

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

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»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель к.т.н. Горшенков Михаил Владимирович

Общая характеристика работы

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 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, зависит от скорости охлаждения. При охлаждении в воде с ампулой в структуре наблюдаются фазы $\tau + \gamma_2$, при закалке в воде образуются 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 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$: $\varepsilon \rightarrow \gamma_2$, 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.

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 $\frac{1}{2}\langle 1\ 1\ 1 \rangle$, 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 индексируемом 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.

Основное содержание работы

В первой главе проводится аналитический обзор литературы, опубликованный автором диссертации в статье [12]. Описываются основные закономерности формирования и распада ферромагнитной τ -фазы, а также её магнитная структура и теоретический уровень магнитных свойств. Рассматриваются основные дефекты кристаллического строения, характерные для τ -фазы, а также их влияние на магнитные свойства. Приводится информация по изученным системам легирования ферромагнитных сплавов Mn-Al. Обозреваются возможные методы получения и обработки изучаемых сплавов, включающие в себя быструю закалку, методы помола и компактирования порошков, горячую и холодную деформацию. На основании проведённого анализа устанавливаются возможные направления исследований.

Вторая глава посвящена описанию исследуемых материалов и применяемых методов исследования. В работе изучались сплавы номинальных составов $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$, $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$, полученные методом сплавления в индукторе. Литые образцы подвергались нагреву до 1000 °C (в атмосфере аргона), затем закаливались в воде. 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 «промежуточной» скорости закалки. Подвергнутые таким термообработкам образцы в работе называются «массивными». Термообработка всех массивных образцов проводилась при различных температурах, лежащих в интервале 300–700 °C (выдержка 20 минут). 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. 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. 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 $v = 30$ м/с. Термическая обработка быстрозакалённых лент осуществлялась при различных температурах, лежащих в интервале 300–720 °С (выдержка 20 минут). Для оценки влияния антифазных границ на величину намагниченности использовались расчеты в рамках стационарной теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT), проводившиеся с использованием пакета VASP.

В третьей главе приведены результаты структурных исследований сплава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ в массивном (раздел 3.1) и быстрозакалённом (раздел 3.2) состоянии. Результаты главы 3 были опубликованы автором данной диссертации в работах [10, 11, 14]. Сплав $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ после закалки в воде приобрёл двухфазную структуру ϵ (67,9 %) + γ_2 (32,1 %). Наблюдаемое двухфазное состояние отличалось от фазового состава, присущего двойным сплавам τ -MnAl. После охлаждения с ампулой массивный образец имел двухфазную структуру, состоящую из τ -фазы (31,3 %) и γ_2 -фазы (68,7 %). По всей видимости, при охлаждении с «промежуточной» скоростью (ниже критической скорости закалки на ϵ -фазу), ϵ -фаза переходит в τ -фазу непосредственно в процессе охлаждения. Для такой τ -фазы, получаемой путём фазового перехода из ϵ -фазы, здесь и далее будет использовано обозначение $\tau(\epsilon)$.

Установление температур фазовых переходов массивных образцов осуществлялось с использованием метода ДСК. Образец, охлаждённый с ампулой, претерпевал при нагреве одно превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau$ (653 °С). Согласно результатам РСА, после отжига при температуре 700 °С образец в своём составе имел следующие фазы: 71,0 % τ -фаза, 25,5 % γ_2 и 3,6 % (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 $\tau(\epsilon)$, которую авторы работы [6] считают менее термодинамически стабильной, чем $\tau(\gamma_2)$. На кривой нагрева образца, закалённого в воде, имелись тепловые эффекты двух превращений. Проведение двух отжигов при температурах, превышающих температуры пиков, показало, что первым происходит фазовый переход $\epsilon \rightarrow \tau(\epsilon)$ (451 °С), а вторым – $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ (638 °С). 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 была одинакова и составила 780 °С по кривой нагрева.

Анализ шлифов средствами РЭМ подтвердил результаты РСА. Превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ не было реализовано полностью в обоих образцах ввиду недостаточной продолжительности выдержки. По структуре шлифа видно, что образование новой $\tau(\gamma_2)$ происходило на разных участках: 1) от интерфейса $\tau(\epsilon) / \gamma_2$, 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: исходных равноосных зёрен $\tau(\epsilon)$ и тонких пластинок $\tau(\gamma_2)$, выделившихся внутри областей γ_2 -фазы. Для двух τ -фаз наблюдалась та же зависимость состава, что для закалённого с ампулой состояния. Фаза $\tau(\epsilon)$ была обогащена по Mn, но обеднена по Ga и Al по сравнению с $\tau(\gamma_2)$. Атомы галлия с большей вероятностью располагались в решётке $\tau(\gamma_2)$. Таким образом, $\tau(\gamma_2)$ 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 протекает без заметного изменения состава; выделение $\tau(\gamma_2)$ реализуется 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 $\tau(\epsilon) / \gamma_2$ – бесформенные массивы, отделённые от фазы, за счёт которой происходит рост, волнистой границей.

Микроструктура лент $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, закалённых при линейной скорости вращения медного колеса $v = 10$ м/с и 40 м/с, являлась двухфазной дендритной. Согласно результатам РСА, в структуре исходных быстрозакалённых при $v = 10$ м/с лент присутствовали две фазы: γ_2 (57,6 %) и ϵ (42,4 %). Микроструктура ленты, закалённой при $v = 10$ м/с, была изучена методом ПЭМ. Структура исходной

закалённой ленты представляла собой дендриты ε -фазы, окружённые γ_2 -фазой. Области γ_2 -фазы содержали большое количество плоских дефектов (вероятно, двойников). Исходя из морфологии образующихся фаз, можно предположить, что ε -фаза кристаллизуется первой, после чего вокруг неё кристаллизуется γ_2 -фаза.

Для анализа температур фазовых превращений в быстрозакаленных лентах были проведены исследования методом ДСК и отжига. Отжиг ленты, закалённой при $v = 10$ м/с, при температуре 400 °С привёл к увеличению доли γ_2 фазы в сплаве до 74,3 % и, соответственно, к уменьшению доли ε до 25,7 %. Вероятно, при отжиге реализовалось превращение $\varepsilon \rightarrow \gamma_2$. На фазовой диаграмме двойной системы Mn-Al такое превращение отсутствует и ранее в двойных сплавах τ -MnAl, даже в неравновесных условиях, не наблюдалось. Присутствие искомой ферромагнитной фазы не было обнаружено.

Образец, отожжённый при 440 °С, имел следующий фазовый состав: γ_2 — 79,0 %, ε — 15,3 % и τ — 5,7 %. Доля γ_2 -фазы при повышении температуры отжига с 400 до 440 °С оставалась неизменной в пределах ошибки. Таким образом, при повышении температуры отжига не происходит дальнейший переход $\varepsilon \rightarrow \gamma_2$, но начинается превращение $\varepsilon \rightarrow \tau(\varepsilon)$. Следующий отжиг был проведён при температуре 500 °С. При этом наблюдалось увеличение содержания ферромагнитной τ -фазы до 21,8 %, доли остальных фаз составили γ_2 — 66,3 %, (β -Mn) — 11,9 %. 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 % при сопутствующем уменьшении доли γ_2 до 20,0 %. Однако при этом также возрастала доля (β -Mn) до 26,9 %. 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 $\tau(\varepsilon)$, которая, согласно [6], является термодинамически менее стабильной, чем τ образующаяся из γ_2 . Отжиг при температуре 600 °С привёл к формированию следующего фазового состава: τ — 84,1 %, (β -Mn) — 15,9 %. То есть, на данном этапе превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau(\gamma_2)$ завершилось. При повышении температуры отжига до 650 °С наблюдался следующий процесс: доля (β -Mn) сокращалась до 13,2 % (остальное τ -фаза). Повышение температуры отжига до 700 °С привело к дальнейшему сокращению содержания (β -Mn) до 7,7 %, однако на

дифрактограмме снова появились линии γ_2 -фазы (4,1 %). Таким образом, при температурах выше 600 °C реализуется растворение (β -Mn) в решётке τ -фазы. В системе Mn-Al фаза (β -Mn) является стабильной при изученных температурах. Отсюда следует, что её свободная энергия должна быть ниже, чем свободная энергия метастабильной τ -фазы. Следовательно, растворение (β -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 °C в данной работе был достигнут максимум содержания τ -фазы: 88,2 %. Повышение температуры отжига до 720 °C привело к незначительному увеличению доли γ_2 относительно предыдущего образца. Следовательно, при температурах выше 700 °C начинается распад τ -фазы на равновесные составляющие.

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 показало общее сходство наблюдаемых процессов при общем снижении температур фазовых переходов. Отжиг при 400 °C в обоих случаях приводил к росту содержания γ_2 -фазы. Однако после отжига при 400 °C лента, закалённая при $v = 40$ м/с, демонстрировала наличие более 10 % τ -фазы, в то время как лента, закалённая при $v = 10$ м/с, её не содержала. В обеих лентах после отжига при температуре 440 °C сохранялась ϵ -фаза (в количестве 15,3 % и 19,4 % при $v = 10$ и 40 м/с, соответственно). Однако, если в лентах, закалённых при $v = 10$ м/с, отжиг при этой температуре приводил к началу образования $\tau(\epsilon)$, то лента, закалённая при $v = 40$ м/с, содержала уже 14,3 % этой фазы. Остальное составляла γ_2 . При повышении температуры отжига до 525 °C в структуре лент уже не обнаруживалась ϵ -фаза, которая полностью перешла в $\tau(\epsilon)$ и, вероятно, γ_2 , рост содержания которой продолжался. Одновременно с этим начиналось выделение частиц (β -Mn), объясняемое распадом $\tau(\epsilon)$. Максимум объёмной доли частиц (β -Mn) был достигнут при температуре отжига 550 °C, где он составил 16,3 %. 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 % по объёмной доле. 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 смещалась в сторону меньших температур: 750°C при $v = 10$ м/с и 746°C при $v = 40$ м/с. Обе температуры были существенно ниже, чем температура распада ферромагнитной фазы в массивных образцах, где она составляла 780°C .

Ленты, закалённые при $v = 10$ м/с и отожжённые на τ -фазу при 550°C , 600°C и 700°C , также были изучены методом ПЭМ. В зёрнах τ -фазы наблюдался полосчатый контраст. Наблюдаемый «полосатый» контраст в зернах $\tau(\gamma_2)$ -фазы, полученных путем отжига при различных температурах, был практически идентичен. Однако периодичность «полосатого» контраста, измеренная в той же оси зоны $\langle 111 \rangle$, незначительно уменьшалась с повышением температуры отжига: от 8–10 нм при 550°C до ≈ 3 –5 нм при 700°C . Изменение угла наклона образца относительно пучка и темнопольный анализ выявили наличие высокой плотности параллельных дислокаций (рисунок 1), приводящих к формированию «полосчатого» контраста в оси зоны $\langle 111 \rangle$. Согласно оценке, плотность дислокаций в образце, отожжённом при температуре 700°C , достигает значений порядка 10^{11} – 10^{12} см $^{-2}$.

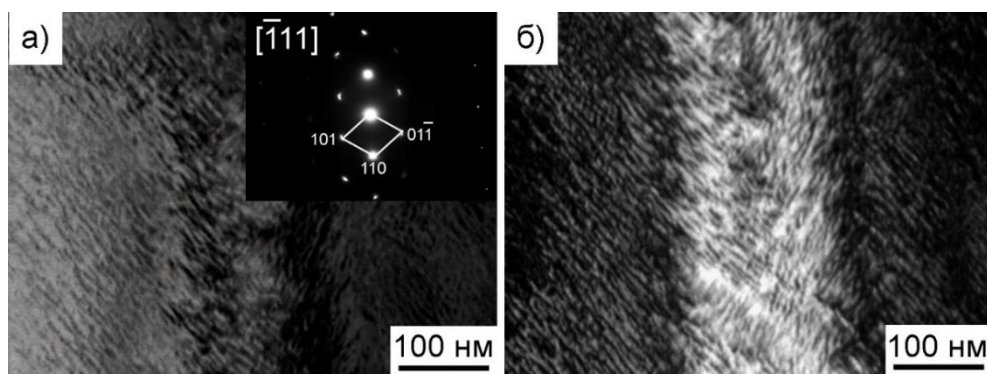


Рисунок 1 - Микроструктура τ -фазы ленты, отожженной при 700°C в течение 20 мин, а) светлое поле с соответствующей электронограммой на вставке и б) темное поле (1 1 0)

Анализ условий видимости, проведённый на образцах, отожжённых при температурах 550 и 700°C показал, что наблюдаемые дислокации имеют вектор

Бюргерса $\vec{b} = \frac{1}{2}[1\ 1\ \bar{1}]$. Скольжение дислокаций такого типа приводит к образованию антифазных границ (АФГ) и прослоек антифазных доменов (случай, когда две АФГ разделены прослойкой, состоящей из нескольких плоскостей), формирующих на ПЭМ-изображениях наблюдающийся «полосчатый» контраст. Расчёт методом DFT магнитного момента, приходящегося на сверхячейку (содержащую антифазный домен, отделённый от матрицы с двух сторон антифазными границами) показал, что антиферромагнитная конфигурация сдвиговой АФГ является предпочтительной. Следовательно, наличие высокой плотности дислокаций $\vec{b} = \frac{1}{2}[1\ 1\ \bar{1}]$ должно приводить к снижению намагниченности насыщения.

Для проверки данного предположения в поле 7 Тл была получена петля магнитного гистерезиса для быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ ($v = 10$ м/с), отожжённой при температуре 700 °С. Удельная намагниченность насыщения σ_s ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ составила около 90 А·м²/кг, что соответствует намагниченности насыщения τ -фазы $I_s = (562 \pm 29)$ кА/м. Это существенно меньше экспериментально полученного значения намагниченности насыщения массивного образца состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{39,6}\text{Ga}_{6,4}$, представленного в работе [6]. Наблюдаемое пониженное значение намагниченности насыщения (приблизительно 81–90 % от максимального значения), по всей видимости, вызвано образованием антифазных границ.

Глава 4 посвящена изучению фазового состояния, фазовых переходов и микроструктуры массивных (**раздел 4.1**) и быстрозакалённых (**раздел 4.2**) образцов $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$, $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ и $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$. Результаты, изложенные в настоящей главе, были опубликованы автором в статье [13]. Первым был рассмотрен сплав номинального состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$. После отжига при температуре 1000 °С и закалке в воду образец приобрёл фазовый состав ε (22,3 %) + τ (77,7 %). 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. Изучение закалённого в воду образца методом ДСК показало наличие двух экзотермических эффектов. Превращение, протекающее при температуре 474 °С представляло собой фазовый переход $\varepsilon \rightarrow (\beta\text{-Mn})$, при более высоких температурах реализовался распад τ -фазы с образованием $(\beta\text{-Mn})$.

Для образца состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ было дополнительно проведено исследование влияния скорости охлаждения после отжига при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образец в данном эксперименте охлаждали в воде, не разбивая ампулы, для реализации более низкой скорости охлаждения. В результате проведения такой термообработки в образце была получена практически однофазная структура ($\beta\text{-Mn}$) с малой долей γ_2 (1,3 %). Данный результат говорит о том, что: 1) ванадий повышает критическую скорость охлаждения на τ -фазу (так как охлаждение с ампулой приводит к формированию равновесного фазового состава, а не метастабильной τ -фазы); 2) ванадий смещает границу области существования ($\beta\text{-Mn}$). Согласно диаграмме фазового равновесия, при концентрации марганца 55 % равновесной является смесь фаз ($\beta\text{-Mn}$) и γ_2 , а граница этой двухфазной области приходится на концентрацию марганца около 60 %. Однако в исследуемом образце равновесной, по всей видимости, оказалась однофазная область ($\beta\text{-Mn}$).

Сплав состава $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$ после закалки в воде образец приобрёл фазовый состав – ε (46,5 %), γ_2 (51,2 %) и κ (2,3 %). Проведение качественного и количественного анализа показало, что в данном сплаве реализуется только превращение $\varepsilon \rightarrow (\beta\text{-Mn})$.

Сплав $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ после закалки в воде характеризовался структурой ε -фазы с небольшим количеством τ -фазы (4,6 %). На ДСК кривой нагрева закалённого образца наблюдалось три экзотермических превращения в интервале температур $20\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отжиг образца при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ не выявил наличие каких-либо существенных изменений в фазовом состоянии образца, в связи с чем первый пик теплового эффекта был отнесён к протеканию процессов структурной релаксации. Отжиг при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут привёл к протеканию превращения $\varepsilon \rightarrow \tau$. Доля τ -фазы составила 91,6 %, остальное – ($\beta\text{-Mn}$). Отжиг образца при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ привел к распаду ферромагнитной фазы с образованием смеси равновесных фаз: ($\beta\text{-Mn}$) и γ_2 в количестве 83,6 и 16,2 %, соответственно. Таким образом, наблюдавшийся третий тепловой эффект был обусловлен превращением $\tau \rightarrow (\beta\text{-Mn}) + \gamma_2$.

На основании фазового анализа образцов, содержащих 3 % V и различное количество 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 формировалась, фазовый состав после закалки характеризовался структурой ($\gamma_2 + \varepsilon$), проведение дополнительных отжигов не приводило 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 имел структуру высокотемпературной ε -фазы с малой долей τ -фазы. Отжиг при температуре 500 °C позволял реализовать превращение $\varepsilon \rightarrow \tau$, в результате чего сплав стал иметь фазовый состав 91,6 % τ -фазы и 8,4 % (β -Mn). Выше температуры 650 °C происходил 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.

На основании полученных данных был создан прототип фазовой диаграммы Mn-Al-V в области концентраций V = 3 % (мол.), Mn $\approx$ 50-55 % (мол.), представленный на рисунке 2. На полученную схему также нанесена предполагаемая область существования метастабильной τ -фазы.

Быстрозакалённые ленты состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ после закалки имели структуру $\varepsilon + (\beta\text{-Mn})$ с незначительным количеством γ_2 -фазы. Фазовый состав быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{42}\text{V}_3$ отличался от фазового состава лент двойных сплавов τ -MnAl: согласно ряду исследований [9, 15] в лентах при концентрациях марганца 53-55 % при быстрой закалке фиксируется высокотемпературная ε -фаза, (β -Mn) при этом не наблюдается. Данный факт подтверждает сделанный вывод, что ванадий повышает критические скорости закалки сплава (в данном случае, скорость закалки на ε -фазу).

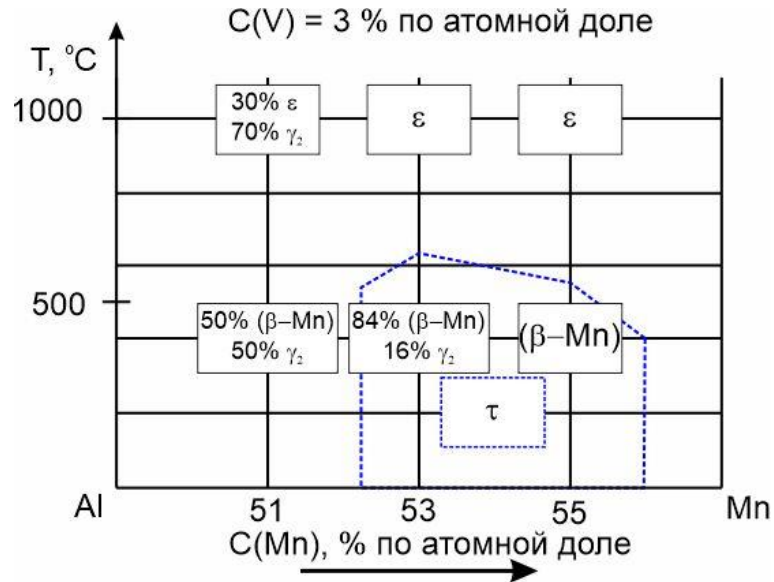


Рисунок 2 – Прототип фазовой диаграммы Mn-Al-V (V = 3 %, Mn $\approx$ 50-55 %)

Проведённый методом ДСК анализ показал наличие одного экзотермического эффекта при 469 °C, соответствовавшего фазовому переходу $\epsilon \rightarrow (\beta\text{-Mn})$. Это коррелирует с результатами, полученными для массивного образца того же состава, закалённого в воде. 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.

В исходном быстрозакалённом состоянии ленты $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$ характеризовались структурой ϵ (70,1 %) + γ_2 (24,0 %) + κ (5,9 %). Такой фазовый состав нехарактерен для лент, изготовленных из двойных сплавов. На ДСК кривой первичного нагрева быстрозакалённых лент $\text{Mn}_{51}\text{Al}_{46}\text{V}_3$ наблюдалось два экзотермических тепловых эффекта: максимумы этих эффектов приходились на 481 °C и 601 °C. После отжига при 500 °C ленты демонстрировали отклик на постоянный магнит. РСА показал наличие в образце 23,1 % τ -фазы. Это отличало ленту от массивного образца того же номинального состава. Несмотря на более низкое фактическое содержание марганца, ленты демонстрировали наличие τ -фазы. Это подтверждает предположение,

высказанное ранее, что при быстрой закалке область гомогенности τ -фазы в сплавах, легированных ванадием, смещается в сторону меньших концентраций марганца.

Ленты состава $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ после быстрой закалки характеризовались наличием τ -фазы с малой долей ε -фазы (12,1 %). На кривой ДСК, полученной при нагреве лент $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$, наблюдалось два тепловых эффекта: эндотермический (281 °C) и экзотермический (559 °C). Проведение отжига при температуре 300 °C не привело к значимым изменениям в фазовом составе лент. Был сделан вывод, что наблюдаемый эндотермический эффект обусловлен переходом τ -фазы из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Отжиг при температуре 600 °C привёл к распаду ферромагнитной фазы. Таким образом, при температуре 559 °C протекало превращение $\tau \rightarrow \gamma_2 + (\beta\text{-Mn})$.

Микроструктура быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ была изучена методом ПЭМ. Микроструктура τ -фазы, получаемой в лентах $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$, существенно отличалась от наблюдаемой в лентах $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$. Если в лентах, легированных галлием, зёрна содержали высокую плотность дислокаций, располагавшихся планарно, то в лентах, легированных ванадием, в теле зёрен τ -фазы наблюдались только единичные дислокации, но при этом присутствовало большое количество нанодвойников.

Петля магнитного гистерезиса была измерена для быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ в поле насыщения. Образец характеризовался относительно низким значением коэрцитивной силы и остаточного удельного магнитного момента. Это было обусловлено низкой плотностью дислокаций и большим количеством истинных двойников в зёрнах τ -фазы. Полученное значение удельной намагниченности насыщения σ_s образца было достаточно высоким и составило 107,6 А·м²/кг, что соответствует удельной намагниченности τ -фазы $122,2 \pm 8,7$ А·м²/кг. Данное значение в пределах ошибки совпадает со значением (120,5 А·м²/кг), достигнутым в работе [9]. Кроме того, данное значение слабо (в пределах ошибки) превышает значения σ_s , полученных на различных сплавах на основе $\tau\text{-MnAl}$ в работах других авторов. 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.

Для проверки утверждения, что эндотермический эффект, наблюдаемый на кривой ДСК, 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 3).

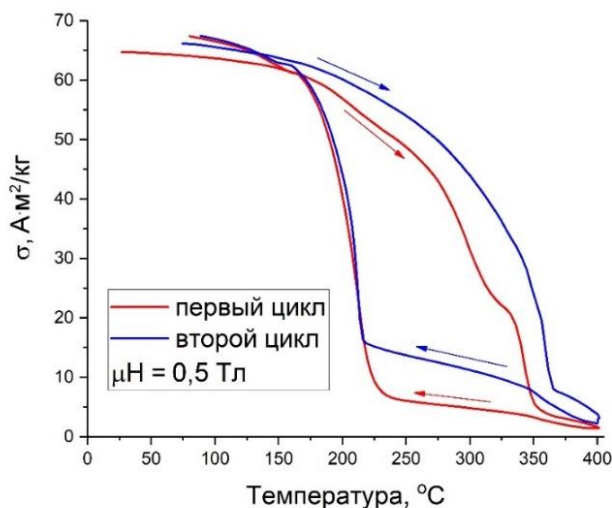


Рисунок 3 – Термомагнитная кривая, полученная при двух циклах нагрева и охлаждения быстрозакалённой ленты $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$ ($v = 30$ м/с)

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. Проведённые эксперименты указывают на наличие магнитного фазового перехода первого рода в быстрозакалённом сплаве $\text{Mn}_{53}\text{Al}_{44}\text{V}_3$.

Совокупность проведённых исследований позволяет предположить, 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 $Mn_{53}Al_{44}V_3$. Температура распада τ -фазы в быстрозакалённых лентах τ - $MnAl$, легированных ванадием, снижается по сравнению с массивными образцами того же состава. Проведённые исследования в совокупности с литературными данными позволяют составить схему зависимости структурного состояния быстрозакалённых лент в тройной системе Mn - Al - V (рисунок 4).

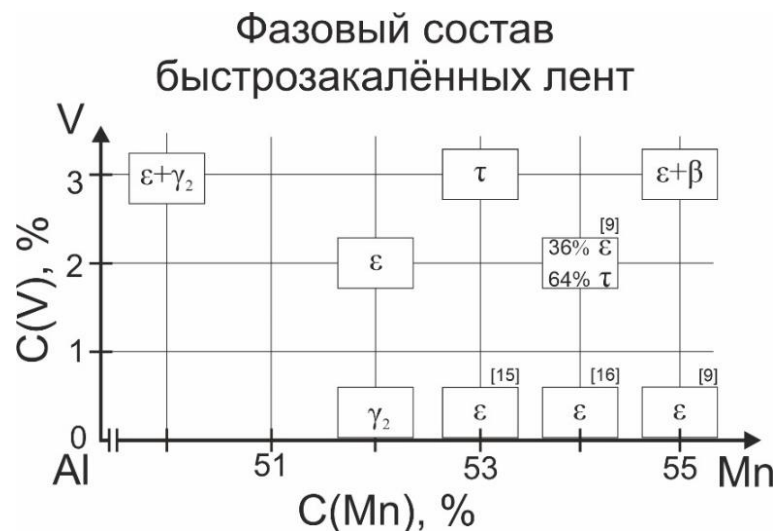


Рисунок 4 – Зависимость фазового состава быстрозакалённых лент (при $v = 30$ м/с) от состава сплава Mn - Al - V

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.

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 $\frac{1}{2}(1\ 1\ 1)$. 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 Mn₅₅Al₃₆Ga₉ ($v = 10$ м/с) составила 90,1 А·м²/кг. Намагниченность τ -фазы в ленте по оценке на ≈ 15 % 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 Mn₅₃Al₄₄V₃. 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 Mn₅₃Al₄₄V₃ 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 Mn₅₃Al₄₄V₃, 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. - P. 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., Малютин 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. 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.

16. 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.

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. 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.

4. 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.

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.