

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.71'74

ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВОВ τ -MnAl(Ga), ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2024 г. А. С. Фортуна^{а, *}, Н. М. Важинский^а, К. С. Нечаев^а, Т. А. Морозова^а,
М. В. Горшенков^а, Д. Ю. Карпенков^а, Е. С. Малютина^а

^аНациональный исследовательский технологический университет МИСИС,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: fortuna.as@misis.ru

Поступила в редакцию 13.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2024 г.

Сплав номинального состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ был получен 4 различными способами, обеспечивающими разную скорость охлаждения. Два объемных образца были получены индукционной плавкой с последующей закалкой в воду от температуры гомогенизирующего отжига 1100°C : один помещался в воду внутри запаянной кварцевой ампулы, а другой закаливался непосредственно в воду. Другие два образца были получены путем закалки из жидкого состояния на медное колесо, вращающееся при линейной скорости 10 м/с и 40 м/с, в виде лент. Таким образом получали образцы, закаленные с различной скоростью. На этих образцах были установлены закономерности фазовых переходов, протекающих при нагреве, выявлены различия между закономерностями в случае объемных и быстрозакаленных образцов. На основании полученных данных выдвинуто предположение, что фазовый переход $\gamma_2 \rightarrow \tau$ имеет черты массивного превращения. Измерены магнитные гистерезисные свойства быстрозакаленных лент. Показана высокая термическая стабильность быстрозакаленных лент, легированных галлием.

Ключевые слова: MnAl, магнитотвердые материалы, микроструктура, фазовые превращения, быстрая закалка

DOI: 10.31857/S0015323024060091, EDN: WQKZHU

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее применение электрических машин в различных областях формирует запрос на новые магнитные материалы со свойствами, конкурирующими с магнитотвердыми гексаферритами, когда речь идет как о производительности, так и о массе конечного изделия. Сплавы системы Mn–Al со структурой ферромагнитной τ -фазы (структурный тип $L1_0$, пространственная группа $P4/mmm$) имеют намагниченность $I_s = 600$ кА/м, константу магнитокристаллической анизотропии $K_1 = 1.7 \times 10^6$ МДж/м³, температуру Кюри $T_C = 650$ К и потенциальное значение максимального магнитного произведения $(BH)_{\max} \approx 112$ кДж/м³ [1]. Такие сплавы представляют интерес с точки зрения использования в элементах электрических машин. Расчеты показывают, что замена магнитотвердых гексаферритов на τ -MnAl может привести к существенному снижению массы (на 20%) электродвигателя [2]. Кроме того, использование сплавов τ -MnAl удов-

летворяет запросу на поиск постоянных магнитов, не содержащих редкоземельных элементов, поскольку данные элементы дороги и неэквивалентно распределены между странами [3]. Отдельно также можно отметить европейский проект Passenger [4], направленный на улучшение свойств Sr-гексаферритов и MnAlC-магнитов, что позволит заменить редкоземельные магниты в нескольких прикладных применениях. В рамках этого проекта были определены пять основных продуктов, в частности, электронные велосипеды, электронные мотоциклы, электронные автомобили, электронные скутеры и насосные приводы, элементы которых могут быть изготовлены из магнитотвердых сплавов τ -MnAl. Однако характеристики имеющихсся магнитов на основе τ -MnAl далеки от теоретического значения, определяющего возможности их коммерческого использования, что обусловлено в первую очередь недостаточной термической стабильностью ферромагнитной фазы, затрудняющей их обработку [5].

Исследования показали, что легирование сплавов τ -MnAl галлием позволяет повысить стабильность ферромагнитной фазы [6, 7], без существенного снижения температуры Кюри и намагниченности насыщения. При этом меняются закономерности фазовых превращений: как показала работа Mix с соавторами [6] в тройных сплавах формирование τ -фазы осуществляется из двух фаз: ϵ и γ_2 , результатом чего становятся две τ -фазы, обозначенные в настоящей работе как $\tau(\epsilon)$ и $\tau(\gamma_2)$, отличающиеся по составу. Первая фаза, по предположению авторов [6], является менее термодинамически стабильной, чем вторая. Снижение скорости распада τ -фазы при легировании галлием показали также Zhao с соавторами [8]. Экономически целесообразным является внесение небольшого количества галлия, что обусловлено его высокой стоимостью. Это также выгодно с точки зрения величины коэрцитивной силы: в статье [9] приводится зависимость коэрцитивной силы от содержания галлия, согласно которой максимум H_c достигается при внесении в сплав около 10% ат. Ga.

Подбор оптимальных режимов обработки сплавов τ -MnAl(Ga) требует внимательного изучения закономерностей фазовых переходов и формирования микроструктуры, информации по которым в настоящий момент недостаточно. Целью данной работы являлось установление зависимостей фазового состава и магнитных свойств от скорости охлаждения при получении ферромагнитных сплавов τ -MnAl.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для установления зависимости микроструктуры (фазового состава) от скорости закалки сплава номинального состава $Mn_{55}Al_{36}Ga_9$ были исследованы как объемные образцы, так и быстрозакаленные ленты, полученные методом спиннингования. Исходный сплав заданного номинального состава был получен методом индукционной плавки чистых компонентов в атмосфере инертного газа (аргона). Слиток затем был разделен на части для изготовления массивных и ленточных образцов. Массивные образцы с размерами $4 \times 5 \times 10$ мм³ запаивали в кварцевые ампулы, заполненные аргоном (0.3 атм), и нагревали в печи до температуры 1100°C. Один образец закаливали в воду, предварительно разбив ампулу. Второй подвергали закалке в воду вместе с кварцевой ампулой для реализации более низкой скорости закалки. Оставшаяся часть образца была использована для получения быстрозакаленных лент методом спиннингования при линейной скорости вращения медного колеса (v) 10 м/с и 40 м/с. При проведении спиннинго-

вания камера с барабаном и кварцевым тиглем предварительно вакуумировалась, после чего образец в кварцевом тигле нагревался индуктором до жидкого состояния (температура расплава составляла около 1300°C), после чего расплав выдавливался из тигля избыточным давлением аргона около 50 кПа. Образцы имели следующие форму и размеры: ленты шириной около 3 мм и толщиной 50 ± 10 мкм при линейной скорости вращения колеса 10 м/с, чешуйки шириной около 1 мм и толщиной 10 ± 5 мкм – при $v = 40$ м/с.

Термообработку образцов проводили в интервале температур 400–700°C в атмосфере воздуха, нагрев осуществлялся с печью, выдержка при заданной температуре составляла 20 мин, охлаждение производилось на воздухе. Образующаяся на поверхности оксидная пленка имела малую толщину и перед проведением исследования ее удаляли полированием, вследствие чего пленка не оказывала влияния на результаты исследования.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) для всех образцов проводили в интервале температур 50–800°C, скорость нагрева 10°C/с. В качестве эталона использовали пустой корундовый тигель. Начальный и конечный участки графиков были обрезаны, так как на ход кривой на данных участках влияла тепловая инерция прибора. Для объемных образцов были получены кривые однократного нагрева и охлаждения. Быстрозакаленные ленты подвергали нагреву дважды для выявления тепловых эффектов необратимых превращений. Температуры фазовых превращений устанавливали путем аппроксимации пиков функциями Гаусса с определением их центра тяжести.

Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $Cu-K_{\alpha}$, графитовый монохроматор). Для снижения влияния текстуры съемку производили с вращением кюветы. Быстрозакаленные ленты перед проведением измерений измельчали в порошок и помещали в кювету, не дающую фона на рентгенограммах. Качественный и количественный фазовый анализ проводили с использованием пакета прикладных программ X-RAY, реализующего модифицированный метод Ритвельда подгонки расчетных рентгенограмм под экспериментальные [10]. Для осуществления количественного анализа методом Ритвельда в качестве модельных использовали рентгенограммы фаз, вероятности заполнения узлов элементарной ячейки которых были заданы в соответствии с их приблизительным химическим составом (определенных для массивных образцов). Заполнение узлов решетки (β -Mn) проводилось следующим

образом: позиции 8(c) полностью заняты Mn, позиции 12d заполнены атомами с вероятностью 0.78 (Al), 0.22 (Mn) [11].

Анализ микроструктуры образцов проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN VEGA 3) в сигнале отраженных электронов (ускоряющее напряжение 20 кВ). Химический состав образцов и отдельных фаз устанавливали методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) анализатором X-Act Oxford Instruments. Пробо-подготовку массивных образцов для СЭМ осуществляли стандартной металлографической полировкой, финальную полировку образцов проводили как электролитически, так и механически с использованием коллоидного кремния (50 нм). Быстрозакаленные ленты перед полированием скрепляли при помощи токопроводящего связующего (эпоксидной смолы).

Измерения петель гистерезиса осуществляли на вибромагнетометре VSM-250 при максимальном значении внешнего поля равном 2 Тл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закалка в воду привела к формированию микроструктуры, состоящей из двух фаз ε и γ_2 (рис. 1а). Объемные доли ε - и γ_2 -фаз составили $67.9 \pm 3.4\%$ и $32.1 \pm 1.6\%$ соответственно. Такое фазовое состояние отличается от того, что обычно наблюдается в двойных сплавах τ -MnAl, в которых в результате аналогичной закалки фиксируется только ε -фаза [12]. Фиксация фазы, имеющей аналогичную γ_2 -кристаллическую решетку, происходит при закалке двойных сплавов $\text{Mn}_{55}\text{Ga}_{45}$, причем результатом закалки также

является однофазное состояние [13]. Наблюдаемый фазовый состав качественно согласуется с работой [6]. Фактический элементный состав образца, определенный методом МРСА, составил Mn — 54.1 %, Al — 37.6 %, Ga — 8.3 % (ат.).

Закалка с ампулой позволяет реализовать скорость охлаждения, называемую “промежуточной”, при которой не происходит образование равновесных фаз, но и не фиксируется высокотемпературная фаза. После закалки с ампулой массивный образец имел двухфазную структуру (рис. 1б) τ -фазы и γ_2 -фазы в количестве $31.3 \pm 1.6\%$ и $68.7 \pm 3.4\%$ по объемной доле. 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 [14]. Элементный состав данного образца составил Mn — 56.3 %, Al — 34.5 %, Ga — 9.3 % (ат.).

Следует отметить, что количественный фазовый состав двух образцов не согласуется: содержание γ_2 -фазы в данных образцах различно, а доля ε -фазы не совпадает с долей τ -фазы. Однако образцы исследовали в крупнокристаллическом состоянии, в результате чего могла изменяться относительная интенсивность рентгеновских линий, оказывая влияние на точность количественного фазового анализа. Некоторое изменение количественного соотношения фаз также может быть обусловлено наблюдаемыми слабыми отличиями элементного состава.

Установление температур фазовых переходов в массивных образцах осуществляли с использованием метода ДСК. Кривые нагрева и охлаждения приведены на рис. 2. На кривых охлаждения

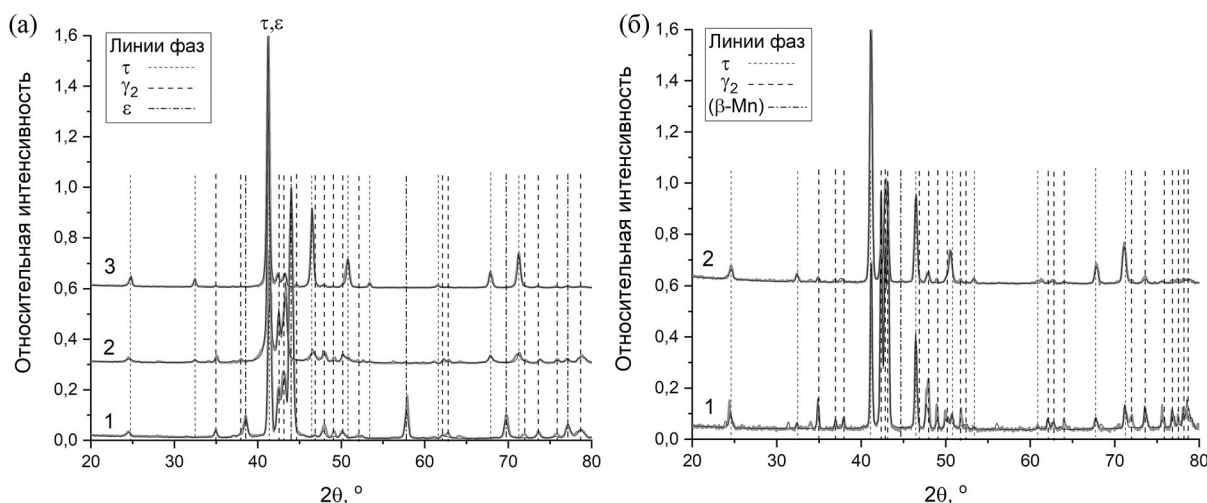


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов, закаленных (а) — в воду (1 — закалка, 2 — отжиг 500°C, 3 — отжиг 700°C, тонкая черная линия — аппроксимация); (б) — с ампулой (1 — закалка, 2 — отжиг 700°C, тонкая черная линия — аппроксимация).

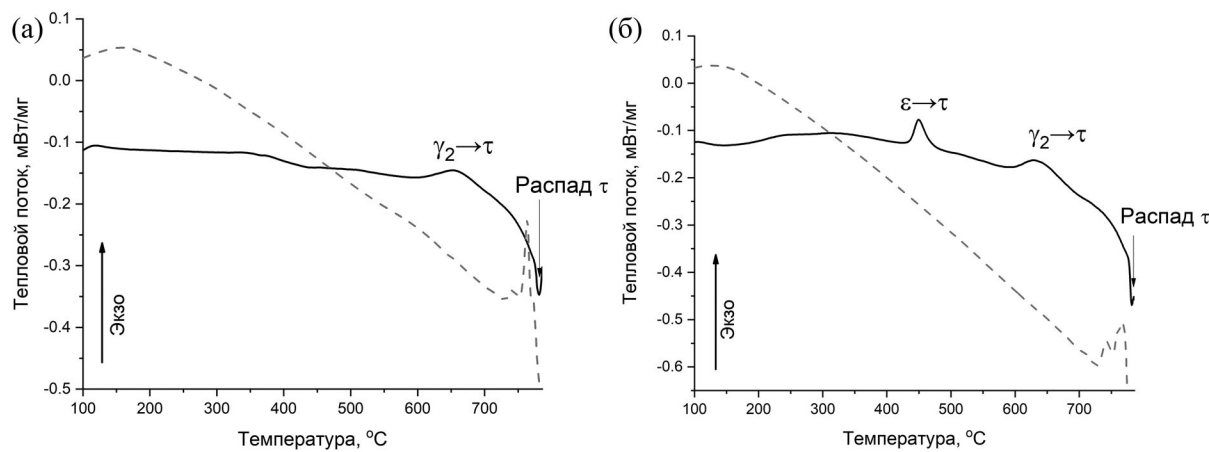


Рис. 2. Зависимости теплового потока от температуры при нагреве и охлаждении для массивных образцов, полученных: а) закалкой с ампулой, б) закалкой в воду; сплошная линия — нагрев, штриховая линия — охлаждение.

при температурах ниже 700°С не наблюдается тепловых эффектов, следовательно, все превращения, происходящие при нагреве, являются необратимыми. Кроме того, не наблюдается теплового эффекта фазового перехода ферромагнетик—парамагнетик, что связано с низким тепловым эффектом данного перехода.

Закаленный с ампулой образец претерпевает только одно превращение при нагреве (рис. 2а). Исходя из [6] можно предположить, что данный эффект обусловлен фазовым переходом $\gamma_2 \rightarrow \tau$, происходящим в тройных сплавах Mn–Al–Ga. Для проверки данной гипотезы закаленный с ампулой образец был отожжен при температуре 700°С, превышающей температуру пика ДСК-кривой, равную 653±5°С. Согласно результатам РСА, фазовый состав образца после отжига представлял собой 71.0±3.6% τ -фазы, 25.5±1.3% γ_2 и 3.6±0.2% (β -Mn). Увеличение объемной доли τ -фазы на 40% подтверждает реализацию перехода $\gamma_2 \rightarrow \tau$ при заданной температуре. Выделение небольшого количества (β -Mn) может быть обусловлено началом распада менее стабильной $\tau(\epsilon)$.

На кривой нагрева образца, закаленного в воду (рис. 2б), наблюдаются два тепловых эффекта, отвечающих фазовым переходам. Проведение двух отжигов при температурах, превышающих температуры пиков тепловых эффектов, показало, что первое превращение представляет собой $\epsilon \rightarrow \tau$ (линии ϵ -фазы не обнаруживаются на рентгенограмме после отжига при температуре 500°С, см. рис. 1а), а второе — $\gamma_2 \rightarrow \tau$. Температура пика, отвечающего превращению $\epsilon \rightarrow \tau$, составляет 451±3°С, $\gamma_2 \rightarrow \tau$ — 638±4°С. Таким образом, увеличение скорости охлаждения образца привело к небольшому снижению температуры $\gamma_2 \rightarrow \tau$ перехода. Это превращение за отведенное время

выдержки при отжиге не протекло полностью, так как на рентгенограмме после отжига при 700°С присутствуют линии γ_2 . Однако, согласно количественному анализу, ее содержание составляет около 10% по объему, в то время как после первого отжига ее количество достигало 49%. Необходимость длительной выдержки для осуществления фазового перехода $\gamma_2 \rightarrow \tau$, а также размытость пика теплового эффекта на ДСК-кривой в обоих массивных образцах говорят о более низкой скорости протекания данного превращения в сравнении с превращением $\epsilon \rightarrow \tau$.

Температура начала теплового эффекта, связанного с высокой скоростью распада τ -фазы (в наибольшей степени, происходящей из γ_2) для обоих образцов одинакова и составила 780°С по кривой нагрева.

Параметры решеток фаз, определенные методом РСА, приведены в табл. 1. Параметры решеток τ -фазы, полученной различными способами: закалкой с последующим отжигом и

Таблица 1. Параметры решетки τ -фазы (a и c выражены в ангстремах) в закаленных образцах до и после отжигов

Обработка	Закалка в воду	Закалка с ампулой
Закалка	—	$a = 2.765$ $c = 3.598$ $c/a = 1.301$
Отжиг при 500°С	$a = 2.765$ $c = 3.595$ $c/a = 1.300$	—
Отжиг при 700°С	$a = 2.764$ $c = 3.598$ $c/a = 1.302$	$a = 2.764$ $c = 3.610$ $c/a = 1.306$

охлаждением с “промежуточной” скоростью, близки по значениям.

Степень тетрагональности (отношение c/a) слабо возрастает с повышением температуры отжига, что может быть обусловлено увеличением содержания галлия в τ -фазе. Согласно [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 решеток. Однако в данной работе превращение не прошло полностью за выбранное время отжига, поэтому сдвиг линий не был детектирован на рентгенограмме.

Анализ шлифов при помощи СЭМ (рис. 3) подтверждает результаты РСА. Как после закалки в воду, так и после закалки с ампулой (рис. 3а и 3г), светлым элементом микроструктуры на изображении является фаза γ_2 . В образце, закаленном с ампулой, эта фаза имеет средний состав Mn–55.6%, Al–35.1%, Ga–9.3% (ат.). Фаза γ_2 обогащена по галлию и обеднена по марганцу относительно τ -фазы, характеризующейся составом Mn–58.1%, Al–33.6%, Ga–8.4% (ат.), что согласуется с [7]. Составы фаз в разных областях образца изменяются количественно, что обусловлено некоторой неоднородностью распределения химических элементов в сплаве. Однако качественные зависимости сохраняются. Заметим, что отношение Al : Ga в среднем для τ -фазы составляет 4.03, а для γ_2 -фазы – 3.77. Т. е., в среднем атомы Ga несколько чаще занимают узлы решетки γ_2 -фазы.

Контраст τ -фазы на шлифе закаленного в воду образца, отожженного при 500°C (рис. 3б), скорее всего обусловлен применением для данного образца электролитического полирования. При электролитическом полировании многофазного образца возможно появление рельефа из-за разной скорости растворения фаз. Рельеф поверхности образца повлиял на наблюдаемый контраст. Идентификация фаз была осуществлена на основании анализа элементного состава фаз с учетом результатов РСА. Темные области внутри τ -фазы вероятно, являются остатками ϵ -фазы, не завершившей превращение в τ -фазу, или же двойниками τ -фазы, отличающийся контраст которых обусловлен их ориентировкой.

Для образца, закаленного с ампулой, дополнительно проводили отжиг при температуре 500°C из исходного закаленного состояния (рис. 3д). Так как изучаемые фазы являются метастабильными, то при температурах более низких, чем значения, определенные 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 $\gamma_2 \rightarrow \tau$. Видно, что рост фазы $\tau(\gamma_2)$ начинается от границы зерна $\tau(\epsilon)$, видимой на снимке (с правой стороны зерна на для наглядности поверх этой границы проведена линия).

После отжига при температуре 700°C в обоих образцах (рис. 3в, 3д) в небольшом количе-

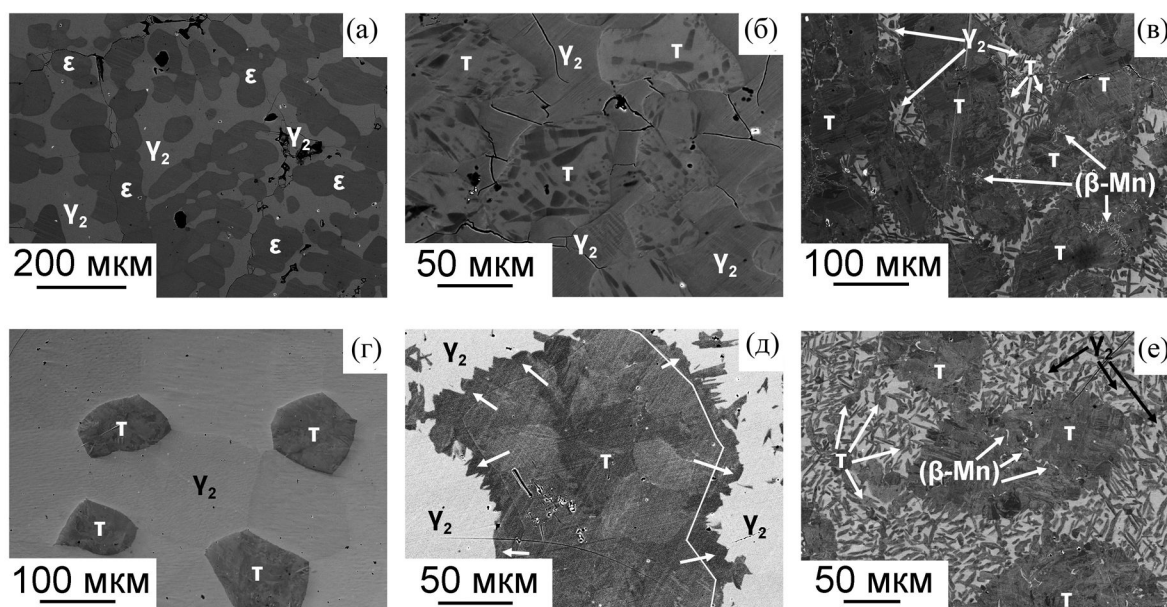


Рис. 3. Микроструктура массивных образцов после: а) закалки в воду, б) закалки в воду и отжига при 500°C, в) закалки в воду и отжига при 700°C, г) закалки с ампулой, д) закалки с ампулой и отжига при 500°C, е) закалки с ампулой и отжига при 700°C.

стве 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, закаленного с ампулой, которые присутствовали в исходном состоянии, то есть представляли собой $\tau(\epsilon)$.

Превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau$ 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 (рис. 3д), 2) по границам зерен исходной γ_2 -фазы (рис. 3е), 3) внутри областей γ_2 -фазы, причем вдоль определенных кристаллографических направлений (рис. 3в, 3е). Было проведено исследование состава двух различных по морфологии областей τ -фазы, наблюдаемых на рис. 3е: исходных равноосных зерен $\tau(\epsilon)$ 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 (закаленного с ампулой) состояния. Фаза $\tau(\epsilon)$ обогащена по Mn, но обеднена по Ga и Al: Mn–56.2%, Al–36.1%, Ga–7.7% (ат.), – $\tau(\gamma_2)$ при этом имеет состав Mn–53.3%, Al–37.6%, Ga–9.1% (ат.). Отношение Al : Ga сохраняет свой прежний характер, принимая значение 4.69 для $\tau(\epsilon)$ и 4.13 для $\tau(\gamma_2)$, т. е. атомы галлия с большей вероятностью располагаются в решетке $\tau(\gamma_2)$. Отсюда можно сделать вывод, что $\tau(\gamma_2)$, по всей видимости, наследует состав фазы γ_2 .

Таким образом, фазовый переход $\gamma_2 \rightarrow \tau$ имеет следующие черты: для образования $\tau(\gamma_2)$ требуется длительная выдержка при повышенной температуре, что присуще переходам, протекаю-

щим по диффузионному механизму; превращение протекает без заметного изменения состава; выделение $\tau(\gamma_2)$ происходит как по границам зерен, 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 $\tau(\gamma_2)$ – бесформенные массивы, отделенные от фазы, за счет которой происходит рост, волнистой границей, – растущей от интерфейса $\tau(\epsilon) / \gamma_2$, как показано на рисунке 3д. Однако в полной мере механизм превращения $\gamma_2 \rightarrow \tau$ в настоящий момент не ясен и требует дальнейшего исследования.

Микроструктура быстрозакаленных лент в исходном закаленном состоянии приведена на рис. 4. В обоих случаях микроструктура двухфазная дендритная. Приведенная на рисунке 4б микроструктура ленты, закаленной при $v = 40$ м/с, была получена от поперечного сечения ленты, поэтому показывает структуру как вблизи контактной с колесом, так и вблизи внешней (неконтактной) поверхностей (отметим, что лента располагалась наклонно относительно плоскости шлифа, поэтому ширина полученного участка больше толщины ленты). 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 быстрозакаленных

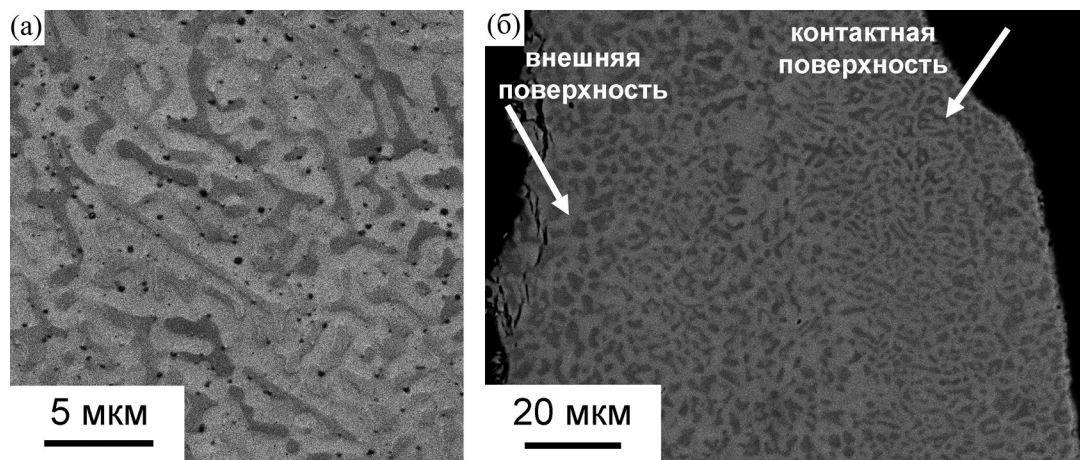


Рис. 4. Микроструктура исходных быстрозакаленных лент, закаленных при линейной скорости вращения медного колеса: а – 10 м/с, б – 40 м/с.

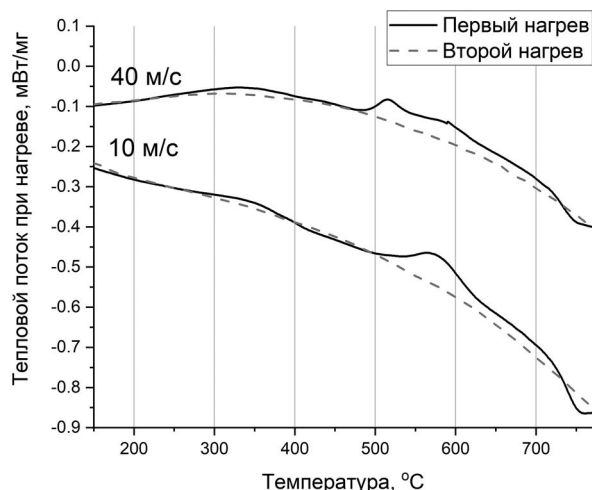


Рис. 5. Зависимости теплового потока при первом и повторном нагреве быстрозакаленных лент.

лент, определенный методом МРСА, составил Mn – 54.9%, Al – 36.3%, Ga – 8.8% (ат.) при $v = 10$ м/с и Mn – 54.7%, Al – 36.4%, Ga – 8.9% (ат.) при $v = 40$ м/с.

Подробный анализ фазового состояния лент, закаленных при $v = 10$ м/с, был проведен авторами работы в более ранней статье [15]. Основным результатом работы [15] стало установление порядка фазовых переходов при нагреве: 1) $\epsilon \rightarrow \gamma_2$, 2) $\epsilon \rightarrow \tau(\epsilon)$, 3) $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ и параллельно 4) $\tau(\epsilon) \rightarrow \beta$, 5) растворение (β -Mn) в решетке τ -фазы, 6) распад τ -фазы. Рассмотрим, какие из приведенных закономерностей справедливы при более высокой скорости закалки.

С увеличением скорости охлаждения при переходе от закалки с ампулой к закалке в воду и к спиннингованию при $v = 10$ м/с и 40 м/с не наблюдается монотонного изменения содержания фаз. Так, например, доля γ_2 -фазы составляет при указанных обработках 68.7%, 32.1%, 57.6% и 46.3% соответственно. Таким образом, соотношение фаз, фиксируемое при закалке, определяется иными параметрами.

На рис. 5 представлены кривые зависимости теплового потока от температуры при нагреве быстрозакаленных лент. Сравнительный анализ показывает общее сходство наблюдаемых процессов при общем снижении температур фазовых переходов с увеличением скорости охлаждения. Однако в случае метастабильных фаз температура фазового перехода сильно зависит от скорости нагрева. Поэтому было проведено качественное установление последовательности фазовых переходов.

Для установления характера фазовых переходов быстрозакаленной при $v = 40$ м/с ленты

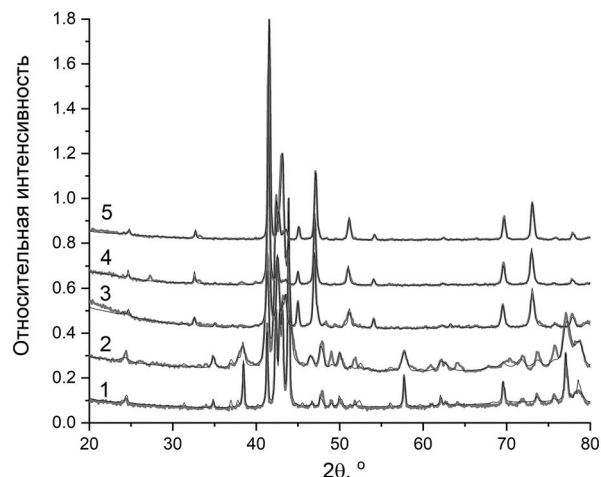


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы, закаленной при линейной скорости вращения колеса 40 м/с ленты в исходном – 1, и отожженном при различных температурах состояниях: 2 – 400°C, 3 – 550°C, 4 – 650°C, 5 – 700°C, тонкая линия – аппроксимация.

были проведены отжиги при различных температурах. Рентгенограммы отожженных образцов приведены на рис. 6, а результаты количественного фазового анализа в сравнении с аналогичными результатами для ленты, закаленной при $v = 10$ м/с (рентгенограммы которых могут быть найдены в [15]), представлены на рис. 7. Общий ход кривых, показывающих 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, закаленная при $v = 40$ м/с, демонстрирует наличие более 10% τ -фазы, в то время как лента, закаленная при $v = 10$ м/с, ее не содержала. Параметры решетки τ -фазы составили $a = 2.761$ Å, $c = 3.560$ Å, $c/a = 1.289$. В обеих лентах после отжига при температуре 440°C сохраняется ϵ -фаза (в количестве 15.3% и 19.4% при $v = 10$ и 40 м/с. Однако, если в лентах, закаленных при $v = 10$ м/с, отжиг при этой температуре приводит к началу образования $\tau(\epsilon)$, то лента, закаленная при $v = 40$ м/с, содержит уже 14.3% 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 $\tau(\epsilon)$, рост содержания которой продолжается, и, вероятно, в γ_2 . Одновременно с этим начинается выделение частиц (β -Mn). Учитывая низкую степень тетрагональности решетки $\tau(\epsilon)$, можно предположить, что она, как и в объемных образцах, обеднена по Ga и обогащена по Mn, вследствие чего ее стабильности снижена. Поэтому выделение частиц (β -Mn) объясняется распадом

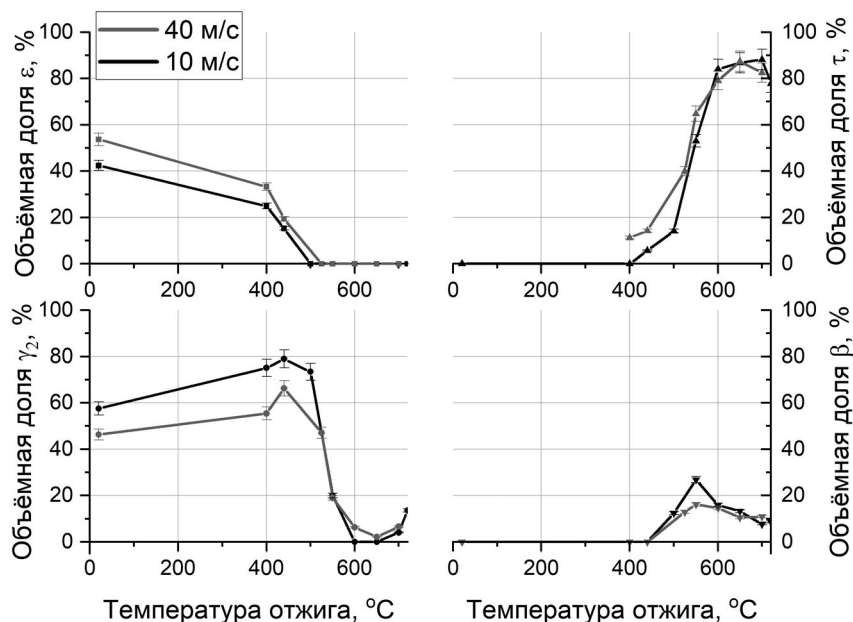


Рис. 7. Зависимости объемных долей фаз быстрозакаленных при $v = 10$ м/с и при $v = 40$ м/с лент от температуры отжига.

$\tau(\epsilon)$. Максимум объемной доли частиц (β -Mn) был достигнут при температуре отжига 550°C , где он составил 16.3%, что меньше значения, полученного для лент, закаленных при $v = 10$ м/с (26.9%). Однако учитывая дискретность набора температур отжигов и общее смещение тепловых эффектов на ДСК-кривых в сторону меньших температур при повышении значения v (рис. 5), истинный максимум концентрации (β -Mn) мог быть достигнут при меньшей температуре. Дальнейшее повышение температуры отжига привело к снижению концентрации (β -Mn).

Максимум содержания τ -фазы в ленте, закаленной при $v = 40$ м/с, в данной работе был достигнут после отжига при 650°C и составил 87.4% по объемной доле. Параметры решетки фазы при этом составили $a = 2.760 \text{ \AA}$, $c = 3.620 \text{ \AA}$, $c/a = 1.312$. Отношение параметров c/a заметно больше, чем отношение параметров τ -фазы, образованной при температуре отжига 400°C . Причиной роста c/a является увеличение концентрации галлия в τ -фазе с повышением доли $\tau(\gamma_2)$ в славе.

Таким образом, закономерности фазовых переходов, выявленные для лент, закаленных 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: $750.0 \pm 2.3^\circ\text{C}$ при $v = 10$ м/с и $746.0 \pm 1.6^\circ\text{C}$ при $v = 40$ м/с. Обе температуры существенно ниже, чем температура распада фер-

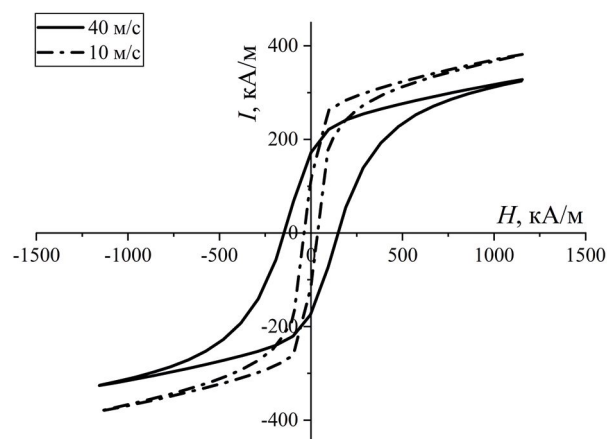


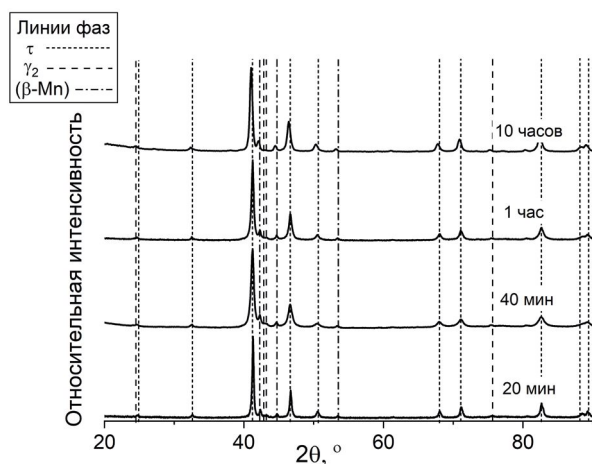
Рис. 8. Петли гистерезиса для лент, полученных при скорости вращения медного колеса 10 и 40 м/с.

ромагнитной фазы в массивных образцах, где она составляет 780°C .

Магнитные гистерезисные свойства лент, отожженных при температуре 700°C , были получены в поле, максимальное значение которого достигало 2 Тл, что ниже поля насыщения ($\mu_0 H_a = 2K_1/I_s \approx 5.7$ Тл). Таким образом, представленные на рис. 8 петли гистерезиса являются частными. Значения свойств, определенных по петлям, показаны в табл. 2. Лента, закаленная при $v = 40$ м/с, характеризуется более высокими значениями остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, но более низкой максимальной намагниченностью в поле 2 Тл. Повышение

Таблица 2. Магнитные гистерезисные свойства лент, отожженных при 700°C

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


Рис. 9. Рентгенограммы быстрого закаленных при $v = 10$ м/с лент, отожженных при 700°C в течение различного времени.

остаточной намагниченности I_r и коэрцитивной силы H_c может быть обусловлено измельчением размера зерна, которое было продемонстрировано на сплаве $Mn_{53}Al_{47}$ в статье [12]. В данной статье, 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, причем фазовые составляющие имели вид не зерен, а дендритов. Поэтому объяснение наблюдаемого эффекта требует проведения в будущем дополнительных исследований зеренной структуры отожженных лент. Максимальная намагниченность I_{max} , достигаемая в данной работе, является относительно низкой: намагниченность насыщения двойных сплавов τ -MnAl составляет около 600 кА/м. Это объясняется приложением поля, не приводящего к намагничиванию до насыщения. В работе [16] на быстро закаленных при $v = 30$ м/с лентах состава $Mn_{55}Al_{45}$ были достигнуты следующие свойства в поле 1.7 Тл: $H_c = 185$ кА/м (2.32 кЭ), $\sigma_{max} \approx 64.4$ А $\times$ м²/кг (что соответствует $I_{max} \approx 335$ А/м), что достаточно близко к свойствам лент, закаленных при $v = 40$ м/с. Более низкая I_{max} при более высокой скорости v может объясняться тем, что большее количество

межзеренных границ затрудняет намагничивание образца путем смещения доменной стенки.

Ленты, закаленные при $v = 10$ м/с, также исследовались на температурную стабильность τ -фазы путем выдержки при температуре 700°C в течение разного времени от 20 мин до 10 ч (рис. 9). Авторы работы [7] исследовали стабильность массивного образца состава $Mn_{55}Al_{38.57}Ga_{6.43}$ при температуре 700°C. Согласно их статье, первые признаки присутствия равновесных фаз появлялись на рентгенограммах спустя 4 ч. После выдержки в течение 24 ч отмечалось присутствие более 77% τ -фазы. По результатам РСА быстро закаленные ленты содержат некоторое количество равновесных фаз уже спустя 20 минут выдержки: $\tau - 88.2 \pm 4.4\%$, $(\beta-Mn) - 7.7 \pm 0.4\%$, $\gamma_2 - 4.1 \pm 0.2\%$. Видно, что при повышении продолжительности выдержки происходит увеличение интенсивности линий $(\beta-Mn)$, являющейся продуктом распада τ -фазы. Однако линии γ_2 после 10-часовой выдержки на рентгенограмме отсутствуют, что говорит о том, что данная фаза завершила превращение в τ -фазу. После 10-часовой выдержки наблюдается следующий фазовый состав: $\tau - 89.4 \pm 4.5\%$, $(\beta-Mn) - 10.6 \pm 0.5\%$. Таким образом, содержание $(\beta-Mn)$ возросло всего на 3%, что говорит о высокой термической стабильности быстро закаленных лент, легированных Ga. Как было показано на массивных образцах, склонность к распаду с выделением $(\beta-Mn)$ проявляет фаза $\tau(\epsilon)$. Вероятнее всего, длительная выдержка при 700°C приводит к дораспаду фазы $\tau(\epsilon)$, который наблюдался и при более низкой температуре отжига. Оставшаяся ферромагнитная фаза $\tau(\gamma_2)$, проявляющая более высокую термодинамическую стабильность, способна сохраняться при температурах, близких к температуре распада, в течение длительного времени.

ВЫВОДЫ

1. Повышение скорости охлаждения массивных образцов приводит к изменению фиксируемого при закалке состояния: от $\tau + \gamma_2$ при закалке с ампулой к $\epsilon + \gamma_2$ при закалке в воду. При проведении дальнейшего нагрева происходят фазовые превращения $\epsilon \rightarrow \tau(\epsilon)$ (только в закаленном в воду 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 к бы-

строзакаленным лентам приводит к изменению закономерностей фазовых превращений относительно массивных образцов. Это проявляется в выделении частиц (β -Mn) при низких температурах и последующим их растворением при высоких. При повышении линейной скорости вращения медного колеса происходит смещение фазовых переходов в область более низких температур. Выделить точные температуры фазовых переходов, протекающих в лентах, нельзя. Так как участвующие в переходах фазы являются метастабильными, поэтому сами переходы протекают в интервалах температур, а температура начала перехода определяется кинетикой нагрева.

3. Повышение скорости быстрой закалки приводит к повышению коэрцитивной силы и снижению максимальной намагниченности в ненасыщающем поле.

4. Длительная выдержка (10 ч) быстрозакаленных лент при температуре 700°C не привела к существенному изменению доли ферромагнитной фазы, что свидетельствует о высокой термической стабильности ферромагнитной фазы, получаемой в быстрозакаленных лентах.

Исследования проведены при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00161 <https://rscf.ru/project/23-13-00161/>, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap // Scripta Mater. 2012. V. 67. P. 524–529.
2. Kontos S., Ibrayeva A., Leijon J., Möreé G., Frost A.E., Schönström L., Gunnarsson K., Svedlindh P., Leijon M., Eriksson S. An Overview of MnAl Permanent Magnets with a Study on Their Potential in Electrical Machines // Energies. 2020. V. 13. P. 5549 (1–14).
3. Smith Stegen K. Heavy Rare Earths, Permanent Magnets, and Renewable Energies: An Imminent Crisis // Energy Policy. 2015. V. 79. P. 1–8.
4. Passenger for Sustainable and Efficient RE-Free Magnets [электронный ресурс]: Developing Sustainable Rare-Earth-Free Permanent Magnets, URL: <https://passenger-project.eu/> (дата обращения 12.12.2023).
5. Zhao S., Wu Y., Zhang C., Wang J., Fu Z., Zhang R., Jiang C. Stabilization of τ -phase in carbon-doped MnAl magnetic alloys // J. Alloys Compounds. 2018. V. 755. P. 257–264.
6. Mix T., Bittner F., Müller K.-H., Schultz L., Woodcock T.G. Alloying with a few atomic percent of Ga makes MnAl thermodynamically stable // Acta Mater. 2017. V. 128. P. 160–165.
7. Mix T., Woodcock T.G. Advanced thermal stability investigations of the Mn–Al–Ga system // Results in Mater. 2020. V. 5. P. 100068 (1–4).
8. Zhao S., Wu Y., Jiao Z., Xu Y., Wang J., Zhang T., Jiang C. Evolution of Intrinsic Magnetic Properties in L10 Mn–Al Alloys Doped with Substitutional Atoms and Correlated Mechanism: Experimental and Theoretical Studies // Phys. Rev. Applied. 2019. V. 11. P. 064008 (1–13).
9. Zhao H., Yang W.Y., Shao Z.Y., Tian G., Zhou D., Chen X.P., Xia Y.H., Xie L., Liu S.Q., Du H.L., Han J.Z., Wang C.S., Yang Y.C., Yang J.B. 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 // J. Alloys Compounds. 2016. V. 680. P. 15–19.
10. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // Metal Sci. Heat Treatment. 2000. V. 42. № 7–8. P. 309–313.
11. Fang H., Kontos S., Ångström J., Cedervall J., Svedlindh P., Gunnarsson K., Sahlberg M. Directly obtained τ -phase MnAl, a high performance magnetic material for permanent magnets // J. Solid State Chem. 2016. V. 237. P. 300–306.
12. Jia Y., Wu Y., Xu Y., Zheng R., Zhao S., Skokov K.P., Maccari F., Aubert A., Gutfleisch O., Wang J., Wang H., Zou J., Jiang C. Roadmap towards optimal magnetic properties in L1₀-MnAl permanent magnets // Acta Materialia. 2023. V. 245. P. 118654 (1–16).
13. 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 // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 391. P. 89–95.
14. Bittner F., Schultz L., Woodcock T.G. Twin-like defects in L1₀ ordered τ -MnAl–C studied by EBSD // Acta Mater. 2015. V. 101. P. 48–54.
15. Fortuna A.S., Morozova T.A., Karpenkov D.Yu., Gorshenkov M.V. Features of Phase Composition and Structure of Rapidly Quenched Ferromagnetic Mn–Al–Ga Alloy // Phys. Met. Metal. 2024. V. 125. № 2. P. 196–202.
16. Xiang Z., Deng B., Zhang X., Wang X., Cui E., Yu L., Song Y., Lu W. Nanocrystalline MnAlV rare-earth-free Permanent Magnetic Alloys with Improved Magnetization and Thermal Stability // Intermetallics. 2020. V. 116. P. 106638 (1–6).

PHASE-STRUCTURAL STATE OF τ -MnAl(Ga) ALLOYS PREPARED AT DIFFERENT COOLING RATES

A. S. Fortuna^{1, *}, N. M. Vazhinski¹, K. S. Nechaev¹, T. A. Morozova¹,
M. V. Gorshenkov¹, D. Yu. Karpenkov¹, and E. S. Malyutina¹

¹National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: fortuna.as@misis.ru

An alloy with a nominal composition of $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ is prepared by four different methods which ensure different cooling rates. Two bulk samples are prepared by induction melting followed by water quenching from a homogenizing temperature of 1100°C; one of the samples was sealed in a quartz ampoule and subjected to water quenching, whereas the other sample directly was subjected to water quenching. Two samples are prepared in the form of ribbons by quenching from the melt on a rotating copper wheel at linear speeds of 10 and 40 m/s. Thus, samples quenched at different rates are prepared. For these samples, regularities of phase transitions occurred during heating are determined, and difference in the regularities for the bulk and rapidly quenched samples are found. Based on the data obtained, we make an assumption that the $\gamma_2 \rightarrow \tau$ phase transition has features of a bulk transition. Magnetic hysteretic properties of the rapidly quenched ribbons are measured. The high thermal stability of the rapidly quenched ribbons alloyed with gallium is shown.

Keywords: MnAl, hard magnetic materials, microstructure, phase transformations, rapid quenching