

PACS: 64.70.dg, 81.30.Bx, 64.60.Mu, 75.70.Ak

В.Ф. Башев, С.И. Рябцев, Ф.Ф. Доценко, Г.А. Сергеев, А.И. Кушнерев,  
П.С. Гусевик

## СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ МАРГАНЕЦ–ДИАМАГНИТНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара  
проспект Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49010, Украина  
E-mail: siryabts@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11 марта 2009 года

*В рамках модернизированной модели субрегулярных растворов рассчитаны границы областей несмешиваемости расплавов систем Ag–Mn и Vi–Mn и экспериментально исследован фазовый состав сплавов после закалки из жидкого состояния (ЗЖС). Установлено, что закалка расплавов Ag–Mn приводит к формированию пересыщенных твердых растворов на основе серебра и  $\gamma$ -модификации марганца с относительно крупнозернистой структурой в концентрационном интервале несмешиваемости. Показано, что перегрев расплава Mn–52 at.% Vi перед закалкой на  $\sim 750$  К приводит к формированию фазы  $\alpha$ -MnVi с наномасштабными (9–11 нм) размерами кристаллов, вследствие чего коэрцитивная сила быстроохлажденных образцов заметно возрастает.*

**Ключевые слова:** сплавы с несмешиваемостью, закалка из жидкого состояния, пересыщенные твердые растворы, коэрцитивная сила

### Введение

Повышающиеся требования к современным наукоемким технологиям обусловили поиск и разработку для их реализации новых материалов с улучшенными и особыми физическими свойствами. К числу таких материалов относятся двойные и тройные сплавы систем с несмешивающимися в жидком состоянии компонентами, которые характеризуются высокими положительными энергиями смешения. Перспективность указанных сплавов заключается, в частности, в получении у них улучшенных структур и эксплуатационных свойств для применения в качестве эффективных антифрикционных материалов (Al–Pb, Fe–Pb), магнито жестких систем переходный металл–диамагнетик и т.д. [1]. Для формирования сплавов с равномерным распределением фаз в структуре систем с высокими положительными энергиями смешения нужно создать особые условия получения, связанные с быстрым фиксированием в твердом виде из расплавленного состояния харак-

терной для него структуры либо с неравновесным осаждением из паровой фазы распыленных из нескольких источников элементов. Помимо практического интереса использование методик, позволяющих получать в подобных системах неравновесные состояния, включающие нанокристаллическую или аморфную фазы, дает новую информацию, необходимую для дальнейшего развития теории неравновесных фазовых превращений.

К особенностям исследованных в работе «несмешивающихся» систем (Mn–Ag и Mn–Bi) относятся широкие области расслоения компонентов в жидком состоянии [2] и высокие значения положительной теплоты смешения (соответственно 42 и 75 kJ/mol [3]), что существенно затрудняет получение в них однородных структур. Кроме этого, диаграммы состояния Ag–Mn и Mn–Bi содержат ряд фазовых превращений, обусловленных наличием у Mn четырех полиморфных модификаций. Перечисленные особенности обусловили интерес к пленкам системы Mn–Bi, перспективным с точки зрения магнито жестких свойств. В частности, в работах [4,5] сообщается о получении пленок Mn–Bi с высокими магнито жесткими и магнитооптическими свойствами методом послойного термического напыления с последующим отжигом. Было также установлено [6], что магнитные свойства ЗЖС-фольг Mn–Bi зависят от температуры закалки, однако температурный диапазон закалки (1150–1200 K) не превышал температуру плавления Mn. Что касается сплавов системы Mn–Ag, то каких-либо данных по влиянию ЗЖС на их фазовый состав, структуру и свойства в литературе обнаружено не было.

Цель настоящей работы – установление влияния состава, больших скоростей охлаждения и температуры закалки расплава на особенности фазообразования и магнитные свойства сплавов несмешивающихся систем Mn–Bi и Mn–Ag.

### Методика эксперимента

Исследовали фольги сплавов, at. %: Ag–(30, 40, 56, 60, 65, 70, 78, 85, 88, 96, 97, 100) Mn и Mn–(25, 41, 52, 61) Bi, полученные методом выстрела капли расплава, находившегося в печи сопротивления Таммана при температурах от 1700 до 2100 K в зависимости от состава сплава, на внутреннюю поверхность быстровращающегося медного цилиндра радиусом 135 mm с частотой вращения  $\sim 7500$  rev/min [7]. Перед закалкой температуру расплава в печи Таммана контролировали с помощью W–Re-термопары. Скорости охлаждения расплава в процессе ЗЖС оценивали по толщине получаемых фольг согласно методике, описанной в работах [7,8]. Для исследований отбирали фольги толщиной 5–20  $\mu\text{m}$ , что соответствует скоростям охлаждения расплава от  $10^6$  до  $5 \cdot 10^7$  K/s.

О фазовом составе ЗЖС-фольг в исходном состоянии судили по дифрактограммам и рентгенограммам образцов, которые снимали соответственно на дифрактометре ДРОН-2.0 в медном монохроматизированном излучении и в рентгеновской камере Дебая в кобальтовом излучении без вращения образца. Точность определения периодов решеток фаз составляла  $\pm 0.0002$  nm.

Магнитные свойства ЗЖС-сплавов исследовали стандартным методом вибрационной магнитометрии в максимальном намагничивающем поле 1 Т, приложенном как параллельно, так и перпендикулярно поверхности фольги.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

При получении материалов методом ЗЖС очень важно, чтобы при температуре закалки расплав был по составу гомогенным, т.е. закалка должна осуществляться от температуры выше температурного интервала расслоения жидкости. Для исследовавшихся систем Mn–Ag и Mn–Bi экспериментальные данные о положении областей расслоения в жидкой фазе получены только для температур, близких к температуре монотектического превращения [2], т.е. область расслоения в этих расплавах практически не построена. Поэтому, чтобы определить температуры нагрева в область однофазной жидкости, необходимо рассчитать линии расслоения расплавов в системах Mn–Ag и Mn–Bi и оценить координаты купола расслоения.

Методика проведения расчетов заключалась в следующем. Полная энергия Гиббса системы в общем случае имеет вид [9]:

$$g = RT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + g^E, \quad (1)$$

где  $g^E$  – избыточная энергия смешения компонентов сплава, которая в рамках субрегулярной модели выражается следующим образом [10,11]:

$$g^E = x(1-x)(w_0 - w_1x). \quad (2)$$

Параметры взаимодействия компонентов в жидком состоянии  $w_0$  и  $w_1$  в рамках субрегулярной модели не зависят от температуры, в рамках же усовершенствованной модели они линейно зависят от температуры [12]:

$$w_0 = a - bT, \quad w_1 = c - dT. \quad (3)$$

Из работы [10] следует:

$$\begin{aligned} \mu_1^E &= RT \ln \gamma_1 = g^E - x_2 \left( \frac{dg^E}{dx_2} \right)_{T,P}, \\ \mu_2^E &= RT \ln \gamma_2 = g^E - x_1 \left( \frac{dg^E}{dx_1} \right)_{T,P}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\mu^E$  – химический потенциал;  $\gamma$  – коэффициент активности,  $x$  – концентрация соответствующих компонентов,  $\varphi = x\gamma$  – активность компонента. Для двойной системы, компоненты которой не смешиваются в жидком состоянии, активности обоих компонентов (цифровые индексы) в двух жидких фазах (буквенные индексы) будут одинаковы:

$$\ln \varphi_{1,A} = \ln \varphi_{1,B}, \quad \ln \varphi_{2,A} = \ln \varphi_{2,B}; \quad (5)$$

$$\ln \gamma_{1,A} + \ln x_{1,A} = \ln \gamma_{1,B} + \ln x_{1,B}, \quad \ln \gamma_{2,A} + \ln x_{2,A} = \ln \gamma_{2,B} + \ln x_{2,B}, \quad (6)$$

а с учетом (2) и (4)

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2 (w_0 + w_1 - 2x_2 w_1), \quad RT \ln \gamma_2 = (1 - x_2)^2 (w_0 - 2x_2 w_1). \quad (7)$$

После подстановки (7) в (6) получаются выражения [10]:

$$\ln x_{1,A} + x_{2,A}^2 \frac{(w_0 + w_1 - 2x_{2,A} w_1)}{RT} = \ln x_{1,B} + x_{2,B}^2 \frac{(w_0 + w_1 - 2x_{2,B} w_1)}{RT}, \quad (8)$$

$$\ln x_{2,A} + x_{1,A}^2 \frac{(w_0 - 2x_{2,A} w_1)}{RT} = \ln x_{2,B} + x_{1,B}^2 \frac{(w_0 - 2x_{2,B} w_1)}{RT}.$$

Для определения значений  $w_0$  и  $w_1$  из уравнений (8) концентрации  $x_{1,A}$ ,  $x_{2,A}$ ,  $x_{1,B}$ ,  $x_{2,B}$  брали из диаграмм состояния систем в ближайших к монотектической горизонтали экспериментально построенных точках. По оцененным таким образом значениям  $w_0$  и  $w_1$  для нескольких температур из уравнения (3) определили параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$ .

Затем, используя полученные зависимости  $w_0$  и  $w_1$  от температуры и приближение для свободной энергии, записанное в виде

$$g(x) = x(1-x)[w_0 + xw_1] + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (9)$$

из условий  $d^2g/dx^2 = 0$  и  $d^3g/dx^3 = 0$  [10] определяли координаты критических точек  $T_c$  и  $x_c$  области расслоения.

Используя такой подход, для систем Mn–Bi и Mn–Ag определили параметры взаимодействия  $w_0$  и  $w_1$ , температуры и концентрации вершин областей несмешиваемости (критические точки  $T_c$  и  $x_c$ ) и построили границы этих областей (рис. 1). Так, для системы Ag–Mn рассчитанные в этой работе параметры взаимодействия имеют вид  $w_0 = (-36880 + 12097T)$  J/mol и  $w_1 = (-76140 + 16452T)$  J/mol, а критическая точка располагается при  $T_c = 1910$  K

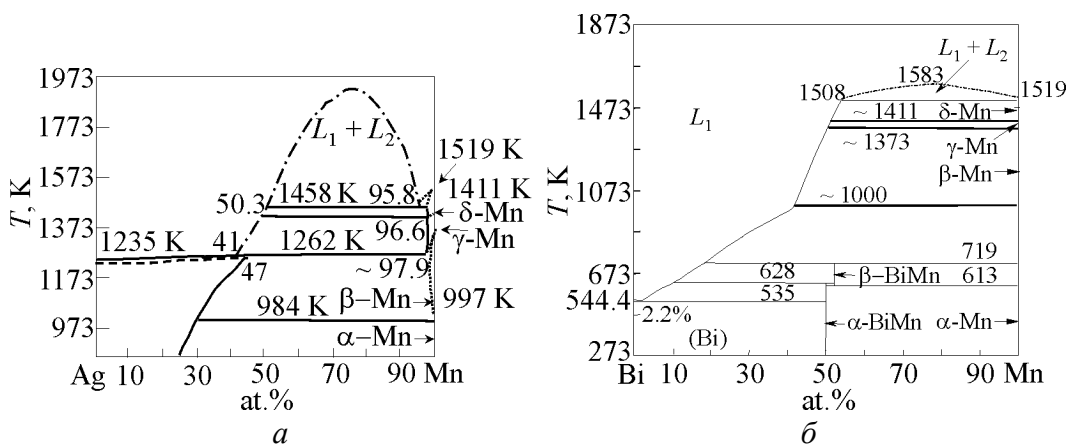


Рис. 1. Диаграммы состояния сплавов Ag–Mn (а) и Bi–Mn (б) [2]. Штрихпунктирной линией показана рассчитанная граница области расслоения жидкой фазы

и  $x_c = 76.8 \text{ at.\% Mn}$ . Аналогично для системы Bi–Mn рассчитанные в этой работе параметры взаимодействия имеют вид  $w_0 = (-4.351 \cdot 10^6 + 2.767 \cdot 10^3 T) \text{ J/mol}$ ,  $w_1 = (-4.343 \cdot 10^6 + 2.747 \cdot 10^3 T) \text{ J/mol}$ , а координаты критической точки составляют  $T_c = 1583 \text{ K}$  и  $x_c = 78.4 \text{ at.\% Mn}$ .

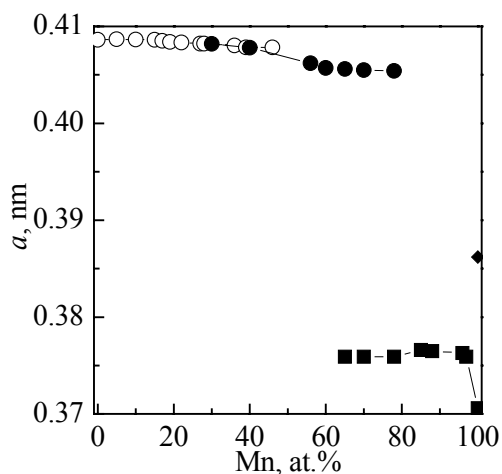
**Система Ag–Mn.** Результаты исследований фазового состава быстроохлажденных фольг Ag–Mn приведены в таблице. Из анализа этих результатов следует, что: 1) при скоростях охлаждения расплава ( $\sim 10^6$ – $5 \cdot 10^7 \text{ K/s}$ ) в сплавах серебро–марганец во всех исследованных составах не зафиксировано образования новых метастабильных промежуточных фаз; 2) при скоростях охлаждения расплава  $\geq 10^7 \text{ K/s}$  (толщина фольг 5–7  $\mu\text{m}$ ) в интервале составов от 60 до 78 at.% марганца (т.е. в области расслоения жидких Ag и Mn, рис. 1,а) насыщенность твердых растворов вторым компонентом в процессе ЗЖС не изменяется (см. таблицу и рис. 2); 3) образование однофазных твердых растворов на основе серебра наблюдается в интервале до 60 at.% Mn, а на основе  $\gamma$ -марганца – в интервале до  $\sim 4 \text{ at.\% Ag}$ , о чем свидетельствует монотонное изменение периодов решеток на основе Ag и Mn в указанных процентных интервалах. Снижение темпа насыщения твердого раствора в сплавах с содержанием серебра от 4 до 12 at.%, вероятно, связано с формированием в структуре сплавов небольшого количества второй фазы Ag, которое рентгенографически не регистрируется. Появление при меньшей скорости охлаждения линий второй фазы и снижение периодов решеток свидетельствуют

Таблица

Фазовый состав закаленных из жидкого состояния фольг

Сплав, at.% Mn	Фазовый состав фольг Ag–Mn после закалки из расплава	
	$V = 5 \cdot 10^7 \text{ K/s}$	$V = 10^6 \text{ K/s}$
30	(Ag), $a = 0.4082 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4082 \text{ nm}$
40	(Ag), $a = 0.4078 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4078 \text{ nm}$
56	(Ag), $a = 0.4062 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4077 \text{ nm}$
60	(Ag), $a = 0.4057 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4076 \text{ nm}$
65	(Ag), $a = 0.4056 \text{ nm} + \text{следы } (\gamma\text{-Mn}),$ $a = 0.3759 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4073 \text{ nm} + (\gamma\text{-Mn}),$ $a = 0.3764 \text{ nm}$
70	(Ag), $a = 0.4055 \text{ nm} + (\gamma\text{-Mn}),$ $a = 0.3759 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4068 \text{ nm} + (\gamma\text{-Mn}),$ $a = 0.3764 \text{ nm}$
78	(Ag), $a = 0.4054 \text{ nm} + (\gamma\text{-Mn}),$ $a = 0.3759 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4065 \text{ nm} + (\gamma\text{-Mn}),$ $a = 0.3764 \text{ nm}$
85	$(\gamma\text{-Mn}), a = 0.3766 \text{ nm}$	(Ag), $a = 0.4063 \text{ nm} + (\gamma\text{-Mn}),$ $a = 0.3763 \text{ nm}$
88	$(\gamma\text{-Mn}), a = 0.3765 \text{ nm}$	$(\gamma\text{-Mn}), a = 0.3762 \text{ nm} + \text{следы (Ag)}$
96	$(\gamma\text{-Mn}), a = 0.3763 \text{ nm}$	$(\gamma\text{-Mn}), a = 0.3760 \text{ nm} + \text{следы (Ag)}$
97	$(\gamma\text{-Mn}), a = 0.3759 \text{ nm}$	$(\gamma\text{-Mn}), a = 0.3759 \text{ nm}$
100	$(\gamma\text{-Mn}), a = 0.3706 \text{ nm}$	$\alpha\text{-Mn} + \gamma\text{-Mn}$

*Примечание.* (Ag), ( $\gamma$ -Mn) – твердые растворы на основе серебра и ГЦК-модификации марганца.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости периодов решетки твердых растворов в сплавах Ag–Mn: ○, ● – Mn в Ag соответственно равновесный [13] и в быстрозакаленных фольгах; ■ – Ag в γ-Mn в быстрозакаленных фольгах; ◆ – равновесный γ-Mn [14]

ний свидетельствует об относительно крупнозернистом характере структуры твердых растворов, закристаллизованных из микрогетерогенных расплавов. Наиболее вероятным механизмом формирования крупнозернистых структур в сильнопереохлажденных расплавах является бездиффузионная кристаллизация [15], происходящая без перераспределения компонентов на границе раздела кристаллической и жидкой фаз. Состав, образующийся в процессе бездиффузионной кристаллизации кристаллов, соответствует составу материнской (жидкой) фазы, что и определяет высокую скорость роста кристаллов. С точки зрения термодинамики реализация механизма бездиффузионной кристаллизации возможна при достижении переохлаждения, при котором свободная энергия твердого раствора с некоторой концентрацией  $C_0$  будет ниже свободной энергии расплава того же состава [15]. Очевидно, что в двухфазном (расслоенном) расплаве Ag–Mn кристаллы твердых растворов на основе каждого из компонентов зарождаются и растут независимо, что и обеспечивает их сравнительно крупные размеры и соответственно «точечный» характер рефлексов Ag и Mn на рентгенограммах.

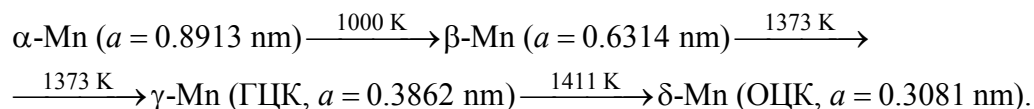
Вне области расслоения (в гомогенных расплавах) рост возникающих кристаллов каждого из твердых растворов происходит с перераспределением компонентов на границе (выталкивание избыточных атомов второго компонента в расплав). Скорость такого диффузионно-контролируемого (параболического) роста относительно низка и снижается со временем и при понижении температуры [16]. Напротив, скорость зарождения при повышении степени переохлаждения возрастает, вследствие чего в расплавах вне купола

о существовании критической скорости охлаждения, необходимой для образования однородных фазовых состояний. Согласно диаграмме состояния Ag–Mn (рис. 1,а) максимальная растворимость α-Mn в серебре при комнатной температуре составляет 25 at.%, а Ag в γ-Mn – около 3 at.% при температуре 1458 К. Полученные зависимости периодов решеток твердых растворов при ЗЖС свидетельствуют о существенном пересыщении твердых растворов выше равновесных значений.

Дифракционные линии фаз на рентгенограммах сплавов Ag–(65–88) at.% Mn имеют очень четкий и «точечный» характер по сравнению с линиями фаз, расположенными по обе стороны от отмеченного выше концентрационного интервала. Такой характер ли-

расслоения формируются мелкозернистые структуры, рефлексy которых на рентгенограммах имеют уже не «точечный», а сплошной вид.

При атмосферном давлении марганец имеет 4 полиморфные модификации, существующие в следующих температурных интервалах [2,14]:



Низкотемпературные модификации  $\alpha$ - и  $\beta$ -Mn имеют сложные кубические решетки [14].

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при скоростях охлаждения  $> 10^7$  K/s в структуре ЗЖС-образцов марганца при комнатной температуре фиксируется только метастабильный для данных температурных условий высокотемпературный ГЦК- $\gamma$ -Mn ( $a = 0.3706$  nm), который, сформировавшись при высоких температурах, не успевает в этих условиях превратиться в низкотемпературную модификацию. Уменьшенный по сравнению с табличным значением ( $a = 0.3862$  nm) [14] период его кристаллической решетки можно объяснить как образованием в процессе ЗЖС закалочных вакансий [17], так и тем, что оценка периода решетки полученной в настоящей работе  $\gamma$ -фазы проводилась не при температуре ее равновесного существования (1373 K), а при комнатной температуре. В таком случае температурный коэффициент расширения  $\gamma$ -Mn составляет  $\sim 39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что сравнимо со значениями температурного коэффициента расширения  $\alpha$ -Mn ( $\sim 29.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [13]. Отметим, что полученные в настоящей работе результаты по структуре быстроохлажденных фольг чистого Mn несколько отличаются от данных работы [18], в которой сообщалось о формировании при ЗЖС фазы не с ГЦК-, а с ГЦ-тетрагональной структурой. Отмеченное разногласие, вероятнее всего, связано с различиями термического режима процесса ЗЖС, в частности с использованием в настоящей работе более высоких температур перегрева расплава перед закалкой.

Уменьшение скорости охлаждения расплава марганца до  $10^6$  K/s приводит к образованию в его структуре смеси из низкотемпературной модификации  $\alpha$ -Mn ( $a = 0.8896$  nm) и  $\gamma$ -Mn. Уменьшенный по сравнению с табличным значением ( $a = 0.8913$  nm) период кристаллической решетки  $\alpha$ -Mn можно также объяснить образованием в процессе ЗЖС закалочных вакансий [17]. Одновременное существование обеих модификаций в ЗЖС-фольге Mn связано с тем, что ее контактная и свободная поверхности охлаждались с разной скоростью из-за различия коэффициентов теплоотдачи этих поверхностей. Гистерезис на кривых размагничивания ЗЖС-фольг Ag-Mn практически не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии в быстроохлажденных фольгах Ag-Mn ферромагнитных свойств.

**Система Mn-Bi.** Рентгеноструктурный анализ показал, что в структуре литых образцов с концентрацией висмута 25 и 52 at.%, охлажденных со ско-

ростью  $\sim 100$  K/s, фиксируется смесь фаз: Bi + пересыщенный висмутом твердый раствор  $\alpha'$ -Mn, причем линии  $\alpha'$ -Mn имеют очень малую интенсивность, что связано с низким фактором повторяемости у сложной кубической решетки марганца. Зафиксированный фазовый состав является следствием подавления перитектической реакции, в результате которой формируется эквиатомная фаза  $\alpha$ -MnBi (рис. 1,б).

Однако при кристаллизации с более высокими скоростями охлаждения картина фазообразования в этой системе существенно усложняется. В частности, во всех полученных ЗЖС-пленках наблюдалось формирование перитектической фазы  $\alpha$ -MnBi: в сплавах с содержанием 25 и 40 at.% Bi наряду с  $\gamma$ -Mn, а в сплаве Mn–61 at.% Bi – вместе с чистым Bi. Наиболее сложный фазовый состав имела пленка сплава Mn–52 at.% Bi, в которой, как показали рентгенографические исследования (рис. 3), наряду с фазой  $\alpha$ -MnBi присутствуют кристаллы  $\gamma$ -марганца и висмута.

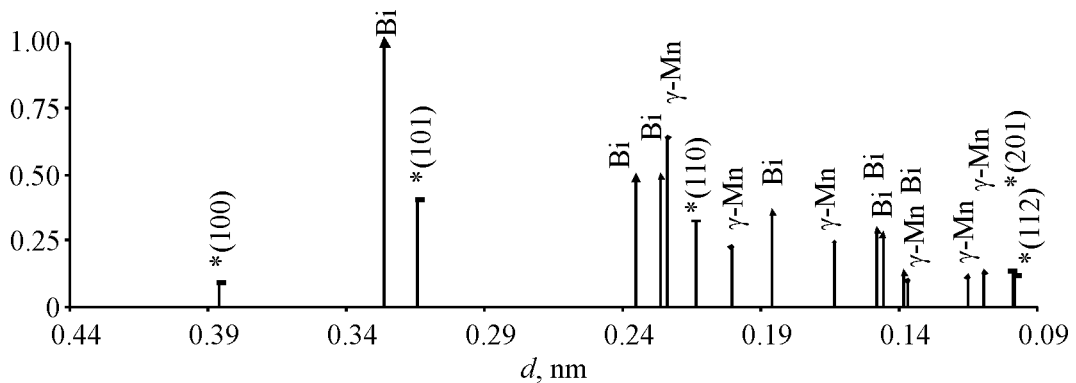


Рис. 3. Штрихрентгенограмма ЗЖС-фольги Mn–52 at.% Bi: \* – фаза  $\alpha$ -MnBi, ♦ –  $\gamma$ -Mn, ▲ – Bi

Вероятной причиной формирования перитектической фазы  $\alpha$ -MnBi в условиях ЗЖС является характерное для этого процесса глубокое начальное переохлаждение расплава, которое при скоростях охлаждения порядка  $10^6$  K/s может достигать 550 K [7]. Исследованные в настоящей работе пленки были получены при более высоких ( $\sim 10^7$  K/s) скоростях охлаждения, и, по всей видимости, переохлаждения расплава, достигаемые в этих экспериментах, были достаточными для начала кристаллизации в температурном диапазоне существования фазы MnBi ( $\leq 719$  K, рис. 1,б).

Анализ дифракционных картин пленок Mn–Bi показал, что образующаяся при ЗЖС фаза  $\alpha$ -MnBi имеет решетку типа NiAs с периодами  $a = 0.450$  nm и  $c = 0.581$  nm. Оценки областей когерентного рассеяния  $L$  кристаллов этой фазы, оцененные по формуле Селякова–Шерера [14] ( $L = 0.94\lambda/(\beta\cos\theta)$ , где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – интегральная ширина максимума в радианах,  $\theta$  – угол отражения максимума), составили 9–10 nm.

Полученные в настоящей работе периоды кристаллической решетки фазы  $\alpha$ -MnBi отличаются от результатов работ [6,19]. Так, в [19] говорится, что



при закалке из твердого состояния сплава Mn–50 at.% Bi от температуры 673 К происходит изменение периодов решетки фазы  $\alpha$ -MnBi: увеличение по оси  $a$  от 0.426 до 0.433 nm и уменьшение по оси  $c$  от 0.608 до 0.584 nm по сравнению с равновесными значениями для  $\alpha$ -MnBi. Увеличение скорости охлаждения расплава до  $10^7$  K/s сопровождается более значительным изменением периодов кристаллической решетки  $\alpha$ -MnBi по сравнению с равновесными значениями и составляет, как указывалось выше,  $a = 0.450$  nm,  $c = 0.581$  nm. Возможной причиной этого является более высокая температура расплава перед ЗЖС, по сравнению с температурой 1150–200 К, от которой были получены пленки, исследованные в работе [6].

В настоящей работе температуру расплавов системы Mn–Bi поддерживали на уровне  $\sim 1923$  К. Указанная температура существенно превышает температуру  $T_c$ , что способствует уменьшению размеров кластеров всех фаз, существующих в расплаве. Последнее обстоятельство позволило получать в исследованных в работе ЗЖС-фольгах более дисперсную структуру в виде смеси  $\gamma$ -Mn, Bi и наноразмерной фазы  $\alpha$ -MnBi.

Известно, что среди чистых элементов Bi является наиболее ярко выраженным диамагнетиком, а ферромагнитная фаза  $\alpha$ -MnBi рассматривается в технике магнитных носителей информации в качестве очень перспективного магнито жесткого материала [20]. Если коэрцитивная сила  $H_c$  для массивных образцов с содержанием элементов  $\sim 50:50$  составляет 88–270 kA/m [20], то для ЗЖС-образцов, полученных в настоящей работе закалкой расплава от 1923 К, она изменяется от 10 до 400 kA/m в зависимости от содержания Bi, достигая максимума в фольгах Mn–52 at.% Bi (рис. 4). Наименьшие значения коэрцитивной силы (10 kA/m) зарегистрированы для фольг с содержанием Bi 25 и 61 at.%. Полученная величина  $H_c$  в фольгах Mn–52 at.% Bi значительно выше коэрцитивной силы (250 kA/m) близких по составу образцов, полученных в работе [6], в которой при ЗЖС от температуры 1175 К формировались кристаллы фазы  $\alpha$ -MnBi с размерами 5–10  $\mu\text{m}$ . Можно предположить, что полученный нами результат связан с образованием в ЗЖС-пленках

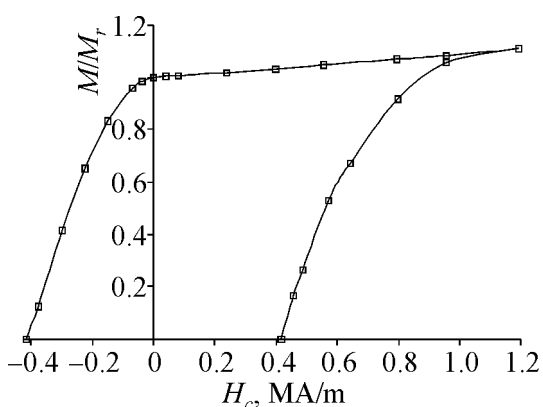


Рис. 4. Петля гистерезиса ЗЖС-фольги Mn–52 at.% Bi

Mn–52 at.% Bi фазовой смеси: наночастиц  $\alpha$ -MnBi и окружающих их прослоек из диамагнитного Bi. Зафиксированная микроструктура (наночастицы ферромагнитной фазы + окружающая диамагнитная прослойка) способствует достижению высоких магнитотвердых характеристик, которые обусловлены существенным затруднением в полученной свежезакаленной структуре процессов перемагничивания ферромагнитных доменов  $\alpha$ -MnBi.

### Выводы

В рамках модернизированной субрегулярной модели проведены теоретические расчеты положений максимумов областей несмешиваемости в жидких сплавах Ag–Mn и Bi–Mn, на основании которых были выбраны температуры для закалки расплавов из однофазной области. Установлено, что ЗЖС сплавов Ag–Mn приводит к образованию пересыщенных твердых растворов на основе Ag с содержанием до 60 at.% Mn и  $\gamma$ -Mn с содержанием до 4 at.% Ag с относительно крупнокристаллической структурой в концентрационном интервале существования двухфазного расплава. В структуре ЗЖС чистого марганца зафиксирована высокотемпературная  $\gamma$ -фаза с ГЦК-структурой. Показано, что формирование наномасштабных (9–10 nm) кристаллов фазы  $\alpha$ -MnBi в пленке сплава Mn–52 at.% Bi, полученной закалкой расплава от температуры 1923 K, приводит к увеличению коэрцитивной силы на 60% по сравнению с  $H_c$  пленок, закаленных от температуры 1175 K, размеры ферромагнитных включений в которых составляли 5–10  $\mu\text{m}$ .

1. Ю.С. Аврамов, А.Д. Шляпин, *Машиностроение и инженерное образование* Вып. 1, 38 (2004).
2. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник*, Н.П. Лякишев (ред.), Машиностроение, Москва (1995), т. 1.
3. A.R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer, *Physica* **B100**, 1 (1980).
4. W.K. Unger, E. Wolfgang, H. Harms, H. Haudek, *J. Appl. Phys.* **43**, 2875 (1972).
5. T. Chen, *J. Appl. Phys.* **45**, 2358 (1974).
6. В.В. Власов, С.В. Гусакова, С.В. Сухвало, В.Г. Шепелевич, *Изв. РАН. Неорганические материалы* **31**, 1426 (1995).
7. И.С. Мирошниченко, *Закалка из жидкого состояния*, Metallurgia, Москва (1982).
8. А.Б. Лысенко, Г.В. Борисова, О.Л. Кравец, *ФТВД* **14**, № 1, 44 (2004).
9. К. Люпис, *Химическая термодинамика материалов*, Metallurgia, Москва (1989).
10. H.K. Hardy, *Acta Met.* **1**, 272 (1953).
11. В.М. Глазов, Л.М. Павлова, *Фазовые равновесия гетерогенных систем. Теория растворов в приложении к анализу фазовых равновесий*, Московский институт электронной техники, Москва (1975), ч. 2.
12. Z. Zhaochun, *Calphad* **22**, 313 (1988).
13. W. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, London (1958).
14. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*, МИСИС, Москва (1994).
15. И.П. Аптекарь, Д.С. Каменецкая, в сб.: *Проблемы металловедения и физики металлов*, Metallurgia, Москва (1964), вып. 6, с. 205.
16. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах*, Мир, Москва (1978), ч. 1.
17. A. Kirin, A. Tonejs, A. Bonefacic, *Scripta Met.* **3**, 943 (1969).
18. А.А. Якунин, В.И. Ткач, *Рост и дефекты металлических кристаллов*, Наукова думка, Киев (1972).

19. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, Металлургия, Москва (1962).  
20. А.Е. Вол, Строение и свойства двойных металлических систем, Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва (1962), т. 2.

*В.Ф. Башев, С.І. Рябцев, Ф.Ф. Доценко, Г.О. Сергеев, О.І. Кушнерьов, П.С. Гусевик*

## СТРУКТУРА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАГАРТОВАНИХ З РІДКОГО СТАНУ СПЛАВІВ СИСТЕМ МАРГАНЕЦЬ–ДІАМАГНІТНИЙ ЕЛЕМЕНТ

В рамках модернізованої моделі субрегулярних розчинів розраховано границі областей незмішувачості розплавів систем Ag–Mn та Bi–Mn і експериментально досліджено фазовий склад сплавів після гартування з рідкого стану. Встановлено, що гартування розплавів Ag–Mn призводить до формування пересичених твердих розчинів на основі срібла і  $\gamma$ -модифікації марганцю з відносно грубозернистою структурою в концентраційному інтервалі незмішувачості. Показано, що перегрів розплаву Mn–52 at.% Bi перед гартуванням на  $\sim 750$  K призводить до формування фази  $\alpha$ -MnBi з наномасштабними (9–11 nm) розмірами кристалів, унаслідок чого коерцитивна сила швидкоохолоджених зразків помітно зростає.

**Ключові слова:** сплави, які не змішуються, гартування з рідкого стану, пересичені тверді розчини, коерцитивна сила

*V.F. Bashev, S.I. Ryabtsev, F.F. Dotsenko, G.A. Sergeev, A.I. Kushneryov, P.S. Gusevik*

## STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF MANGANESE–DIAMAGNETIC ELEMENTS ALLOY SYSTEM QUENCHED FROM LIQUID STATE

The boundaries of the liquid immiscibility gap in Ag–Mn and Bi–Mn systems were calculated within the framework of the subregular solution approach and the phase composition of the alloys obtained by quenching from liquid state have been calculated. It was established that the Ag–Mn melt quenching resulted in formation of Ag- and  $\gamma$ -Mn-based supersaturated solid solutions with the relative coarse-grained structure in the compositional range of immiscibility. It was shown that the superheat before quenching of the Mn–52 at.% Bi melt led to formation of the  $\alpha$ -MnBi phase with nanoscale (9–11 nm) size of crystals resulting in the appreciable enhancement of the coercive force of the rapidly quenched foils.

**Keywords:** immiscible alloys, melt quenching, supersaturated solid solutions, coercive force

**Fig. 1.** Phase diagrams of Ag–Mn (a) and Bi–Mn (б) alloys [2]. The dash-dot line represents the calculated boundary of the liquid immiscibility gap

**Fig. 2.** Concentration dependences of lattice spacing of solid solutions in Ag–Mn alloys:  $\circ$ ,  $\bullet$  – Mn in Ag (equilibrium) [13] and in rapidly quenched foils;  $\blacksquare$  – Ag in  $\gamma$ -Mn and in rapidly quenched foils;  $\blacklozenge$  – equilibrium  $\gamma$ -Mn [14]

**Fig. 3.** X-ray diffraction pattern (schematic diagram) of the Mn–52 at.% Bi rapidly quenched foil: \* – the MnBi phase; ♦ –  $\gamma$ -Mn; ▲ – Bi

**Fig.4.** Hysteresis loop of the Mn–52 at. % Bi rapidly quenched foil