

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.74'71'871

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРЫ
БЫСТРОЗАКАЛЁННОГО ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА
СИСТЕМЫ Mn–Al–Ga

© 2024 г. А. С. Фортуна^{а,*}, Т. А. Морозова^а, Д. Ю. Карпенков^а, М. В. Горшенков^а

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

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

Поступила в редакцию 04.09.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Методом спиннингования были получены быстрозакалённые ленты состава $Mn_{55}Al_{36}Ga_9$. В исходном закалённом состоянии ленты имели двухфазную структуру ϵ и γ_2 -фаз. Установлено, что при нагреве сплав претерпевает ряд фазовых превращений, включающих в себя выделение равновесной фазы β -Mn и последующее её растворение, выделение ферромагнитной τ -фазы как из ϵ , так и из γ_2 -фаз. Наибольшего количества τ -фазы удалось получить в результате отжига при температуре 700 °С в течение 20 минут. Работа описывает как фазовый состав, получаемый в результате отжигов при различных температурах, так и особенности микроструктуры, изучаемой методами электронной микроскопии.

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

DOI: 10.31857/S0015323024020128, **EDN:** YONXSS

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Mn (51–59 % ат.) – Al (49–41 % ат.) проявляют ферромагнитные свойства при формировании метастабильной τ -фазы (структурный тип $L1_0$, пространственная группа $P4/mmm$) [1]. Данная фаза может быть получена двумя способами: 1) закалкой из области высокотемпературной ϵ -фазы (структурный тип $A3$, пространственная группа $P6_3/mmc$ [2]), 2) охлаждением из той же области с контролируемой скоростью (около 10 град/с) [3]. Диаграмма фазового равновесия двойной системы Mn–Al представлена в [2]. Достоинствами сплавов τ -MnAl являются низкая стоимость компонентов сплава и малая плотность при относительно высоком уровне магнитотвёрдых свойств: удельный магнитный момент насыщения 161 А м²/кг, константа одноосной магнитной кристаллической анизотропии $K_u \approx 1.525 \cdot 10^6$ Дж/м³ [4]. Теоретическое значение максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ для данных сплавов составляет около 100 кДж/м³ [4], однако экспериментально к настоящему моменту удалось достичь только 56.5 кДж/м³ на порошковых образцах после механического измельчения [5]. На массивных образцах максимальный уровень достигнутых свойств составляет около 49 кДж/м³ [6].

Одним из основных недостатков данного материала является термодинамическая нестабильность ферромагнитной фазы. В результате при обработках сплава для получения оптимальной структуры (с точки зрения магнитотвёрдых свойств), зачастую включающих в себя нагрев и существенную деформацию, происходит распад ферромагнитной фазы на смесь равновесных фаз. Этими фазами являются γ_2 : область гомогенности при содержании Mn \approx 31–50 %, структурный тип $D8_{10}$, пространственная группа $R3m$ [2], и твёрдый раствор на основе решётки β -Mn: Mn > 60 %, структурный тип $A13$, пространственная группа $P4_132$ [2], далее обозначаемый как (β -Mn). Для повышения стабильности ферромагнитной фазы сплав часто легируют углеродом. Однако это приводит к падению температуры Кюри на 70–90 °С [7, 8], а также существенному снижению пластичности [9]. Оба этих фактора также затрудняют обработку ферромагнитного сплава. Поэтому ведутся поиски иного легирующего элемента, повышающего термодинамическую стабильность фазы. В работах [10, 11] было показано, что при добавлении небольшого количества галлия (менее 9 %) удается значительно повысить термодинамическую стабильность τ -фазы. Следующим шагом исследования является поиск способа

обработки сплава τ -MnAl, легированного Ga, для достижения высокого уровня магнитных гистерезисных свойств.

Перспективным методом получения и обработки сплава τ -MnAl является быстрая закалка, так как она позволяет получать мелкое зерно (1–2 мкм, что сопоставимо с размером однодоменности ≈ 770 нм). Кроме того, в работах [12, 13] было продемонстрировано, что при внесении таких легирующих элементов как V и Co возможно получать τ -фазу непосредственно в результате быстрой закалки. Однако исследование быстро закалённых лент, легированных Ga в указанном диапазоне концентраций (менее 9%), ещё не проводили.

Цель данной работы – установление влияния быстрой закалки на фазовое равновесие и структуру ферромагнитного сплава системы Mn–Al, легированного Ga.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сплав состава (в % ат.) Mn – 55, Al – 36, Ga – 9 был получен методом индукционной плавки чистых компонентов в атмосфере инертного газа. Быструю закалку осуществляли методом спиннингования расплава из кварцевого тигля на медное быстровращающееся колесо. Для получения лент была использована линейная скорость вращения медного колеса 10 м/с. Полученные ленты имели размеры: ширина 3.0 ± 0.2 мм, толщина 50 ± 10 мкм. Проверка состава лент методом микрорентгеноспектрального анализа показала состав (в % ат.): Mn – 54.9%, Al – 36.3%, Ga – 8.8%, что близко к номинальному. Отжижки проводили из исходного закалённого состояния при различных температурах в интервале 400–720 °C в течение 20 мин в печах сопротивления в атмосфере воздуха. Окисление образцов происходило в тонком поверхностном слое, наличие которого не влияло на результаты рентгеноструктурных исследований. Изучение структуры проводили методами рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматизированного Cu K α -излучения, растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на микроскопах Vega 3 Tescan и Jeol JEM-1400 соответственно. Перед исследованием на дифрактометре ленты измельчали в порошок в агатовой ступке. Обработка спектров рентгеновской дифракции, а именно определение объёмных долей фаз, а также параметров решёток, выполнена методом Ритвельда в пакете программ PHAN% [14], ошибка определения состава фаз составляла 5% от полученного значения объёмной доли фазы. Модельные спектры, использованные для подгоночного рас-

чета экспериментальных спектров, рассчитывали с заполнением правильных систем точек фаз в соответствии с приблизительным химическим составом этих фаз, определенным методом микрорентгеноспектрального анализа. Образцы для электронной микроскопии готовили электрополировкой и ионным травлением. Анализ температур фазовых превращений проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (нагрев со скоростью 10 град/мин, корундовый тигель, атмосфера аргона).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, в структуре исходных быстро закалённых лент присутствуют две фазы: γ_2 и ϵ в количестве 57.6 и 42.4% (рис. 1) соответственно. Аппроксимация методом Ритвельда показала содержание искомой ферромагнитной фазы на уровне менее 1%. Дополнительно проведённое исследование быстро закалённых лент близкого состава, полученных при линейной скорости вращения колеса 40 м/с (исследование которых в рамках данной работы далее не проводили), показало, что количественное соотношение фаз меняется: 46.3 и 53.7 для γ_2 и ϵ -фазы, соответственно. Т.е. при повышении скорости закалки увеличивается доля ϵ -фазы.

Микроструктура 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

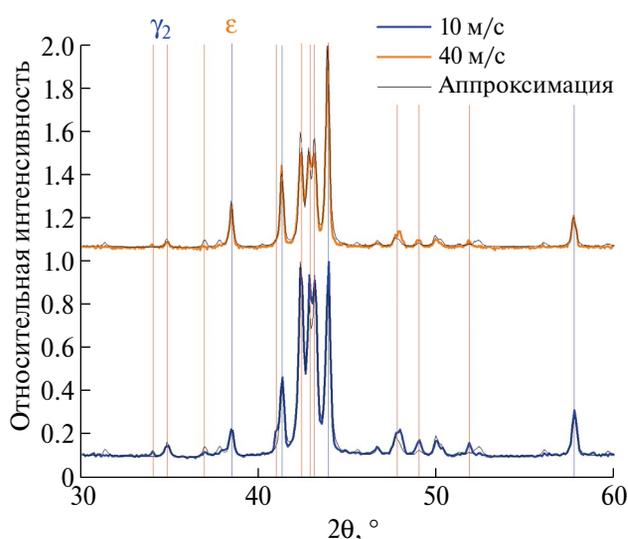


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции лент, закалённых с различной линейной скоростью вращения медного колеса. Линии γ_2 -фазы обозначены красным, линии ϵ -фазы – синим.

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. Области ϵ -фазы демонстрируют наличие неоднородного “кряпчатого” контраста. На электронограмме такой области (рис. 2г), выявляются слабые диффузно-размытые рефлекссы, расположенные на середине вектора обратной решетки (1 1–2 0) ϵ -фазы. Формирование таких рефлекссов возможно при образовании упорядоченной ϵ' -фазы (структурный тип B19, пространственная группа *Rmma*), связанной с матрицей ϵ -фазы ориентационным соотношением [15]. Ранее было показано [16], что в системе Mn–Al–C в быстрозакалённых лентах области ϵ' -фазы составляют 10–40 нм, что объясняет наблюдаемый кряпчатый контраст. Согласно [15], 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 9–2] и [9 3–2]. В работе [16] показано, что ϵ' -фаза является прекурсором для образования τ -фазы, которое про-

исходит по сдвиговому механизму. Исследование поперечного шлифа лент (зафиксированных при помощи эпоксидной смолы) на РЭМ выявило, что по толщине ленты в направлении от контактной (обращённой к колесу во время закалки) поверхности ленты к внешней происходит укрупнение элементов микроструктуры (областей ϵ и γ_2 -фаз), но качественно фазовый состав ленты по толщине ленты не изменяется.

Для анализа температур фазовых превращений в быстрозакалённых лентах была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия. Нагрев образцов осуществляли дважды. ДСК-кривые нагрева и охлаждения приведены на рис. 3. На кривой повторного нагрева в интервале температур от 20 до 750 °С отсутствовали какие-либо эффекты, поэтому она была использована в качестве базовой линии для выделения тепловых эффектов на кривой первичного нагрева. Разность тепловых потоков кривых первого и повторного нагрева показана на вставке рис. 3. Анализ выявил наличие нескольких тепловых эффектов в следующих интервалах температур:

- 1) 250–400 °С – экзотермическое;
- 2) 400–500 °С – эндотермическое;
- 3) 500–600 °С – экзотермическое;
- 4) 600–700 °С – экзотермическое;

5) эффекты превращений, протекающих при температурах выше 700 °С, наблюдаются на обеих кривых, поэтому с наибольшей вероятностью отвечают распаду τ -фазы на равновесные γ_2 и (β -Mn). Этот процесс является диффузионным, и при данной температуре идет довольно медленно, полный распад может занимать несколько часов [11], поэтому в процессе измерения он протекает частично.

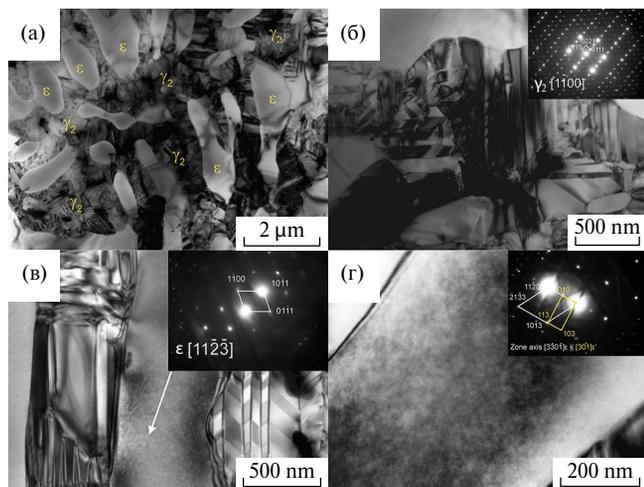


Рис. 2. Микроструктура быстрозакалённой ленты (линейная скорость колеса 10 м/с): а) общий вид; б) область γ_2 -фазы; в) область ϵ -фазы; г) область ϵ -фазы с заметным “кряпчатым” контрастом от ϵ' -фазы. Для каждой из областей на вставках приведены соответствующие электронограммы.

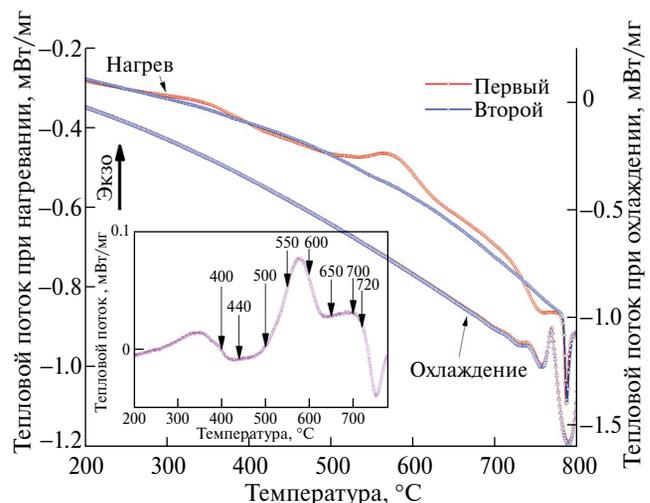


Рис. 3. Зависимость теплового потока от температуры для быстрозакалённой ленты, полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Нагрев и охлаждение образца производили дважды.

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

Для установления природы превращений была проведена серия отжигов. Температуры отжигов выбирали на основании ДСК-кривой (показаны стрелками на вставке рис. 3). Спектры, полученные методом рентгеновской дифракции, приведены на рис. 4.

Отжиг 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% (рис. 5). Вероятно, при отжиге реализуется превращение $\epsilon \rightarrow \gamma_2$, 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 наблюдали. Полного превращения $\epsilon \rightarrow \gamma_2$ не происходит, лента не переходит в однофаз-

ное состояние. Присутствие искомой ферромагнитной фазы не обнаружено.

Образец, отожжённый при 440 °С, имел следующий фазовый состав: γ_2 —79.0%, ϵ — 15.3% и τ — 5.7%. Присутствие τ -фазы в образце подтверждается откликом ленты на внешнее магнитное поле. Доля γ_2 -фазы при повышении температуры отжига от 400 до 440 °С остаётся неизменной в пределах ошибки.

Таким образом, при повышении температуры отжига не происходит дальнейший переход $\epsilon \rightarrow \gamma_2$, но начинается превращение $\epsilon \rightarrow \tau$. В данном случае происходит формирование τ -фазы, которую авторы работы [10] обозначили как $L1_0$ (ϵ).

Следующий отжиг был проведён при температуре 500 °С. При этом наблюдали 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 $\epsilon \rightarrow \tau$ и начинается следующее превращение: $\gamma_2 \rightarrow \tau$.

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 возрастает доля (β -Mn) до 26.9%. Следовательно, при температуре 500 °С и выше реализуется два параллельных процесса: 1) $\gamma_2 \rightarrow \tau$ с образованием второй ферромагнитной фазы $L1_0$ (γ_2), отличающейся от $L1_0$ (ϵ) фазой-прекурсором, и 2) $\tau \rightarrow (\beta$ -Mn), причём, следуя работе [10], можно предположить, что происходит распад фазы $L1_0$ (ϵ), которая является термодинамически менее стабильной, чем τ образующаяся из γ_2 ($L1_0$ (γ_2)).

В работе [11] на массивном образце сплава $Mn_{55}Al_{38.57}Ga_{6.43}$ показано, что изотермический отжиг при температуре 700 °С приводит к появлению частиц (β -Mn) в количестве, достаточном

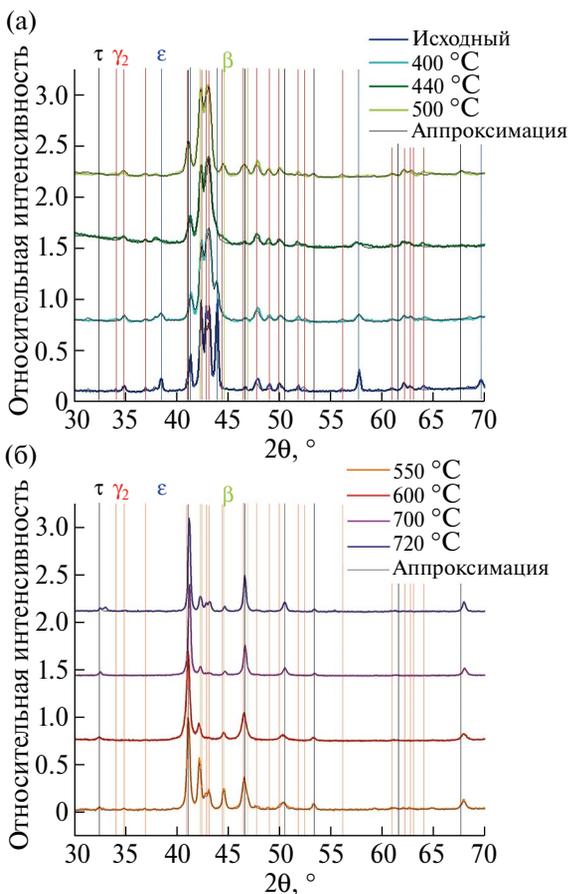


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифракции закалённой и отожжённых при различных температурах лент (продолжительность отжига 20 мин). На экспериментальные спектры наложены аппроксимирующие спектры, полученные методом Ритвельда. Линии γ_2 -фазы обозначены красным, линии ϵ -фазы — синим, τ -фазы — чёрным, (β -Mn) — зелёным.

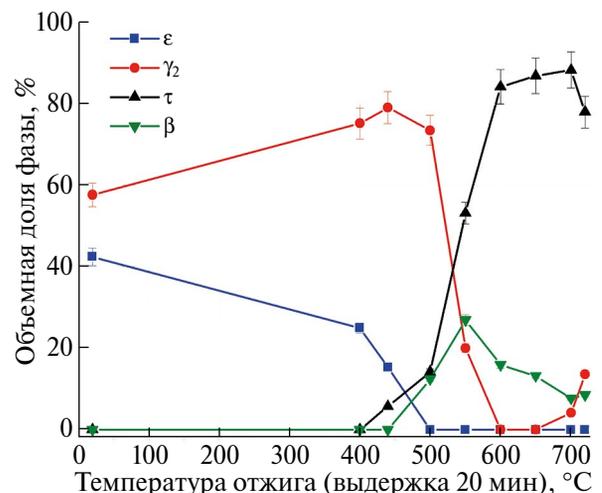


Рис. 5. Зависимости объёмных долей фаз, содержащихся в быстрозакалённой ленте, в зависимости от температуры отжига.

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 является следствием большей протяжённости межзёренных границ, а также более высокой концентрации точечных дефектов, фиксирующихся в материале в результате закалки из расплава. В исследованиях [17, 18] было продемонстрировано, что границы зёрен являются наиболее вероятным местом зарождения фазы (β -Mn).

Отжиг при температуре 600°C привёл к формированию следующего фазового состава: τ – 84.1 %, (β -Mn) – 15.9 %. То есть на данном этапе превращение $\gamma_2 \rightarrow \tau$ завершается. При повышении температуры отжига до 650°C наблюдается следующий процесс: доля (β -Mn) сокращается до 13.2 % (остальное τ -фаза).

Повышение температуры отжига до 700°C приводит к дальнейшему сокращению содержания (β -Mn) до 7.7 %, однако в спектре снова появляются 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 достигается максимум содержания τ -фазы: 88.2 %.

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

Анализ параметров решётки τ -фазы показал следующее. После отжига при температуре 440°C параметры решётки τ -фазы составили $a = 2.786 \text{ \AA}$, $c = 3.524 \text{ \AA}$, отношение параметров $c/a = 1.265$. Проведение исследования данной ленты методом РЭМ в сигнале отражённых электронов показало наличие малых тёмных областей внутри исходной ϵ -фазы (рис. 6). Тёмный оттенок указывает на то, что эти области обеднены по элементам с большим атомным номером (в данном случае, по Mn или Ga). Обеднение τ -фазы по этим элементам приводит к уменьшению степени тетрагональности решётки, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Авторы работы [11] отмечают отличия состава фаз $L1_0 (\epsilon)$ и $L1_0 (\gamma_2)$ по

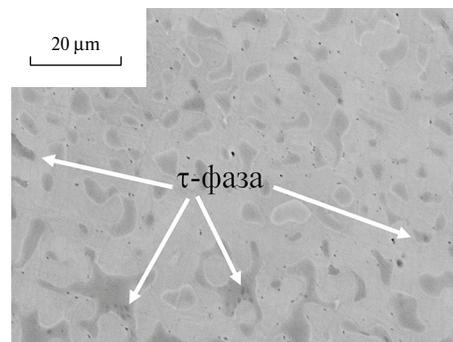


Рис. 6. Микроструктура быстрозакалённой ленты, отожжённой при 440°C в течение 20 мин. Изображение получено в сигнале отражённых электронов.

содержанию Mn. Однако в настоящем исследовании достоверно установить состав τ -фазы после отжига при 440°C методом микрорентгеноспектрального анализа не представлялось возможным ввиду малого размера областей.

Параметры решётки τ -фазы после отжига при температуре 500°C составили $a = 2.771 \text{ \AA}$, $c = 3.583 \text{ \AA}$, $c/a = 1.293$. После отжига при температуре 720°C – $a = 2.761 \text{ \AA}$, $c = 3.621 \text{ \AA}$, отношение параметров $c/a = 1.311$. Таким образом, повышение температуры отжига приводит к заметному увеличению параметра c и возрастанию отношения c/a . Такое изменение объясняется тем, что, как следует из рентгенофазового анализа, при температуре выше 500°C начинается распад фазы $L1_0 (\epsilon)$ с образованием (β -Mn). При этом возрастает доля фазы $L1_0 (\gamma_2)$, имеющей большую степень тетрагональности решётки, чем $L1_0 (\epsilon)$ за счёт иного химического состава (разница состава двух $L1_0$ показана в [11]). Так как при получении спектров не удалось разрешить отдельно пики $L1_0 (\gamma_2)$ и $L1_0 (\epsilon)$ (как это было сделано в [10]), то изменение соотношения фаз с близкими параметрами решётки выглядит как смещение центров тяжести линий. Следует отметить, что изменения отношения параметров может быть обусловлено также повышением степени упорядочения при повышении температуры отжига.

Следует отметить, что существенного изменения параметров решёток других фаз обнаружено не было.

Лента, отожжённая при температуре 700°C была также изучена методом ПЭМ (рис. 7). На рисунке показано светлопольное изображение зёрна τ -фазы, электронограмма этого зёрна, а также серия темнопольных изображений в различных отражениях. В зёрнах τ -фазы выявляется полосчатый контраст, а на электронограммах в рефлексах τ -фазы наблюдаются тяжи в направлении, перпендикулярном этой полосчатости. При этом тяжи на рефлексе 000 отсутствовали. Образование таких тяжей обусловлено наличием внутренних напря-

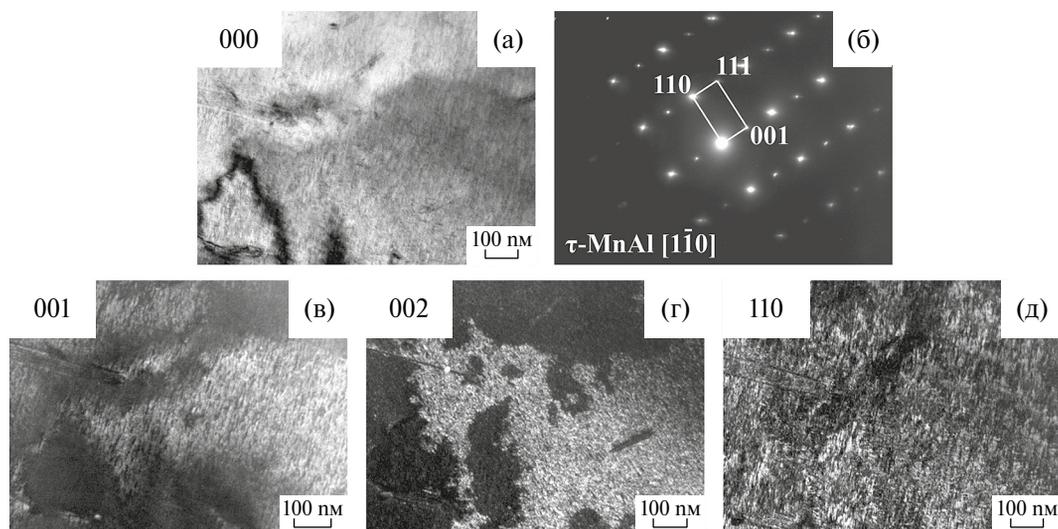


Рис. 7. Микроструктура τ -фазы ленты, отожжённой при 700 °С 20 мин: светлопольное (000) (а) и темнопольные (001) (в), (002) (г), (110) (д) изображения, обозначения изображений соответствуют рефлексам на электронограмме (е).

жений, которые в рассматриваемом случае могут быть обусловлены концентрационной неоднородностью. С учётом того, что в образце после отжига при 700 °С наблюдается образование γ_2 -фазы, можно предположить, что описанный контраст обусловлен началом распада τ -фазы по ячеистому механизму. Однако ячеистый распад, как правило, начинается на границах зёрен. В нашем же случае контраст наблюдается во всём теле зерна.

ВЫВОДЫ

Ленты состава $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{36}\text{Ga}_9$ после быстрой закалки методом спиннингования при линейной скорости вращения медного колеса 10 м/с состояли из двух фаз: ϵ и γ_2 . Повышение линейной скорости вращения до 40 м/с привело к увеличению доли γ_2 -фазы. Наибольшее количество τ -фазы в данной работе (88.2 % об.) удалось получить после отжига при температуре 700 °С в течение 20 мин.

При нагреве быстрозакалённый сплав претерпевает следующую последовательность фазовых превращений: 1) до 400 °С: $\epsilon \rightarrow \gamma_2$, 2) в диапазоне 400–500 °С: $\epsilon \rightarrow L1_0 (\epsilon)$, 3) 500–600 °С: $\gamma_2 \rightarrow L1_0 (\gamma_2)$, 4) 500–600 °С: $L1_0 (\epsilon) \rightarrow \beta$, 5) 600–700 °С: растворение (β -Mn), 6) выше 700 °С: распад τ -фазы. Наблюдаемая в данной работе последовательность фазовых превращений отличается от описанной в работе [10] для массивных образцов. Это объясняется, в частности, иным исходным фазовым состоянием, обусловленным различной скоростью закалки, а также большей протяжённостью межзёренных границ, повышающей диффузионную подвижность элементов. Растворение фазы (β -Mn) в интервале температур 600–700 °С при увеличении объёмной доли τ -фазы свидетель-

ствует о более высокой термодинамической стабильности ферромагнитной фазы, легированной галлием, по сравнению с фазой, формирующейся в двойном сплаве.

Не выясненными на данный момент являются механизмы фазовых превращений $\epsilon \rightarrow \gamma_2$ и $\gamma_2 \rightarrow L1_0 (\gamma_2)$. Также не выявлена природа контраста, наблюдаемого при помощи ПЭМ в зёрнах τ -фазы в результате отжига при температуре 700 °С. Всё это является предметом будущего исследования.

Исследование проведено 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. Kono H. On the Ferromagnetic Phase in Manganese-Aluminum System // J. Phys. Soc. Japan. 1958. V. 13. P. 1444–1451.
2. Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Thermodynamic Assessment of the Aluminum-Manganese (Al-Mn) Binary Phase Diagram // J. Phase Equilibria. 1999. V. 20. P. 45–56.
3. Кекало И.Б., Самарин Б.А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами. М.: Металлургия, 1989. 467 с.
4. Park J.H., Hong Y.K., Bae S., Lee J.J., Jalli J., Abo G.S., Neveu N., Kim S.G., Choi C.J., Lee J.G. Saturation magnetization and crystalline anisotropy calculations for MnAl permanent magnet // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. 09A731. P. 1–3.

5. Fang H., Kontos S., Ångström J., Cedervall J., Svédlinth 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.
6. Feng L., Freudenberger J., Mix T., Nialsch K., Woodcock T.G. Rare-earth-free MnAl–C–Ni permanent magnets produced by extrusion of powder milled from bulk // *Acta Mater.* 2020. V. 199. P. 155–168.
7. Pareti L., Bolzoni F., Leccabue F., Ermakov A.E. Magnetic anisotropy of MnAl and MnAlC permanent magnet materials // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 59. P. 3824–3828.
8. Zhao S., Wu Y., Zhang C., Wang J., Fu Z., Zhang R., Ji-ang C. Stabilization of τ -phase in carbon-doped MnAl magnetic alloys // *J. Alloys Compounds.* 2018. V. 755. P. 257–264.
9. Sakka Y., Nakamura M., Hoshimoto K. Rapid quenching and properties of hard magnetic materials in MnAl–X (X = Ti, Cu, Ni, C, B) systems // *J. Mater. Sci.* 1989. V. 24. P. 4331–4338.
10. 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.
11. Mix T., Woodcock T.G. Advanced thermal stability investigations of the Mn–Al–Ga system // *Results Mater.* 2020. V. 5. 100068. P. 1–4.
12. Xiang Z., Deng B., Xiang Z., 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. 106638. P. 1–6.
13. Xiang Z., Song Y., Deng B., Cui E., Yu L., Lu W. Enhanced formation and improved thermal stability of ferromagnetic τ phase in nanocrystalline Mn55Al45 alloys by Co addition // *J. Alloys and Compounds.* 2019. V. 783. P. 416–422.
14. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // *МиТОМ.* 2000. 8. С. 16–19.
15. Wieszorek J.M.K., Kulovits A.K., Yanar C., Sof-fa W.A. Grain Boundary Mediated Displacive–Diffu-sional Formation of s-Phase MnAl // *Metal. Mater. Trans. A.* 2011. V. 42A. P. 594–604.
16. Jia Y., Ding H., Wu Y., Wang J., Wu H., Ma T., Zhao S., Skokov K.P., Aubert A., Maccari F., Gut-fleisch O., Xu Y., Niu J., Qiao B., Zhao S., Jiang C. On the $\epsilon \rightarrow \tau$ phase transformation and twinning in L10–MnAl alloys // *Acta Mater.* 2022. V. 232. 117892. P. 1–17.
17. Bittner F., Schultz L., Woodcock T.G. The role of the inter-facet distribution in the decomposition of metastable L10–Mn54Al46 // *J. Alloys Compounds.* 2017. V. 727. P. 1095–1099.
18. Palanisamy D., Raabe D., Gault B. On the composition-al partitioning during phase transformation in a binary ferromagnetic MnAl alloy // *Acta Mater.* 2019. V. 174. P. 227–236.

FEATURES OF PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF RAPIDLY QUENCHED FERROMAGNETIC Mn–Al–Ga ALLOY

A.S. Fortuna^{1,*}, T.A. Morozova¹, D. Yu. Karpenkov¹, M.V. Gorshenkov¹

¹ National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia

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

Rapidly quenched Mn₅₅Al₃₆Ga₉ ribbons were obtained by the spinning method. In the initial quenched state, the ribbons had a two-phase structure of the ϵ and γ_2 -phases. It has been established that, upon heating, the alloy undergoes a series of phase transformations, including the precipitation of the equilibrium β -Mn phase and its subsequent dissolution, the formation of the ferromagnetic τ -phase from both the ϵ and γ_2 -phases. The largest amount of the τ -phase was obtained by annealing at a temperature of 700 °C for 20 minutes. The work describes both the phase composition obtained as a result of annealing at different temperatures and the features of the microstructure studied by electron microscopy.

Keywords: MnAl, hard magnetic material, microstructure, phase transitions, rapid quenching