авторы объясняют это следующими причинами: 1) без применения помола такие порошки содержат наибольшее количество ферромагнитной фазы, что проявляется в получении высокой намагниченности; 2) после помола порошков из ϵ -MnAl, напротив, содержит большую объёмную долю немагнитных фаз, что приводит к повышению коэрцитивной силы; 3) порошки ϵ -MnAl более хрупкие, чем τ -MnAl, что позволяет при помоле получать более мелкие частицы.

1.4.2.5 Иные методы получения порошков

Nguyen et al. [102] осуществили синтез τ -MnAl при помощи помола смеси порошков чистых компонентов Mn, Al и C в атмосфере аргона. При этом содержание углерода авторы полагали равным номинальному. Состав порошка после помола характеризовался более высоким содержанием марганца, чем исходная смесь. Авторы связали это с повышением температуры при помоле, в результате чего алюминий оседал на поверхности мелющих тел. Проведение последующей термической обработки позволило получить структуру чистой τ -фазы, которая

характеризовалась хорошим уровнем магнитных свойств (таблица 1.6). В работах [94, 101] также предпринимались попытки синтеза τ -MnAl путём механического легирования. Несмотря на то, что после проведения дополнительной термической обработки в порошках регистрировалась ферромагнитная фаза, общий уровень измеренных свойств оказывался невысоким. Это связано не только с низким внешним полем, прикладываемым при измерении магнитных свойств, но и с уменьшением плотности дефектов при термической обработке. Кроме того, авторы не проводили исследование состава порошков после помола. Поэтому, учитывая результаты работы [102], возможно, что состав порошка после помола вышел за пределы области гомогенности τ -фазы.

Получение порошка τ -MnAl кальций-термическим восстановлением впервые было осуществлено коллективом Jia et al. [59]. В качестве исходных материалов использовались порошки MnCl_2 и Al ($\text{Mn} : \text{Al} = 1 : 1$), кальций в качестве восстановительного агента в форме гранул диаметром 2 мм и KCl в качестве смачивателя. Порошки затем помещались в печь при температуре 1100 °C на 4 ч, после чего промывались для удаления лишних продуктов реакции. Полученный порошок представлял собой смесь частиц различных фаз $\tau + (\beta\text{-Mn}) + \gamma_2$, средний размер частиц составлял 9,35 нм. Ферромагнитная фаза затем была отделена при помощи магнитной сепарации. Полученные частицы затем помещали в эпоксидную смолу (отношение порошок : смола составляло 1 : 4) и ориентировали в магнитном поле. Полученный таким образом текстурованный магнит характеризовался высоким отношением остаточной намагниченности к максимальной намагниченности в данном поле (в направлении, параллельном внешнему полю) $I_r / I_{\max} = 0,76$.

Авторы работы [59] также отмечают, что частицы τ -MnAl могут быть получены методами лазерной абляции и плазменно-дуговым распылением, однако получаемые частицы содержат большое количество (β -Mn) и аморфной фазы.

1.4.2.6 Аддитивное производство из порошков τ -MnAl

Отдельно стоит рассмотреть попытки применения методов аддитивного производства к порошкам τ -MnAl. В работе [103] авторы апробировали метод стереолитографии для создания композита полимер/MnAlC (в соотношении 1 : 1). Порошок был получен путём помола. Эксперимент показал, что печать композита таким методом возможна, однако проблемой является неравномерное распределение порошка в слое жидкого полимера, который подвергается затвердеванию. В статье [104] авторы создали композит MnAl–C/полилактид (PLA), который можно было бы использовать при печати методом послойного выращивания из пластиковой нити. Однако композит демонстрировал снижение магнитных свойств по

сравнению с порошком. Лучших результатов удалось достичь с использованием метода электронно-лучевого плавления в ванне порошка, полученного помолом [105]. После печати образцы подвергали термической обработке. Получаемые в результате печати образцы характеризовались относительной плотностью около 98 %. В состоянии непосредственно после печати образцы характеризовались наличием малого количества τ -фазы (около 8 %), 72 % составляла γ_2 -фаза, остальное – ϵ -фаза. Такой состав может быть обусловлен испарением Mn в процессе печати, в результате чего элементный состав образцов оказался вблизи границы области гомогенности τ -фазы. Однако авторы утверждают, что состав образцов после печати не изменялся. Проведение дополнительной термической обработки: гомогенизация при 1100 °C (60 ч) + отжиг при 500 °C (30 мин), - по всей видимости, за счёт выравнивания состава позволил достигнуть содержания τ -фазы около 90 %, остальное - γ_2 -фаза. Максимальная удельная намагниченность в поле 2 Тл такого образца составила 100 А·м²/кг. Однако все полученные образцы характеризовались низкой коэрцитивной силой $\mu_0 H_c \approx 0,1$ Тл. Krakhmalev et al. [106] производили спекание порошка $Mn_{54}Al_{46}$, полученного газовой атомизацией, методом селективного лазерного сплавления (СЛП). Спечённые образцы растрескивались после остывания, однако авторы подобрали режимы печати, при которых растрескивание не приводило к разрушению, а также авторы отметили, что проблема может быть, вероятно, решена при использовании подложки с подогревом. В спечённом состоянии образец представлял собой в основном ϵ -фазу с небольшими примесями τ , γ_2 и (β -Mn), что делает возможным дальнейшее получение ферромагнитной фазы путём термообработки. Racheso et al. [107] также использовали в своей работе метод СЛП, исходным материалов для печати служил порошок $(Mn_{60,7}Al_{39,3})_{97,2}C_{2,8}$. Они показали, что при использовании их стратегии печати, получаемый после печати продукт имел структуру ϵ -фазы, направление $[0\ 0\ 0\ 1]$ которой преимущественно совпадало с направлением выращивания. Путём дальнейшей термической обработки авторы получили структуру τ -фазы с небольшим количеством γ_2 , (β -Mn) и Mn_3AlC . Уровень достигнутых магнитных свойств (поле 1,5 Тл): $\sigma_{max} = 39,3$ А·м²/кг, $\sigma_r = 17,5$ А·м²/кг, $H_c = 168$ кА/м. Стоит отметить, что полученное изделие имело низкую плотность (87 %), а также большое количество трещин, поэтому стратегию печати необходимо оптимизировать.

1.4.3 Деформационные методы

Управлять дефектной структурой и, соответственно, уровнем магнитных свойств возможно за счёт деформации образца. Процессы помола порошков также включают в себя деформирование, однако ключевым при получении порошков будет являться процесс

разрушения. В этом разделе будут рассмотрены различные методы деформации, позволяющие получать цельное изделие как из литого исходного состояния, так и из порошков.

1.4.3.1 Горячая деформация

В статье [31] представлены результаты горячей осадки двойных сплавов τ -MnAl, а также сплавов, легированных углеродом, термообработанных на τ -фазу. Авторы указывают, что, в то время как деформация сплавов Mn-Al осуществлялась при температуре 650 °С, сплавы Mn-Al-C характеризовались более высокой хрупкостью, в результате чего их температура обработки была повышена до 700 °С. Увеличение содержания марганца (с 53,5 до 55,5 %) как в двойных сплавах, так и в сплавах, легированных углеродом (с 53,5 до 54,5 %), приводило к снижению стабильности τ -фазы при деформации (уменьшению её объёмной доли). Углерод повышал стабильность фазы при деформации. С увеличением содержания марганца наблюдалось также повышение коэрцитивной силы. Максимум коэрцитивной силы (224 кА/м) в данной работе был получен на сплаве $\text{Mn}_{54,5}\text{Al}_{43,5}\text{C}_2$, а наибольшее значение $(BH)_{\max} = 14,4 \text{ кДж/м}^3$ (в поле 3 Тл) на сплаве $\text{Mn}_{53,5}\text{Al}_{44,5}\text{C}_2$.

Горячую осадку сплава состава $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{47}\text{C}_2$ в состоянии τ -фазы изучили Dehghan e.a [108], которые показали, что оптимальной температурой для деформации является 650 °С. При этой температуре авторами была получена максимальная коэрцитивная сила $H_c = 106 \text{ кА/м}$ (1,32 кЭ) при значениях намагниченности (в поле 1,5 Тл) $\sigma_{\max} = 73,8 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, $\sigma_r = 30,8 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Максимальная намагниченность деформированного образца существенно не отличалась от намагниченности исходного образца, которая составляла $\sigma_{\max} = 78,9 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Авторы объясняют это малым количеством равновесных фаз, образующихся при деформации. Более высокая температура обработки ведёт к увеличению их объёмной доли. Невысокое значение остаточной намагниченности и коэрцитивной силы в данной работе, по всей видимости, обусловлено зёрненной структурой. В ней, помимо образованных в процессе динамической рекристаллизации зёрен размером менее 1 мкм, наблюдались крупные двойникованные нерекристаллизованные зёрна. В работе [109] Dehghan et al. также показали, что оптимальная скорость деформации при температурах 650–700 °С, позволяющая подавить локализацию пластического течения, лежит в диапазоне 0,001 до 0,1 с⁻¹. Деформация при температурах выше 750 °С вызывает динамическое превращение τ -фазы в $\epsilon + \gamma_2/\gamma$, что приводит к деформационному разупрочнению [108]. Авторы в работе [110] разработали математическую модель, описывающую кривые деформации сплава при этих температурах, хорошо согласующуюся с экспериментом.

Jiang et al. [111] рассмотрели деформацию путём сжатия порошка $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$, полученного спиннингованием с последующим ручным измельчением и запрессовыванием в стальную гильзу. Образцы демонстрировали осевую структуру $[0\ 0\ 1]$ в направлении, перпендикулярном сжатию. Оптимальный уровень свойств, достигнутый в данной работе, составил $H_c = 239$ кА/м, $(BH)_{\max} = 14,5$ кДж/м³.

Экструзия массивных образцов состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$, отожжённых на τ -фазу, была проведена Ohtani et al. [112]. Процесс осуществлялся при температуре 700 °С и давлении 780 МПа, уменьшение площади цилиндрической заготовки составило 7,4. После деформации заготовка выдерживалась 10 мин при 700 °С. После такой обработки сплав имел $(BH)_{\max} = 56$ кДж/м³, что является максимальной достигнутой величиной на настоящий момент. Величина H_c составила 240 кА/м (3 кЭ).

Экструзия порошка $(\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2)\text{Ni}_{0,6}$, запрессованного в медную гильзу, была проведена в работе Feng et al. [113]. Наилучшие свойства показал образец, изготовленный из порошка τ -фазы с размером фракции 20–60 мкм, экструдированный при 650 °С, уменьшение площади при экструзии составило 8,5. Образец после такой деформационной обработки имел средний размер зерна $0,50 \pm 0,03$ мкм, структура помимо τ -фазы содержала малое количество (β -Mn) и Mn_3AlC . Повышение температуры экструзии приводило к росту содержания немагнитных фаз, а также более сильному размытию осевой текстуры. Значение $(BH)_{\max}$, полученное в данной работе, достигло величины 46 кДж/м³. Как и в работе [108], в структуре горячедеформированного образца наблюдались крупные нерекристаллизованные области, содержащие большое количество истинных двойников. Feng et al. [114] показали, что уменьшить размеры и количество таких областей можно за счёт использования порошка, изготовленного не из массивного слитка, а из быстрозакалённых лент. Кроме того, как продемонстрировало исследование [75], никель снижает энергию дефекта упаковки сплава τ -MnAl, что приводит к усилению двойникования. Это в свою очередь затрудняет возникновение рекристаллизованных зёрен, которые преимущественно возникают на скоплениях дислокаций [49].

Изучение поведения механических свойств сплава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ при горячей осадке после предварительной горячей экструзии было проведено в работе Valiev et al. [115]. Результаты показали, что проведение предварительной горячей деформации приводит к снижению предела текучести и предела прочности сплава. Наименьшие значения пределов были получены на образце, предварительно экструдированном при температуре 700 °С до достижения величины относительной деформации, равной 80 % (максимальная нагрузка при экструзии составляла 840 МПа, скорость экструдирования – 2 мм/мин). Авторы рассчитали параметр чувствительности к скорости деформации и показали, что при температурах 650–750 °С и

скоростях деформирования $0,001\text{--}0,01\text{ с}^{-1}$ этот параметр равен $0,4\text{--}0,5$. Такое значение параметра характерно для материалов, находящихся в сверхпластичном состоянии. Таким образом, авторы предположили наличие сверхпластичного состояния в сплаве $\tau\text{-MnAl}$. Однако данное предположение требует дальнейшего исследования.

1.4.3.2 Холодная деформация

Rial et al. [32] провели холодную прокатку сплава состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$, полученного методом закалки плоской струи расплава. Исходный материал имел структуру ϵ -фазы, после отжига при 425 °C исходная лента приобрела двухфазную структуру – τ (81,2 %) + ($\beta\text{-Mn}$) (15,9 %). Увеличение количества проходов при прокатке приводило к росту содержания ($\beta\text{-Mn}$) при последующем отжиге, достигая 49,7 % при 50 проходах. Независимо от числа проходов (от 10 до 50) удельная остаточная намагниченность составляла $35\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Максимум коэрцитивной силы был получен после 50 проходов и составил 280 кА/м .

Холодную прокатку литых сплавов $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}\text{C}_x$, термообработанных на τ -фазу, осуществили Si et al. [66]. Наиболее высокое значение коэрцитивной силы ($H_c \approx 270\text{ кА/м}$) в данной работе достигалось после прокатки на двойном сплаве (при $x = 0$), значения σ_{max} и σ_r для данного образца составляли около $90\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ и $40\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, соответственно. Достаточно высокое значение намагниченности обусловлено тем, что в данной работе содержание ($\beta\text{-Mn}$) после прокатки было невелико. Увеличение содержания углерода, согласно результатам работы, приводило к снижению коэрцитивной силы после прокатки.

Также были предприняты попытки применить метод кручения под высоким давлением (КВД) к сплавам $\tau\text{-MnAl}$, который Роров et al. считают достаточно перспективным [116]. Si et al. [117] осуществили деформацию методом КВД при приложенном давлении 6 ГПа сплава $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$. Перед деформацией сплав был отожжён на τ -фазу, однако отжиг привёл к выделению небольшого количества ($\beta\text{-Mn}$), чьи линии наблюдаются на рентгеновских дифрактограммах. Коэрцитивная сила образца в деформированном состоянии достигла 472 кА/м ($\mu_0 H_c = 0,59\text{ Тл}$), что является наибольшим достигнутым значением для сплавов $\tau\text{-MnAl}$ в литом состоянии. Соответствующие удельные намагниченности (в поле 7 Тл) имели значения $\sigma_s = 40,5\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, $\sigma_r = 14,7\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. После проведения отжига при температуре 350 °C удельные максимальная и остаточная намагниченности возросли до $95\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ и $45\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, соответственно, а коэрцитивная сила снизилась до 317 кА/м ($\mu_0 H_c = 0,396\text{ Тл}$). Авторы связывают такой высокий уровень свойств с формированием ультрамелкозернистой структуры при деформации методом КВД. Наличие такой микроструктуры подтверждается результатами РСА. Однако в методе РСА определяется

не размер зерна, а величина области когерентного рассеяния, которой может являться как субзерно, так и двойник. В микроструктуре деформированного образца, изображения которой были получены методом ПЭМ, подобных мелких зёрен не наблюдается, что авторы объясняют тем, что их тяжело различить за дефектами. Однако при этом в структуре присутствуют протяжённые тонкие двойники.

Jia et al. [118] в своём исследовании проводили деформацию методом КВД (5 ГПа) сплава $(\text{Mn}_{0,54}\text{Al}_{0,46})_{97}\text{C}_3$ в состоянии τ -фазы, после чего деформированный сплав также подвергали нескольким отжигам при температурах, не превышающих температуру рекристаллизации. Микроструктура деформированного образца содержала высокую плотность дислокаций, формирующих сетку, а также двойники (двойниковая структура, однако, становится ясно видимой после отжига при 250 °C). Авторами было выявлено, что реализующееся при двойникование заметно уменьшает магнитные свойства, однако увеличение плотности дислокаций, напротив, повышает H_c . Результатом проведения низкотемпературных отжигов образцов стало изменение дислокационной структуры: вследствие процессов полигонизации хаотично распределённые до отжига дислокации сформировали дислокационные стенки. Это положительным образом отразилось на магнитных свойствах (в поле 5 Тл): удельная намагниченность насыщения возросла (с 51 А·м²/кг до 90 А·м²/кг) при незначительном снижении коэрцитивной силы: от 424 кА/м до 328 кА/м в деформированном и отожжённом при температуре 400 °C состояниях, соответственно. Таким образом, наилучший комплекс свойств ($\sigma_{\text{max}} \cdot H_c = 29,5 \text{ МА}^2\cdot\text{м/кг}$) в данной работе достигается после отжига при температуре 400 °C. Уровень свойств в данной работе хорошо коррелирует с предыдущей, однако объясняется не ультрамелкозернистой структурой, а наличием дефектов.

Сплав состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{45}\text{C}_2$ в состоянии τ -фазы, был подвергнут деформации методом КВД в работе [119]. После деформации на 5 оборотов (6 ГПа, 1 об/мин) были достигнуты следующие свойства (в поле 8 Тл): $H_c = 296 \text{ кА/м}$ (3,7 кЭ), $\sigma_s = 75 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Проведение последующего рекристаллизационного отжига при температуре 550 °C привело к формированию структуры, состоящей из мелких зёрен размером около 800 нм и крупных нерекристаллизованных областей. Отожжённый образец демонстрировал невысокое значение коэрцитивной силы при хорошем значении намагниченности ($H_c = 192 \text{ кА/м}$ (3,7 кЭ), $\sigma_s = 115 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$). Таким образом, низкая H_c обусловлена тем же фактором, что и при горячей деформации – наличием нерекристаллизованных областей.

В работах Fortuna et al. [120, 121] для сплава $\text{Mn}_{52,0}\text{Al}_{44,6}\text{C}_{1,7}\text{Cu}_{1,4}\text{Ti}_{0,3}$ была показана зависимость дефектной структуры и получаемых магнитных свойств от числа оборотов при КВД (5 ГПа, 1 об/мин). Так после деформации на три оборота образца, имеющего структуру τ -фазы,

магнитные свойства (в поле 2 Тл с предварительным намагничиванием в поле насыщения) имели следующие значения: $H_c = 182$ кА/м, $I_r = 231$ кА/м, - а после 20 оборотов - $H_c = 296$ кА/м, $I_r = 234$ кА/м. Как показала дальнейшая работа [122], подобное поведение объясняется неравномерностью деформации, протекающей при КВД, как по глубине, так и вдоль радиуса образца. Поэтому при малом числе оборотов дефектная структура преимущественно обусловлена квазигидростатическим сжатием и является дислокационной. Полидвойникованная структура возникает при высоком числе оборотов, когда существенный вклад в величину деформации даёт кручение. Авторы этих работ не отмечали измельчения зёрненной структуры при КВД. Кроме того, авторы отмечали возможное проскальзывание пуансона ввиду высокой твёрдости деформируемого материала, что обуславливало изменение структуры поверхностного слоя (наличие ϵ -фазы). Таким образом, необходим также подбор оптимальной скорости деформации (скорости вращения пуансона) во избежание проскальзывания. Следует отметить, что число оборотов, как и частота вращения подвижного пуансона, не был приведён в работах [117, 118], что затрудняет сопоставление результатов. Проведение на деформированных образцах рекристаллизационных отжигов в работе [121] показало, что ввиду неравномерности деформации различных областей образца рекристаллизация протекает в широком интервале температур. Возникающие при этом рекристаллизованные зёрна имели средний размер $1,7 \pm 0,3$ мкм, а также содержали большое количество истинных двойников. Кроме того, 17,8 % объёмной доли составляла фаза (β -Mn). Такая структура не позволила достичь высокого уровня магнитных свойств: после деформации на 20 оборотов и рекристаллизации при 600 °С значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности составили $H_c = 73$ кА/м, $I_r = 199$ кА/м. Fortuna et al. [122] также предприняли попытку повторной деформации методом КВД рекристаллизованного образца, пытаясь получить оптимальную дефектную структуру в микрокристаллических зёрнах. Однако полученные свойства оказались низкими. Это, в частности, стало следствием зернограницного упрочнения материала, а также выделением частиц (β -Mn), имеющих высокую твёрдость, что дополнительно затрудняло деформацию материала методом КВД.

Таким образом, ряд работ [118–120] показал, что деформация методом КВД образцов, имеющих структуру τ -фазы, ведёт к образованию большого количества двойников, не позволяя формировать ультрамелкозернистую структуру. Это подтвердили Jia et al. [59], которые также показали, что деформация сплава $(\text{Mn}_{0,54}\text{Al}_{0,46})_{98}\text{C}_2$, имеющего структуру τ -фазы, ведёт к формированию большого количества двойников даже если исходный размер зерна составляет 1-20 мкм. Поэтому ими был предложен другой подход: деформация сплава в состоянии ϵ -фазы с последующим отжигом (400 °С 10 мин) на τ -фазу. Полученный образец имел размер зерна 100-

200 нм, что ниже критического размера образования двойников. Недостатком такого способа является частичный распад τ -фазы с образованием частиц (β -Mn), объёмная доля которых в данной работе составила около 19 %. Таким образом, актуальной остаётся задача подбора оптимальной системы легирования.

Другой метод интенсивной пластической деформации: равноканальное угловое прессование (РКУП) был опробован применительно к порошку в работе Chaturvedi et al. [123]. В качестве исходного материала для РКУП использовался порошок $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$ в состоянии 66 % ϵ -фазы (остальное - (β -Mn) и γ_2), полученный методом газовой атомизации. Перед РКУП порошок подвергался механическому измельчению в планетарной мельнице (соотношение порошок – стальные шары 1:10, скорость помола 700 об/мин) в течение 2–20 ч. Порошок компактировали и деформировали методом РКУП при температуре 375 °С с последующим отжигом при 400 °С в течение 30 мин. Полученная структура характеризовалась составом: 61 % τ -фаза (остальное – равновесные (β -Mn) и γ_2). Достигнутая путём такой обработки коэрцитивная сила сплава составила 350 кА/м (4,4 кЭ), максимальная удельная намагниченность в поле 1 Тл составила 23,2 А·м²/кг. Авторы также рассмотрели влияние продолжительности экструдирования при температуре 425 °С (15, 30 и 45 минут). Согласно измерениям магнитных свойств, коэрцитивная сила составила 336 кА/м (4,2 кЭ) для всех трёх образцов, в то время как σ_{max} увеличивалась с 24,5 А·м²/кг до 39,8 А·м²/кг. Наилучшее соотношение $\sigma_r / \sigma_{\text{max}}$ равное 0,66 было получено после 45 минут экструдирования.

Деформация методом РКУП литого образца, термообработанного на τ -фазу, при температуре 400 °С была осуществлена в работе Keller et al. [124]. Для деформации сплава Mn-Al данным методом потребовалось приложение существенного давления: 1,4 ГПа в прямом направлении и 220 МПа – в обратном. Эксперимент показал, что несмотря на применение низкой скорости деформации и максимального возможного значения прикладываемого давления, а также использование латунных заглушек для защиты плунжеров, заготовку не удалось деформировать без разрушения. Уровень магнитных свойств, измеренный при приложении внешнего поля вдоль направления приложения давления, составил: $\sigma_r = 52$ А·м²/кг, $H_c = 183$ кА/м.

1.5 Заключение по обзору литературы

1. Ферромагнитная τ -фаза в системе Mn-Al является термодинамически метастабильной, что затрудняет получение и обработку данной фазы для достижения оптимальных магнитных свойств. Основным решением данной проблемы является подбор оптимальной системы легирования. В настоящее время достаточно хорошо изучено влияние

углерода на сплавы τ -MnAl. Показано, что его добавление приводит к повышению стабильности фазы при увеличении намагниченности насыщения. Поэтому углерод является основным легирующим элементом для сплавов τ -MnAl. Однако при этом существенно снижается температура Кюри τ -фазы, а также возрастает твёрдость сплава, что осложняет его обработку. Следовательно, необходимо продолжать исследования других систем легирования. Было показано, что такие элементы, образующие растворы замещения, как галлий [6–8], никель [75] и медь [8], также повышают стабильность τ -фазы.

2. К существенному снижению намагниченности приводит реализация антиферромагнитного взаимодействия между атомами Mn, находящимися в позициях 1(a) и 1(d) [16] вследствие концентрационного (возникающего при стехиометрическом избытке марганца) и термического (возникающего вследствие самодиффузии, в результате чего часть узлов 1(a) занята атомами Al) разупорядочения. Для минимизации антиферромагнитного взаимодействия необходимо вводить в сплав τ -MnAl такой легирующий элемент, который, занимая позиции 1(d), вытесняет оттуда атомы Mn. К таким элементам относятся Ga [18, 19, 8], Ti [76] и, как предполагается, V [8]. Однако таким образом можно минимизировать вклад только термического разупорядочения. Снизить вклад концентрационного разупорядочения путём легирования возможно только при одновременной стабилизации τ -фазы в области концентраций марганца близким к 50 % мол. Такой легирующий элемент в настоящее время не найден, поиск такого легирующего элемента является важной задачей с точки зрения повышения намагниченности сплавов τ -MnAl.

3. Для реализации наиболее высоких значений намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, необходимо также создать оптимальную дефектную микроструктуру сплава:

- а) показано, что дислокации $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 1\ 1\ 0 \rangle_{\text{TP4}}$ оказывают положительное влияние на коэрцитивную силу, однако вызывают снижение намагниченности насыщения ввиду локальных изменений межплоскостных расстояний [51]. Согласно результатам работы [118], достигнуть хорошего комплекса магнитных свойств возможно за счёт отжига при температуре 400 °С деформированных образцов, в результате которого в структуре формируются дислокационные стенки. При такой обработке после деформации существенно восстанавливается намагниченность насыщения, при этом H_c снижается относительно слабо;
- б) наличие двойниковых дефектов в τ -фазе приводит к сильному снижению $(BH)_{\text{max}}$ [53]. Двойники возникают в структуре τ -фазы как при сдвиговом фазовом переходе $\varepsilon \rightarrow \tau$ [52, 23], так и при деформации τ -фазы [108, 113, 120]. Подавление образования двойников при фазовом переходе возможно за счёт приложения внешнего давления во время реализации перехода $\varepsilon \rightarrow \tau$

[23, 56]. Снижение плотности двойниковых границ, возникающих в процессе деформации и сохраняющихся в нерекристаллизованных областях, возможно за счёт повышения энергии дефекта упаковки сплавов τ -MnAl путём легирования. Feng et al. [74] показали, что легирование никелем приводит к снижению энергии дефекта упаковки. Влияние других легирующих элементов на величину этой энергии к настоящему моменту не изучено. Как показали Jia et al. [59], образование двойников становится энергетически невыгодным при измельчении размера зерна τ -фазы до 300 нм. Также согласно расчётам, проведённым Gusenbauer et al. [57], при уменьшении размера зерна и толщины двойников снижается отрицательное влияние двойников на коэрцитивную силу. В связи с этим особенно перспективным становится направление работы, связанное с получением τ -фазы с субмикроструктурными зёрнами. Также более подробного изучения заслуживает фазовый переход $\gamma_2 \rightarrow \tau$, реализуемый сплавах τ -MnAl, легированных Ga. Механизм данного перехода в настоящий момент подробно не изучен, и если данный переход не является сдвиговым, то получаемая в результате перехода τ -фаза может содержать меньшее количество двойников;

в) причиной образования АФГ становится скольжение дислокаций $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 1\ 0\ 1 \rangle_{\text{IP4}}$, в частности при реализации фазового перехода $\varepsilon \rightarrow \tau$. Наличие АФГ в зёрнах τ -фазы ведёт к уменьшению прямоугольности петли гистерезиса и снижению коэрцитивной силы [39, 58]. Таким образом, необходимо снижать количество АФГ в зёрнах τ -фазы. Как показали Keller et al. [81], легирование τ -MnAl титаном ведёт к подавлению образования АФГ. Расчёты методом функционала плотности, проведённые в этой же работе, позволяют предположить, что аналогичное влияние на микроструктуру могут оказывать и другие легирующие элементы (например, олово, цинк, ванадий и цирконий). В исследовании Zhao et al. [49] АФГ не обнаруживались в зёрнах τ -фазы, прошедших динамическую рекристаллизацию. Таким образом, реализация горячей деформации является другим способом снижения количества АФГ в сплавах τ -MnAl;

г) присутствие в сплаве τ -MnAl иных фаз, помимо τ , является нежелательным с точки зрения оптимальных магнитных свойств. Включения (β -Mn) обычно являются достаточно крупными, поэтому, хотя и выполняют роль немагнитной прослойки между зёрнами, слабо влияют на величину коэрцитивной силы, но при этом заметно снижают намагниченность образца. Ферромагнитная κ -фаза обладает низкой константой магнитокристаллической анизотропии при намагниченности насыщения ниже, чем у τ -фазы [74], поэтому её наличие ведёт к уменьшению коэрцитивной силы и намагниченности сплава. Согласно расчётам Kovacs et al. [47], в сплавах τ -MnAl хорошего уровня магнитных свойств возможно достичь при структуре, состоящей из вытянутых зёрен, разделенных тонкой немагнитной или средне ферромагнитной

(с намагниченностью насыщения, составляющей около половины намагниченности τ -фазы) прослойкой межзёренной фазы толщиной $1,5-2 \delta_0$. Реализовать на практике подобную структуру к данному моменту не удалось, так как, учитывая величину δ_0 для τ -фазы (4-9 нм), толщина межзёренной фазы не должна превышать 20 нм.

4. Наилучший комплекс магнитотвёрдых свойств сплавов τ -MnAl был получен при их изготовлении методом горячей экструзии в работах Ohtani et al. [112] и Feng et al. [113], в этих работах $(BH)_{max}$ составил 56 кДж/м³ и 46 кДж/м³, соответственно. Такой уровень свойств реализуется за счёт создания однофазной структуры, наличия текстуры и малому (субмикроструктурному) размеру зёрен. Проблемами при реализации данного способа деформации являются 1) наличие нерекристаллизованных областей [113], 2) низкая производительность [44]. Возможным решением первой проблемы может являться использование быстрозакалённых лент, как это было сделано в работе [114], а также подбор легирующего элемента, повышающего энергию дефекта упаковки. Для решения второй проблемы Alymov et al. [44] предлагал деформацию в области сверхпластичности, наличие которой демонстрировалось в работе [115].

5. Purov et al. [116] отмечали перспективность применения метода КВД к деформации сплавов τ -MnAl. Наилучший комплекс свойств при деформации данным методом в сочетании с последующим отжигом был достигнут в работе [118]. Jia et al. в работе [59] предложили осуществлять деформацию сплава в состоянии ε -фазы с последующим отжигом, что позволяет получать τ -фазу с мелким размером зерна. Такой подход требует легирования, так как в результате отжига возникает заметное количество (β -Mn). Применение деформации методом КВД к сплавам τ -MnAl осложняется высокой твёрдостью сплава и, как следствие, возможной реализацией проскальзывания пуансона [122]. Кроме того, метод КВД сложно масштабировать на промышленные условия производства [125], поэтому необходимо рассматривать иные методы интенсивной пластической деформации. Деформация методом РКУП применительно к порошкам была рассмотрена Chaturvedi et al. [123], а к литым образцам, термообработанным на τ -фазу - Keller et al. [124]. Chaturvedi et al. [123] отмечают, что метод РКУП позволяет получать большие объёмы материала.

6. Перспективным направлением исследования является быстрая закалка легированных сплавов τ -MnAl. Быстрая закалка из расплава позволяет получать ленты, которые затем можно подвергать помолу и спеканию для образования компакта. Плюсом применения данного метода является получение малого размера зерна вплоть до требуемого во избежание образования двойников размера около 300 нм [59]. Быстрая закалка двойных сплавов приводит к закреплению при закалке ε -фазы. Однако, легирование такими элементами как кобальт и ванадий позволяет

получать чистую τ -фазу непосредственно после закалки без проведения дополнительных отжигов [73, 9].

7. Помол порошков Mn-Al с последующим отжигом был изучен в ряде работ. При этом в качестве исходного материала используются литые и термообработанные на ϵ или τ -фазу слитки, быстрозакалённые ленты, порошки, полученные методом газовой атомизации. Наилучшие свойства были достигнуты в работах Baker et al. [37] на порошках, полученных из слитка $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$, термообработанного на ϵ -фазу, и Lu et al. [93] на порошках из быстрозакалённых лент $\text{Mn}_{57}\text{Al}_{43}$. Перспективным является применение криопомола, осуществлённого Fang et al. [95], так как такой метод позволяет сохранять при помоле большое количество ферромагнитной фазы. Jia et al. [96] показали, что помол в среде ПАВ порошков Mn-Al-C, изготовленных из быстрозакалённых лент, позволяет получать анизотропные частицы, что положительно сказывается на уровне магнитных свойств получаемого компакта.

8. Дополнительного изучения требуют способы компактирования и спекания порошков Mn-Al. Turgan et al. [97] показали, что искровое плазменное спекание позволяет сохранять 95 % τ -фазы. Наилучшие свойства компакта, полученного из порошка путём спекания, был достигнут в работе Munoz-Rodriguez et al. [90]. Авторы использовали порошок, полученный методом газовой атомизации, имеющий структуру ϵ -фазы. Фазовый переход $\epsilon \rightarrow \tau$ в данной работе реализовывался непосредственно в процессе спекания. Однако полученный комплекс свойств уступал рекордным свойствам, полученных на некомпактированных порошках.

В рамках данного диссертационного исследования реализуется работа в нескольких из вышеописанных направлений. Ввиду необходимости поиска новых оптимальных систем легирования в диссертации рассматривается влияние перспективных легирующих элементов - галлия и ванадия, - на закономерности фазовых переходов и микроструктуру сплавов τ -MnAl. Так как сплавы Mn-Al, легированные ванадием, ранее не изучались в массивном состоянии, в данном исследовании также определяются приблизительные границы области существования τ -фазы. С целью формирования оптимальной микроструктуры к исследуемым сплавам применяется быстрая закалка. Данный метод получения материала ранее не изучался применительно к сплавам, легированным галлием, а в тройной системе Mn-Al-V показал формирование необходимой фазы непосредственно в результате закалки. В работе исследуются отличия фазово-структурного состояния сплавов τ -MnAl, легированных ванадием и галлием, получаемых быстрой закалкой методом спиннингования, по сравнению с массивными образцами. Также приводятся результаты измерения магнитных свойств сплавов в быстрозакалённом состоянии и описывается природа их формирования как следствие образованной микроструктуры.

2 Материалы и методы исследования

2.1 Материалы исследования

Исходные сплавы номинальных составов $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$, $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$ были получены методом сплавления в индукторе компонентов чистотой: Al – 99,99 %, Ga – 99,999 %, V – 99,95 %, а также Mn чистотой не менее 99,8 %. Электролитический марганец, использованный в работе, характеризовался недостаточно высокой чистотой относительно других использовавшихся материалов, а также имел форму чешуек, затрудняющую выплавку в индукторе. Поэтому марганец подвергался предварительному переплаву с последующим снятием поверхностного слоя оксидов с полученного слитка. Переплав марганца и выплавка сплавов осуществлялись с использованием графитового тигля для более равномерного прогрева внутреннего корундового тигля. Процесс нагрева осуществлялся в среде инертного газа (аргона). Ввиду короткого времени выдержки расплава при высокой температуре добавление избыточного количества марганца для компенсации его испарения не осуществлялось. Охлаждение слитков осуществлялось в печи до температуры около 500 °C, после чего слитки извлекались из тигля и далее охлаждались на воздухе. Полученные слитки механически очищались от окалины. Контроль состава слитков проводился методом МРСА при помощи энергодисперсионного детектора в колонне РЭМ. Полученные слитки были разделены на части: 1) для термической обработки литых образцов, 2) изготовления быстрозакалённых лент.

Массивные образцы $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$, $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ и $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$, размеры которых составляли приблизительно $4 \times 5 \times 10 \text{ мм}^3$ (пример такого слитка приведён на рисунке 2.1), запаивались в кварцевые ампулы, заполненные аргоном (0,3 атм.), и нагревались в печи до температуры 1000 °C. После нагрева слитки закаливали в воде, кварцевая ампула перед закалкой разбивалась. Образцы состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ и $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ также подвергали охлаждению в воде вместе с кварцевой ампулой для реализации более низкой скорости закалки [11].

Термообработка всех массивных образцов проводилась при различных температурах, лежащих в интервале 300–700 °C в среде атмосферного воздуха, нагрев осуществлялся с печью, выдержка при заданной температуре составляла 20 мин, охлаждение производилось на воздухе. Образующаяся на поверхности оксидная плёнка имела малую толщину и перед проведением исследований удалялась механическим полированием, вследствие чего не оказывала влияния на результаты исследования [11].



Рисунок 2.1 – Слиток состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, полученный методом индукционной плавки

Быстрая закалка образцов $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$, $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ и $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$ осуществлялась путём спиннингования – выдавливанием расплава на быстро вращающийся водоохлаждаемый медный барабан. При проведении спиннингования камера с барабаном и кварцевым тиглем предварительно вакуумировалась, после чего образец в кварцевом тигле нагревался индуктором до жидкого состояния (температура расплава составляла около $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Затем расплав выдавливался из тигля избыточным давлением аргона около 50 кПа . Ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ изготавливались при двух линейных скоростях вращения медного барабана (v): 10 м/с и 40 м/с . Образцы имели следующие форму и размеры: ленты шириной около 3 мм и толщиной $50 \pm 10\text{ мкм}$ при $v = 10\text{ м/с}$, чешуйки шириной около 1 мм и толщиной $10 \pm 5\text{ мкм}$ – при $v = 40\text{ м/с}$ [11]. Сплавы $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$, $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$ подвергали спиннингованию только при $v = 30\text{ м/с}$. Ленты, легированные ванадием (в качестве примера ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ показаны на рисунке 2.2), имели следующие размеры: ширина около 2 мм и толщина $50 \pm 10\text{ мкм}$ [13].

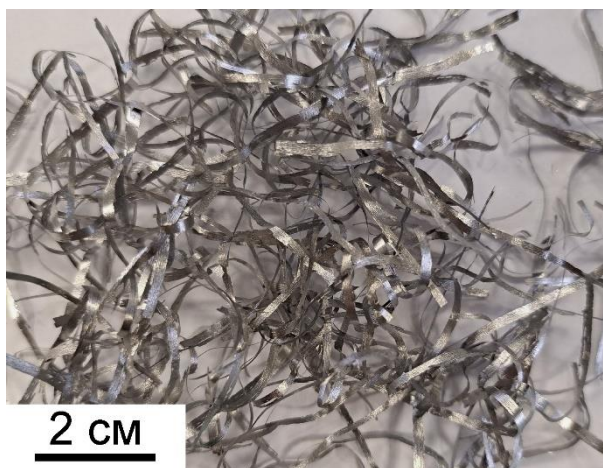


Рисунок 2.2 – Быстрозакалённые ленты состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$

Термическая обработка быстрозакалённых лент осуществлялась при различных температурах, лежащих в интервале 300–720 °С в среде атмосферного воздуха, нагрев осуществлялся с печью, выдержка при заданной температуре составляла 20 мин, охлаждение производилось на воздухе. Образующаяся на поверхности оксидная плёнка имела малую толщину и не оказывала влияния на результаты исследования. Образцы, подготавливавшиеся для исследования методом ПЭМ, перед отжигом запаивались в кварцевую ампулу, заполненную аргоном [11].

2.2 Методы исследования

Исследование методом ДСК для всех образцов проводилась в интервале температур 50–800 °С, скорость нагрева 10 °С/с. В качестве эталона использовался пустой корундовый тигель. Начальный и конечный участки графиков были обрезаны, так как на ход кривой на данных участках влияла тепловая инерция прибора. Для объёмных образцов $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ были получены кривые однократного нагрева и охлаждения. Объёмные образцы, легированные ванадием, а также все быстрозакалённые ленты подвергались нагреву дважды для выявления тепловых эффектов необратимых превращений. Температуры фазовых превращений устанавливались путём описания пиков тепловых эффектов, наблюдаемых на кривых, аппроксимирующими функциями с определением их центра тяжести.

Фазовый состав полученных образцов изучался средствами РСА на дифрактометре ДРОН-3 (излучение Cu-K_α , графитовый монохроматор). Для снижения влияния текстуры съёмка дифрактограмм массивных образцов производилось с вращением кюветы. Быстрозакалённые ленты перед проведением измерений измельчались в порошок и помещались в кювету, не дающую фона на дифрактограммах. Качественный и количественный фазовый анализ проводился с использованием пакета прикладных программ X-RAY, реализующий модифицированный метод Ритвельда, заключающийся в приближении расчетных рентгенограмм к экспериментальным [126]. Для осуществления количественного анализа методом Ритвельда в качестве модельных использовались рентгенограммы фаз, вероятности заполнения узлов элементарной ячейки которых были заданы в соответствии с их приблизительным химическим составом (определённых для массивных образцов) [11]. Заполнение узлов решётки ($\beta\text{-Mn}$) проводилось следующим образом: позиции 8(c) полностью заняты Mn, позиции 12(d) заполнены атомами с вероятностью 0,78 (Al), 0,22 (Mn) [92]. Все содержания фаз приводятся в диссертации в процентах по объёмной доле. Относительная погрешность определения объёмной доли фазы составляет 5%, при содержании фазы менее 10% абсолютная погрешность принимается равной

0,5%. Погрешность определения параметров решётки составляла 0,0001 нм. Степень тетрагональности решётки τ -фазы определялась как отношение $c/(a\sqrt{2})$ в нотации tP2, что соответствует отношению параметров c/a в нотации tP4. Рассчитанная таким образом степень тетрагональности отражает тетрагональное искажение решётки относительно гипотетической неупорядоченной ГЦК решётки.

Анализ микроструктуры образцов проводился с использованием растровой электронной микроскопии (TESCAN VEGA 3) в сигнале отраженных электронов (ускоряющее напряжение 20 кВ). Химический состав образцов и отдельных фаз устанавливался методом МРСА при помощи анализатора X-Act Oxford Instruments. Содержания элементов приводятся в процентах по мольной доле. Абсолютная погрешность определения концентрации элемента составляет 0,1%. Пробоподготовка массивных образцов для РЭМ осуществлялась стандартной металлографической полировкой, финальная полировка образцов проводилась как электролитически (раствор HNO_3 в метаноле в соотношении 1 : 4), так и механически с использованием коллоидного кремния (50 нм). Быстрозакалённые ленты перед препарированием скрепляли при помощи связующего (протакрила) [11]. В качестве токопроводящего покрытия на образцы напылялся тонкий слой углерода.

Просвечивающая электронная микроскопия осуществлялась на микроскопе Jeol JEM-1400 (ускоряющее напряжение 120 кВ, разрешение 0,38 нм). Из быстрозакалённых лент ПЭМ-объекты в виде тонких фольг приготавливались методом ионного утонения на установке Jeol Ion Slicer: ускоряющее напряжение тока ионов 6 кВ, угол наклона пушки 1,5–4°, при финишной обработке использовалось напряжение 2 кВ. Для фазового анализа, проводимого по дифракционным картинам ПЭМ, использовались данные о параметрах решётки фаз, полученные при рентгеноструктурном анализе исследуемого образца. Экспериментально определить параметры решётки ε' -фазы таким образом не представлялось возможным ввиду малого размера областей ε' -фазы. Поэтому предполагаемые параметры решётки этой фазы были рассчитаны на основании ориентационного соотношения из экспериментально определённых параметров ε -фазы для исследуемого образца по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} a_{\varepsilon'} &= 2a_{\varepsilon} \sin(60^\circ) = a_{\varepsilon}\sqrt{3} \\ b_{\varepsilon'} &= a_{\varepsilon} \\ c_{\varepsilon'} &= c_{\varepsilon} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Следует отметить, что так как ε' -фаза образуется из ε -фазы путём упорядочения, то при протекании такого фазового превращения возможно искажение параметров решётки относительно рассчитанных из кристаллографических соображений.

Оценка плотности дислокаций методом секущих осуществлялась путём наложения на изображение сетки с шагом 20 нм в масштабе изображения с последующим подсчётом

количества пересечений линий дислокаций с линиями сетки. Для оценки верхнего предела толщины образца было проведено измерение методом дифракции сведённого пучка [127] на микроскопе Jeol JEM-2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ). Результат измерения толщины показал величину ≈ 190 нм (детали измерения толщины образца могут быть найдены в Приложении, рисунок А.1). Измерить толщину образца не представлялось возможным, поэтому для оценки её величина была принята равной 100 нм. Участок для анализа был выбран вдали от края образца, что исключало «стекание» дислокаций. Расчёт плотности дислокаций осуществлялся по формуле [128]:

$$\rho = \frac{2N}{kLt}, \quad (2.2)$$

где N – число пересечений линий дислокаций с линиями сетки;

k – доля видимых дислокаций (в случае многолучевых условий этот коэффициент принимался равным 0,7 [128]);

L – суммарная длина линий сетки;

t – толщина образца.

Метод секущих с большой вероятностью занижает истинную плотность дислокаций в исследованных образцах по следующим причинам: 1) при исследуемых значениях плотности дислокаций наблюдаются множественные перекрытия линий дислокаций [128], 2) для оценки плотности дислокаций используется верхний предел толщины образца. Поэтому также был использован второй метод: измерение среднего расстояния между проекциями дислокаций с последующим расчётом площади, пересекаемой одной дислокацией. Данный метод, напротив, приводит к переоценке величины ρ , так как истинное расстояние между линиями дислокаций может быть больше величины его проекции.

Измерения петель гистерезиса осуществлялось на вибромагнетометре VSM-250 при максимальном значении внешнего поля равном 2 Тл, а также на магнитометре с использованием сверхпроводящего магнита с максимальным полем 7 Тл. Погрешности коэрцитивной силы и удельной остаточной намагниченности принимались равными 5%, погрешность определения удельной намагниченности насыщения определялась как величина стандартной ошибки при линейной аппроксимации экспериментальных данных в полях, превышающих теоретическое поле насыщения. Термомагнитные кривые быстрозакалённого образца $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ были получены на VSM-250 в поле 0,5 Тл при нагреве до 450 °С и последующем охлаждении (два цикла). Термомагнитная крива образца $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, отожжённого при 700 °С (20 минут), была зарегистрирована также на VSM-250 в поле 0,05 Тл при нагреве до 400 °С.

Для оценки влияния антифазных границ на величину намагниченности использовались расчеты в рамках стационарной теории функционала плотности, проводившиеся с

использованием программного пакета VASP [129]. Для расчётов из первых принципов использовался метод проекционных дополненных волн (PAW) [130] с энергией отсечки плоских волн 400 эВ. Метод Монкхорста-Пака [131] использовался для построения Γ -центрированной сетки размером $8 \times 8 \times 1$ k-точек, которая затем интегрировалась по первой зоне Бриллюэна. Метод сопряжённых градиентов использовался для оптимизации положения атомов и кристаллической структуры. Критерий сходимости для сил и энергии был установлен равным 10^{-5} эВ/Å и 10^{-6} эВ соответственно. Распределение плотности состояний системы вычислялось методом Гаусса.

На массивном образце $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ также было проведено измерение микротвёрдости с использованием твердомера Buehler Micromet 5101 (метод Виккерса, нагрузка 100 гс, индентор выдерживался в течение 10 секунд). Величина микротвёрдости усреднялась по семи измерениям.

3 Сплав, легированный галлием

Результаты, представленные в главе 3 данной диссертации, были опубликованы автором в статьях [10, 11, 14].

3.1 Массивные образцы

Сплав $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ после закалки в воде приобрёл двухфазную структуру $\varepsilon + \gamma_2$ (рисунок 3.1а). Объёмные доли этих фаз составили $67,9 \pm 3,4 \%$ и $32,1 \pm 1,6 \%$, соответственно. Наблюдаемое двухфазное состояние отличалось от фазового состава, присущего двойным сплавам $\tau\text{-MnAl}$, в которых при закалке по аналогичному режиму обычно наблюдается только ε -фаза [59]. Фиксация фазы, характеризующейся подобно γ_2 кристаллической решёткой структурного типа D8.10, происходит при закалке двойных сплавов $\text{Mn}_{55}\text{Ga}_{45}$, при этом в результате закалки сплав приобретает однофазное состояние [134]. Таким образом, внесение галлия в сплав $\tau\text{-MnAl}$ приводит к формированию при закалке структуры, состоящей из областей двух фаз ε и γ_2 , каждая из которых присуща двойной системе Mn-Al и Mn-Ga , соответственно. Элементный состав образца после закалки, установленный методом МРСА, составил $\text{Mn} - 54,1 \%$, $\text{Al} - 37,6 \%$, $\text{Ga} - 8,3 \%$.

Охлаждение в воде кварцевой ампулы с запаянной в неё образцом (без предварительного разбивания) позволяет осуществлять скорость охлаждения, называемую «промежуточной». При таком охлаждении не происходит образование равновесного состояния, но и не фиксируется высокотемпературная фаза. Охлаждение по такому режиму было, в частности, осуществлено в работе Mix et al. [6]. После охлаждения с ампулой массивный образец имел двухфазную структуру (рисунок 3.1б), состоящую из τ -фазы и γ_2 -фазы в количестве $31,3 \pm 1,6 \%$ и $68,7 \pm 3,4 \%$ по объёмной доле, соответственно. Этот результат качественно согласуется с работой [6]. По всей видимости, при охлаждении с «промежуточной» скоростью, ε -фаза переходит в τ -фазу непосредственно в процессе охлаждения, как это обычно реализуется при «промежуточной» скорости охлаждения, например, в [53]. Для такой τ -фазы, получаемой путём фазового перехода из ε -фазы, здесь и далее будет использовано обозначение $\tau(\varepsilon)$. Данный образец имел следующий элементный состав: $\text{Mn} - 56,3 \%$, $\text{Al} - 34,5 \%$, $\text{Ga} - 9,3 \%$.

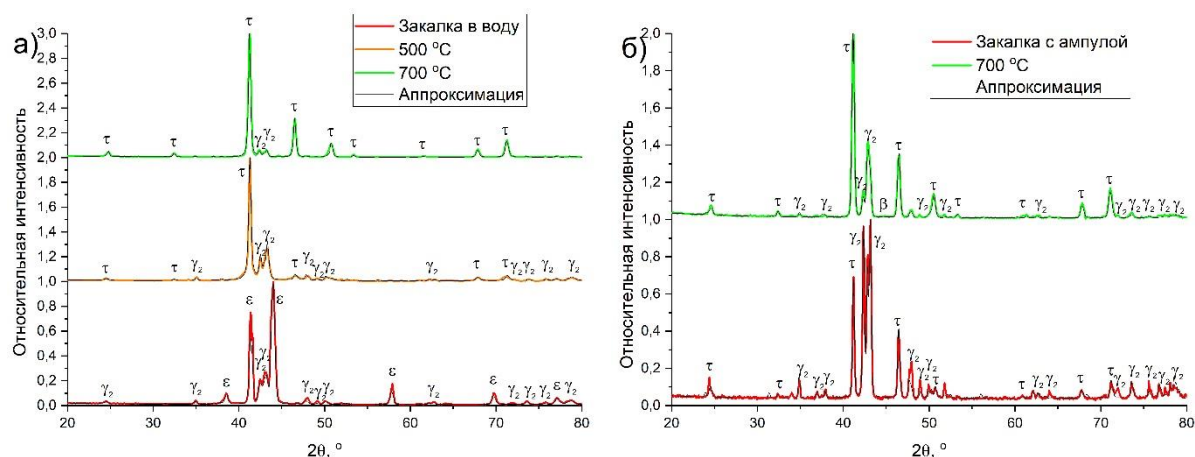


Рисунок 3.1 – Спектры, полученные методом рентгеновской дифракции, от образцов, а) закалённого в воде, б) охлаждённого с ампулой: в исходных закалённых состояниях, а также после отжигов

Необходимо обратить внимание, что количественный состав двух образцов, охлаждённых с различной скоростью, не согласуется: содержание γ_2 -фазы в данных образцах различно, а доля ϵ -фазы не совпадает с долей τ -фазы. Однако данные образцы характеризовались относительно крупным размером зерна, вследствие чего количественный РСА мог показывать некорректные результаты. Некоторое изменение количественного соотношения фаз также могло быть обусловлено наблюдаемыми незначительными отличиями элементного состава.

Установление температур фазовых переходов массивных образцов осуществлялось с использованием метода ДСК. Кривые нагрева и охлаждения приведены на рисунке 3.2. На кривых охлаждения при температурах ниже 700 °С не наблюдается тепловых эффектов, следовательно, все превращения, происходящие при нагреве, являются необратимыми. Кроме того, на зависимости отсутствует тепловой эффект фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик, что связано с низким тепловым эффектом данного перехода.

Образец, охлаждённый с ампулой, претерпевал при нагреве одно превращение (рисунок 3.2а). Как это следует из результатов работы [6], наблюдаемый эффект обусловлен фазовым переходом $\gamma_2 \rightarrow \tau$, происходящим в тройных сплавах Mn-Al-Ga. Для подтверждения этого предположения закалённый с ампулой образец был подвергнут отжигу при температуре 700 °С, превышающей температуру пика теплового эффекта (653 ± 5 °С). Согласно результатам РСА, после отжига образец в своём составе имел следующие фазы: $71,0 \pm 3,6$ % τ -фаза, $25,5 \pm 1,3$ % γ_2 и $3,6 \pm 0,5$ % (β -Mn). Увеличение объёмной доли τ -фазы на 40 % подтверждает реализацию перехода $\gamma_2 \rightarrow \tau$ при заданной температуре. Образованная в результате такого превращения фаза будет

обозначена как $\tau(\gamma_2)$. Выпадение малого количества (β -Mn) могло быть вызвано началом распада $\tau(\varepsilon)$, которую авторы работы [6] считают менее термодинамически стабильной, чем $\tau(\gamma_2)$.

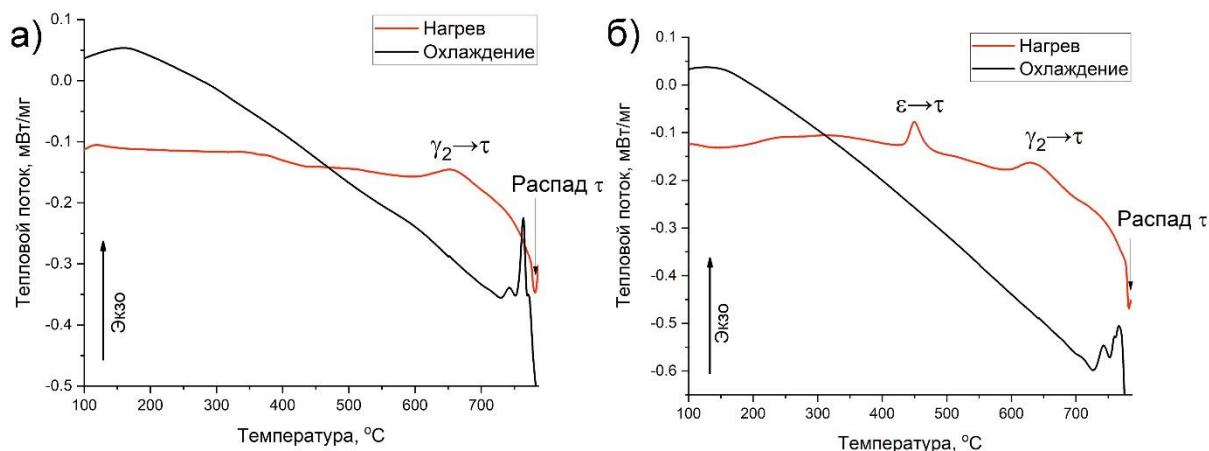


Рисунок 3.2 – Зависимости теплового потока от температуры при нагреве и охлаждении для массивных образцов, полученных а) охлаждением с ампулой, б) закалкой в воде

На кривой нагрева образца, закалённого в воде (рисунок 3.2б), видны тепловые эффекты двух превращений. Проведение двух отжигов при температурах, превышающих температуры пиков, показало, что первым происходит фазовый переход $\varepsilon \rightarrow \tau(\varepsilon)$, а вторым - $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$. Температура пика, отвечающего превращению $\varepsilon \rightarrow \tau(\varepsilon)$, составила 451 ± 3 °C, $\gamma_2 \rightarrow \tau$ - 638 ± 4 °C. Следовательно, увеличение скорости охлаждения образца привело к небольшому снижению температуры $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ перехода. Это превращение за отведённое время выдержки при отжиге не протекло полностью, так как на спектре после отжига при 700 °C присутствуют линии γ_2 . Однако, согласно количественному анализу, её содержание составляет около 10 % по объёму, в то время как после первого отжига её количество достигало 49 %. То есть, фазовый переход $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ протекает достаточно медленно, выдержки в течение 20 минут не хватает для реализации полного превращения. Так как в работе [6] было показано, что фаза $\tau(\gamma_2)$ наследует элементный состав γ_2 , нельзя предположить, что в результате фазового перехода оставшаяся γ_2 -фаза изменяет свой элементный состав, постепенно смещаясь в область равновесных концентраций содержащихся в ней элементов. Необходимость длительной выдержки для осуществления фазового перехода $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$, а также размытость пика на ДСК кривой в обоих массивных образцах говорят о том, что в самом процессе задействованы диффузионные механизмы.

Температура начала теплового эффекта распада τ -фазы для обоих образцов одинакова и составила 780 °C по кривой нагрева.

Параметры решёток фаз, определённые методом РСА, приведены в таблице 3.1. Параметры решёток τ -фазы, полученной различными способами: закалкой с последующим

отжигом и охлаждением с «промежуточной» скоростью, близки по значениям. Степень тетрагональности (отношение $c/(a\sqrt{2})$) слабо возрастает с повышением температуры отжига, что может быть обусловлено увеличением содержания галлия в τ -фазе. Следуя [6], следует ожидать различия составов $\tau(\epsilon)$ и $\tau(\gamma_2)$, что должно отражаться на положении центров тяжести пиков вплоть до их раздвоения ввиду различия параметров решёток. Однако в данной работе превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ протекло не полностью за установленную продолжительность отжига, что, вероятно, обуславливает отсутствие заметного смещения линий на рентгенограмме.

Таблица 3.1 - Параметры решётки (в нм) τ -фазы в образцах до и после отжигов

Обработка	Закалка в воду	Закалка с ампулой
Закалка	-	$a = 0,2765$ $c = 0,3598$ $c/(a\sqrt{2}) = 0,9201$
Отжиг при 500 °C	$a = 0,2765$ $c = 0,3595$ $c/(a\sqrt{2}) = 0,9194$	-
Отжиг при 700 °C	$a = 0,2764$ $c = 0,3598$ $c/(a\sqrt{2}) = 0,9205$	$a = 0,2764$ $c = 0,3610$ $c/(a\sqrt{2}) = 0,9235$

Анализ шлифов при помощи РЭМ (рисунок 3.3) подтверждает результаты РСА. Как после закалки в воде, так и после закалки с ампулой, светлым элементом микроструктуры на изображении является фаза γ_2 .

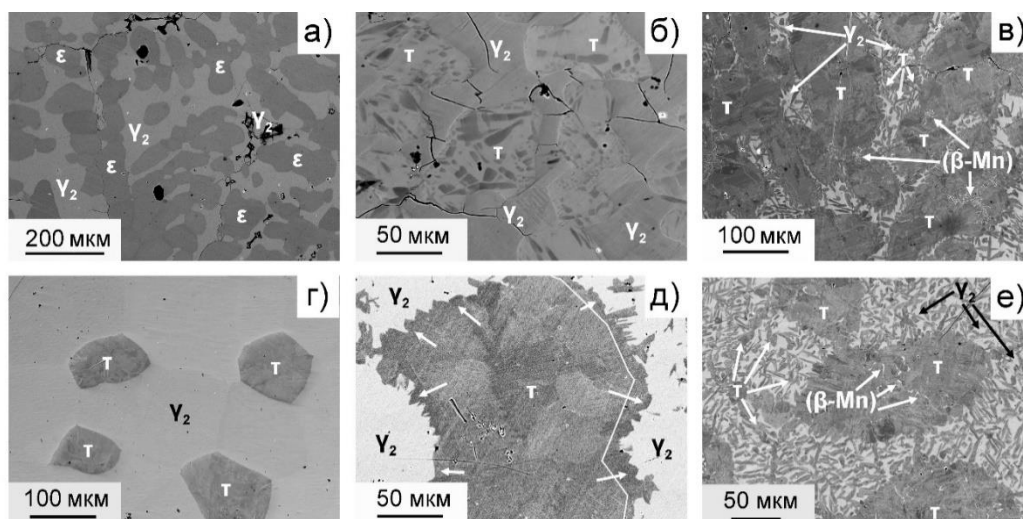


Рисунок 3.3 - Микроструктура массивных образцов после а) закалки в воде, б) закалки в воду и отжига при 500 °C, в) закалки в воду и отжига при 700 °C, г) закалки с ампулой, д) закалки с ампулой и отжига при 500 °C, е) закалки с ампулой и отжига при 700 °C

В образце, закалённом с ампулой, γ_2 -фаза имеет средний состав Mn-55,6 %, Al-35,1 %, Ga-9,3 %. Фаза γ_2 обогащена по галлию и обеднена по марганцу относительно τ -фазы, характеризующейся составом Mn-58,1 %, Al-33,6 %, Ga-8,4 %, что согласуется с [6]. Составы фаз в разных областях образца изменяются количественно, что может быть обусловлено некоторой неоднородностью состава сплава, однако качественные зависимости сохраняются. Заметим, что отношение Al : Ga в среднем для τ -фазы составляет 4,03, а для γ_2 -фазы – 3,77. То есть, в среднем атомы Ga несколько больше предпочитают занимать узлы решётки γ_2 -фазы. Контраст τ -фазы на шлифе образца, отожжённого при 500 °C обусловлен в основном ориентационным контрастом от двойников.

Для образца, закалённого с ампулой, дополнительно проводился отжиг при температуре 500 °C из исходного закалённого состояния. Так как изучаемые фазы являются метастабильными, то при температурах более низких, чем значения, определённые по ДСК кривым, также могут происходить фазовые переходы, так как образец выдерживается в течение некоторого времени при повышенной температуре, однако скорость перехода будет замедлена. Это позволило увидеть начало превращения $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ (рисунок 3.3д). Видно, что рост фазы $\tau(\gamma_2)$ начинается от границы зерна $\tau(\epsilon)$, видимой на снимке (с одной стороны зерна для наглядности поверх этой границы проведена линия).

После отжига при температуре 700 °C в обоих образцах в небольшом количестве наблюдаются маленькие светлые частицы (β -Mn). Согласно [6], эти частицы являются следствием начала распада метастабильной фазы $\tau(\epsilon)$. Подтверждением этому служит наблюдение частиц внутри тех областей τ -фазы образца, закалённого с ампулой, которые присутствовали в исходном состоянии, то есть представляли собой $\tau(\epsilon)$.

Превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ не было реализовано полностью в обоих образцах ввиду недостаточной продолжительности выдержки. По структуре шлифа можно заметить, что образование новой $\tau(\gamma_2)$ происходит на разных участках: 1) от интерфейса $\tau(\epsilon) / \gamma_2$, как после отжига при 500 °C, 2) по границам зёрен исходной γ_2 -фазы, 3) внутри областей γ_2 -фазы, причём вдоль определённых кристаллографических направлений. Было проведено исследование состава двух различных по морфологии областей τ -фазы, наблюдаемых на рисунках 3.3в,е: исходных равноосных зёрен $\tau(\epsilon)$ и тонких пластинок $\tau(\gamma_2)$, выделившихся внутри областей γ_2 -фазы. Для двух τ -фаз наблюдается та же зависимость состава, что и для исходного (закалённого с ампулой) состояния. Фаза $\tau(\epsilon)$ обогащена по Mn, но обеднена по Ga и Al: Mn-56,2 %, Al-36,1 %, Ga-7,7 %. Фаза $\tau(\gamma_2)$ при этом имеет состав Mn-53,3 %, Al-37,6 %, Ga-9,1 %. Отношение Al : Ga сохраняет свой прежний характер, принимая значение 4,69 для $\tau(\epsilon)$ и 4,13 для $\tau(\gamma_2)$, то есть атомы галлия с

большей вероятностью располагаются в решётке $\tau(\gamma_2)$. Отсюда можно сделать вывод, что $\tau(\gamma_2)$, по всей видимости, наследует состав фазы γ_2 .

Таким образом, фазовый переход $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ имеет следующие черты: для его протекания требуется длительная выдержка при повышенной температуре, что присуще переходам, идущим по диффузионному механизму; превращение реализуется без заметного изменения состава; выделение $\tau(\gamma_2)$ происходит как по границам зёрен, вдоль которых диффузия осуществляется с высокой скоростью, так и по выделенным кристаллографическим направлениям, что может быть обусловлено как сдвиговым характером превращения, так и более высокой скоростью диффузии, а также выигрышем упругой и/или поверхностной энергии вдоль этих направлений. Исходя из имеющихся данных, можно предположить, что превращение по своему характеру является массивным. Об этом также свидетельствует вид фазы $\tau(\gamma_2)$, растущей от интерфейса $\tau(\epsilon) / \gamma_2$ (рисунок 3.3д) - бесформенные массивы, отделённые от фазы, за счёт которой происходит рост, волнистой границей. Однако в полной мере механизм превращения $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ в настоящий момент не ясен и требует дальнейшего исследования.

3.2 Быстрозакалённые ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$

3.2.1 Микроструктура лент в быстрозакалённом состоянии

Микроструктура лент, закалённых при линейной скорости вращения медного колеса $v = 10$ м/с и 40 м/с, в исходном состоянии приведена на рисунке 3.4. В обоих случаях микроструктура двухфазная дендритная. Приведённая на рисунке 3.4б микроструктура ленты, закалённой при $v = 40$ м/с, была получена от поперечного сечения ленты, поэтому показывает структуру как контактной с колесом, так и внешней (неконтактной) поверхностей. Следует отметить, что лента располагалась наклонно относительно плоскости шлифа, поэтому ширина полученного участка больше толщины ленты.

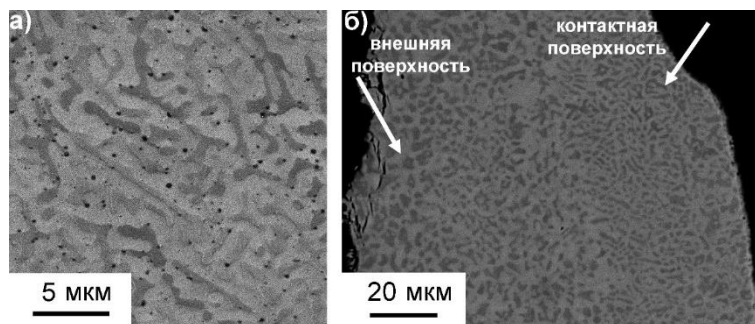


Рисунок 3.4 – Микроструктура исходных быстрозакалённых лент, закалённых при линейной скорости вращения медного колеса а) 10 м/с, б) 40 м/с

Видно, что качественных отличий по фазовому составу вблизи обеих поверхностей не наблюдается, однако фазы имеют различную дисперсность. Это обусловлено неравномерностью скорости охлаждения, которая тем выше, чем ближе поверхность колеса. Элементный состав быстрозакалённых лент, определённый методом МРСА, составил Mn – 54,9 %, Al – 36,3 %, Ga – 8,8 % при $v = 10$ м/с и Mn – 54,7 %, Al – 36,4 %, Ga – 8,9 % при $v = 40$ м/с.

Согласно результатам РСА, в структуре исходных быстрозакалённых при $v = 10$ м/с лент присутствуют две фазы: γ_2 и ϵ в количестве $57,6 \pm 3,9$ и $42,4 \pm 2,1$ % по объёмной доле (рисунок 3.5), соответственно. Аппроксимация методом Ритвельда показала содержание искомой ферромагнитной фазы на уровне менее 1 %. Дополнительно проведённое исследование быстрозакалённых лент близкого состава, полученных при $v = 40$ м/с, показало, что количественное соотношение фаз по объёмной доле меняется: $46,3 \pm 2,3$ и $53,7 \pm 2,7$ для γ_2 и ϵ -фазы, соответственно. Сопоставление фазового состава лент с составом массивных образцов не позволяет выявить зависимость фазового состава от скорости закалки: если в массивном образце, закалённом в воду, доля ϵ -фазы составляет 67,9 %, то в быстрозакалённых лентах при $v = 10$ м/с содержание ϵ снижается до 42,4 %, но повышается до 53,7 % при $v = 40$ м/с. Следовательно, соотношение долей фаз ϵ и γ_2 , вероятно, в большей степени определяется элементарным составом, нежели скоростью охлаждения.

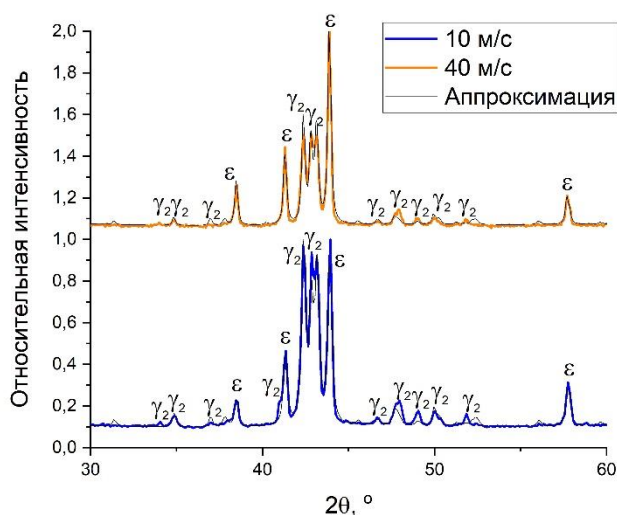


Рисунок 3.5 – Спектры рентгеновской дифракции лент, закалённых с различной линейной скоростью вращения медного колеса

Микроструктура ленты, закалённой при $v = 10$ м/с, была изучена методом ПЭМ (рисунок 3.6). Структура исходной закалённой ленты представляет собой зёрна ϵ -фазы, окружённые γ_2 -фазой. Области γ_2 -фазы содержат большое количество плоских дефектов (вероятно, двойников).

Исходя из полученного изображения микроструктуры до конца не понятно происходит ли образование γ_2 -фазы напрямую из расплава, т.е. происходит ли одновременное формирование двух фаз при кристаллизации (γ_2 - и ϵ -фазы), или γ_2 -фаза образуется из ϵ -фазы в результате фазового перехода, протекающего в процессе быстрой закалки. Следует отметить, что в настоящий момент отсутствует тройная диаграмма состояния Mn-Al-Ga, что затрудняет анализ данных. Однако, исходя из морфологии образующихся фаз – кристаллиты ϵ -фазы, окружённые γ_2 -фазой, - можно предположить, что ϵ -фаза кристаллизуется первой, после чего вокруг неё кристаллизуется γ_2 -фаза.

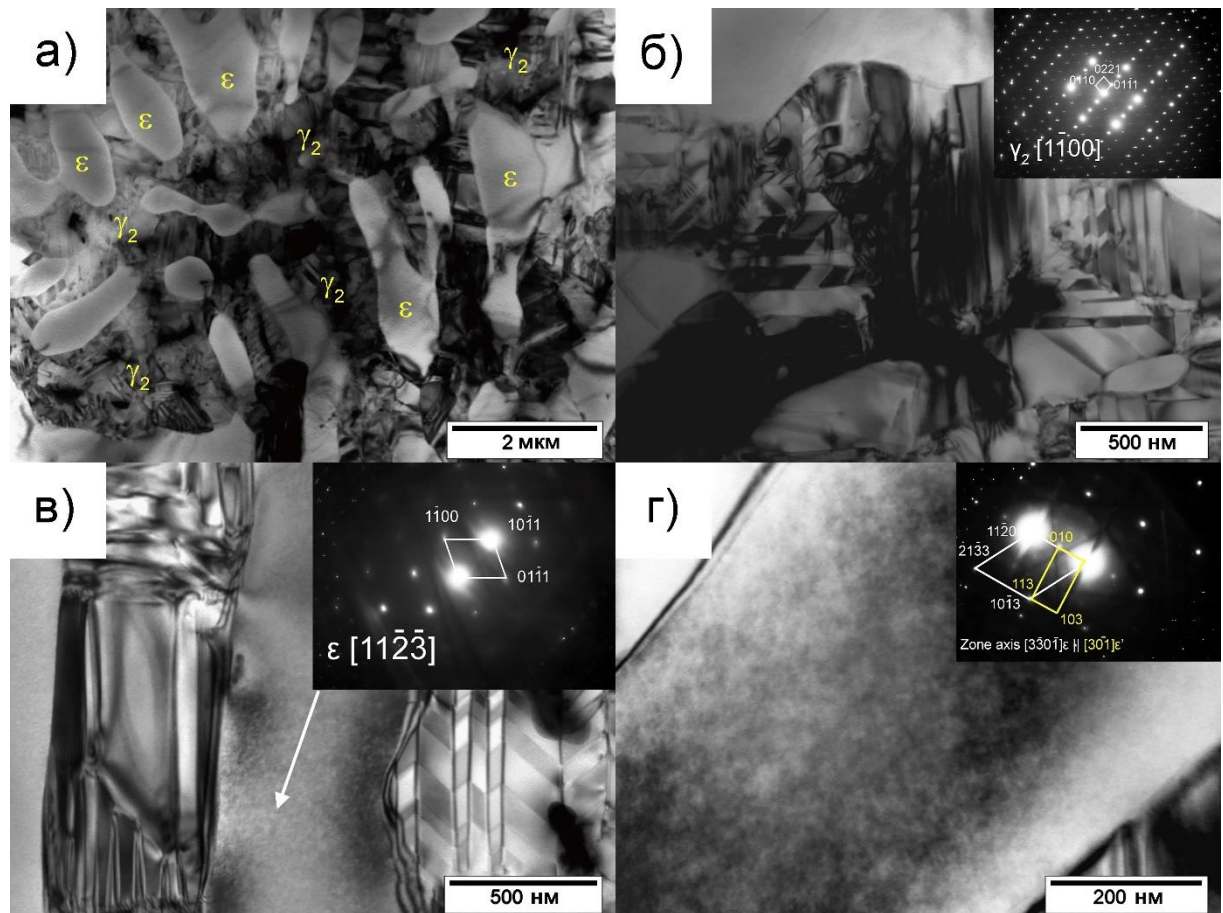


Рисунок 3.6 - Микроструктура быстрозакалённой ленты (линейная скорость колеса 10 м/с): а) общий вид, б) область γ_2 -фазы, в) область ϵ -фазы, г) область ϵ -фазы с заметным «крапчатым» контрастом от ϵ' -фазы. Для каждой из областей на вставках приведены соответствующие электронограммы

Области ϵ -фазы демонстрируют наличие неоднородного «крапчатого» контраста. На электронограмме такой области, показанной на рисунке 3.6г, выявляются слабые диффузно-размытые рефлексы, расположенные на середине вектора обратной решетки $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ ϵ -фазы.

Формирование таких рефлексов возможно при образовании упорядоченной ϵ' -фазы (структурный тип B19, пространственная группа $R\bar{m}ma$), связанной с матрицей ϵ -фазы ориентационным соотношением [25]. Ранее было показано [23], что в системе $Mn-Al-C$ в быстрозакалённых лентах области ϵ' -фазы составляют 10–40 нм, что объясняет наблюдаемый крапчатый контраст. Согласно [25], при упорядочении возможно образование одновременно трёх вариантов ϵ' -фазы относительно ϵ -фазы. На электронограмме показана одна из трёх возможных ориентировок ϵ' относительно ϵ . Для двух других ориентировок оси зон составят $[3\ 9\ \bar{2}]$ и $[9\ 3\ \bar{2}]$. В работе [23] показано, что ϵ' -фаза является прекурсором для образования τ -фазы, которое происходит по сдвиговому механизму.

3.2.2 Фазовые переходы, происходящие в быстрозакалённых лентах при отжиге

Для анализа температур фазовых превращений в быстрозакалённых лентах была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия. Нагрев образцов осуществляли дважды. ДСК кривые нагрева и охлаждения лент, закалённых при $v = 10$ и 40 м/с, приведены на рисунке 3.7. На кривых повторного нагрева в интервале температур от 20 до 750°C отсутствовали какие-либо эффекты, поэтому они были использованы в качестве базовой линии для выделения тепловых эффектов на кривых первичного нагрева. Разность тепловых потоков кривых первого и повторного нагрева показана на вставках рисунка 3.7.

Анализ тепловых эффектов на кривых ленты, закалённой при $v = 10$ м/с, выявил наличие нескольких тепловых эффектов в следующих интервалах температур:

- 1) $250\text{--}400^\circ\text{C}$ – экзотермическое;
- 2) $400\text{--}500^\circ\text{C}$ – эндотермическое;
- 3) $500\text{--}600^\circ\text{C}$ – экзотермическое
- 4) $600\text{--}700^\circ\text{C}$ – экзотермическое;

5) превращения при температурах выше 700°C присутствуют на кривых как первого, так и повторного нагрева, поэтому с наибольшей вероятностью эти эффекты соответствуют распаду τ -фазы на равновесные γ_2 и $(\beta\text{-}Mn)$. Такой фазовый переход является необратимым ввиду метастабильности τ -фазы. Однако процесс является диффузионным и при данной температуре идет довольно медленно, полный распад может занимать несколько часов [7], поэтому в процессе измерения он протекает частично. В результате чего распад τ -фазы происходит как при первом, так и при повторном нагреве.

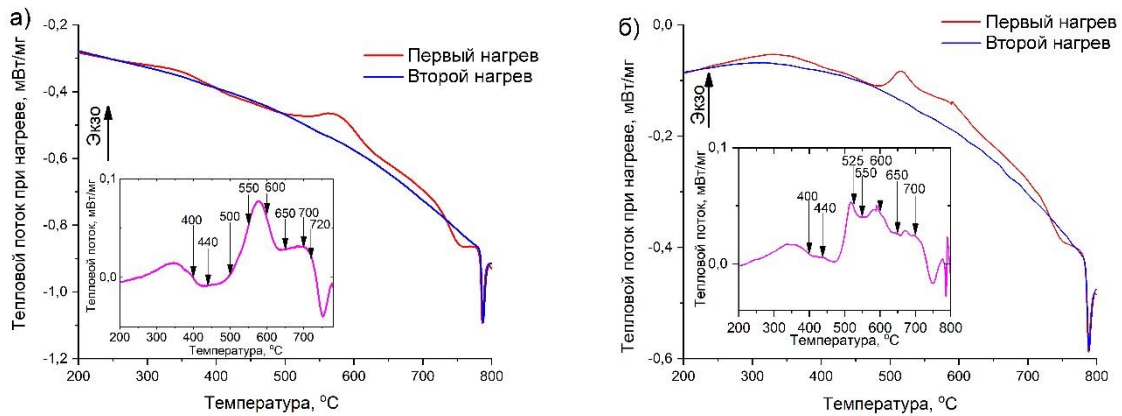


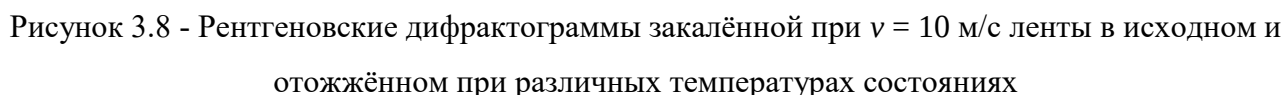
Рисунок 3.7 – Зависимости теплового потока при первом и повторном нагреве быстрозакалённых лент: а) $v = 10$ м/с, б) $v = 40$ м/с, вставки показывают разность тепловых эффектов при первом и повторном нагреве

Из-за наложения различных тепловых эффектов, установить точные границы начала превращений затруднительно, поэтому интервалы указаны приблизительно.

Для установления природы превращений, протекающих при нагреве ленты $v = 10$ м/с, была проведена серия отжигов. Температуры отжигов выбирались на основании ДСК кривой (нанесены на кривую на вставке рисунок 3.7а). Спектры, полученные методом рентгеновской дифракции, приведены на рисунке 3.8.

Отжиг при температуре 400 °С привёл к увеличению доли γ_2 фазы в сплаве до $74,3 \pm 3,7$ % и, соответственно, к уменьшению доли ε до $25,7 \pm 1,3$ %. Вероятно, при отжиге реализуется превращение $\varepsilon \rightarrow \gamma_2$, что является аргументом в пользу предположения протекания такого же превращения при закалке. На фазовой диаграмме двойной системы Mn-Al такое превращение отсутствует и ранее в двойных сплавах τ -MnAl, даже в неравновесных условиях, не наблюдалось. Полного превращения ε в γ_2 не происходит, лента не переходит в однофазное состояние. Присутствие искомой ферромагнитной фазы не обнаруживалось.

Образец, отожжённый при 440 °С, имел следующий фазовый состав: γ_2 - $79,0 \pm 4,0$ %, ε -, $15,3 \pm 0,8$ % и τ - $5,7 \pm 0,5$ %. Доля ферромагнитной фазы, обнаруживаемой в сплаве мала, а линии τ -фазы накладываются на линии других присутствующих фаз, что ставит под сомнение наличие этой фазы в сплаве. Однако отожжённый при 440 °С образец демонстрирует слабый отклик на внешнее магнитное поле. Образцы в исходном состоянии и в отожжённом при 400 °С такого отклика не показывали. Исходя из этого, было выдвинуто предположение о выделении малой доли τ -фазы. Доля γ_2 -фазы при повышении температуры отжига с 400 до 440 °С остаётся



Следующий отжиг был проведён при температуре 500 °С. При этом наблюдалось увеличение содержания ферромагнитной τ -фазы до $21,8 \pm 1,1$ %, доли остальных фаз составили γ_2 - $66,3 \pm 3,3$ %, (β -Mn) - $11,9 \pm 0,6$ %. Следовательно, в диапазоне температур 440–500 °С завершается превращение $\varepsilon \rightarrow \tau(\varepsilon)$ и начинается следующее превращение: $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$.

В результате отжига лент при 550 °С доля τ -фазы увеличилась до 53,1±2,6 % при сопутствующем уменьшении доли γ_2 до 20,0 %. Однако при этом также возрастает доля (β -Мп) до 26,9±1,3 %. Следовательно, при температуре 500 °С и выше реализуется два параллельных

процесса: 1) $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$, и 2) $\tau \rightarrow (\beta\text{-Mn})$, причём, можно предположить, что происходит распад фазы $\tau(\epsilon)$, которая, согласно [6], является термодинамически менее стабильной, чем τ образующаяся из γ_2 . Таким образом, при температурах отжига, превышающих 500 °С, образцы скорее всего содержат только малую долю $\tau(\epsilon)$.

В работе [7] на массивном образце сплава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{38,57}\text{Ga}_{6,43}$ показано, что изотермический отжиг при температуре 700 °С приводит к появлению частиц $(\beta\text{-Mn})$ в количестве, достаточном для появления линий на рентгенограмме только после 4 часов отжига. В настоящей работе, на быстрозакаленных лентах, наблюдается формирование большого количества данной фазы при более низких температурах и меньшей продолжительности отжига. Это по всей видимости является следствием большей протяжённости межзёренных границ, а также более высокой концентрации точечных дефектов, фиксирующихся в материале в результате закалки из расплава. В исследованиях [35, 38] было продемонстрировано, что границы зёрен являются наиболее вероятным местом зарождения фазы $(\beta\text{-Mn})$.

Отжиг при температуре 600 °С привёл к формированию следующего фазового состава: τ - 84,1±4,2 %, $(\beta\text{-Mn})$ – 15,9±0,8 %. То есть, на данном этапе превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ завершается. При повышении температуры отжига до 650 °С наблюдается следующий процесс: доля $(\beta\text{-Mn})$ сокращается до 13,2±0,7 % (остальное τ -фаза).

Повышение температуры отжига до 700 °С приводит к дальнейшему сокращению содержания $(\beta\text{-Mn})$ до 7,7±0,5 %, однако в спектре снова появляются линии γ_2 – фазы (4,1±0,5 %). Таким образом, при температурах выше 600 °С реализуется растворение $(\beta\text{-Mn})$ в решётке τ -фазы. В системе Mn-Al фаза $(\beta\text{-Mn})$ является стабильной при изученных температурах. Отсюда следует, что её свободная энергия должна быть ниже, чем свободная энергия метастабильной τ -фазы. Следовательно, растворение $(\beta\text{-Mn})$ при увеличении содержания τ -фазы в сплаве, легированном галлием, косвенно свидетельствует о повышении термодинамической стабильности ферромагнитной фазы за счёт легирования. При температуре отжига 700 °С в данной работе достигается максимум содержания τ -фазы: 88,2±4,4 %.

Повышение температуры отжига до 720 °С приводит к незначительному увеличению доли γ_2 относительно предыдущего образца. Следовательно, при температурах выше 700 °С начинается распад τ -фазы на равновесные составляющие.

Анализ параметров решётки τ -фазы показал следующее. После отжига при температуре 440 °С параметры решётки τ -фазы составили $a = 0,2786$ нм, $c = 0,3524$ нм, отношение параметров $c/(a\sqrt{2}) = 0,8944$. Проведение исследования данной ленты методом РЭМ в сигнале отражённых электронов показало наличие малых тёмных областей внутри исходной ϵ -фазы (рисунок 3.9). Тёмный оттенок указывает на то, что эти области обеднены по элементам с большим атомным

номером (в данном случае, по Mn или Ga). Обоеднение τ -фазы по этим элементам приводит к уменьшению степени тетрагональности решётки, что согласуется с результатами РСА. Авторы работы [7] отмечают отличия состава фаз $\tau(\epsilon)$ и $\tau(\gamma_2)$ по содержанию Mn. Однако в настоящем исследовании достоверно установить состав τ -фазы после отжига при 440 °С методом МРСА не представлялось возможным ввиду малого размера областей.

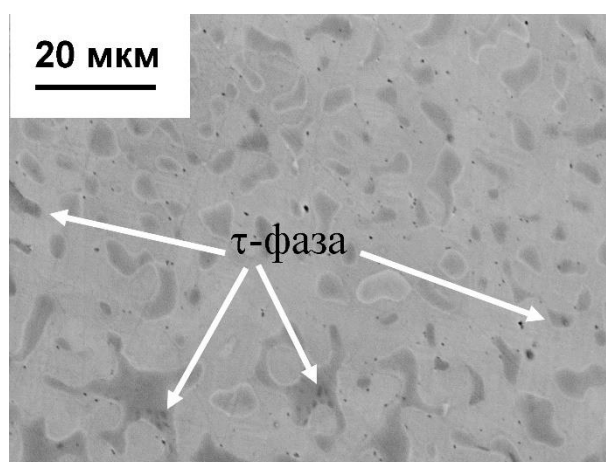


Рисунок 3.9- Микроструктура быстрозакалённой ленты, отожжённой при 440 °С в течение 20 мин. Изображение получено в сигнале отражённых электронов

Параметры решётки τ -фазы после отжига при температуре 500 °С составили $a = 0,2771$ нм, $c = 0,3583$ нм, $c/(a\sqrt{2}) = 0,9143$. После отжига при температуре 720 °С - $a = 0,2761$ нм, $c = 0,3621$ нм, отношение параметров $c/(a\sqrt{2}) = 0,9274$. Таким образом, повышение температуры отжига приводит к заметному увеличению параметра c и возрастанию отношения $c/(a\sqrt{2})$. Такое изменение объясняется тем, что, как следует из рентгенофазового анализа, при температуре выше 500 °С начинается распад фазы $\tau(\epsilon)$ с образованием (β -Mn). При этом возрастает доля фазы $\tau(\gamma_2)$, имеющей бóльшую степень тетрагональности решётки, чем $\tau(\epsilon)$ за счёт иного химического состава. Так как при получении спектров не удалось разрешить отдельно пики $\tau(\gamma_2)$ и $\tau(\epsilon)$ (как это было сделано в [6]), то изменение соотношения фаз с близкими параметрами решётки выглядит как смещение центров тяжести линий. Необходимо принимать во внимание, что изменения отношения параметров может быть обусловлено также повышением степени упорядочения при повышении температуры отжига. Существенного изменения параметров решёток других фаз обнаружено не было.

Анализ фазовых переходов также был проведён для лент, закалённых при $v = 40$ м/с. Сравнение ДСК кривой для этой ленты с рассмотренной ранее ДСК кривой для ленты $v = 10$ м/с показывает общее сходство наблюдаемых процессов при общем снижении температур фазовых переходов. Как и в случае предыдущего образца, ленты были отожжены при различных

температурах с целью установления характера фазовых переходов. Полученные от исходного (закалённого при $v = 40$ м/с) и всех отожжённых образцов спектры показаны на рисунке 3.10.

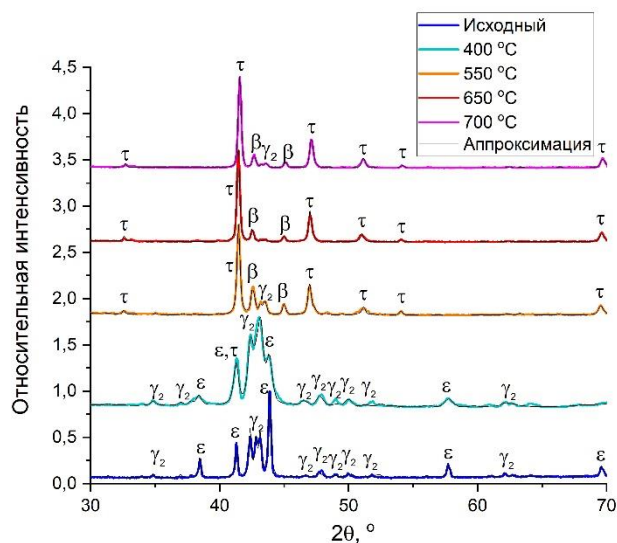


Рисунок 3.10 - Рентгеновские дифрактограммы закалённой при линейной скорости вращения колеса 40 м/с ленты в исходном и отожжённом при различных температурах состояниях

Результаты количественного фазового анализа в сравнении с аналогичными результатами для ленты, закалённой при $v = 10$ м/с, представлены на рисунке 3.11. Общий ход кривых, показывающий изменения фазового состава, сохраняется при повышении скорости закалки. Отжиг при 400 °C в обоих случаях приводит к росту содержания γ_2 – фазы. Однако после отжига при 400 °C лента, закалённая при $v = 40$ м/с, демонстрирует наличие более 10 % τ -фазы, в то время как лента, закалённая при $v = 10$ м/с, её не содержала. Параметры решётки τ -фазы составили $a = 0,2761$ нм, $c = 0,3560$ нм, $c/(a\sqrt{2}) = 0,9117$.

В обеих лентах после отжига при температуре 440 °C сохраняется ϵ -фаза (в количестве $15,3 \pm 0,8$ и $19,4 \pm 1,0$ при $v = 10$ и 40 м/с, соответственно). Однако, если в лентах, закалённых при $v = 10$ м/с, отжиг при этой температуре приводит к началу образования $\tau(\epsilon)$, то лента, закалённая при $v = 40$ м/с, содержит уже $14,3 \pm 0,7$ % этой фазы. Остальное составляет γ_2 . При повышении температуры отжига до 525 °C в структуре лент уже не обнаруживается ϵ -фазы, которая полностью переходит в $\tau(\epsilon)$ и, вероятно, γ_2 , рост содержания которой продолжается. Одновременно с этим начинается выделение частиц (β -Mn). Учитывая низкую степень тетрагональности решётки $\tau(\epsilon)$, можно предположить, что она, как и в объёмных образцах, обеднена по Ga и обогащена по Mn, вследствие чего её стабильность снижена. Поэтому выделение частиц (β -Mn) объясняется распадом $\tau(\epsilon)$. Максимум объёмной доли частиц (β -Mn) был достигнут при температуре отжига 550 °C, где он составил $16,3 \pm 0,8$ %, что меньше значения,

полученного для лент, закалённых при $v = 10$ м/с ($26,9 \pm 1,3$ %). Однако учитывая дискретность набора температур отжига и общее смещение тепловых эффектов на ДСК кривых в сторону меньших температур при повышении значения v , истинный максимум концентрации (β -Mn) мог быть достигнут при меньшей температуре. Дальнейшее повышение температуры отжига привело к снижению концентрации (β -Mn).

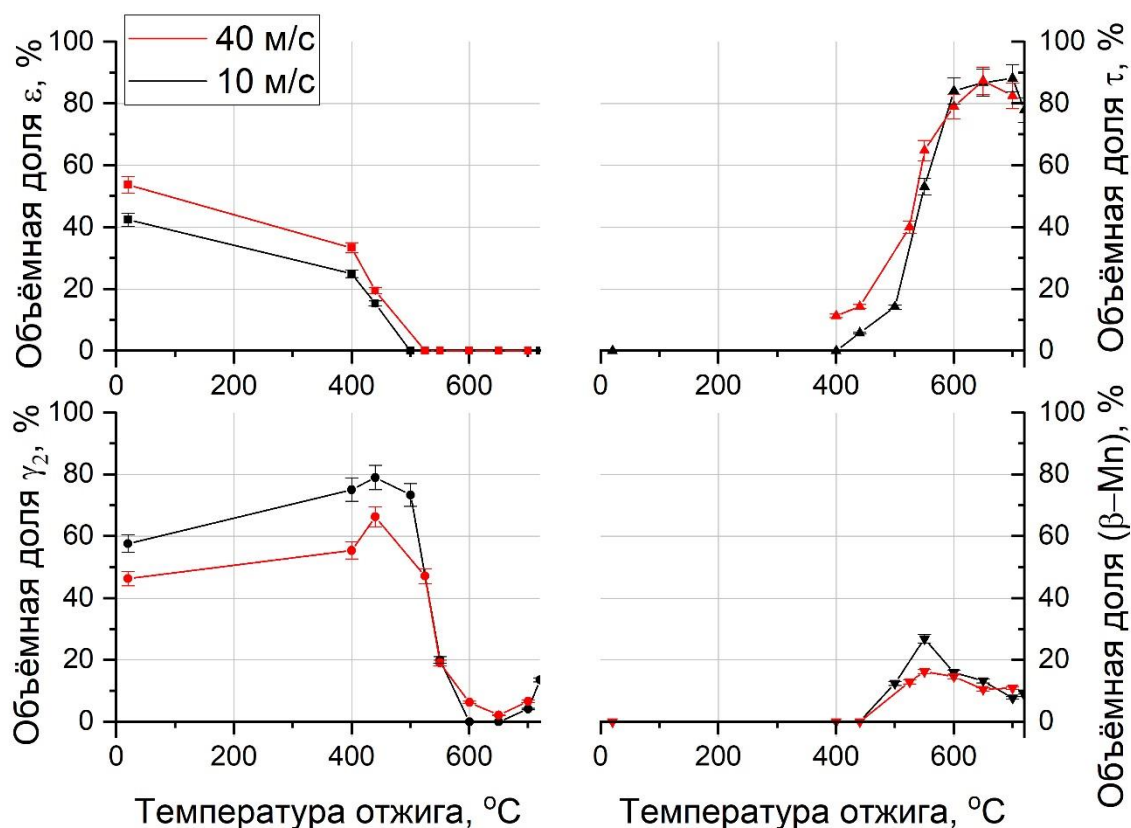


Рисунок 3.11 - Зависимости объёмных долей фаз быстрозакалённых при $v = 10$ м/с и при $v = 40$ м/с лент от температуры отжига

Максимум содержания τ -фазы в ленте, закалённой при $v = 40$ м/с, в данной работе был достигнут после отжига при 650 °C и составил $87,4 \pm 4,4$ % по объёмной доле. Параметры решётки фазы при этом составили $a = 0,2760$ нм, $c = 0,3620$ нм, $c/(a\sqrt{2}) = 0,9274$. Отношение параметров $c/(a\sqrt{2})$ заметно больше, чем параметры τ -фазы, образованной при температуре отжига 400 °C. Причиной роста $c/(a\sqrt{2})$ является увеличение концентрации галлия в τ -фазе с повышением доли $\tau(\gamma_2)$ в сплаве.

Таким образом, закономерности фазовых переходов, выявленные для лент, закалённых при $v = 10$ м/с, остаются справедливыми и при более высокой скорости закалки.

Температура распада τ -фазы для лент при увеличении v слабо смещается в сторону меньших температур: $750,0 \pm 2,3$ °C при $v = 10$ м/с и $746,0 \pm 1,6$ °C при $v = 40$ м/с. Обе температуры существенно ниже, чем температура распада ферромагнитной фазы в массивных образцах, где она составляет 780 °C.

3.2.3 Микроструктура и магнитные свойства быстрозакалённых лент, отожжённых на τ -фазу

Микроструктура быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ ($v = 10$ м/с), отожжённой при 700 °C, была изучена средствами ПЭМ (рисунок 3.12). Исследование показало наличие в зёрнах τ -фазы полосчатого контраста. Соответствующие электронограммы (показаны на вставках рисунка 3.12) демонстрировали тяжи, перпендикулярные полосчатости, наблюдаемой в светлом поле. Индексы рефлекса, на который были направлены тяжи, были определены по электронограмме как $(0\ 1\ 1)$. Наличие таких тяжей обусловлено неоднородностью распределения электронной плотности, которая в может быть вызвана наличием внутренних напряжений или малыми поперечными размерами структурных элементов («полос»). Следовательно, в плоскостях $\{0\ 1\ 1\}$, которые в решётке $L1_0$ являются плоскостями плотнейшей упаковки, располагаются дефекты. Получение изображения в темном поле с использованием отражений, вектор обратной решётки которых перпендикулярен полосчатости, оказалось невозможным, поскольку все такие отражения были размытыми и имели низкую интенсивность.

Исследование микроструктуры лент, отожжённых при более низкой температуре (600 °C и 550 °C, рисунок 3.12 в,г и д,е, соответственно), показало наличие такого же полосчатого контраста в зёрнах τ -фазы. Как было показано в разделе 3.2.2, доля фазы $\tau(\epsilon)$ при данных температурах отжига мала, так как она вероятнее всего распадается с образованием частиц (β -Mn). Следовательно, наблюдаемый полосчатый контраст присущ фазе $\tau(\gamma_2)$. Этот контраст не связан с разложением $\tau(\gamma_2)$ -фазы. На это указывает наличие такого контраста в зернах $\tau(\gamma_2)$ -фазы во всех отожженных образцах, включая образцы, отожженные при температурах, далеких от температуры разложения τ -фазы (которая начинается при > 700 °C). Необходимо отметить, что наблюдавшийся полосчатый контраст не являлся муаром, так как изменение угла наклона образца относительно пучка не приводило к изменению периодичности расположения полос. Наблюдаемый «полосатый» контраст в зернах $\tau(\gamma_2)$ -фазы, полученных путем отжига при различных температурах (550, 600 и 700 °C), был практически идентичен. Однако периодичность «полосатого» контраста, измеренная в той же оси зоны (и в отражении с теми же индексами на

рисунках 1б и 1е), незначительно уменьшалась с повышением температуры отжига: от 8-10 нм при 550 °С до $\approx 3-5$ нм при 700 °С.

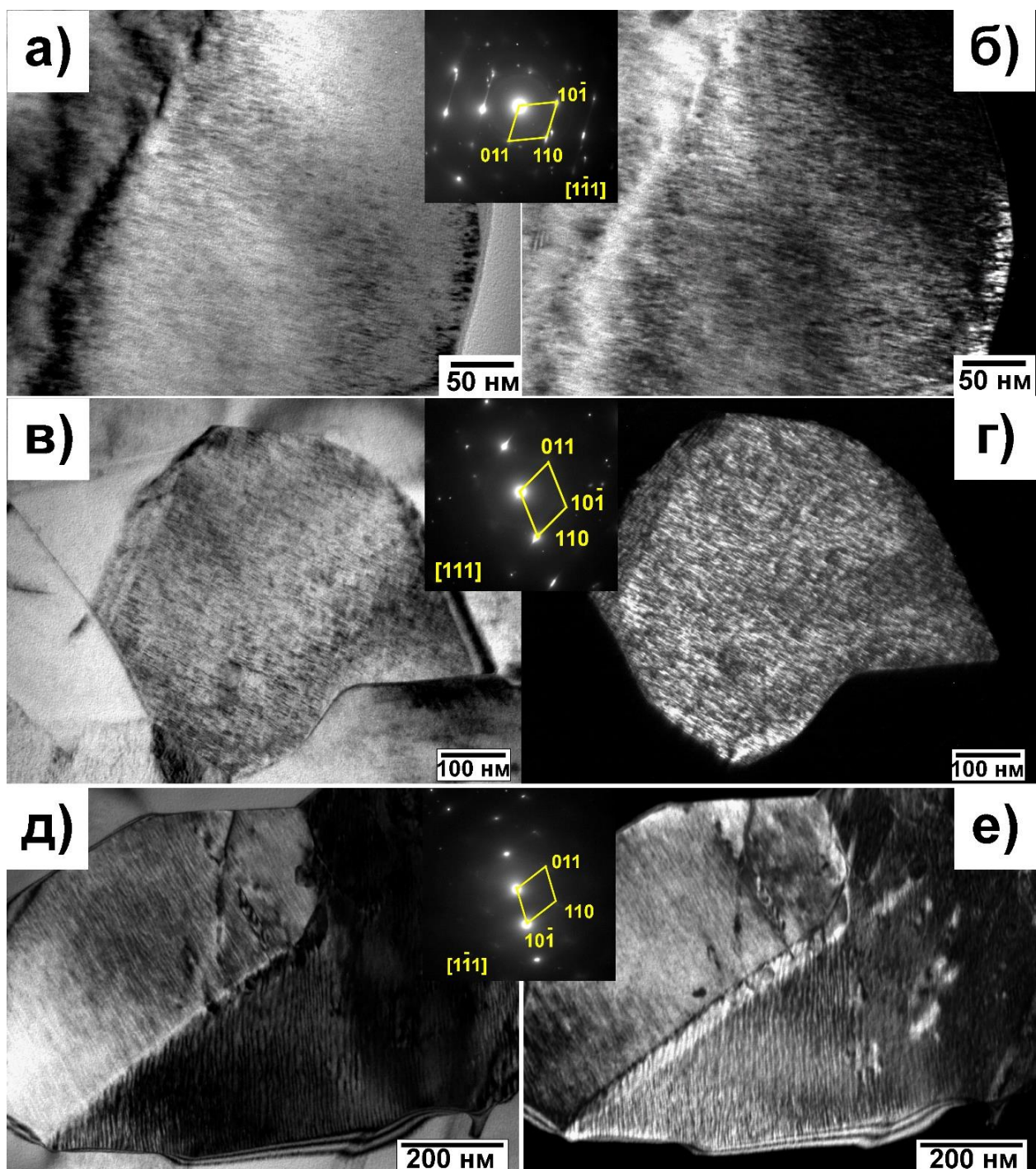


Рисунок 3.12 - Микроструктура τ -фазы ленты, отожжённой при: а,б) 700 °С (а – светлопольное изображение, б – темнопольное в рефлексе $(1\ 0\ \bar{1})$); в,г) 600 °С (в – светлопольное изображение, г – темнопольное в рефлексе $(1\ 1\ 0)$); д,е) 500 °С (д – светлопольное изображение, е – темнопольное в рефлексе $(1\ 0\ \bar{1})$), соответствующие электронограммы приведены на вставках

Для объяснения наблюдаемого контраста было проведено изучение зёрен τ -фазы лент при различных положениях относительно падающего электронного пучка. На рисунке 3.13 представлены светлопольное изображение от зерна τ -фазы, дифракционная картина от этого зерна и темнопольные изображения. Изображения получены от ленты, закалённой при $v = 10$ м/с и отожжённой при 550°C . Темнопольный анализ выявил наличие в теле зерна высокой плотности параллельно расположенных дислокаций, видимых при действующем отражении (0 3 1).

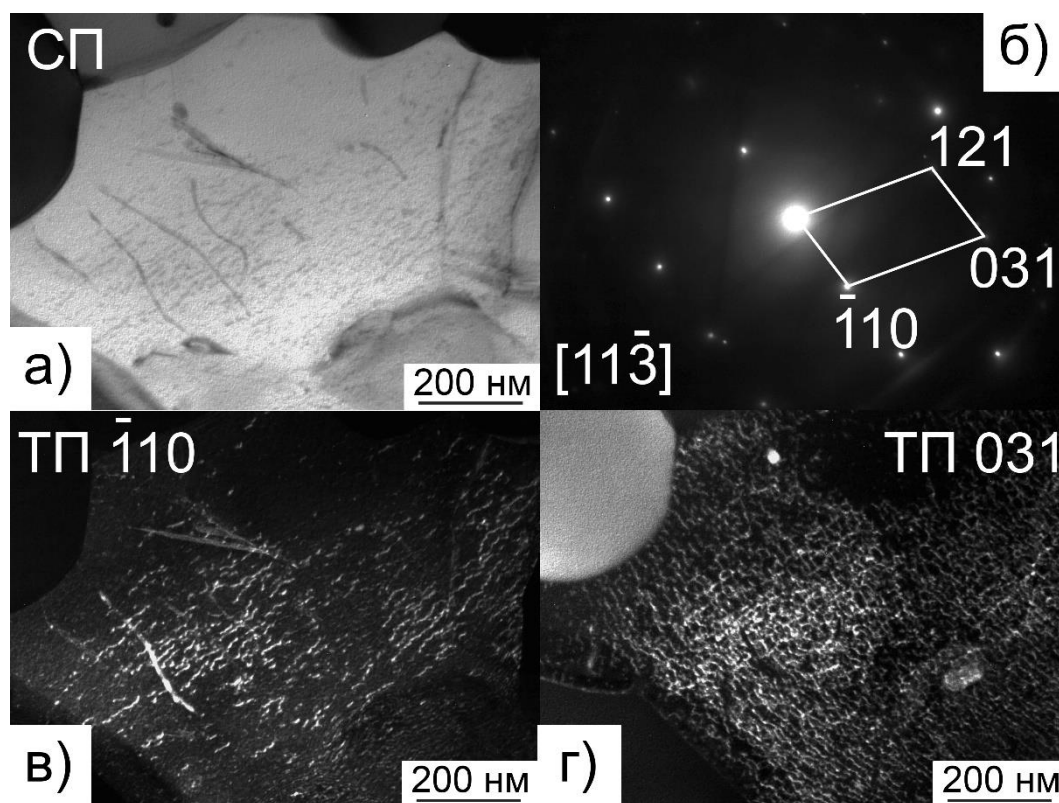


Рисунок 3.13 - Микроструктура τ -фазы ленты, отожжённой при 500°C 20 мин, а) светлопольное и темнопольные ($\bar{1} 1 0$) (в) , (0 3 1) (г), изображения, обозначения изображений соответствуют рефлексам на электронограмме (б)

Плотность дислокаций в образцах, отожженных при 550°C , была оценена с использованием двух различных подходов. Оценка методом секущих показала величину плотности дислокаций около $(0,86 \pm 0,06) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Было установлено, что среднее расстояние между параллельными проекциями дислокаций составляет $(13,9 \pm 0,5) \text{ нм}$, что соответствует плотности дислокаций $(5,2 \pm 0,4) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Плотность дислокаций также была оценена для образца, отожженного при 700°C (рисунок 3.14). Изображение было получено в двулучевых условиях при действующем

отражении (1 1 0), что соответствует критерию видимости $k = 0,67$. Плотность дислокаций этого образца достигла значения $(2,88 \pm 0,19) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Среднее расстояние между проекциями дислокаций было оценено как $(7,0 \pm 0,7) \text{ нм}$, чему соответствует плотность дислокаций $\rho = (20,4 \pm 2,0) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, этот образец демонстрирует повышенную плотность дислокаций по сравнению с образцом, отожженным при 550 °С.

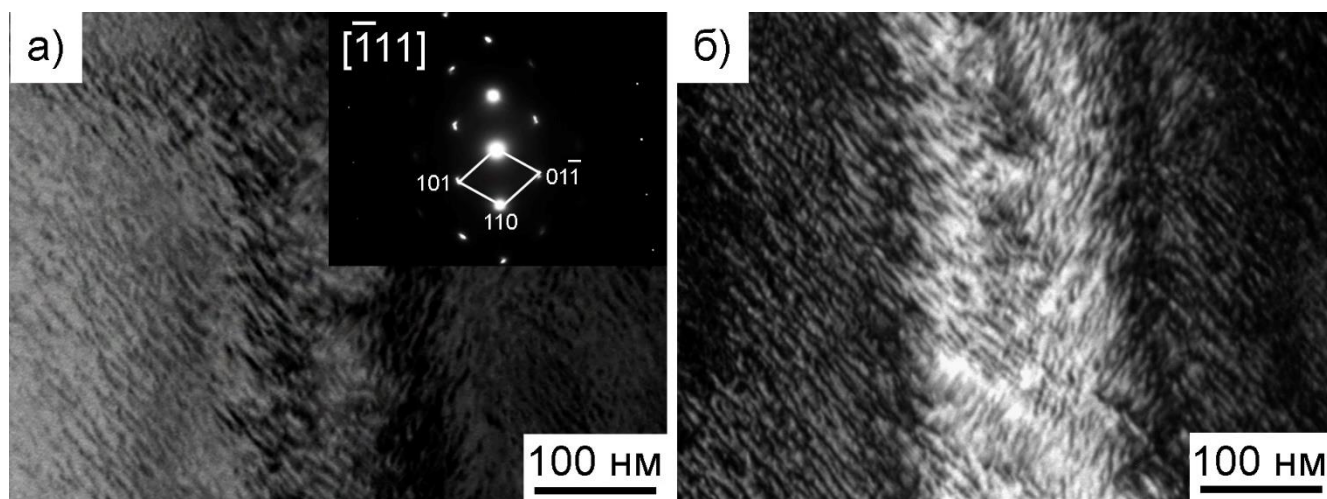


Рисунок 3.14 - Микроструктура τ -фазы ленты, отожженной при 700 °С в течение 20 мин, а) светлое поле с соответствующей электронограммой на вставке и б) темное поле (1 1 0)

Выбор областей для проведения анализа плотности дислокаций может внести погрешность в измерения. Выбранные области с четко видимыми дислокационными линиями характеризовались более низкой плотностью дислокаций, чем остальные зерна (например, область, показанная на рисунке 3.14, располагалась вблизи края образца). Следовательно, такой выбор может привести к общей недооценке значения ρ .

Результаты анализа доступных источников свидетельствуют, что планарная дислокационная структура с высокой плотностью дислокаций в τ -фазе наблюдается впервые. В быстрозакалённых лентах для зёрен τ -фазы, образующейся при отжиге из ε -фазы, характерно большое количество нанодвойников, как это показано, например, в [59]. Вместе с тем в изученных образцах $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ встречались только единичные двойники. Таким образом, наблюдаемая микроструктура является следствием протекания фазового перехода $\gamma_2 \rightarrow \tau$. Необходимо отметить, что формирование дислокаций скорее всего не связано с фазовым наклёпом. Параметры решёток исходной и получаемой фаз после отжига при температуре 500 °С, составляли (использованный для расчётов спектр показан на рисунке 3.8а):

$$\gamma_2: a = 1,2559 \text{ нм}, c = 0,7910 \text{ нм};$$

$$\tau: a = 0,2771 \text{ нм}, c = 0,3583 \text{ нм}.$$

Тогда объём элементарных ячеек, отнесённый к одному атому, составляет:

$$\gamma_2: V = 0,013756 \text{ нм}^3$$

$$\tau: V = 0,013852 \text{ нм}^3.$$

Таким образом, объёмы ячеек отличаются менее, чем на 1%, поэтому фазовый наклёп при протекании превращения $\gamma_2 \rightarrow \tau$ не реализуется.

Для анализа влияния наблюдаемых дислокаций на магнитные свойства сплава необходимо определить их вектор Бюргерса. Поскольку изображения, показанные на рисунке 3.13, были получены в условиях многолучевой дифракции, определение вектора Бюргерса по ним может дать неверные результаты. Поэтому дополнительно был исследован образец, отожженный при 700 °С. Анализ проводился для одного и того же зерна τ -фазы при различных углах наклона относительно пучка (рисунок 3.15). Наклон был задан таким образом, чтобы наилучшим образом приблизиться к условиям двухлучевой дифракции.

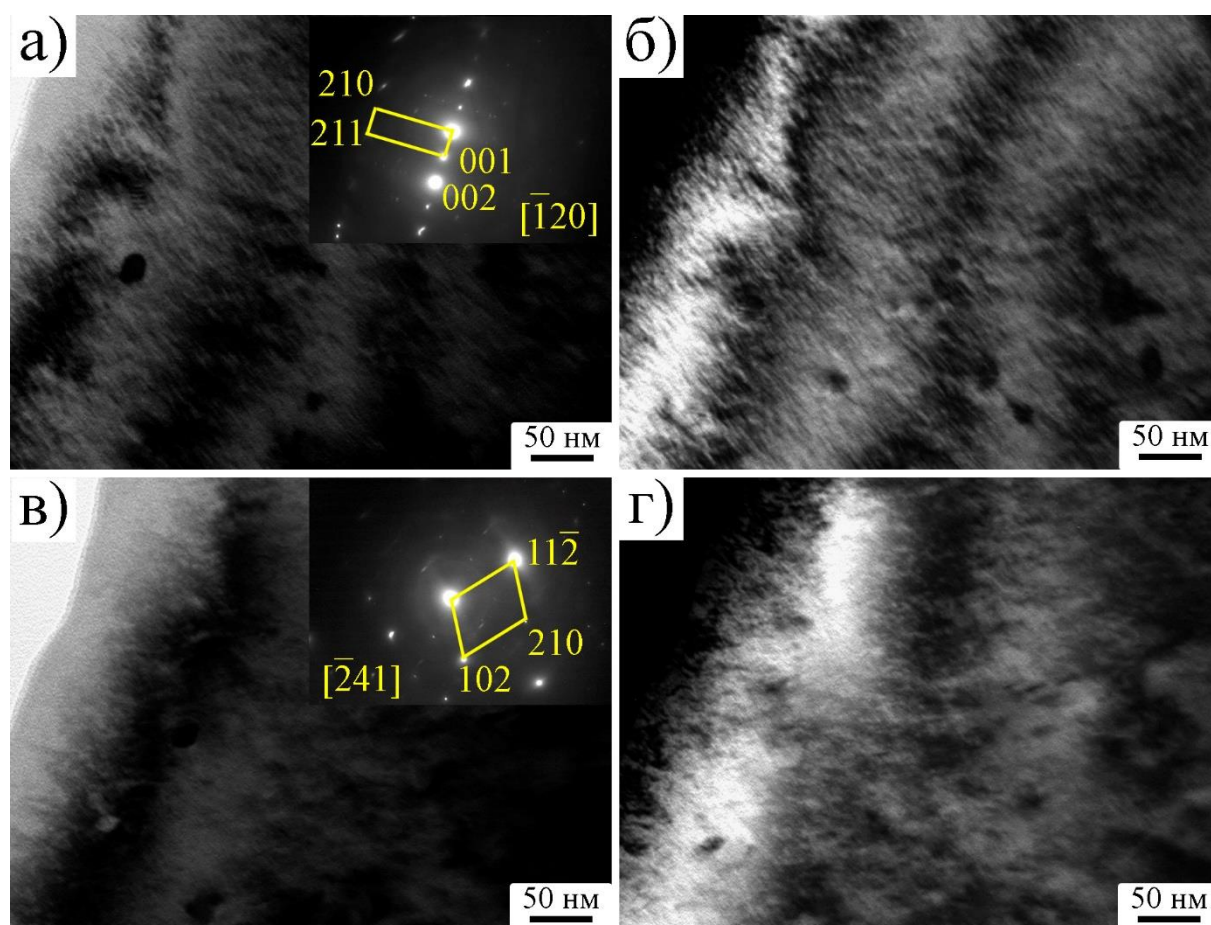


Рисунок 3.15 – Микроструктура τ -фазы ленты, отожженной при 700 °С в течение 20 мин, а) светлое поле (направление пучка близко к $[\bar{1} 2 0]$), б) тёмное поле (0 0 2), в) светлое поле (направление пучка близко к $[\bar{2} 4 1]$), г) тёмное поле (1 1 $\bar{2}$)

В решётке упорядоченного твёрдого раствора $L1_0$ возможны два варианта дислокаций с различными векторами Бюргерса, которые могут расщепляться на сверхчастичные и частичные дислокации Шокли, схемы дислокаций приведены на рисунке 3.16.

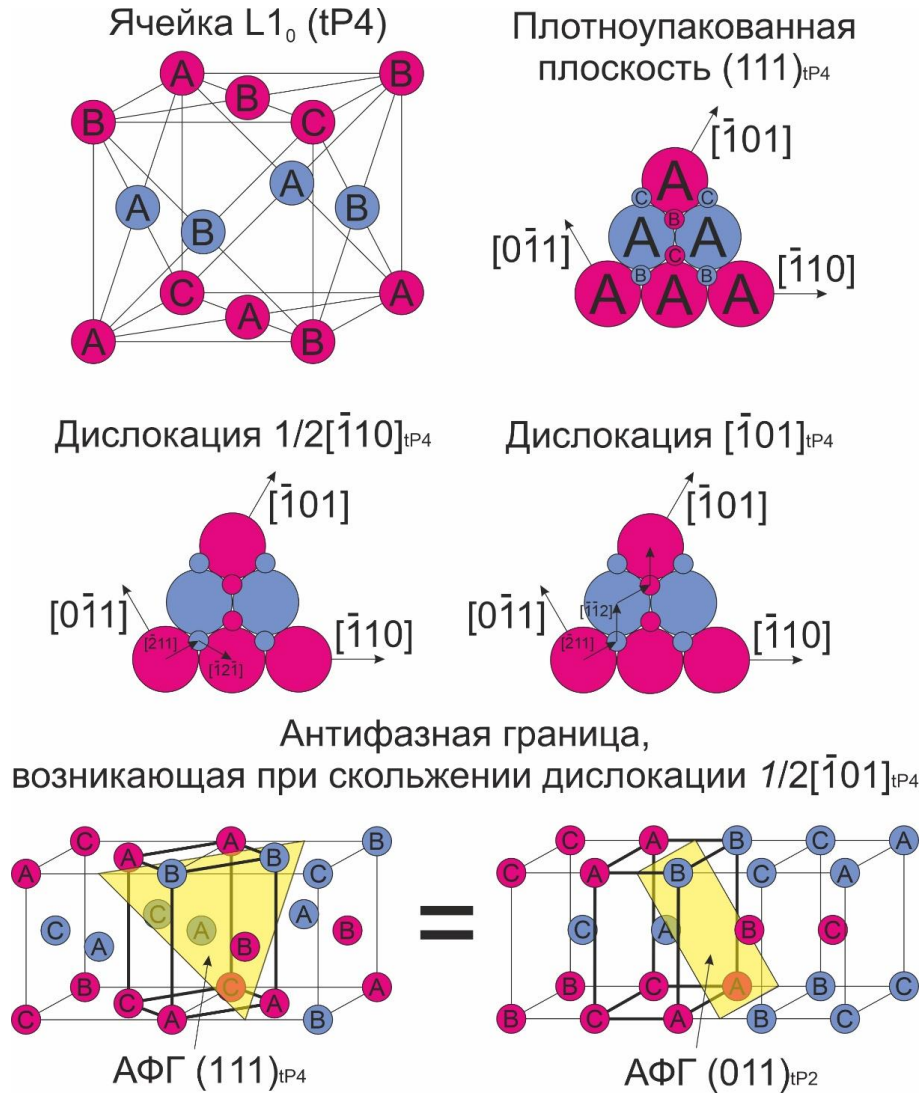


Рисунок 3.16 – Схемы дислокаций и АФГ в решётке типа $L1_0$, буквами А, В и С обозначены атомы различных плотноупакованных слоёв $(1\ 1\ 1)_{tP4}$

Так как решётка $L1_0$ является сверхструктурой на базе ГЦК решётки, для описания дислокационных реакций в данной структуре уместно использовать нотацию $tP4$. Тогда соответствующие дислокационные реакции имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}[\bar{1}\ 1\ 0] &= \frac{1}{6}[\bar{2}\ 1\ 1] + \frac{1}{6}[\bar{1}\ 2\ \bar{1}] \\ [0\ 1\ \bar{1}] &= \frac{1}{2}[0\ 1\ \bar{1}] + \frac{1}{2}[0\ 1\ \bar{1}] = \frac{1}{6}[1\ 1\ \bar{2}] + \frac{1}{6}[\bar{1}\ 2\ \bar{1}] + \frac{1}{6}[1\ 1\ \bar{2}] + \frac{1}{6}[\bar{1}\ 2\ \bar{1}] \end{aligned} \quad (3.1)$$

Дислокация $[0\ 1\ \bar{1}]_{\text{тР4}}$, как указано в разделе 1.2.2, является сверхдислокацией, так как скольжение дислокации с вектором Бюргерса $\frac{1}{2}[0\ 1\ \bar{1}]_{\text{тР4}}$ приведёт к тому, что атом Mn займёт позицию атома Al, поэтому для реализации полного сдвига потребуется вторая дислокация $\frac{1}{2}[0\ 1\ \bar{1}]_{\text{тР4}}$. По своей конфигурации дислокация $[0\ 1\ \bar{1}]_{\text{тР4}}$ представляет собой пару дислокаций $\frac{1}{2}[0\ 1\ \bar{1}]_{\text{тР4}}$, соединённых прослойкой АФГ или антифазного домена (случай, когда две АФГ разделены прослойкой, состоящей из нескольких плоскостей).

Для анализа вектора Бюргерса дислокаций, наблюдаемых на рисунке 3.15, необходимо воспользоваться условием невидимости дислокации [128]:

$$(\vec{g}, \vec{b}) = 0, \quad (3.2)$$

где $\vec{g}$ – вектор действующего отражения;

$\vec{b}$ – вектор Бюргерса дислокации.

Анализ рисунка 3.15 показал, что контраст от дислокаций присутствует на изображении для отражения $(0\ 0\ 2)_{\text{тР2}}$, но практически отсутствует для отражения $(1\ 1\ \bar{2})_{\text{тР2}}$. Дислокации $\vec{b} = \frac{1}{2}[\bar{1}\ 1\ 0]_{\text{тР4}} = [\bar{1}\ 0\ 0]_{\text{тР2}}$ не могут создавать контраст в отражении $(0\ 0\ 2)_{\text{тР2}}$, поскольку для них должно выполняться условие невидимости. В отражении $(1\ 1\ \bar{2})_{\text{тР2}}$, напротив, такие дислокации должны быть видимы, поскольку скалярное произведение их вектора Бюргерса на вектор обратной решетки для выбранного отражения не равно нулю. Таким образом, в образце, отожженном при температуре 700 °С, наблюдаются дислокации $\vec{b} = \frac{1}{2}[0\ 1\ \bar{1}]_{\text{тР4}} = \frac{1}{2}[\bar{1}\ 1\ \bar{1}]_{\text{тР2}}$.

Следует отметить, что, несмотря на то, что изображения на рисунке 3.13 были получены во многолучевых условиях, наблюдаемые дислокации удовлетворяют условиям невидимости при условии, что их вектор Бюргерса $\vec{b} = \frac{1}{2}[1\ 0\ \bar{1}]_{\text{тР4}} = \frac{1}{2}[1\ 1\ \bar{1}]_{\text{тР2}}$. Анализ условий контраста показывает, что дислокации невидимы в отражении $(\bar{1}\ 1\ 0)_{\text{тР2}}$, но видны в отражении $(0\ 3\ 1)_{\text{тР2}}$.

Наличие изолированных пар дислокаций $\frac{1}{2}[0\ 1\ \bar{1}]_{\text{тР4}}$, образующих сверхдислокацию с антифазной границей между слоями, не было обнаружено с помощью ПЭМ. Это отсутствие потенциально объясняется высокой плотностью сверхчастичных дислокаций, присутствующих в материале. Кроме того, важно отметить, что наблюдаемый «полосчатый» контраст не соответствует обычным картинам дислокационного контраста. По-видимому, этот контраст создается высокой плотностью параллельных дислокаций, отдельные линии которых больше не различимы на изображении. При исследовании образца отмечалось, что отдельные линии дислокаций редко различимы, чаще всего (но не всегда) вблизи тонких краев образца, в то время как «полосчатый» контраст наблюдался во всех остальных зернах $\tau(\gamma_2)$ -фазы, включая те, которые расположены далеко от края образца. Следует также обратить внимание, что изображения 3.12а,б и рисунок 3.14 были получены от образца, отожженного при 700°С, при

направлении пучка вдоль одной и той же оси зоны. Однако контраст на изображениях различается, что объясняется разницей в плотности дислокаций в этих областях. Поэтому было высказано предположение, что дислокации $\frac{1}{2} [0\ 1\ \bar{1}]_{tP4} = \frac{1}{2} [1\ 1\ \bar{1}]_{tP2}$ расположены периодически в структуре, разделенные слоями антифазных доменов, толщина которых совпадает с периодом наблюдаемого «полосчатого» контраста, т.е. составляет 3–10 нм. Получить темнопольное изображение дефектов в сверхструктурном отражении не удалось, по всей видимости, из-за высокой плотности дислокаций, которая определяет как малый размер слоев антифазных доменов, так и высокие внутренние напряжения, которые, вероятно, вызывают смещение атомов из их кристаллографических положений вблизи антифазной границы.

Ранее в работе Nieves et al. [42] было показано, что атомы Mn вблизи АФГ ориентируются антиферромагнитно. Однако авторы работы продемонстрировали это для АФГ, располагающейся в плоскости $\{1\ 0\ 0\}_{tP2}$. Но формирующаяся в результате скольжения сверхчастичной дислокации сдвиговая АФГ располагается в плоскостях $\{0\ 1\ 1\}_{tP2}$, а потому лежащие в таких плоскостях атомы Mn имеют иное атомное окружение. Вследствие чего установление характера магнитного взаимодействия между атомами Mn, лежащими на сдвиговой АФГ, требует отдельного рассмотрения. Кроме того, установленный порядок величины плотности дислокаций (10^{11} – 10^{12} см⁻²) показывает, что может быть значителен вклад в величину намагниченности насыщения антиферромагнитно ориентированных атомов Mn. Для оценки влияния АФГ на намагниченность быстроокалённой ленты был проведен расчёт методом функционала плотности.

Для осуществления расчёта было необходимо построить сверхъячейку, содержащую АФГ, при этом обладающую трансляционной симметрией. Для этого потребовалось перейти от тетрагональной ячейки $tP2$ к моноклинной примитивной ячейке, как это показано на рисунке 3.17.

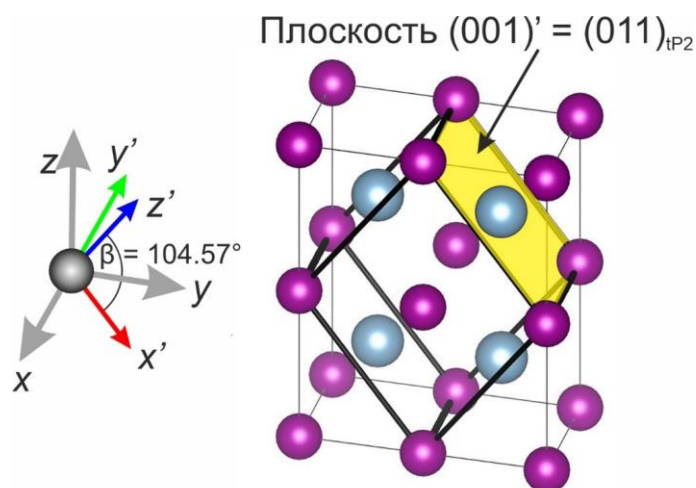


Рисунок 3.17 – Переход от тетрагональной ячейки $tP2$ к моноклинной примитивной ячейке

Новые оси x' и y' располагаются в плоскости $(0\ 1\ 1)_{\text{тР2}}$ под прямым углом друг к другу (ось y' направлена вдоль $[\bar{1}\ 0\ 0]_{\text{тР2}}$). Ось z' направлена вдоль $[0\ 1\ 1]_{\text{тР2}}$. При таком выборе осей плоскость $(0\ 1\ 1)_{\text{тР2}}$, в которой располагается АФГ, становится плоскостью грани $(0\ 0\ 1)'$.

Расчеты проводились для пяти сверхъячеек различной длины: число моноклинных ячеек N в суперъячейке составляло 11, 14, 16, 18 и 19. На рисунке 3.18а показана сверхъячейка $\text{Mn}_{38}\text{Al}_{38}$, для которой $N = 19$. В этой ячейке расстояние между двумя антифазными границами составляло 4,3 нм, что приблизительно равно 0,5–1 от наблюдаемого расстояния между антифазными границами.

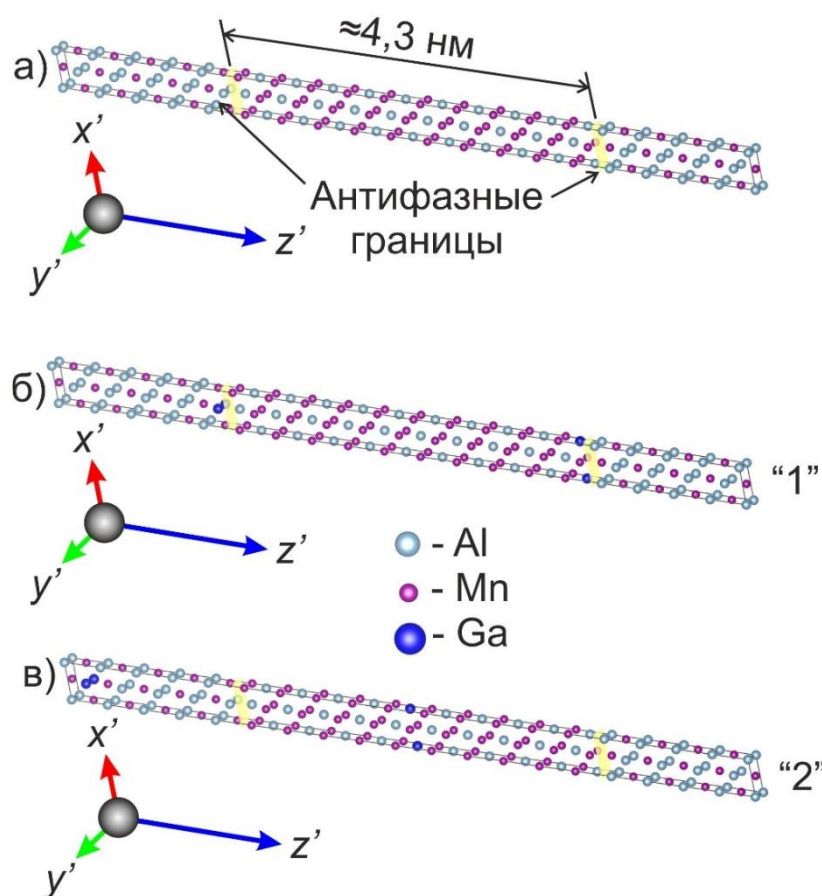


Рисунок 3.18 – а) Сверхъячейка $\text{Mn}_{38}\text{Al}_{38}$ ($N = 19$), содержащая две АФГ; б) сверхъячейка $\text{Mn}_{38}\text{Al}_{36}\text{Ga}_2$ с атомами Ga, расположенными на АФГ (конфигурация «1»); в) сверхъячейка $\text{Mn}_{38}\text{Al}_{36}\text{Ga}_2$ с атомами Ga, расположенными далеко от АФГ (конфигурация «2»)

Для расчетов методом функционала плотности было сделано несколько допущений. Во-первых, расчеты проводились для стехиометрического соотношения компонентов, то есть все сверхъячейки имели равное количество атомов Mn и Al. Данное допущение возникло по причине того, что определение энергетически выгодных позиций внутри сверхъячейки для

стехиометрического избытка атомов Mn (типичного для решетки τ -фазы) является отдельной задачей. Во-вторых, большинство расчетов проводилось без учета атомов галлия. Последнее предположение, как ожидалось, не окажет существенного влияния на результаты, учитывая, что атомы галлия занимают те же позиции, что и атомы алюминия [15, 16], и их радиусы приблизительно равны. Однако для проверки достоверности проведенных расчетов были выполнены дополнительные расчеты для решетки $N = 19$ с добавлением двух атомов галлия (что соответствует стехиометрии $\text{Mn}_{50,0}\text{Al}_{47,4}\text{Ga}_{2,6}$). При добавлении атомов галлия рассматривались две конфигурации сверхъячейки: 1) два атома галлия, расположенные вблизи антифазной границы (конфигурация «1», рисунок 3.18б), 2) два атома галлия, расположенные далеко от антифазной границы (конфигурация «2», рисунок 3.18в). Расчеты для более высокого содержания галлия требуют большей вычислительной мощности и поэтому в данном исследовании не осуществлялись.

Расчеты методом DFT показали, что сверхъячейка характеризуется более низкой энергией (~ 60 мэВ на АФГ) для антиферромагнитного обменного взаимодействия между атомами Mn, расположенными вдоль АФГ, чем для ферромагнитного взаимодействия (рисунок 3.19). Следовательно, антиферромагнитная конфигурация сдвиговой АФГ является предпочтительной. Результат был воспроизводим для любого из рассмотренных значений N , за исключением $N = 11$. Это объясняется тем, что при $N < 14$ плотность сверхчастичных дислокаций достигает приблизительно 10^{13} см^{-2} , т.е. значения, при котором происходит разрушение материала. Расчеты сверхъячейки при $N < 14$ показали плохую сходимость, подтверждая нестабильность такой конфигурации сверхъячейки. Поэтому моделирование структур меньшего размера, по-видимому, не имеет физического смысла. Для обеих конфигураций сверхъячейки, содержащей галлий, антиферромагнитное взаимодействие атомов марганца на АФГ также оказалось наиболее выгодным. Следует отметить, что конфигурация «1» имеет более низкую энергию, что предполагает, что атомы галлия будут преимущественно располагаться далеко от антифазной границы.

На рисунке 3.19 также показана зависимость среднего магнитного момента, приходящегося на одну примитивную ячейку, от числа примитивных ячеек для различных конфигураций АФГ: ферро- и антиферромагнитных. Очевидно, что сверхъячейка с антиферромагнитной конфигурацией АФГ демонстрирует меньшую намагниченность по сравнению с ферромагнитной АФГ. С увеличением длины сверхъячейки N , что соответствует уменьшению расстояния между АФГ, наблюдается небольшой рост магнитного момента сверхъячейки с антиферромагнитными АФГ. Этот эффект вызван соответствующим уменьшением концентрации АФГ, т.е. плотности сверхчастичных дислокаций, что приводит к

уменьшению числа антиферромагнитно связанных атомов Mn в АФГ. Для сверхъячейки $N = 19$ с антиферромагнитной АФГ намагниченность демонстрирует относительное уменьшение на 10,8% по сравнению со сверхъячейкой без дефектов, которая обладает магнитным моментом 4,606 μ_B на примитивную ячейку, как определено расчетами методом теории функционала плотности. Следовательно, высокая плотность антиферромагнитных АФГ влияет на намагниченность насыщения τ -MnAl. Тем не менее, следует отметить, что относительное снижение намагниченности, наблюдаемое экспериментально, может быть меньше, поскольку расчетное расстояние между антиферромагнитными АФГ в зернах τ -фазы в 1–2 раза больше для образца, отожженного при 700 °С. Добавление атомов Ga в расчеты не оказало существенного влияния на значения намагниченности сверхъячейки с антиферромагнитными АФГ: значение среднего магнитного момента для обеих конфигураций совпадает с тем же значением для сверхъячейки без атомов Ga.

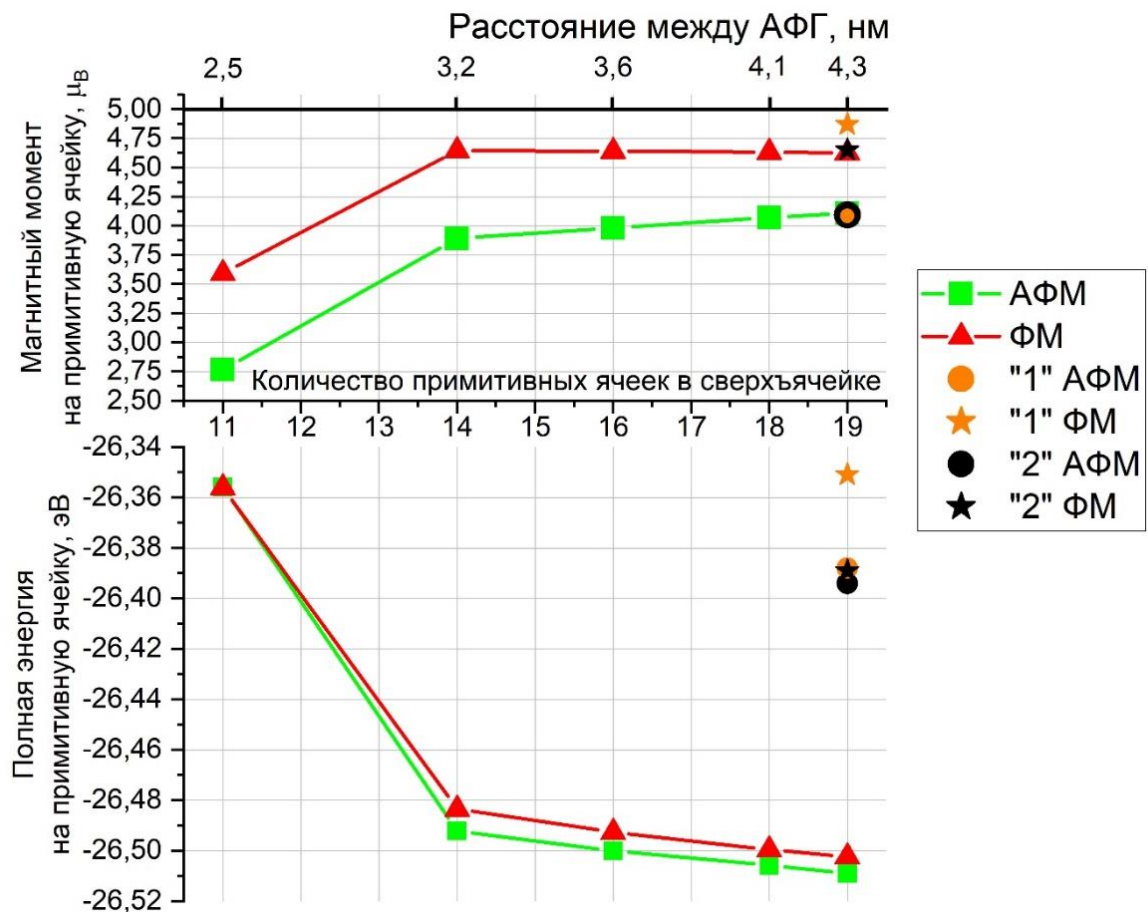


Рисунок 3.19 – Средний магнитный момент на одну элементарную ячейку MnAl и полная энергия на одну элементарную ячейку при ферромагнитном («ФМ») и антиферромагнитном («АФМ») упорядочении атомов вдоль антифазной границы.

Релаксация сверхъячейки также показала, что антиферромагнитное взаимодействие между атомами Mn на АФГ приводит к заметному сокращению расстояния между этими атомами по сравнению со случаем ферромагнитного взаимодействия (рисунок 3.20). Эта разница в межатомных расстояниях приводит к образованию сжимающих напряжений, которые могут вызывать скольжение дислокаций, следовательно, могут быть связаны с образованием высокой плотности дислокаций в зернах $\tau(\gamma_2)$. Кроме того, наличие упругих напряжений может привести к изменению расстояния между атомами Mn и дополнительному появлению антиферромагнитно связанных пар атомов Mn, как было показано для дислокаций $\frac{1}{2}[1\ 1\ 0]_{\text{IP4}} = [1\ 0\ 0]_{\text{IP2}}$ [51].

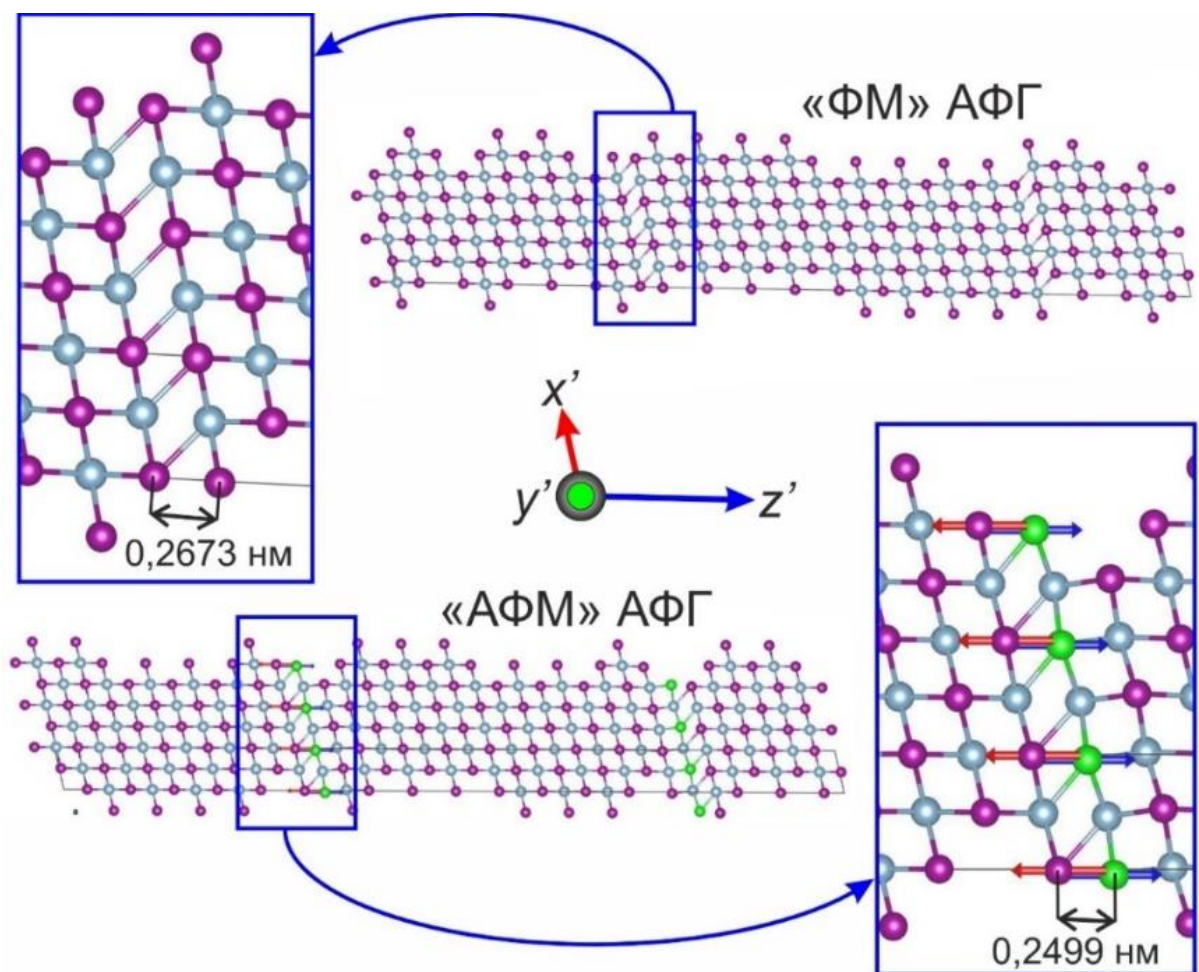


Рисунок 3.20 – Конфигурация сверхъячеек $\text{Mn}_{36}\text{Al}_{36}$, имеющих внутри две АФГ, в случае ферромагнитного «ФМ» и антиферромагнитного «АФМ» магнитного упорядочения атомов Mn на АФГ. Антиферромагнитно ориентированные атомы Mn показаны зелёным цветом

Для подтверждения предположения, что образец, содержащий высокую плотность дислокаций $\vec{b} = \frac{1}{2} [1\ 1\ \bar{1}]_{\text{IP2}}$, будет характеризоваться более низкой намагниченностью (приблизительно на 5-10%), чем образец, не содержащий высокой плотности таких дислокаций,

была получена петля магнитного гистерезиса в поле 5600 кА/м ($\mu_0 H = 7$ Тл) для быстро закаленной ленты $Mn_{55}Al_{36}Ga_9$, отожженной при температуре 700 °С (рисунок 3.21а). Удельная намагниченность насыщения σ_s ленты $Mn_{55}Al_{36}Ga_9$ составила приблизительно 90 А·м²/кг. Объемная доля τ -фазы в этом образце была определена в разделе 3.2.2 и достигла значения $(88,2 \pm 4,4) \%$, остальное составляло $(7,7 \pm 0,5)\%$ (β -Mn) и $(4,1 \pm 0,5) \%$ γ_2 . Поскольку данные об элементном составе фаз (β -Mn) и γ_2 не были получены из-за малого размера частиц, будем предполагать, что плотности фаз различаются незначительно, чтобы оценить удельную намагниченность насыщения τ -фазы (σ_τ). Следовательно, $\sigma_\tau \approx \sigma_s / \omega_\tau$, где ω_τ — объемная доля τ -фазы. Тогда $\sigma_\tau \approx (102,1 \pm 4,5)$ А·м²/кг. С учетом параметров решетки и элементного состава, рассчитанная плотность τ -фазы ρ составляет $(5,50 \pm 0,04)$ г/см³. Тогда намагниченность насыщения I_s равна $I_s = \rho \cdot \sigma_s [\tau\text{-фаза}] = (562 \pm 29)$ кА/м.

Для сравнения результатов быстрого намагничивания в закаленном и объемном состоянии были выбраны образцы несколько иного состава $Mn_{55}Al_{39,6}Ga_{6,4}$, экспериментально изученные Mix e. a. [6]. Этот сплав можно использовать в качестве эталона для сравнения, поскольку значение намагниченности в первую очередь зависит от содержания марганца в сплаве (которое в этом сплаве такое же, как в быстрозакаленных лентах, исследованных в данной диссертации). Легирование галлием, согласно [8], не оказывает существенного воздействия на намагниченность. Поэтому изменение его структуры в пределах ≈ 2 ат.% не должно приводить к существенным отличиям в величине намагниченности. Следует отметить, что литой образец содержит две τ -фазы. Однако точное значение намагниченности для каждой из τ -фаз одинаково с элементарным составом этой фазы до сих пор не установлено.

Достигнутое значение намагниченности насыщения фазы значительно меньше экспериментально полученного значения намагниченности насыщения объемного образца аналогичного состава $Mn_{55}Al_{39,6}Ga_{6,4}$, представленного в [6]. В указанной работе намагниченность насыщения составила 656 кА/м. Таким образом, измерения магнитных свойств подтверждают выдвинутую гипотезу, основанную на микроструктуре быстро закаленной ленты. Наблюдаемое снижение намагниченности насыщения (приблизительно 81-90% от максимального значения), вероятно, обусловлено присутствием антиферромагнитных атомов Mn на антифазной границе.

Коэрцитивная сила быстрозакалённого сплава достигла величины 118,9 кА/м, что является средним значением для быстрозакалённых сплавов τ -MnAl (например, [34, 45]), в которых содержится микрокристаллическая фаза $\tau(\epsilon)$. То есть, высокая плотность дислокаций, наблюдаемая нами в фазе $\tau(\gamma_2)$ и нехарактерная для $\tau(\epsilon)$ в быстрозакалённых лентах, не привела к заметному увеличению коэрцитивной силы. Vance e. a. [39] показали, что наличие АФГ должно

приводить к снижению критического поля образования домена обратной намагниченности при повышении поля смещения доменной стенки. Совместная работа этих двух механизмов должна приводить к облегчению перемагничивания, то есть снижению коэрцитивной силы, при затруднении намагничивания. Анализ формы петли гистерезиса, показанной на рисунке 3.21а, позволяет предположить действие обоих этих механизмов: наблюдается резкое снижение намагниченности во втором квадранте, в то время как ветвь намагничивания возрастает с увеличением поля более полого. В результате чего ширина петли вблизи $\sigma = 0$ меньше, чем при более высоких значениях магнитного момента. Таким образом, присутствующие в микроструктуре дефекты не позволяют получить высокие значения коэрцитивной силы.

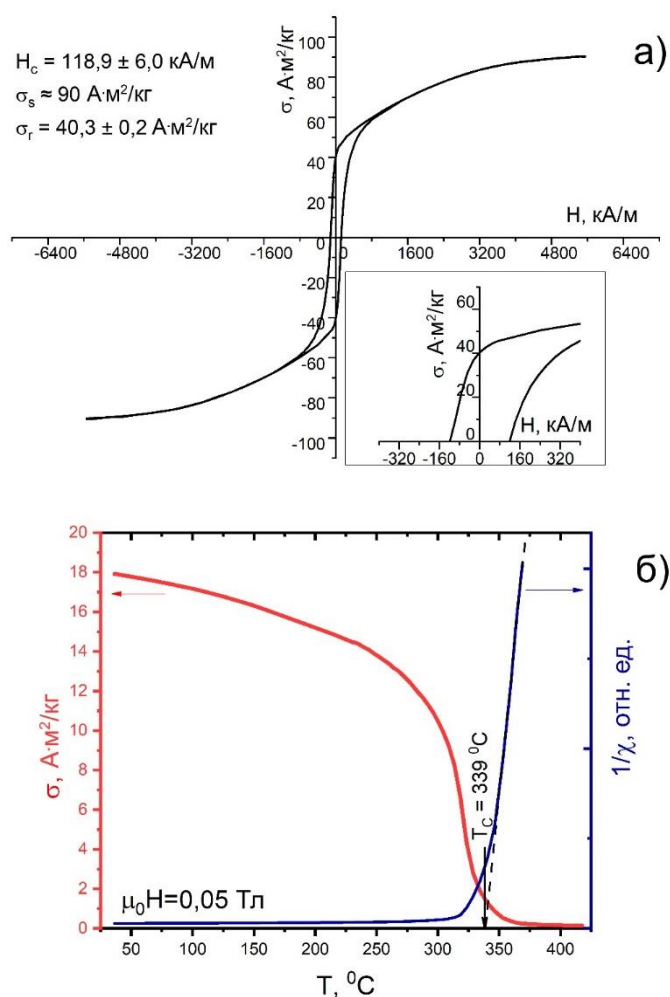


Рисунок 11 – а) Петля магнитного гистерезиса для быстро закаленной ленты Mn₅₅Al₃₆Ga₉ ($v = 10$ м/с, отжиг при 700 °C в течение 20 мин), полученная в поле $H = 5600$ кА/м ($\mu_0 H = 7$ Тл), б) Термомангнитная кривая для той же ленты, полученная во внешнем магнитном поле $H = 40$ кА/м ($\mu_0 H = 0,05$ Тл)

Термомагнитная кривая, показанная на рисунке 3.21б, подтверждает предположение, что быстрозакаленная лента содержит только одну ферромагнитную фазу с решеткой $L1_0$. Это проявляется в наличии только одной точки перегиба на кривой $\sigma(T)$, соответствующей одной температуре Кюри. Температура Кюри, определенная по этой кривой, составила 339 °С. Достигнутое значение выше температуры Кюри $\tau(\gamma_2)$ -фазы, измеренной в [8, 19] для сплавов, содержащих 55% марганца и около 6% галлия. Это объясняется повышенным содержанием марганца в $\tau(\gamma_2)$ -фазе, полученной в данной работе.

Также было проведено сравнение магнитных гистерезисных свойств лент, закалённых при различных v и отожжённых при температуре 700 °С. Исследование проводилось по петлям гистерезиса (рисунок 3.22), полученных в поле 2 Тл. Значения свойств, определённых по петлям, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Магнитные гистерезисные свойства лент, отожжённых при 700 °С, полученные в поле 2 Тл

v , м/с	I_r , кА/м	I_{max} , кА/м	H_c , кА/м
10	97	410	35
40	175	352	149

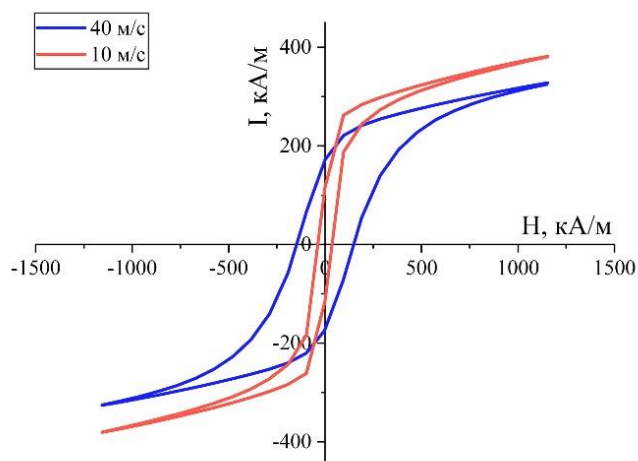


Рисунок 3.22 - Петли гистерезиса (в поле 2 Тл) для лент, полученных при $v = 10$ и $v = 40$ м/с отожжённых при 700 °С

Лента, закалённая при $v = 40$ м/с, характеризуется более высокими значениями остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, но более низкой максимальной намагниченностью. Для изготовления постоянных магнитов, однако, наиболее важное значение имеют I_r и H_c . Поэтому в

качестве прекурсора для спекания при проведении дальнейших исследований в этой области следует рекомендовать применение порошка, изготовленного из быстрозакалённых при $v = 40$ м/с лент.

Повышение остаточной намагниченности I_r и коэрцитивной силы H_c при увеличении v обычно может быть объяснено измельчением размера зерна, которое было продемонстрировано на сплаве $Mn_{53}Al_{47}$ в статье [59]. В [59], однако, было показано, что ленты τ -MnAl при быстрой закалке приобретают структуру ϵ -фазы, которая при последующем отжиге превращается в τ -фазу без существенного изменения размеров зерна. В настоящей работе исходная структура являлась двухфазной, причём фазовые составляющие имели вид не зёрен, а дендритов. Кроме того, согласно рисунку 3.4, повышение скорости закалки не приводило к существенному измельчению элементов микроструктуры. Поэтому, учитывая, что τ -фаза обыкновенно наследует размер зерна исходных фаз, в случае лент, легированных галлием, такое объяснение изменения свойств не выглядит правдоподобным. Однако повышение скорости охлаждения может также приводить к увеличению плотности дислокаций, как это было показано для массивных образцов в работе [51]. Увеличение плотности дислокаций может вызывать увеличение I_r и H_c , как и снижение I_{max} . Помимо этого, следует учесть, что формирование прослоек антифазных доменов при скольжении дислокаций $\vec{b} = \frac{1}{2} [1\ 1\ \bar{1}]_{IP2}$ может дополнительно снижать намагниченность насыщения, а также объяснять относительно слабый рост H_c . Проверить высказанные предположения путём изучения в ПЭМ быстрозакалённых при $v = 40$ м/с лент не представлялось возможным ввиду сложностей с пробоподготовкой.

4 Сплавы, легированные ванадием

Результаты, изложенные в настоящей главе, были опубликованы автором в статье [13].

4.1 Массивные образцы

4.1.1 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$

Первым был рассмотрен сплав номинального состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$. Состав был выбран исходя из предположения, выдвинутого Zhao е. а. [8], что атомы ванадия должны преимущественно занимать позиции 1(d) ячейки τ -фазы, присущие атомам алюминия. Таким образом, сплав $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ является аналогом сплава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ с точки зрения теоретических вероятностей заполнения узлов элементарной ячейки. Фактический элементный состав сплава после выплавки и закалки составил: Mn 54,4 %, Al 42,7 %, V 2,9 %.

После отжига при температуре 1000 °C и закалке в воду образец приобрёл многофазную структуру (рисунок 4.1а). Качественный анализ показал наличие в структуре смеси ϵ и τ -фаз. Кроме того, в спектре наблюдалась линия, которая могла быть идентифицирована как γ_2 -фаза, либо как κ -фаза, формирующаяся в ряде тройных систем (см. раздел 1.3.2) на основе двойной системы Mn-Al. Так как точно идентифицировать фазу не удалось, она была исключена из количественного анализа, что ввиду малой интенсивности линии не оказывало значимого влияния на результат. Из-за крупнокристалличности точный количественный анализ затруднён, однако наилучшее совпадение с экспериментальным спектром было получено при следующем соотношении фаз аппроксимирующего спектра: 22,3 % ϵ , 77,7 % τ (таблица 4.1). Следует отметить, что в двойных сплавах и сплавах τ -MnAl-C при закалке в воду обычно фиксируется высокотемпературная ϵ -фаза [20]. В данной работе образец, легированный ванадием, не удалось перевести в однофазное состояние путём закалки в воду. Кроме того, образец состоял преимущественно из τ -фазы, которая образуется в двойных сплавах при более низкой скорости охлаждения. Таким образом, наблюдается повышение критической скорости охлаждения на τ -фазу. Параметры решётки фаз составили:

ϵ : $a = 0,2701$ нм, $c = 0,4355$ нм;

τ : $a = 0,2805$ нм, $c = 0,3449$ нм, $c/(a\sqrt{2}) = 0,870$.

Видно, что параметры решётки τ -фазы сплава, легированного ванадием, отличаются от двухкомпонентного сплава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ ($a = 0,2777$ нм, $c = 0,3571$ нм [34]). Принимая во внимание, что радиус атома V (0,134 нм) меньше радиуса атома Al (0,143 нм [8]), можно объяснить уменьшение параметра c , предполагая, что атомы V занимают позиции атомов Al, из-за чего решётка сжимается. Наблюдаемое увеличение параметра a из такого предположения объяснить

нельзя (во всяком случае, из соображений кристаллографического анализа). Поэтому возможно два варианта: 1) часть атомов V также занимает позиции меньших по размеру атомов Mn (их радиус составляет 0,126 нм [8]), в результате чего параметр a несколько возрастает, 2) атомы V, как и предполагали авторы работы [8], вытесняет атомы Mn из позиций 1(d), в результате чего увеличивается доля атомов Al в этих позициях и, соответственно, параметр a также возрастает. Таким образом, однозначного вывода о позициях, которые занимает ванадий, на основании данных рентгеновских исследований сделать нельзя, поэтому требуются дополнительные исследования.

Таблица 4.1 – Фазовый состав образца состава $Mn_{55}Al_{42}V_3$ после закалки в воде и отжигов при различных температурах

Образец	ε	τ	(β -Mn)	κ
Закалка в воде	$22,3 \pm 1,1$	$77,7 \pm 3,9$	-	-
470 °C	-	$74,7 \pm 3,9$	$18,6 \pm 1,1$	$6,8 \pm 0,5$
500 °C	-	$41,5 \pm 2,1$	$55,7 \pm 2,8$	$2,8 \pm 0,5$
600 °C	-	-	100	-

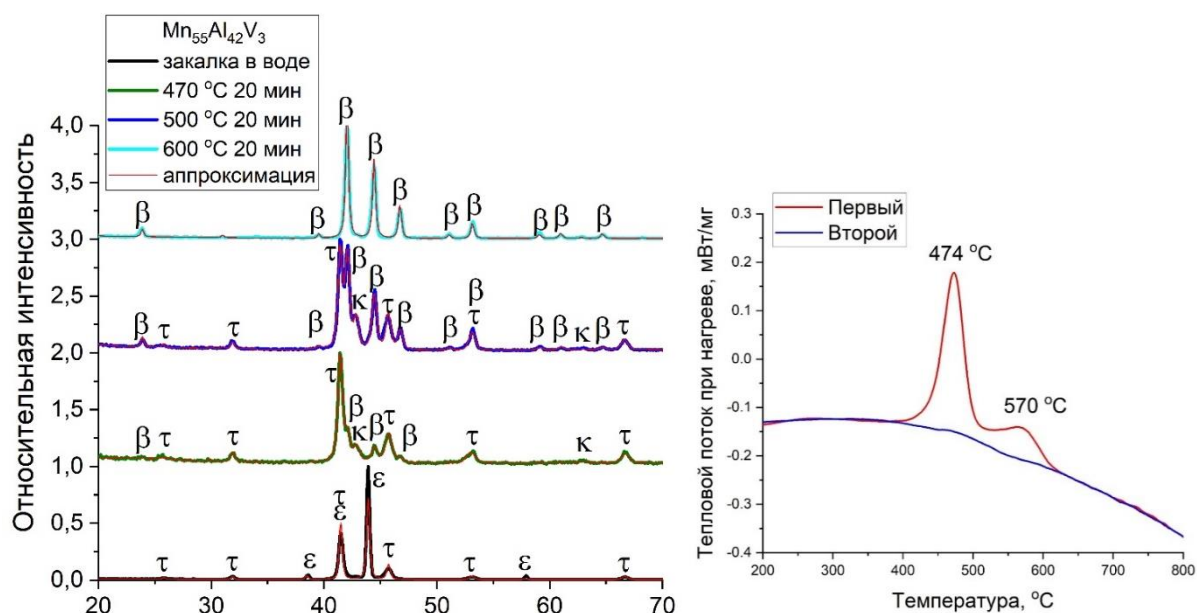


Рисунок 4.1 – а) Рентгеновские дифрактограммы, полученные от образца $Mn_{55}Al_{42}V_3$ после закалки в воде и отжигов при различных температурах, б) зависимость теплового эффекта при нагреве от температуры нагрева образца $Mn_{55}Al_{42}V_3$

Изучение закалённого в воду образца методом ДСК (рисунок 4.1б) показало наличие двух экзотермических эффектов и отсутствие эндотермических эффектов при нагреве до 800 °С. Для идентификации протекающих превращений были проведены отжиги. Первый отжиг был осуществлён при температуре 470 °С, отвечающей пику теплового эффекта на кривой ДСК. Согласно результатам РСА (рисунок 4.1а, таблица 4.1), после такого отжига содержание τ -фазы в сплаве оставалось неизменным в пределах ошибки, исчезали линии ε -фазы, появлялись линии (β -Mn), идентифицировались линии κ -фазы. Повышение температуры отжига до 500 °С привело к заметному снижению объёмной доли τ -фазы, при этом возрастала доля (β -Mn). κ -фаза, по всей видимости, присутствовала в исходном закалённом образце, её содержание в рассмотренном температурном интервале было принято как неизменное. На основании полученных результатов, было установлено, что превращение, протекающее после закалки в воду в сплаве $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ при температуре 474 °С представляет собой фазовый переход $\varepsilon \rightarrow (\beta\text{-Mn})$, при более высоких температурах реализуется распад τ -фазы с образованием (β -Mn).

С использованием образца состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ было дополнительно проведено исследование влияния скорости охлаждения после отжига при температуре 1000 °С. Образец в данном эксперименте охлаждали в воде, не разбивая ампулы, для реализации более низкой скорости охлаждения. Результатом проведения такой термообработки стало получения в образце практически однофазной структуры (β -Mn) с малой долей γ_2 , составившей $1,3 \pm 0,5$ % (рисунок 4.2).

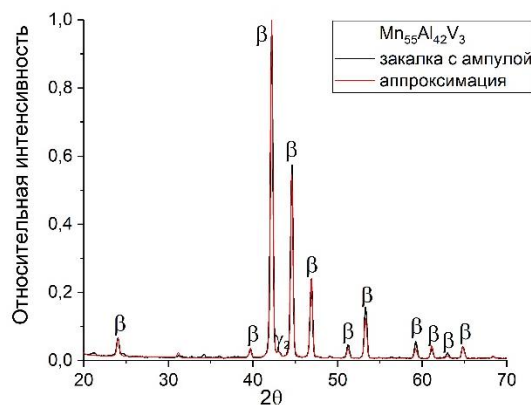


Рисунок 4.2 – Рентгеновская дифрактограмма, полученная от образца $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ после отжига при 1000 °С и охлаждения в воде вместе с кварцевой ампулой

С учётом того, что элементный состав после термообработки был следующим: Mn 55,0 %, Al 41,8 %, V 3,1 %, - то есть не наблюдается существенных отклонений состава от номинального, данный результат говорит о том, что:

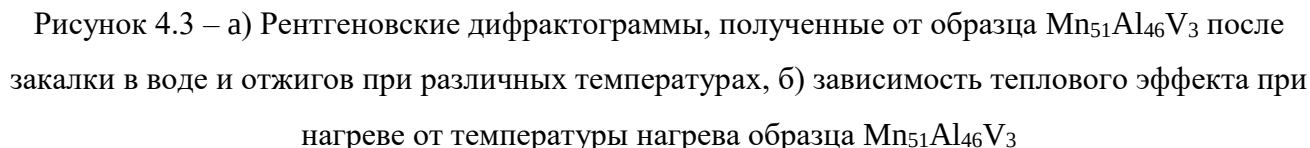


Таблица 4.2 – Фазовый состав образца состава $Mn_{51}Al_{46}V_3$ после закалки в воде и отжигов при различных температурах

Фазовый состав	ϵ	γ_2	(β -Mn)	κ
Закалка	$46,5 \pm 2,3$	$51,2 \pm 2,5$	-	$2,3 \pm 0,5$
400 °C	-	$53,9 \pm 2,7$	$46,1 \pm 2,3$	-
700 °C	-	$52,7 \pm 2,6$	$45,8 \pm 2,3$	$1,5 \pm 0,5$

Исследование закалённого образца методом ДСК не позволило в явном виде выделить какие-либо тепловые эффекты превращений помимо сильно размытого пика, максимум которого наблюдался при температуре 682 °C. Кривая первого нагрева на всём своём протяжении значительно отклоняется от кривой повторного нагрева. Такой вид кривой может объясняться диффузионным характером реализующегося перехода, в результате которого образец из неравновесного фазового состояния постепенно переходит в равновесное. С повышением температуры превращение начинает протекать более активно, что и приводит к постепенному возрастанию теплового эффекта, которое наблюдается в интервале температур 400-750 °C. Поэтому для установления характера этого перехода была выбрана температура отжига 700 °C. Однако ввиду немонотонного поведения кривой при температуре ниже 400 °C также был осуществлён отжиг при 400 °C. Проведение качественного и количественного анализа показало, что в данном сплаве судя по всему, реализуется только превращение $\epsilon \rightarrow (\beta\text{-Mn})$, которое, по всей видимости, протекает диффузионным путём. Результаты количественного анализа образцов, отожжённых при 400 °C и 700 °C, сходятся в пределах ошибки, что объясняется тем, что распад метастабильной фазы идёт при любой температуре и, по-видимому, выбранное время выдержки является достаточным для полного протекания превращения как при 400 °C, так и при 700 °C. Стоит отметить, что в тройной системе Mn-Al-Ga реализуется превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau$, как это показано в разделе 3 данной диссертации, а также в [6], однако в системе Mn-Al-V такое превращение не наблюдалось: несмотря на то, что после закалки в воде образец $Mn_{51}Al_{46}V_3$ содержал фазу γ_2 , однако при проведённых отжигах τ -фаза не образовывалась.

4.1.3 $Mn_{53}Al_{44}V_3$

Фактический состав сплава $Mn_{53}Al_{44}V_3$ после отжига при температуре 1000 °C и закалки в воде составил Mn 52,9 %, Al 44,3 %, V 2,8 %. После отжига сплав характеризовался структурой ϵ -фазы с небольшим количеством магнитной фазы, присутствие которой обнаруживалось при помощи постоянного магнита. Так как наиболее интенсивная линия κ -фазы в спектре найдена не

была, фаза была идентифицирована как τ -фаза (самая интенсивная линия которой совпадает с линией ϵ -фазы). Результаты количественного анализа представлены в таблице 4.3, а рентгеновские дифрактограммы – на рисунке 4.4а.

На ДСК кривой первичного нагрева закалённого образца (рисунок 4.4б) наблюдалось три экзотермических превращения в интервале температур 20-800 °С. Отжиг образца при температуре 300 °С не выявил наличие каких-либо существенных изменений в фазовом состоянии образца (отсутствие в данном образце τ -фазы скорее всего объясняется неоднородностью фазового состава массивных образцов вследствие крупнокристалличности), в связи с чем первый пик теплового эффекта был отнесён к протеканию процессов структурной релаксации. Однако необходимо отметить, что в статье [24] наличие теплового эффекта при близкой температуре связывается с протеканием упорядочения $\epsilon \rightarrow \epsilon'$. В данной диссертации описанный тепловой эффект не наблюдался на других образцах.

Таблица 4.3 – Фазовый состав образца состава $Mn_{53}Al_{44}V_3$ после закалки в воде и отжигов при различных температурах

Образец	ϵ	τ	(β -Mn)	γ_2
Закалка в воде	95,4±4,8	4,6±0,5	-	-
300 °С	100	-	-	-
500 °С	-	91,6±4,6	8,4±0,5	-
650 °С	-	-	83,8±4,2	16,2±0,8

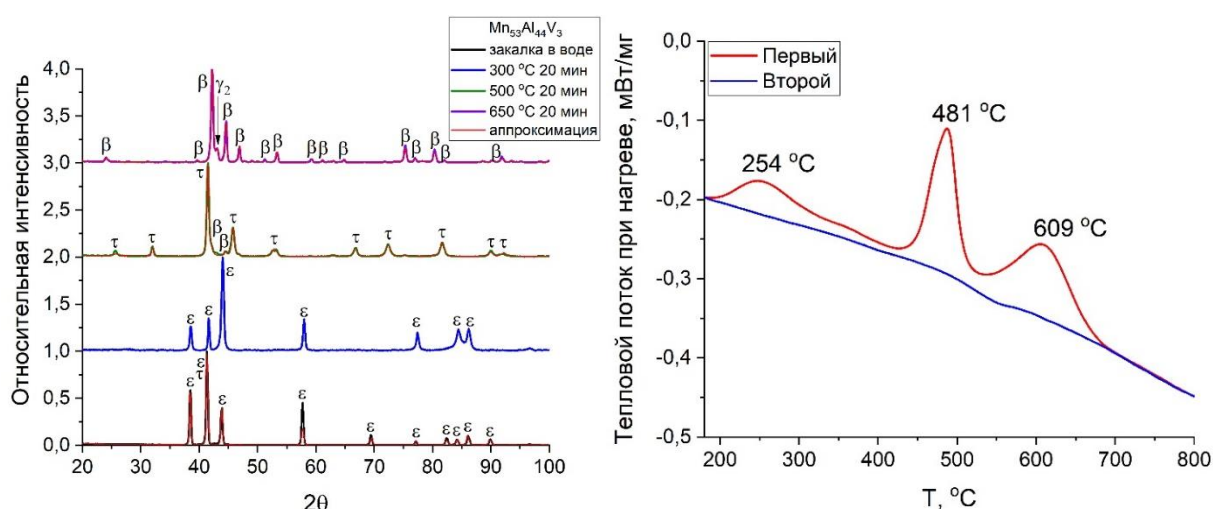


Рисунок 4.4 – а) Рентгеновские дифрактограммы, полученные от образца $Mn_{53}Al_{44}V_3$ после закалки в воде и отжигов при различных температурах, б) зависимость теплового эффекта при нагреве от температуры нагрева образца $Mn_{53}Al_{44}V_3$

Отжиг при температуре 500 °С в течение 20 минут привёл к протеканию превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$ (линии ε -фазы в спектре отожжённого образца не наблюдались). Доля τ -фазы составила 91,6 %, остальное – (β -Mn) (таблица 4.3). Параметры решётки τ -фазы: $a = 2,807$ нм, $c = 3,473$ нм, $c/(a\sqrt{2}) = 0,875$. Микроструктура отожжённого сплава представлена на рисунке 4.5б в сравнении со структурой исходного закалённого образца (рисунок 4.5а). Присутствие равновесной фазы (β -Mn) может быть обусловлено частичным распадом τ -фазы. Образование этой фазы наблюдается преимущественно по границам зёрен τ -фазы, что соответствует результатам работы [38]. Отдельно следует отметить большое количество двойниковых дефектов внутри зёрен τ -фазы.

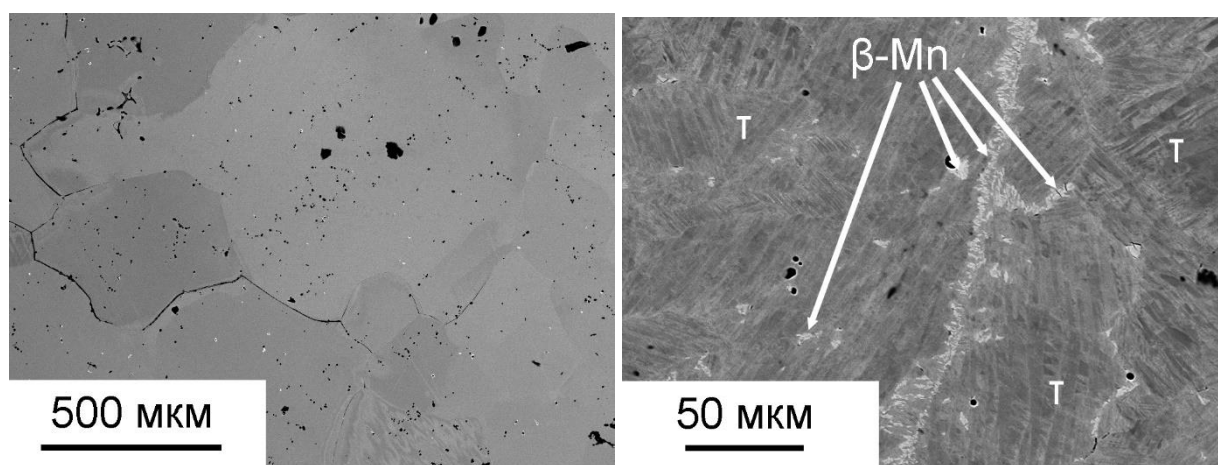


Рисунок 4.5 – Микроструктура сплава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ после закалки в воде (а) и последующего отжига при температуре 500 °С (б)

Отжиг образца при температуре 650 °С приводит к распаду ферромагнитной фазы с образованием смеси равновесных фаз: (β -Mn) и γ_2 в количестве 83,6 и 16,2 %, соответственно. Таким образом, наблюдаемый третий тепловой эффект обусловлен превращением $\tau \rightarrow (\beta\text{-Mn}) + \gamma_2$.

Микротвёрдость образца состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ после отжига при температуре 500 °С (то есть, содержащего 91,6 % τ -фазы) была измерена для оценки влияния легированием ванадия на механические свойства сплава τ -MnAl. Измеренная микротвёрдость τ -фазы составила 359 ± 6 HV. Согласно Sakka et al. [68], микротвёрдость быстрозакалённых лент двойных сплавов τ -MnAl составляет около 380 HV. В работе Fortuna e. a. [120] была измерена микротвёрдость массивного образца τ -MnAl, легированного углеродом и медью, в недеформированном состоянии твёрдость составила около 450 HV. Таким образом, образец, легированный ванадием, характеризуется величиной микротвёрдости, несколько ниже чем в случае двойных сплавов и существенно ниже в случае сплавов, легированных углеродом. Однако при сравнении результатов исследований следует учесть, что Sakka et al. проводили измерения на быстрозакалённых лентах, твёрдость

которых может быть несколько выше, чем твёрдость массивных образцов, ввиду меньшего размера зёрен.

4.1.4 Обсуждение результатов по массивным образцам Mn-Al-V

На основании фазового анализа образцов, содержащих 3 % V и различное содержание Mn в пределах области гомогенности τ -фазы двойного сплава Mn-Al, были сделаны следующие наблюдения:

- в сплаве состава $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$ τ -фаза не формируется, фазовый состав после закалки характеризуется структурой ($\gamma_2 + \epsilon$), проведение дополнительных отжигов не приводит к формированию τ -фазы в сплаве данного состава;

- в сплаве состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ удалось зафиксировать τ -фазу путём закалки в воде, при этом образец содержал некоторое количество ϵ -фазы, однако проведение дальнейших отжигов с целью получения однофазной структуры τ -фазы привело к образованию большого количества (β -Mn);

- сплав состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$, охлаждённый при более низкой скорости по технологии, применяемой к двойным сплавам τ -MnAl (закалка с ампулой), приобрёл структуру (β -Mn);

- сплав состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ после закалки в воде имеет структуру высокотемпературной ϵ -фазы с малой долей τ -фазы. Отжиг при температуре 500 °C позволяет реализовать превращение $\epsilon \rightarrow \tau$, в результате чего сплав содержит в себе 91,6 % τ -фазы и 8,4 % (β -Mn). Выше температуры 650 °C происходит распад τ -фазы с образованием равновесных (β -Mn) и γ_2 (84 % и 16 % по объёмной доле, соответственно).

Суммируя наблюдения, можно сделать вывод, что ванадий снижает термодинамическую стабильность τ -фазы, что проявляется в сужении области гомогенности, повышении критической скорости закалки, необходимой для фиксации фазы, а также в низкой температуре распада фазы. Образующаяся в сплаве $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ τ -фаза характеризуется большим количеством двойников.

На основании полученных данных был собран прототип фазовой диаграммы Mn-Al-V в области концентраций V = 3 % (мол.), Mn $\approx$ 50-55 % (мол.), представленный на рисунке 4.6а. На полученную схему также нанесена предполагаемая область существования метастабильной τ -фазы.

Также была предпринята попытка расчёта теоретической фазовой диаграммы Mn-Al-V в программе ThermoCalc с использованием встроенной базы данных COST2 (рисунок 4.6б). Концентрация ванадия задавалась равной 1, 2 и 3 %.

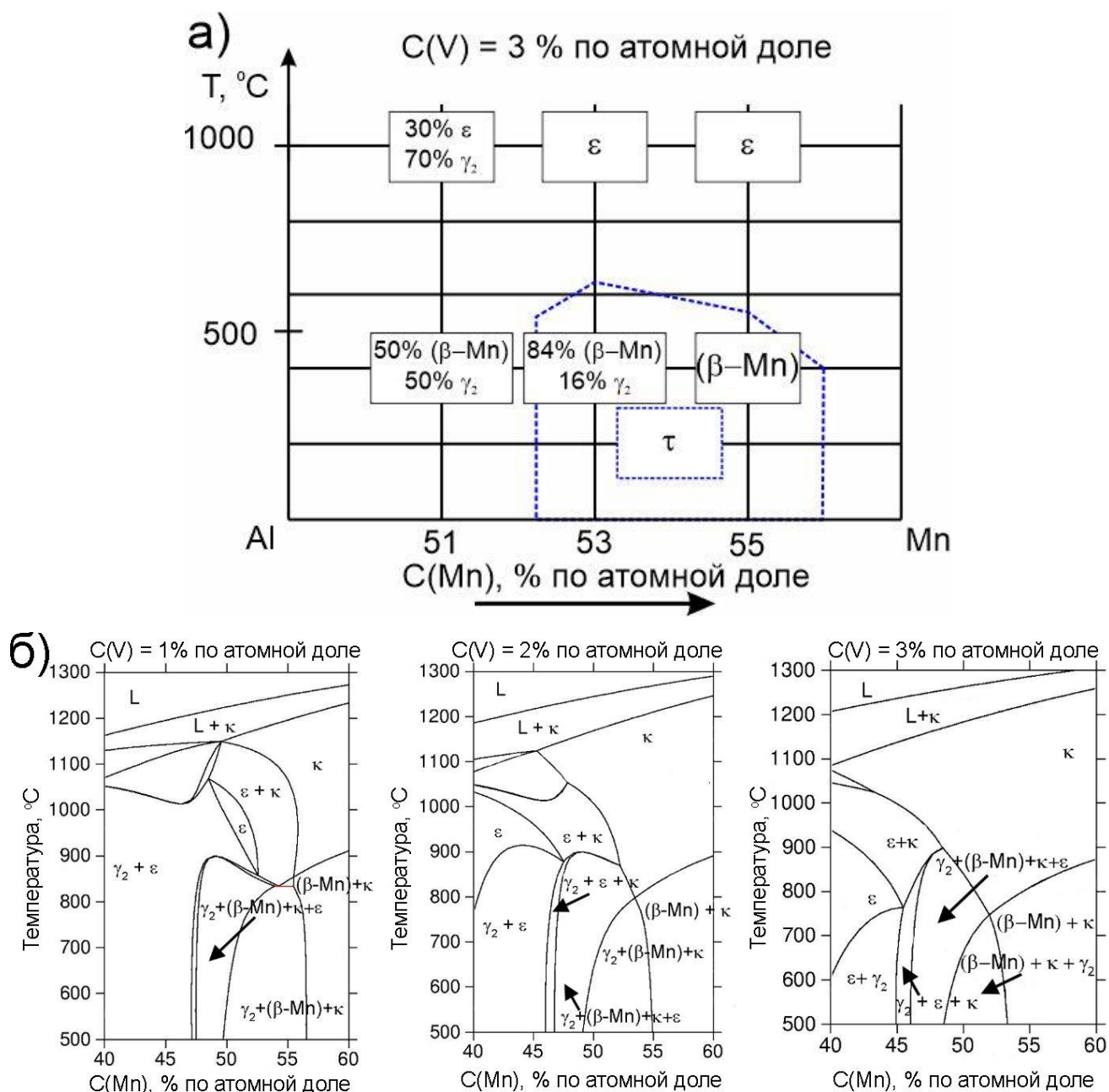


Рисунок 4.6 – а) Прототип фазовой диаграммы Mn-Al-V в области концентраций $V = 3\%$ (мол.), $Mn \approx 50-55\%$ (мол.), б) срезы диаграммы состояния Mn-Al-V при концентрации ванадия 1, 2 и 3 %, построенные при помощи программы ThermoCalc с использованием встроенной базы данных COST2

Полученные диаграммы отражают несколько явлений, наблюдаемых экспериментально. Во-первых, добавление ванадия смещает границу существования области $(\beta\text{-Mn})$ с 59 %, что характерно для двойных сплавов, до 53 % при концентрации ванадия 3 %. Это согласуется с экспериментальными данными, представленными на рисунке 4.6а. Во-вторых, на всех диаграммах присутствует κ -фаза, наблюдавшаяся экспериментально в небольших количествах в

данной работе. Согласно расчетным диаграммам, левая граница однофазной области для κ -фазы смещается в сторону меньших концентраций марганца по мере увеличения содержания ванадия. Однако диапазон концентраций для κ -фазы отличается от экспериментальных данных: в сплавах, содержащих 51-55 % Mn при 3 % V, высокотемпературной фазой является ε -фаза (на основании исследований структуры закаленных сплавов, где κ -фаза не превышала 5 %). Таким образом, высокотемпературная часть диаграммы может быть качественно точной, однако точное расположение границ между областями требует дальнейшего изучения.

4.2 Быстрозакалённые ленты

4.2.1 $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$

Быстрозакалённые ленты состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ после закалки имели структуру $\varepsilon + (\beta\text{-Mn})$ с незначительным количеством фазы, которая была идентифицирована по очень слабоинтенсивной линии на $\approx 42,9^\circ$ как γ_2 (κ и τ -фазы были исключены ввиду отсутствия магнитного отклика образца). Рентгеновская дифрактограмма представлена на рисунке 4.7а, а результаты количественного анализа занесены в таблицу 4.4. Фазовый состав быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ отличается от фазового состава лент двойных сплавов $\tau\text{-MnAl}$: согласно ряду исследований [9, 59, 68] в лентах при концентрациях марганца 53-55 % при быстрой закалке фиксируется высокотемпературная ε -фаза, ($\beta\text{-Mn}$) при этом не наблюдается. Данный факт подтверждает сделанный вывод о том, что ванадий повышает критические скорости закалки сплава (в данном случае, скорость закалки на ε -фазу).

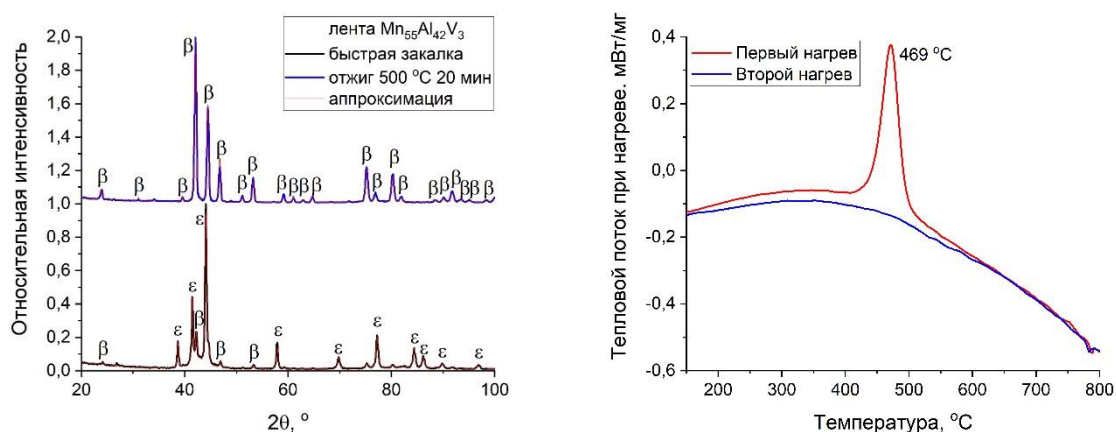


Рисунок 4.7 – а) Рентгеновские дифрактограммы, полученные от быстрозакалённых лент $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ в исходном состоянии и после отжига, б) зависимость теплового эффекта при нагреве от температуры нагрева лент $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$

Проведённый методом ДСК анализ (рисунок 4.7б) показал наличие одного экзотермического эффекта при нагреве лент, пик эффекта наблюдался при температуре 469 °С. Проведённый отжиг при температуре 500 °С привёл к получению однофазного состояния в лентах: на рентгеновском спектре отожжённого образца обнаруживались только линии (β -Mn) (рисунок 4.7а). Исходя из этого был сделан вывод, что при температуре 469 °С изучаемые ленты претерпевают фазовое превращение $\epsilon \rightarrow (\beta\text{-Mn})$. Это коррелирует с результатами, полученными для массивного образца того же состава, закалённого в воде. В случае массивного образца превращение $\epsilon \rightarrow (\beta\text{-Mn})$ реализовывалось при близкой температуре (474 °С, см. раздел 4.1.1).

Таблица 4.4 – Фазовый состав быстрозакалённых лент $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ в исходном состоянии и после отжига

Образец	ϵ	($\beta\text{-Mn}$)	γ_2
Быстрая закалка	$80,3 \pm 4,0$	$16,1 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,5$
500 °С	-	100	-

В быстрозакалённых лентах $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ не была зафиксирована τ -фаза ни после закалки, ни после отжига, что отличает их от массивного образца того же состава. Поэтому можно сделать предположение, что при быстрой закалке область гомогенности τ -фазы в сплавах, легированных ванадием, смещается в сторону меньших концентраций марганца. Возможно также, что в сплавах с ванадием граница области существования τ -фазы лежит близко к концентрации марганца равной 55 %, поэтому малые флуктуации элементного состава могут приводить к заметным изменениям фазового состава. Следует также отметить, при быстрой закалке фиксируется более высокая плотность дефектов (в частности, вакансий и границ зёрен), вследствие чего диффузия протекает быстрее в таких образцах при отжиге. Поэтому образование метастабильной τ -фазы может быть подавлено из-за быстрого протекания диффузионных процессов с образованием ($\beta\text{-Mn}$). Однако, как показано в разделе 4.2.2, при той же температуре отжига в сплаве иного состава τ -фаза всё же образуется, поэтому последнее кажется менее вероятным.

4.2.2 $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$

В исходном быстрозакалённом состоянии ленты $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$ характеризовались двухфазной структурой $\epsilon + \gamma_2$, соответствующая рентгеновская дифрактограмма представлена на рисунке 4.8а, а результаты количественного анализа – в таблице 4.5. Такой фазовый состав нехарактерен для лент, изготовленных из двойных сплавов. Однако стоит учесть, то в литературе

не представлены данные о фазовом составе быстрозакалённых лент, содержащих менее 53 % Mn. Поэтому в данной работе дополнительно были получены быстрозакалённые ленты номинального состава $Mn_{51}Al_{49}$ при линейной скорости вращения медного барабана равной 30 м/с. Фактический элементный состав нелегированных лент отклонился от номинального: Mn 52,2 %, Al 47,8 %, – однако имеет требуемую концентрацию марганца ниже 53 %, а также попадает в область гомогенности τ -фазы в двойных сплавах. Рентгеноструктурный анализ показал, что ленты имеют однофазную структуру γ_2 фазы. (рентгеновский спектр для данных быстрозакалённых лент может быть найден в Приложении, рисунок А.2). Проверка фактического состава быстрозакалённых лент $Mn_{51}Al_{46}V_3$ также показала отклонение от номинального состава: Mn 50,1 %, Al 46,8 %, V 3,1 %. Однако результаты, полученные на двух описанных образцах, показывают, что при быстрой закалке сплавы, содержащие менее 53 % Mn, склонны к образованию γ_2 -фазы.

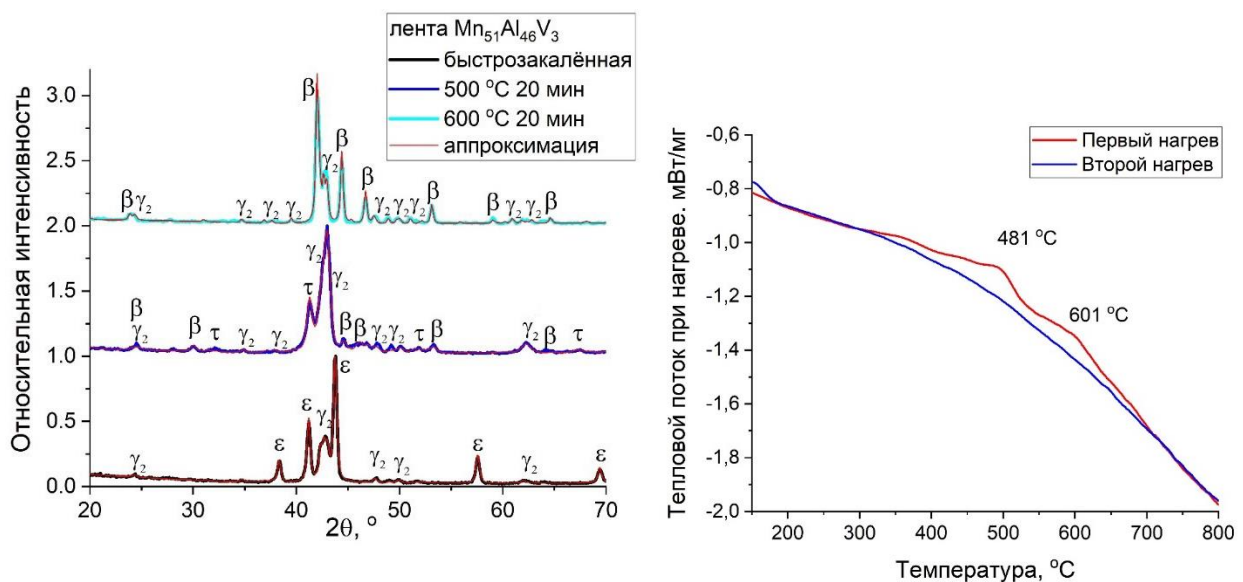


Рисунок 4.8 – а) Рентгеновские дифрактограммы, полученные от быстрозакалённых лент $Mn_{51}Al_{46}V_3$ в исходном состоянии и после отжигов при различных температурах, б) зависимость теплового эффекта при нагреве от температуры нагрева лент $Mn_{51}Al_{46}V_3$

Таблица 4.5 – Фазовый состав быстрозакалённых лент $Mn_{51}Al_{46}V_3$ в исходном состоянии и после отжигов при различных температурах

Образец	ϵ	γ_2	(β -Mn)	τ	κ
Быстрая закалка	70,1±3,5	24,0±1,2	-	-	5,9±0,5
500 °C	-	62,4±3,1	14,6±0,7	23,1±1,1	-
600 °C	-	40,0±2,0	60,0±3,0	-	-

На ДСК кривой первичного нагрева быстрозакалённых лент $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$ заметно два экзотермических тепловых эффекта: максимумы этих эффектов приходятся на 481 °С и 601 °С. Соответствующие температуры отжига были выбраны 500 °С и 600 °С. После отжига при 500 °С ленты демонстрировали отклик на постоянный магнит. РСА показал наличие в образце 23,1 % τ -фазы. Здесь наблюдается отличие от массивного образца того же номинального состава. Несмотря на более низкое фактическое содержание марганца, ленты демонстрируют наличие τ -фазы. Это подтверждает предположение, высказанное в разделе 4.2.1, что при быстрой закалке область гомогенности τ -фазы в сплавах, легированных ванадием, смещается в сторону меньших концентраций марганца.

4.2.3 $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$

Ленты состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ после быстрой закалки характеризовались наличием τ -фазы с малой долей ε -фазы (рисунок 4.9а, таблица 4.6). Полученный результат коррелирует с работой [9], в которой сплав того же номинального состава после быстрой закалки имел структуру чистой τ -фазы. Параметры решётки τ -фазы, определённые по данным РСА, составили $a = 0,2810$ нм, $c = 0,3455$ нм, $c/(a\sqrt{2}) = 0,8694$, что достаточно близко к параметрам решётки объёмного образца того же состава (см. раздел 4.1.3). Параметры решётки ε -фазы имели значения $a = 0,2706$ нм, $c = 0,4370$ нм.

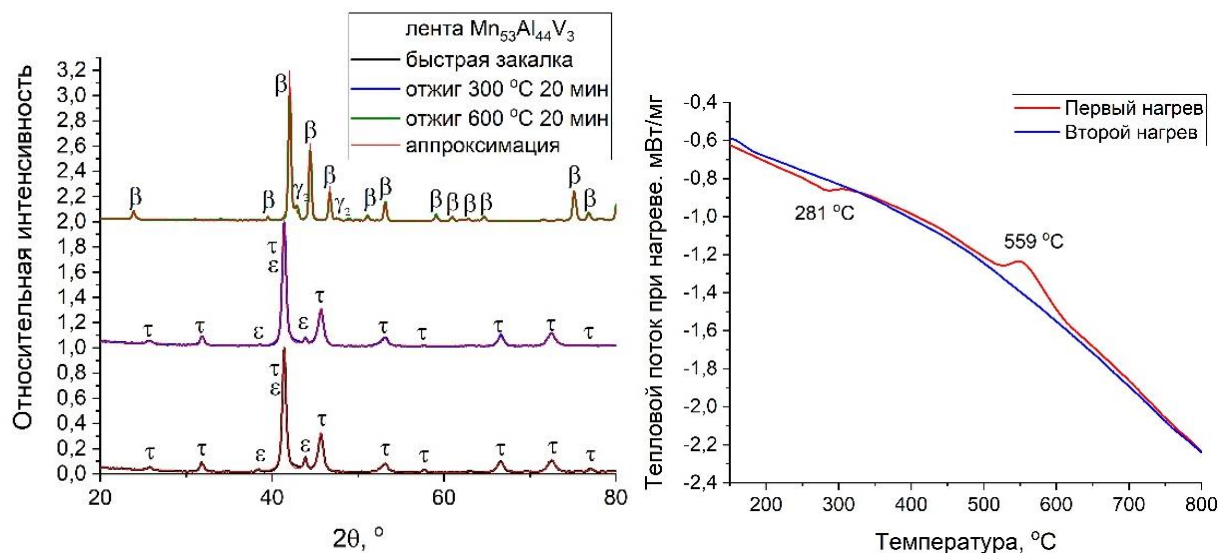


Рисунок 4.9 – а) Рентгеновские дифрактограммы, полученные от быстрозакалённых лент $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ в исходном состоянии и после отжигов при различных температурах, б) зависимость теплового потока при нагреве от температуры нагрева лент $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$

Таблица 4.6 – Фазовый состав быстрозакалённых лент $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ в исходном состоянии и после отжигов

Образец	ε	τ	(β -Mn)	γ_2
Быстрая закалка	$12,1 \pm 0,6$	$87,9 \pm 4,4$	-	-
300 °C	$7,2 \pm 0,5$	$92,8 \pm 4,6$		
600 °C	-		$89,0 \pm 4,5$	$11,0 \pm 0,6$

На кривой ДСК, полученной при нагреве лент $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ (рисунок 4.9б), наблюдается два тепловых эффекта: эндотермический (281 °C) и экзотермический (559 °C). Проведение отжига при температуре 300 °C показало, что значимых изменений в фазовом составе лент при данной температуре отжига не происходит (рисунок 4.9а, таблица 4.6), наблюдается слабое увеличение доли τ -фазы вследствие ускорения диффузионных процессов при повышенной температуре, в результате чего реализуется превращение $\varepsilon \rightarrow \tau$, протекающее по диффузионно-сдвиговому механизму. Так как тепловой эффект превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$ обычно является экзотермическим, был сделан вывод, что наблюдаемый эндотермический эффект обусловлен иным процессом, а именно высвобождением магнитоупругой энергии при переходе τ -фазы из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Таким образом, температура 281 °C для лент состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ соответствует температуре Кюри. Следовательно, легирование ванадием приводит к снижению этой температуры, так как в двойных сплавах она составляет ~ 360 °C [43]. Отжиг при температуре 600 °C привёл к распаду ферромагнитной фазы, в результате чего полученная микроструктура преимущественно состояла из (β -Mn), остальное – фаза γ_2 (таблица 4.6). Таким образом, превращение, пик теплового эффекта которого приходится на 559 °C, является превращением $\tau \rightarrow \gamma_2 + (\beta\text{-Mn})$.

Микроструктура быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ была изучена методом ПЭМ. Исследование подтвердило результаты рентгеноструктурного анализа: ленты преимущественно состоят из τ -фазы, при этом содержат малое количество ε -фазы. Размеры областей ε -фазы составляют порядка нескольких сотен нанометров (рисунок 4.10). Характеризуются наличием внутри дислокаций. На дифракционной картине от такой области помимо рефлексов ε -фазы также обнаруживаются сверхструктурные рефлексы, принадлежащие ε' -фазе. Проверка ориентационного соотношения показала, что в данном случае в явном виде наблюдается один из трёх вариантов ε' фазы, характеризующейся соотношением $(0\ 0\ 0\ 1)\ \varepsilon \parallel (0\ 0\ 1)\ \varepsilon'$, $[1\ 1\ \bar{2}\ 0]\ \varepsilon \parallel [0\ 1\ 0]\ \varepsilon'$. Интенсивных сверхструктурных максимумов двух других вариантов ε' не наблюдалось. Визуализировать области данной фазы путём темнопольного анализа не удалось

ввиду малой интенсивности сверхструктурных рефлексов. Таким образом, в сплавах τ -MnAl образованию τ -фазы, как и в двойных сплавах, предшествует формирование областей ε' -фазы.

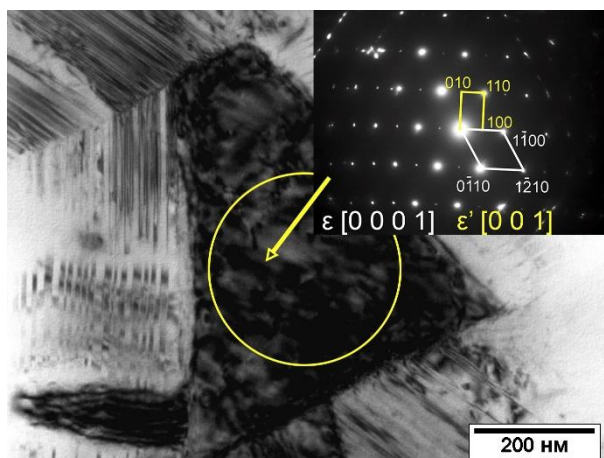


Рисунок 4.10 – Микроструктура области $\varepsilon / \varepsilon'$ фазы быстрозакалённых лент $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ после быстрой закалки ($v = 30$ м/с)

Ферромагнитная τ -фаза характеризуется наличием большого количества нанодвойников (рисунок 4.11). Для всех двойникованных областей изученного образца, для которых удалось получить микродифракции, плоскостью двойникования являлась плоскость $\langle 1\ 0\ 1 \rangle$ (в индексах tP4: $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$). Такую плоскость двойникования могут иметь истинные двойники и псевдодвойники, однако вторые встречаются редко (см. раздел 1.2.3), поэтому наблюдаемые двойники вероятнее всего являются истинными.

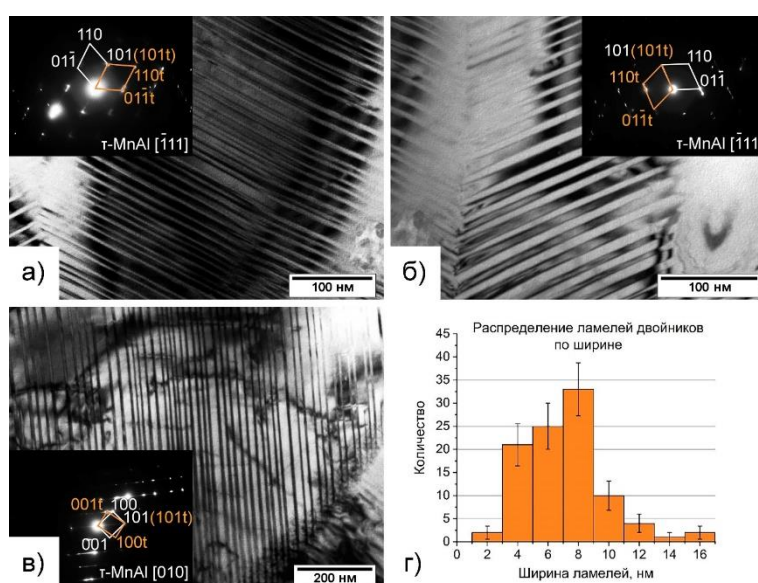


Рисунок 4.11 – Микроструктура τ -фазы быстрозакалённых лент $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ после быстрой закалки с линейной скоростью вращения барабана 30 м/с

Микроструктура τ -фазы, получаемой в лентах $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, существенно отличается от наблюдаемой в лентах $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$. Если в лентах, легированных галлием, зёрна содержали высокую плотность дислокаций, располагающихся планарно, то в лентах, легированных ванадием, в теле зёрен τ -фазы наблюдаются только единичные дислокации, но при этом присутствует большое количество нанодвойников.

Петля магнитного гистерезиса, представленная на рисунке 4.12, была измерена для быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ в поле насыщения. Образец характеризуется относительно низким значением коэрцитивной силы и остаточного удельного магнитного момента. Это обусловлено низкой плотностью дислокаций и большим количеством истинных двойников в зёрнах τ -фазы.

Полученное значение удельной намагниченности насыщения σ_s образца достаточно высокое и составляет $107,6 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Для вычисления значения удельной намагниченности насыщения τ -фазы (σ_τ) необходимо учесть объёмную долю τ -фазы (ω_τ) в изучаемых лентах (см. таблицу 4.6) и плотности τ и ε -фазы. Расчёт последних был осуществлён исходя из параметров решётки фаз и равного элементного состава обеих фаз. Полученные значения плотности составили $\rho_\varepsilon = 5,13 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$ и $\rho_\tau = 5,05 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$. Тогда σ_τ может быть найдена по формуле:

$$\sigma_\tau = \frac{\sigma_s(\rho_\varepsilon(1 - \omega_\tau) + \rho_\tau\omega_\tau)}{\rho_\tau\omega_\tau} \quad (4.1)$$

Тогда удельная намагниченность τ -фазы составит $122,2 \pm 8,7 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$.

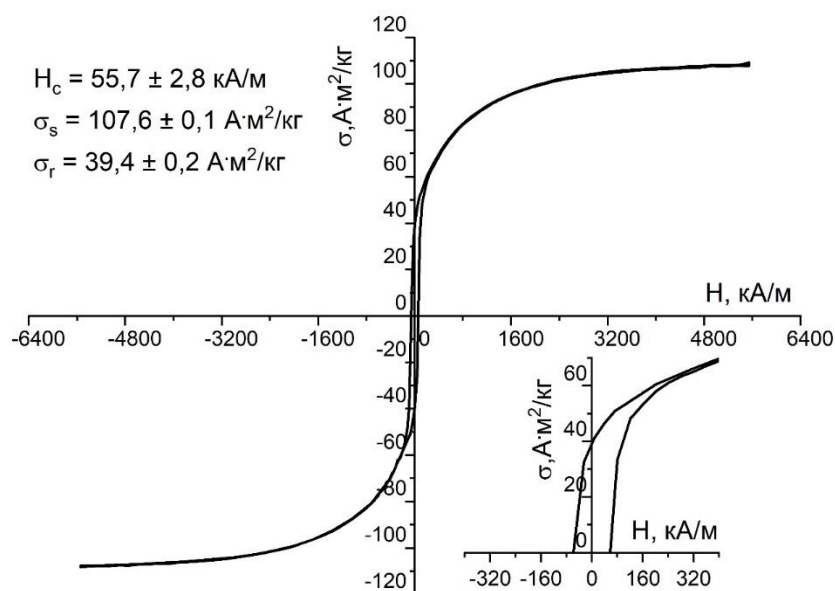


Рисунок 4.12 – Петля магнитного гистерезиса для быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, измеренная в поле 7 Тл

Для проверки утверждения, что эндотермический эффект, наблюдаемый на рисунке 4.9б, отвечает фазовому переходу ферромагнетик-парамагнетик, от ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ была получена термомагнитная кривая при нагреве и охлаждении образца до 400 °С, то есть до температуры, не превышающей температуру распада τ -фазы (рисунок 4.13).

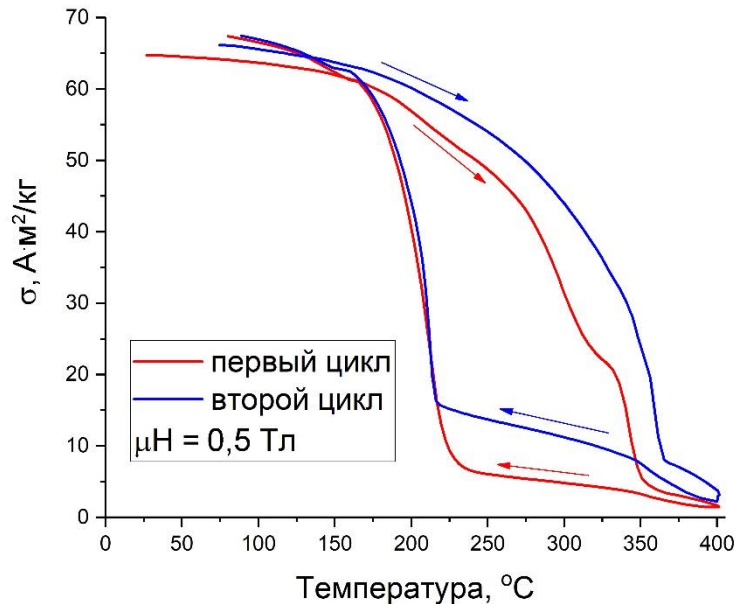


Рисунок 4.13 – Термомагнитная кривая, полученная при двух циклах нагрева и охлаждения быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ ($v = 30$ м/с)

При первом нагреве на термомагнитной кривой наблюдались ступени, намагниченность образца практически исчезала при температуре около 350 °С. После достижения температуры 400 °С образец начинал охлаждаться, при этом слабо начинала возрастать намагниченность. Однако резкое увеличение намагниченности начало происходить только при достижении температуры около 230 °С. Описанный эффект был воспроизведён при повторном нагреве того же образца. При этом слабо увеличилась температура Кюри при нагреве (до 370 °С), ступени на кривой второго нагрева не наблюдались. При охлаждении с 400 °С намагниченность возрастала быстрее, однако резкий подъём намагниченности вновь наблюдался при температурах ниже 230 °С. Таким образом, лента состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ демонстрировала гистерезис температуры Кюри.

Наличие обратимого фазового превращения наблюдалось на кривых, полученных методом ДСК при нагреве до 400 °С и последующем охлаждении (рисунок 4.14). В первом цикле кривая нагрева демонстрировала эндотермический эффект, минимум которого соответствовал температуре 292 °С. При охлаждении максимум экзотермического эффекта наблюдался при

температуре 210 °С. Во втором цикле температуры эффектов составили: 343 °С при нагреве и 211 °С при охлаждении.

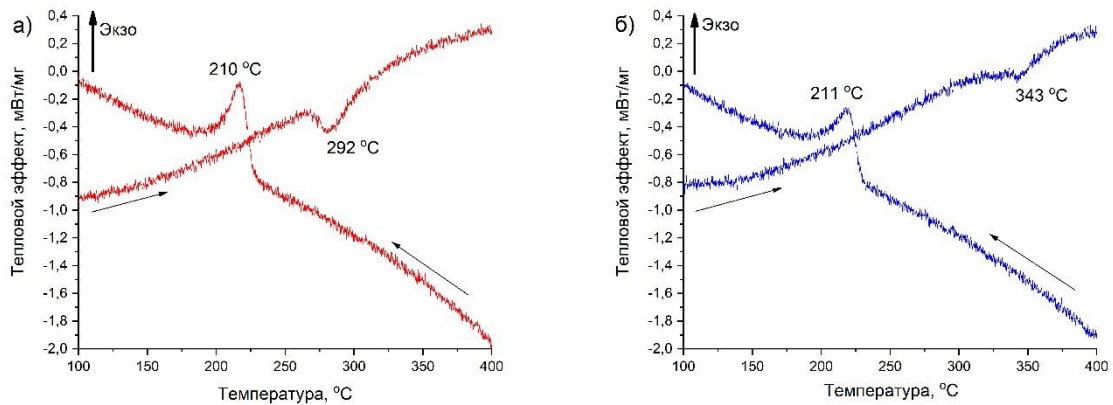


Рисунок 4.14 – Зависимости теплового эффекта от температуры при нагреве и охлаждении (скорость обоих процессов 5К/мин), полученные методом ДСК а) первый цикл, б) второй цикл

4.2.4 Обсуждение результатов по быстрозакалённым лентам Mn-Al-V

Совокупность проведённых исследований позволяет предполагать, что в быстрозакалённых сплавах τ -MnAl, содержащих 3 % ванадия, область существования τ -фазы слабо смещается в сторону более низких содержаний марганца по сравнению с массивными образцами. Такой вывод основан на том, что если в массивных сплавах τ -фазу удавалось сформировать при концентрациях марганца 53-55 %, то в быстрозакалённых лентах она наблюдалась при 51-53 %. Наибольшее количество τ -фазы в обоих случаях было получено на образцах состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$. Температура распада τ -фазы в быстрозакалённых лентах τ -MnAl, легированных ванадием, снижается по сравнению с массивными образцами того же состава. Так, например, температура фазового перехода $\tau \rightarrow (\beta\text{-Mn}) + \gamma_2$, определённая по ДСК, в быстрозакалённых лентах составляет 559 °С, в то время как в массивном образце того же состава она достигала 609 °С. Это объясняется увеличением плотности дефектов, формирующихся при быстрой закалке, вследствие чего ускоряется протекание диффузионных процессов и снижается температурный порог начала фазового перехода.

Проведённые исследования в совокупности с литературными данными позволяют составить схему зависимости структурного состояния быстрозакалённых лент в тройной системе Mn-Al-V, которая приведена на рисунке 4.15. Для заполнения схемы дополнительно были

получены ленты номинального состава $Mn_{52}Al_{46}V_2$ (фактический состав Mn 52,1 %, Al 45,6 %, V 2,4 %), рентгеновская дифрактограмма для данных лент приведена в Приложении (рисунок А.3).

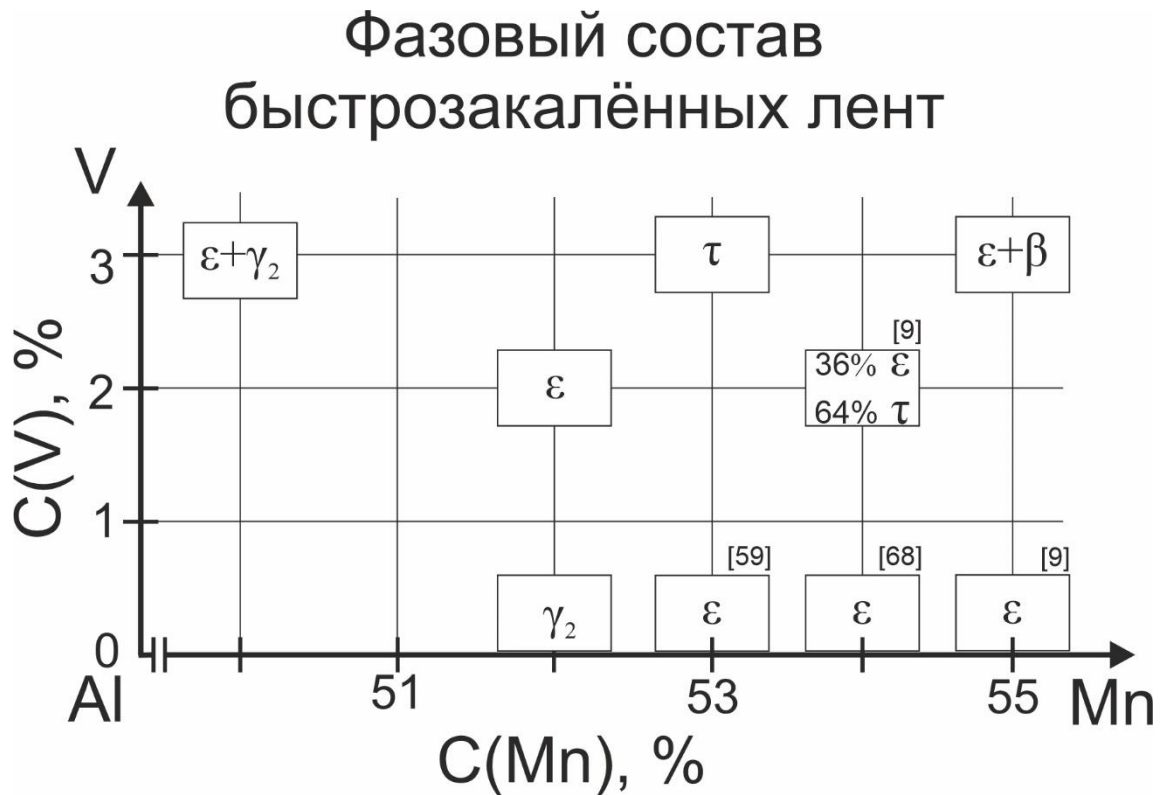


Рисунок 4.15 – Зависимость фазового состава быстрозакалённых лент от состава сплава Mn-Al-

V

Таким образом, повышение содержания ванадия ведёт к увеличению доли τ -фазы непосредственно после закалки, что обусловлено, вероятно, повышением критической скорости, необходимой для фиксации этой фазы. Однако область существования τ -фазы после закалки узкая: малое увеличение и уменьшение содержания марганца при неизменном содержании ванадия приводит к формированию иного фазового состояния, поэтому при получении лент методом быстрой закалки, по всей видимости, необходимо контролировать прецизионность состава. На схеме не приведена информация по фазовому составу при содержании ванадия более, чем 3 %. Это связано с предполагаемым формированием ферритмагнитной κ -фазы, присутствие которой в сплавах нежелательно, так как фаза имеет низкую константу магнитокристаллической анизотропии [74]. Формирование κ -фазы отмечалось и в рамках данной работы, что вероятнее всего связано с небольшими вариациями содержания ванадия в сплавах.

Полученное значение удельной намагниченности насыщения ленты $Mn_{53}Al_{44}V_3$ в пределах ошибки совпадает со значением ($120,5 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), достигнутым в работе [9]. Кроме того, данное значение слабо (в пределах ошибки) превышает значения σ_s , полученных на различных

сплавах на основе τ -MnAl в работах других авторов, например: $117 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ на порошке $(\text{Mn}_{0.55}\text{Al}_{0.45})_{98}\text{C}_2$ [95], $119 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ на массивном образце $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{46}$ [37]. Таким образом, быстрозакалённые ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ являются перспективными с точки зрения намагниченности насыщения, а потому требуют дальнейшего изучения с целью оптимизации микроструктуры.

Так как величина коэрцитивной силы, полученной на лентах $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, оказалась низкой, а в микроструктуре быстрозакалённой ленты наблюдалось большое количество двойников, следуя работе [59] были получены ленты того же состава, но закалённые при более высокой линейной скорости вращения барабана ($v = 40 \text{ м/с}$). Дифрактограмма данного образца может быть найдена в Приложении (рисунок А.4). Исследование показало, что повышение скорости закалки приводит к образованию в быстрозакалённых лентах преимущественно ε -фазы с малым содержанием τ -фазы. Следовательно, стратегия получения τ -фазы с малым размером зерна, при котором бы подавлялось образование двойников, непосредственно при быстрой закалке в данной системе легирования не реализуема. Однако, работы в данном направлении исследования следует продолжить, так, например, можно предложить осуществить поиск дополнительных легирующих элементов-модификаторов, уменьшающих размер зерна за счёт изменения энергии поверхностного натяжения или создания дополнительных центров кристаллизации.

Проведённые эксперименты позволяют предположить наличие магнитного фазового перехода первого рода в быстрозакалённом сплаве $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$. Причиной такого поведения могут быть 1) реализация структурного фазового перехода с образованием неферромагнитной фазы; 2) сильная зависимость величины обменного интеграла от межатомного расстояния [135]. Второе предположение предположительно является более вероятным: знак обменного интеграла между атомами марганца зависит от расстояния между ними (см. раздел 1.1.1), а при легировании ванадием решётка сжимается сильнее, чем в двойной системе ($c/(a\sqrt{2}) = 0,8694$ для быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, и $c/(a\sqrt{2}) \approx 0,91$ - типичное значение для двойных сплавов).

Дополнительным аргументом в пользу наличия сильной зависимости величины обменного взаимодействия от межплоскостного расстояния служит формирование нескольких ступеней на термомагнитной кривой. Наличие ступеней обычно сопряжено с существованием нескольких ферромагнитных фаз в системе. Однако в сплаве Mn-Al-V помимо τ -фазы ферромагнитной может быть только κ -фаза, температура Кюри которой составляет около $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако наличие κ -фазы в исследованном сплаве не фиксировалось, а на термомагнитной кривой наблюдается больше двух ступеней. Также следует обратить внимание на практически полное исчезновение ступеней на кривой повторного нагрева. Скорее всего, наличие ступеней обусловлено действием закалочных напряжений в лентах и/или напряжениями, возникающими

вблизи дефектов микроструктуры. Из-за действия напряжений межплоскостные расстояния в разных областях ленты могут отличаться, что оказывает влияние на величину обменного взаимодействия в данной области и, как следствие, различию температур Кюри в разных областях. После первого нагрева напряжения в ленте релаксируют, межплоскостные расстояния выравниваются по объёму ленты, поэтому пропадают ступени на термомагнитной кривой.

Заключение

1. Фазовое состояние литого сплава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, фиксируемое при закалке с $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, зависит от скорости охлаждения. При охлаждении в воде с ампулой в структуре наблюдаются фазы $\tau + \gamma_2$, при закалке в воде образуются $\varepsilon + \gamma_2$. При проведении последующего нагрева происходят фазовые превращения $\varepsilon \rightarrow \tau(\varepsilon)$ (только в закалённом в воде образце) и $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ (в обоих образцах). Температура фазового перехода $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$, измеренная при непрерывном нагреве, снизилась при повышении скорости охлаждения. Особенности структуры $\tau(\gamma_2)$ фазы, а также кинетики фазового перехода $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ позволяют предположить, что $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ протекает по массивному механизму.

2. Существенное повышение скорости закалки с переходом от массивных образцов $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ к быстрозакалённым лентам того же состава приводит к изменению закономерностей фазовых превращений относительно массивных образцов. Это проявляется в выделении частиц ($\beta\text{-Mn}$) при низких температурах и последующим их растворением при высоких. При повышении скорости охлаждения быстрозакалённой ленты происходит смещение фазовых переходов в область более низких температур. Полная последовательность фазовых переходов при нагреве быстрозакалённого сплава имеет вид: 1) до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\varepsilon \rightarrow \gamma_2$, 2) в диапазоне $\approx 400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\varepsilon \rightarrow \tau(\varepsilon)$, 3) $\approx 450\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$, 4) $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\tau(\varepsilon) \rightarrow (\beta\text{-Mn})$, 5) $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$: растворение ($\beta\text{-Mn}$), 6) выше $700\text{ }^{\circ}\text{C}$: распад τ -фазы. Растворение фазы ($\beta\text{-Mn}$) в интервале температур $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ при увеличении объёмной доли τ -фазы свидетельствует о более высокой термодинамической стабильности ферромагнитной фазы, легированной галлием, по сравнению с фазой, формирующейся в двойном сплаве. Наибольшее количество τ -фазы, полученное в работе, составило: 88,2 % при линейной скорости вращения медного барабана $v = 10\text{ м/с}$ и последующем отжиге при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 20 минут, а также 87,4 % при $v = 40\text{ м/с}$ и последующем отжиге при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 20 минут.

3. В микроструктуре τ -фазы в быстрозакалённых лентах наблюдается высокая плотность дислокаций, которые имеют вектор Бюргерса $\frac{1}{2}\langle 1\ 1\ 1 \rangle$. Скольжение таких дислокаций приводит к образованию прослоек антифазных доменов, разделённых антифазными границами. Это обуславливает увеличение антиферромагнитно связанных пар атомов Mn и, как результат, снижение намагниченности τ -фазы. Для применения быстрозакалённых лент Mn-Al-Ga следует реализовать поиск обработки, снижающей плотность таких дефектов или подобрать дополнительные легирующие элементы, изменяющие вид микроструктуры.

4. Удельная намагниченность насыщения σ_s ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ ($v = 10\text{ м/с}$) составила $90,1\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Намагниченность τ -фазы в ленте по оценке на $\approx 15\text{ \%}$ ниже, чем в массивном образце.

Такое снижение обусловлено высокой плотностью дислокаций ($\sim 10^{11}$ – 10^{12} см⁻²) и АФГ, вблизи которых магнитные моменты атомов марганца ориентируются антиферромагнитно.

5. Внесение ванадия в качестве легирующего элемента снижает термодинамическую стабильность τ -фазы как в массивных образцах, так и в быстрозакалённых лентах. Это проявляется в сужении области гомогенности, повышении критической скорости закалки, необходимой для фиксации фазы, а также в низкой температуре распада фазы относительно нелегированных сплавов.

6. В быстрозакалённых лентах область существования τ -фазы слабо смещается в сторону более низких концентраций марганца по сравнению с массивными образцами.

7. Наибольшее количество τ -фазы на сплавах, легированных ванадием, как в массивном, так и в быстрозакалённом состоянии было получено при составе сплава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$. В массивном слитке количество τ -фазы достигло 91,6 % после закалки в воде и отжига при 500 °С 20 минут. В быстрозакалённой ленте максимум содержания τ -фазы равный 92,8 % был получен после быстрой закалки при $v = 30$ м/с с последующим отжигом при 300 °С, однако высокое содержание фазы наблюдалось непосредственно после закалки (87,9 %).

8. Удельная намагниченность быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ непосредственно после закалки достигла 107,6 А·м²/кг, что соответствует удельной намагниченности τ -фазы $\approx 122,2$ А·м²/кг, что сопоставимо с наилучшими значениями намагниченности, достигнутыми в работах других авторов.

9. Зёрна τ -фазы, наблюдаемые в микроструктуре быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, содержали большое количество нанодвойников. Увеличение v до 40 м/с не привело к исчезновению двойников, однако вызвало существенное уменьшение доли τ -фазы, в связи с чем следует искать иные способы уменьшить количество двойников в быстрозакалённых лентах Mn-Al-V для повышения достигаемого значения коэрцитивной силы.

10. На термомагнитной кривой, полученной при нагреве и охлаждении быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, наблюдался гистерезис температуры Кюри, вследствие чего было выдвинуто предположение о протекании в сплаве $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ магнитного фазового перехода первого рода. Однако установление природы данного эффекта требует проведения дальнейших исследований.

Список источников

1. Prospects for Non-Rare Earth Permanent Magnets for Traction Motors and Generators / M.J. Kramer, R.W. McCallum, I.A. Anderson et al. // JOM. - 2012. - V. 64. - P. 752-763
2. Coey J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap / Scripta Materialia. - 2012. - V. 67. - P. 524-529.
3. Rare earth permanent magnets for the green energy transition: Bottlenecks, current developments and cleaner production solutions / Y. Ghorbani, I.M.S.K. Ilankoon, N. Dushyantha, G.T. Nwaila // Resources, Conservation and Recycling. - 2025. - V. 212. - P. 107966. - P/ 1-15.
4. Developing sustainable rare-earth-free permanent magnets // Passenger for sustainable and efficient RE-free magnets URL: <https://passenger-project.eu/> (дата обращения: 05.05.2025).
5. An Overview of MnAl Permanent Magnets with a Study on Their Potential in Electrical Machines / S. Kontos, A. Ibrayeva, J. Leijon e. a. // Energies. - 2020. - V. 13. - 5549. - P. 1-14.
6. Alloying with a few atomic percent of Ga makes MnAl thermodynamically stable / T. Mix, F. Bittner, K.-H. Müller e a. // Acta Materialia. – 2017. – V.128. – P. 160-165.
7. Mix T., Woodcock T.G. Advanced thermal stability investigations of the Mn–Al–Ga system // Results in Materials. – 2020. – V.5. – 100068. – P. 1–4.
8. Evolution of Intrinsic Magnetic Properties in L1₀ Mn–Al Alloys Doped with Substitutional Atoms and Correlated Mechanism: Experimental and Theoretical Studies / S. Zhao, Y. Wu, Z. Jiao et al. // Physical Review Applied. – 2019. – V. 11. – 064008. – P. 1–13.
9. Nanocrystalline MnAlV rare-earth-free Permanent Magnetic Alloys with Improved Magnetization and Thermal Stability / Z. Xiang, B. Deng, X. Zhang, et al. // Intermetallics. – 2020. – V. 116. – 106638. – P. 1–6.
10. Фортуна А.С., Морозова Т.А., Карпенков Д.Ю., Горшенков М.В. Особенности фазового состояния и структуры быстрозакалённого ферромагнитного сплава системы Mn–Al–Ga // Физика металлов и металловедение. – 2024. – Т.125. – С. 214-220.
11. Фазово-структурное состояние сплавов τ -MnAl(Ga), полученных при различных скоростях охлаждения / Фортуна А.С., Вазинский Н.М., Нечаев К.С., Морозова Т.А., Горшенков М.В., Карпенков Д.Ю., Малютина Е.С. // Физика металлов и металловедение. – 2024. – Т.125. – С. 721-731.
12. Ferromagnetic τ -phase of Mn–Al system: properties, microstructure and processing methods. A review / A.S. Fortuna, N.M. Vazhinskii, K.S. Nechaev , M.V. Gorshenkov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2026. – V. 641. – 173855. – P. 1-29.

13. Influence of vanadium doping and rapid quenching on phase stability and magnetic properties of τ -MnAl alloys / A.S. Fortuna, K.S. Nechaev, N.M. Vazhinskii et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2026. – V. 641. – 173851. – P. 1–12.
14. The critical role of shear antiphase boundaries in τ -Mn(Al,Ga) rapidly quenched alloy / A.S. Fortuna, A.I. Kartsev, M.V. Gorshenkov et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2026. – V. 1070. – 188711. – P. 1–9.
15. Kono H. On the Ferromagnetic Phase in Manganese-Aluminum System // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1958. – V.13. – P. 1444–1451.
16. Anand K., Pulikkotil J.J., Auluck S. Study of ferromagnetic instability in τ -MnAl, using first-principles // *Journal of Alloys and Compounds*/ - 2014. – V. 601. – P. 234–237.
17. Kurtulus Y., Dronsowski. Electronic structure, chemical bonding, and spin polarization in ferromagnetic MnAl // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 176. – P. 390–399.
18. Moze O., Pareti L., Ermakov E. Neutron diffraction and magnetic Investigations of Ga substituted MnAl permanent magnet materials // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – V. 63. – P. 1–4.
19. Structural evolution and magnetic properties of L10-type Mn_{54.5}Al_{45.5-x}Ga_x (x = 0.0, 15.0, 25.0, 35.0, 45.5) phase / H. Zhao, W.Y. Yang, Z.Y. Shao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 680. – P. 14–19.
20. Baker I., Keller T. Manganese-based permanent magnet materials // *Progress in Materials Science*. – 2022. – V.124. – 100872. – P. 1–47.
21. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. – ASM International, 1990. – 3589 p.
22. Phase Transformations in Pure and Carbon-Doped Al₄₅Mn₅₅ Alloys / J.J. Van Den Broek, H. Donkersloot, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt // *Acta Metallurgica*. – 1979. – V. 27. – P. 1497–1504.
23. On the $\varepsilon \rightarrow \tau$ phase transformation and twinning in L10–MnAl alloys / Y. Jia, H. Ding, Y. Wu et al. // *Acta Materialia*. – 2022. – V. 232. – 117892. – P. 1–17.
24. Investigation of phase selection hierarchy in Mn–Al alloys / A.M. Genc, O. Acar, S. Turan et al. // *Intermetallics*. – 2019. – V. 115. – 106617. – P. 1–8.
25. Grain Boundary Mediated Displacive–Diffusional Formation of s-Phase MnAl / J.M.K. Wiezorek, A.K. Kulovits, C. Yanar, W.A. Soffa // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2011. – V. 42A. – P. 594–604.
26. Electron Microscopy Investigation of Phase Transformations in Mn-Al-C Alloy / A.V. Dobromyslov, A.E. Ermakov, N.I. Taluts, M.A. Uimin // *Rhysica Status Solidi (a)*. – 1985. – V. 88. – P.443–454.

27. Formation of Ferromagnetic Tau-Phase in Manganese-Aluminum Alloys / E.Z. Vintaykin, V.A. Udovenko, I.S. Beliatskaya et al. // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. – 1974. – V.38. – P. 398.
28. The phase transformation behavior of Mn-Al rare-earth-free permanent magnets / T. Keller, D. Barbagallo, N. Sneremetyeva et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2023. – V.587. – 171331. – P. 1–10.
29. D. J. Dingley and S. I. Wright Determination of crystal phase from an electron backscatter diffraction pattern *Journal of Applied Crystallography* (2009). 42, 234-241
30. Phase transformation kinetics and microstructural evolution of MnAl permanent magnet alloys / W. Lu, J. Niu, T. Wang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 685. – P. 992–996.
31. Madugundo R., Hadjipanayis G.C. Anisotropic Mn-Al-(C) hot-deformed bulk magnets // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 119. – 013904. – P. 1–5.
32. Coercivity development in MnAl ribbons by microstructural modifications achieved through cold-rolling process / J. Rial, P. Švec, P. Švec Sr et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – V. 529. – 167826. – P. 1–6.
33. Phase analysis and structure of rapidly quenched Al-Mn systems / I. Janotova, P. Švec Sr., I. Mat'ko et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 707. – P. 137–141.
34. Phase transitions and hard magnetic properties for rapidly solidified MnAl alloys doped with C, B, and rare earth elements / Z.W. Liu, C. Chen, Z.G. Zheng et al. // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V. 47. – P. 2333–2338.
35. Palanisamy D., Raabe D., Gault B. On the compositional partitioning during phase transformation in a binary ferromagnetic MnAl alloy // *Acta Materialia*. – 2019. – V.174. – P. 227–236.
36. Marenkin S.F., Ril' A.I., Al–Mn Hard Magnetic Alloys as Promising Materials for Permanent Magnets (Review) // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. - 2020. - V. 65. - P. 2007–2019.
37. Structural and magnetic properties of nanostructured Mn–Al–C magnetic materials / Q. Zeng, I. Baker, J.B. Cui, Z.C. Yan // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 308. – P. 214–226.
38. Bittner F., Schultz L., Woodcock T.G. The role of the interface distribution in the decomposition of metastable L10-Mn54Al46 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 727. – P. 1095–1099.
39. Role of twin and anti-phase defects in MnAl permanent magnets / S. Bance, F. Bittner, T.G. Woodcock et al. // *Acta Materialia*. – 2017. – V.131. – P. 48–56.

40. Saturation magnetization and crystalline anisotropy calculations for MnAl permanent magnet / J. H. Park, Y. K. Hong, S. Bae et al. // *Journal of Applied Physics*. - 2010. - V. 107. - 09A731. - P. 1-4
41. Thielsch J., Bittner F., Woodcock T.G. Magnetization reversal processes in hot-extruded τ -MnAl-C // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2017. - V.426. - P. 25–31.
42. Nieves P., Arapan S., Schrefl T., Cuesta-Lopez S. Atomistic spin dynamics simulations of the MnAl τ -phase and its antiphase boundary // *Physical Review B*. - 2017. - V. 96. - 224411. - P. 1–10.
43. Magnetic anisotropy of MnAl and MnAlC permanent magnet materials / L. Pareti, F. Bolzoni, F. Leccabue et al. // *Journal of Applied Physics*. - 1986. - V.59. - P. 3824-3828.
44. Alymov M., Milyaev I. Mn-Al hard magnetic alloys // *Tsvetnye Metally*. - 2015. - №1. - P. 91-95.
45. Relation between solidification microstructure and coercivity in MnAl permanent-magnet alloys / Yu. Jia, Yu. Wu, S. Zhao et al. // *Intermetallics*. - 2018. - V. 96. - P. 41–48.
46. *Magnetism and Magnetic Materials*, J. M. D. Coey, Trinity College, Dublin Cambridge University Press. - 2010. - 633 p.
47. Computational Design of Rare-Earth Reduced Permanent Magnets / A. Kovacs, J. Fischbacher, M. Gusenbauer et al. *Engineering*. - 2020. - V. 6. - P. 148–153.
48. Vonsovsky, S. V., *Magnetism*, Wiley, 1974 c. 1256
49. Microstructural defects in hot deformed and as-transformed τ -MnAl-C / P. Zhao, L. Feng, K. Nielsch et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2021. - V. 852. - 156998. - P. 1–12.
50. Micromagnetic study of grain junctions in MnAl-C containing intergranular inclusions / M. Gusenbauer, S. Stanciu, A. Kovacs et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2024. - V. 606. - 172390. - P. 1–9.
51. The impact of dislocations on coercivity in L10-MnAl / F. Bittner, J. Freudenberger, L. Schultz, T.G. Woodcock // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2017. - V.704. - P. 528–536.
52. Evolution of microstructure and defect structure in L10-ordered manganese aluminide permanent magnet alloys / C. Yanar, V. Radmilovic, W. A. Soffa et al. // *Intermetallics*. - 2001. - V. 9. - P. 949–954.
53. Bittner F., Schultz L., Woodcock T.G. Twin-like defects in L10 ordered τ -MnAl-C studied by EBSD // *Acta Materialia*. - 2015. - V. 101. - P. 48-54.
54. Influence of crystalline defects on magnetic nanodomains in a rare-earth-free magnetocrystalline anisotropic alloy / D. Palanisamy, A. Kovacs, O. Hegde et al. // *Physical Review Materials*. - 2021. - V. 5. - 064403. - P. 1–6.

55. Nanoscale chemical segregation to twin interfaces in τ -MnAl-C and resulting effects on the magnetic properties / P. Zhao, M. Gusenbauer, H. Oezelt et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2023. – V. 134. – P. 22–32.
56. Anisotropic single-variant of (Mn₅₄Al₄₆)₉₇C₃ / C. Zhang, T. Zhang, J. Wang et al. // *Scripta Materialia*. – 2018. – V. 143. – P. 72–76.
57. Insights into MnAl-C nano-twin defects by micromagnetic characterization / M. Gusenbauer, A. Kovacs, H. Oezelt et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2021. – V. 129. – 093902. – P. 1–9.
58. Influence of antiphase boundary of the MnAl τ -phase on the energy product / S. Arapan, P. Nieves, S. Cuesta-Lopez et al. // *Physical Review Materials*. – 2019. – V. 3. – 064412. – P. 1–5.
59. Roadmap towards optimal magnetic properties in L10-MnAl permanent magnets / Y. Jia, Y. Wu, Y. Xu et al. // *Acta Materialia*. – 2023. – 118654. – P. 1–16.
60. τ -MnAl with high coercivity and saturation magnetization / J. Z. Wei, Z. G. Song, Y.B. Yang et al. // *AIP Advances*. – 2014. – V. 4. – 127113. – P. 1–11.
61. Phase and lattice parameter relationships in rapidly solidified and heat-treated (Mn_{0.53}Al_{0.47})_{100-x}C_x pseudo-binary alloys / C.T. Lee, K.H. Han, I.H. Kook et al. // *Journal of Materials Research*. – 1992. – V. 7. – P. 1690–1695.
62. Han K.H., Lee C.T., Choo W.K. On the Position of Carbon Atom in the τ -Phase of Carbon-Doped Mn-Al Permanent Magnets // *Physica Status Solidi (a)*. – 1993. – V. 21 – P. 21–28.
63. Neutron diffraction study of hard magnetic alloy MnAlC / Y.C. Yang, W.W. Ho, C. Lin et al. // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – V. 55. – 2053. – P. 1–2.
64. Stabilization of τ -phase in carbon-doped MnAl magnetic alloys / S. Zhao, Yu. Wu, C. Zhang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 755. – P. 257–264.
65. Composition and property optimization of rare-earth-free Mn-Al-C magnet by phase stability and magnetic behavior analysis / S.M. Kim, M.Y. Choi, H.Y. Won et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. – 919. – 165773. – P. 1–10.
66. In situ Observation of Phase Transformation in MnAl(C) Magnetic Materials / P.Z. Si, H.D. Qian, C.J Choi et al. // *Materials*. – 2017. – V. 10. – 1016. – P. 1–10.
67. Huang J.H., Kuo P.C. Influence of carbon on the phase transformation kinetics and magnetic properties of Mn-Al alloys // *Materials Science and Engineering B*. – 1994. – V. 22. – P. 256–260.
68. Sakka Y., Nakamura M., Hoshimoto K. Rapid quenching and properties of hard magnetic materials in MnAl-X (X = Ti, Cu, Ni, C, B) systems // *Journal of Materials Science*. – 1989. – V. 24. – P. 4331–4338.

69. Measured and calculated properties of B-doped τ -phase MnAl – A rare earth free permanent magnet / S. Kontos, H. Fang, J. Li et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V.474. – P. 591-598.
70. Enhanced magnetization and energy product in isotropic nanocrystalline Mn₅₅Al₄₅ alloys with boron doping / Z. Xiang, C. Xu, T. Wang et al. // *Intermetallics*. – 2018. – V. 101. – P. 13–17.
71. Insights into formation and stability of τ -MnAlZ_x (Z = C and B) / H. Fang, J. Cedervall, F.J. M. Casado et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 692. – P.198–203.
72. The Influence of Cu-Additions on the Microstructure, Mechanical and Magnetic Properties of MnAl-C Alloys / F. Jürries, J. Freudenberger, K. Nielsch et al. // *Scientific Reports*. – 2020. – V.10. – 7897. – P. 1–10.
73. Enhanced formation and improved thermal stability of ferromagnetic τ phase in nanocrystalline Mn₅₅Al₄₅ alloys by Co addition / Z. Xiang, Y. Song, B. Deng et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 783. – P. 416–422.
74. Feng L., Nielsch K., Woodcock T.G. Enhanced thermal stability of the τ -phase in MnAl-C alloys with Ni additions // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 871. – 159554. P. 1–12.
75. Structural, electronic and magnetic properties of the Mn_{54-x}Al₄₆Ti_x (x = 2; 4) alloys / R. Gavrea, R. Hirian, S. Mican et al. // *Intermetallics*. - 2017. - V. 82. - P. 101-106.
76. Dreizler W., Menth A. Transformation kinetics of the ferromagnetic alloy Mn-Al-C // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1980. – V. 16. – P. 534–536.
77. Fang H.L., Liu J., Huang P.W., M.Y. Li. Cu adding effect upon the cellular structure and magnetic properties for the (Mn₅₅Al_{45-x}Cu_x)_{100C2} (x = 0,1,2,3) permanent magnetic alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 920. – 165988. – P. 1–9.
78. Structural, electronic and magnetic properties of the Mn₅₀Al₄₆Ni₄ alloy / S. Mican, D. Benea, R. Hirian // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 401. – P. 841–847.
79. Tuning the magnetocrystalline anisotropy of rare-earth free L10-ordered Mn_{1-x}TM_xAl magnetic alloy (TM = Fe, Co, or Ni) with transition elements / M. Choi, Y. Hong, H. Won et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2024. – V. 589. – 171513. – P.1-7.
80. Magnetic properties of Fe-doped MnAl / P. Manchanda, A. Kashyap, J.E. Shield et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – V.365. – P. 88–92.
81. Suppression of anti-phase boundary defects in Mn-Al-Ti permanent magnets / T. Keller, D. Barbagallo, T.K. Ghosh, N. Sheremetyeva, G. Hautier, I. Baker // *Acta Materialia*. – 2024. – V. 265. – 119646. – P.1–13.

82. Feng L., Nielsch K., Woodcock T.G. The effect of Ti or Zr additions on the microstructure and magnetic properties of MnAl-C alloys // *Results in Physics*. – 2021. – V. 29. – 104756. – P. 1–7.
83. Benitez. M., Trujillo J.S., Alcázar G.A.P. Effect of chrome on the magnetic and structural properties of Mn_{57-x}Al₄₃Cr_x (x = 0.51, 0.91, 1.51) and Mn_{53.3}-XAl₄₅C_{1.7}Cr_x (x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5) alloy systems // *Materials Letters*. – 2021. – V. 295. – 129853. – P. 1–4.
84. E. J. Lavernia, T. S. Srivatsan, The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications // *Journal of Materials Science*. - 2010. - V. 45. - P. 287-325.
85. Thermodynamic, structural and magnetic studies of phase transformations in MnAl nanocomposite alloys / A.D. Crisan, F. Vasiliu, R. Nicula et al. // *Materials Characterization*. – 2018. – V. 140. – P. 1–8.
86. Marshall L.G., McDonald I.J., Lewis L.H. Quantification of the strain-induced promotion of τ -MnAl via cryogenic milling // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 404. – P. 215–220.
87. Thermal Stability, Blocking Regime and Superparamagnetic Behavior in Mn-Al-C Melt Spun Ribbons / A.D. Crisan, A. Leca, I. Dan et al. // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – P. 1–12.
88. M. S. El-Eskandarany. 4 – Controlling the powder-milling process, Mechanical Alloying (Third Edition), William Andrew Publishing, 2020, pp 55–92.
89. O. D. Neikov. Chapter 2 – Mechanical Crushing and Grinding. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders (Second Edition), Elsevier, 2019, pp 65–90.
90. Fabrication of bulk τ MnAl-C magnets by hot-pressing from ϵ -phase gas-atomized and milled powder / C. Muñoz-Rodríguez, L. Feng, E.M. Palmero et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 847. – 156361. – P. 1–8.
91. Severe tuning of permanent magnet properties in gas-atomized MnAl powder by controlled nanostructuring and phase transformation / J. Rial, P. Švec, E.M. Palmero // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 157. – P. 42–52.
92. Directly obtained τ -phase MnAl, a high performance magnetic material for permanent magnets / H. Fang, S. Kontos, J. Hmngström et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – V. 237. – P.300–306.
93. Low-energy mechanically milled τ -phase MnAl alloys with high coercivity and magnetization / W. Lu, J. Niu, T. Wang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 675. – P. 163–167.

94. Influence of processing on structure property correlations in τ -MnAl rare-earth free permanent magnet material / N. Singh, V. Mudgil, K. Anand et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 633. – P. 401–407.
95. Structural, microstructural and magnetic evolution in cryo milled carbon doped MnAl / H. Fang, J. Cedervall, D. Hedlund et al. // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – 2525. – P. 1–13.
96. Tailoring precursor and medium of ball milling to optimize magnetic properties in Mn-Al bonded permanent magnets / Y. Jia, Y. Wu, S. Zhao, C. Jiang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – V. 530. – 167933. – P. 1–8.
97. Anisotropy of the ferromagnetic L10 phase in the Mn-Al-C alloys induced by high-pressure spark plasma sintering / M. Tyrman, S. Ahmim, A. Pasko et al. // *AIP Advances*. 2018. – V. 8 – 056217. – P. 1–6.
98. Microstructure and magnetic properties of (Mn₅₄Al₄₆)₉₈C₂ magnets fabricated by liquid-phase sintering with the Mn₆₅Ga₃₅ as an additive / Z. Jiao, Y. Jia, B. Li et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – V. 534. – 168037. – P. 1–7.
99. Application of a novel flash-milling procedure for coercivity development in nanocrystalline MnAl permanent magnet powders / J. Rial, M. Villanueva, E. Céspedes et al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – V. 50. – 105004. – P. 1–10.
100. Study of phases evolution in high-coercive MnAl powders obtained through short milling time of gas-atomized particles / J.Y. Law, J. Rial, M. Villanueva et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 712. – P. 373–378.
101. Development of Rare-Earth Free Mn-Al Permanent Magnet Employing Powder Metallurgy Route / N. Singh, R. Shyam, N.K. Upadhyay, A. Dhar // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – V. 73. – 012042. – P. 1–5.
102. Mechanical alloying and theoretical studies of MnAl(C) magnets / V.T. Nguyen, F. Calvayrac, A. Bajorek, N. Randrianantoandro. – 2018. – V. 462. – P. 96-104.
103. Prospects of additive manufacturing of rare-earth and non-rare-earth permanent magnets / V. Popov, A. Koptug, I. Radulov et al. // *Procedia Manufacturing*. – 2018. – V. 21. – P. 100–108.
104. Effects of Carbon Doping and Annealing Temperature on Magnetic MnAl Powders and MnAl Polymeric Composites / W. Thongsamrit, T. Charoensuk, P. Saetang et al. // *Applied Sciences*. – 2021. – V. 11. – 2067. – P. 1–11.
105. Production of net-shape Mn-Al permanent magnets by electron beam melting / I.A. Radulov, V.V. Popov Jr, A. Koptug // *Additive Manufacturing*. - 2019. - V. 30. - 100787. - P. 1-8.
106. Manufacturing of intermetallic Mn-46%Al by laser powder bed fusion / P. Krakhmalev, I. Yadroitsev, I. Baker, I. Yadroitsava // *Procedia CIRP*. – 2017. – V. 74. – P. 64–67.

107. Additive Manufacturing of MnAl(C)-Magnets / V. Pacheco, B. Skårman, F. Olsson et al. // *Alloys*. – 2023. – V. 2. – P. 100-109.
108. Dehghan H., Seyyed Ebrahimi S.A. Effect of hot deformation conditions on magnetic properties of rare earth free magnetic Mn-Al-C alloy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 477. – P. 55–61.
109. Dehghan H., Seyyed Ebrahimi S.A., Nosko M. Strain-induced phase transformation of an Mn-Al alloy during hot compression // *Materials Science and Engineering A*. – 2019. – V. 751. – P. 271–282.
110. Dehghan H., Rezayat M., Seyyed Ebrahimi S.A. Modeling of strain induced transformation during hot deformation of an Mn–Al–C alloy // *Materials Science and Engineering A*. – 2020. – V. 776. – 139006. – P. 1–7.
111. Anisotropic bulk rare-earth-free Mn-Al-(C) magnets prepared under high-stress and large-strain conditions / B. Jiang, Y. Li, Q. Zhang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2022. - V. 545. - 168742. - P. 1-6.
112. Magnetic properties of Mn-Al-C permanent magnet alloys / T. Ohtani, N. Kato, S. Kojima et al. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1977. – V. MAG-13. – P. 1–3.
113. Rare-earth-free MnAl-C-Ni permanent magnets produced by extrusion of powder milled from bulk / L. Feng, J. Freudenberger, T. Mix et al. // *Acta Materialia*. – 2020. – V. 199. – P. 155–168.
114. Elimination of the non-recrystallised regions in the extruded MnAl-C-Ni magnet using pulverised melt-spun ribbons / L. Feng, J. Freudenberger, K. Nielsch, T.G. Woodcock // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 897. – 163248. – P. 1–6.
115. Effect of prior working on the structure and deformation capacity of Mn–29.5% Al–0.5% C alloy / R.Z. Valiev, O.A. Kaibyshev, A.Kh. Nurislamov, V.V. Stolyarov // *Metal Science and Heat Treatment*. – 1988. – V. 30. – P. 134–138.
116. Microstructure and magnetic properties of Mn-Al-C permanent magnets produced by various techniques / V.V. Popov Jr, F. Maccari, I.A. Radulov et al. // *Manufacturing Review*. – 2021. – V. 8. – 10. – P. 1–11.
117. High Coercivity in MnAl Disc Prepared by Severe Plastic Deformation / P.Z. Si, J.T. Lim, J. Park et al. // *Physica Status Solidi*. - 2020. - V. 257. - 1900356. - P. 1-4
118. L10 rare-earth-free permanent magnets: The effects of twinning versus dislocations in Mn-Al magnets / Y. Jia, Y. Wu, S. Zhao et al. // *Physical Review Materials*. – 2020. – V. 4. – 094402. – P. 1–17.
119. Magnetic properties of Mn-Al alloy after HPT deformation / M.V. Gorshenkov, D.Y. Karpenkov, R.V. Sundeev et al. // *Materials Letters*. – 2020. – V. 272. – 127864. – P. 1–4.

120. Fortuna A.S., Gorshenkov M.V., Sundeev R.V. The effect of high-pressure torsion on the structure and long-range order of ferromagnetic τ -MnAl alloy // *Materials Letters*. – 2021. – V. 296. – 129888. – P. 1–4.
121. Influence of annealing on the microstructure and magnetic properties of the τ -MnAl alloy deformed by high pressure torsion / A.S. Fortuna, M.V. Gorshenkov, V.V. Cheverikin, R.V. Sundeev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 901. – 163424. – P. 1–13.
122. Applying High-Pressure Torsion to Deformation of a Recrystallized τ -MnAl Alloy: Results and Problems / A.S. Fortuna, M.V. Gorshenkov, S.O. Rogachev, R.V. Sundeev, A.I. Laptev // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2023. – P. 1–7.
123. Chaturvedi A., R. Yakub, I. Baker. Microstructure and Magnetic Properties of Bulk Nanocrystalline MnAl // *Metals*. – 2014. – V. 4. – P. 20–27.
124. T. Keller, G. Gurau, I. Baker. Severe plastic deformation of Mn-Al permanent magnets // *Materialia*. – 2024. – V. 38. – 102251. – P. 1–9.
125. R. Pippan, Chapter 9 High-Pressure Torsion – Features and Applications, Bulk Nanostructured Materials, 2009, WILEY-VCH, 217-233 pp.
126. E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova. Programs for X-ray analysis of polycrystals // *Metal Science and Heat Treatment*. 2000. V. 42. № 7-8. P. 309-313
127. S.M. Allen. Foil thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns // *Philos. Mag. A*. – 1981. – V. 43 – P. 325-335.
128. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
129. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review. B, Condensed Matter*. – 1996. – V.54. – P. 11169–11186.
130. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // *Physical Review. B, Condensed Matter*. – 1994. – V.50. – P.17953–17979.
131. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical Review. B, Solid State*. – 1976. – V. 13. – P.5188–5192.
132. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*: International Series of Monographs on Chemistry. Atoms in Molecules. Oxford, New York: Oxford University Press, 1994, 458 с.
133. Becke A.D., Edgecombe K.E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems // *The Journal of Chemical Physics*. – 1990. – V.92. – P. 5397–5403.

134. Mix T., Müller K.-H., Schultz L., Woodcock T.G., Formation and magnetic properties of the L10 phase in bulk, powder and hot compacted Mn-Ga alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. V. 391. P. 89–95.

135. Pál, L. First-Order magnetic phase transitions // *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*. – 1969. – V. 47. – P. 47-85.

Список опубликованных работ

Публикации:

1. Фортуна А.С., Морозова Т.А., Карпенков Д.Ю., Горшенков М.В. Особенности фазового состояния и структуры быстрозакалённого ферромагнитного сплава системы Mn-Al-Ga // Физика металлов и металловедение. – 2024. – Т.125. – С. 214-220.
2. Фазово-структурное состояние сплавов τ -MnAl(Ga), полученных при различных скоростях охлаждения / Фортуна А.С., Вазинский Н.М., Нечаев К.С., Морозова Т.А., Горшенков М.В., Карпенков Д.Ю., Малютина Е.С. // Физика металлов и металловедение. – 2024. – Т.125. – С. 721-731.
3. Influence of vanadium doping and rapid quenching on phase stability and magnetic properties of τ -MnAl alloys / A.S. Fortuna, K.S. Nechaev, N.M. Vazhinskii, M.V. Gorshenkov a, D.Yu. Karpenkov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2026. – V. 641. – 173851. P. 1–12.
4. Ferromagnetic τ -phase of Mn–Al system: properties, microstructure and processing methods. A review / A.S. Fortuna, N.M. Vazhinskii, K.S. Nechaev, M.V. Gorshenkov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2026. – V. 641 – 173855. P. 1–29.
5. The critical role of shear antiphase boundaries in τ -Mn(Al,Ga) rapidly quenched alloy / A.S. Fortuna, A.I. Kartsev, M.V. Gorshenkov et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2026. – V. 1070. – 188711. – P. 1–9.

Тезисы конференций:

1. Fortuna A., Morozova T., Gorshenkov M. Features of phase composition and structure of rapidly quenched ferromagnetic Mn-Al-Ga alloy // V International Baltic Conference on Magnetism. Book of Abstracts. – 2023. – P. 50.
2. Фортуна А.С., Нечаев К.С., Вазинский Н.М., Горшенков М.В. Особенности фазового и структурного состояния сплавов τ -MnAl, легированных ванадием // Сборник тезисов XI Всероссийского молодежного научного форума с международным участием «Open Science 2024». – 2024. – С. 145.
3. Fortuna A., Vazhinskii N., Nechaev K., Karpenkov D., Gorshenkov M. Alloyed Rapidly Quenched τ -MnAl Ribbons: Microstructure and Magnetic Properties // VI International Baltic Conference on Magnetism. Book of Abstracts. – 2025. – P. 116.

Приложение А

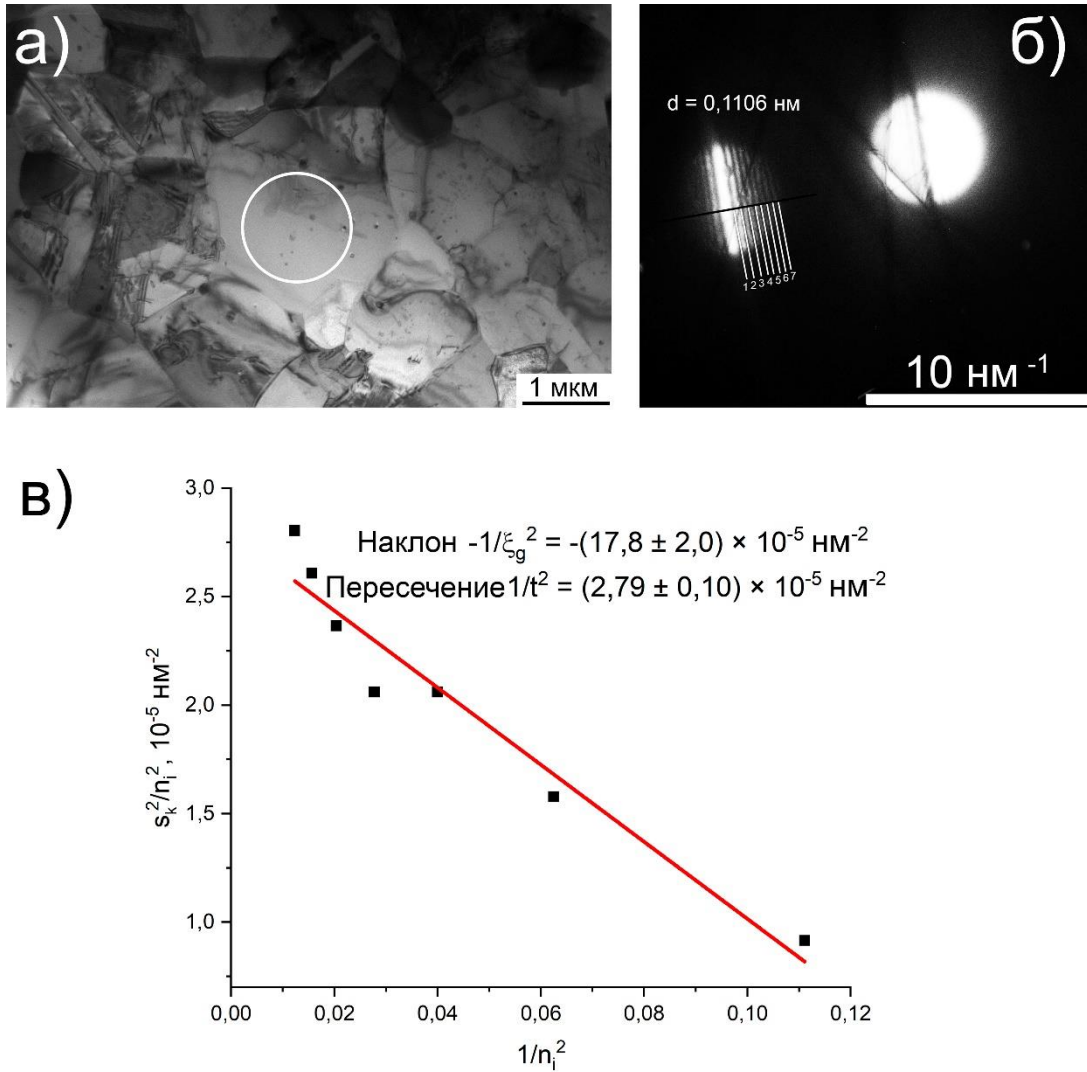


Рисунок А.1 - а) Светлопольное изображение области, в которой проводилось измерение толщины образца, б) дифракция в сведённом пучке с контурами Коссея- Мёлленштедта, в) зависимость $(s_k/n_i)^2$ against $(1/n_i)^2$ (s_k – модуль вектора невязки k -того контура, $k = 1 \dots 7$, n_i – порядковый номер контура, в данном случае $n_i = k + 2$)

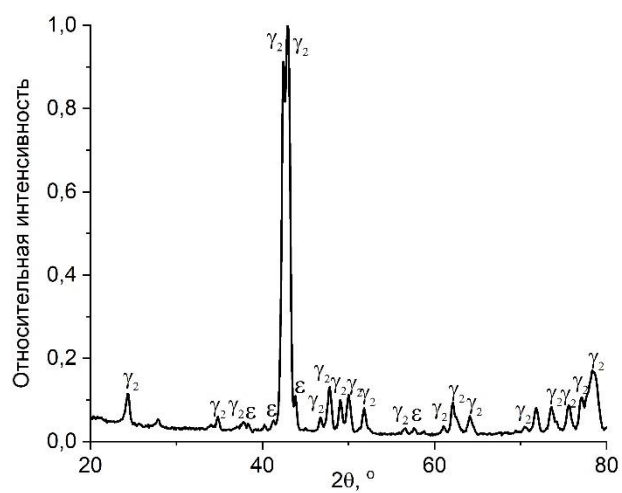


Рисунок А.2 – Дифрактограмма быстрозакалённой ленты номинального состава $Mn_{51}Al_{49}$ в
исходном состоянии

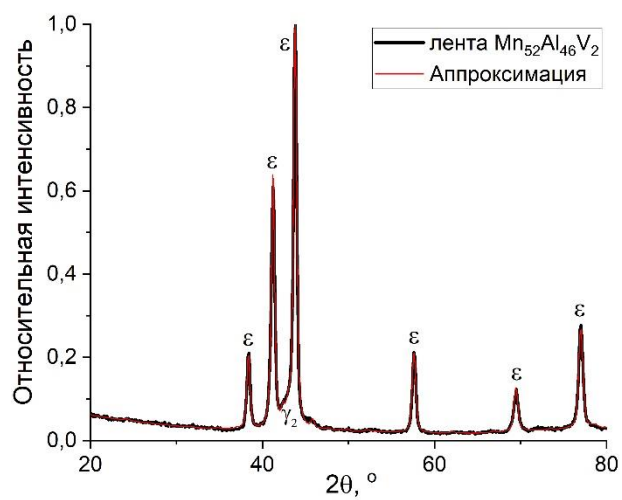


Рисунок А.3 – Дифрактограмма быстрозакалённой ленты номинального состава $Mn_{52}Al_{46}V_2$ в
исходном состоянии

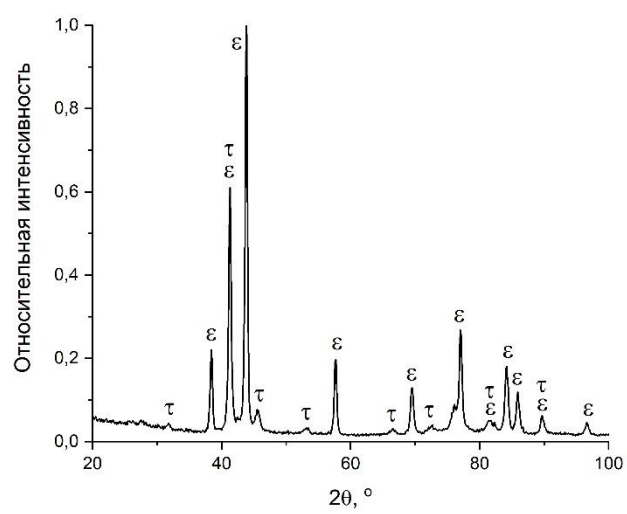


Рисунок А.4 – Дифрактограмма быстрозакалённой при $v = 40$ м/с ленты номинального состава $Mn_{53}Al_{44}V_3$ в исходном состоянии