

УДК 669.2/.8

ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ СЛИТКОВ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННОГО БЕСЩЕЛЕВОГО ПОЛУПРОВОДНИКА Ti_2MnAl

© 2022 г. Д. Н. Борисенко¹, *, Э. В. Девятков¹, В. Д. Есин¹, Н. Н. Колесников¹, О. Ф. Шахлевич¹

¹Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: bdn@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Работа посвящена получению объемных слитков спин-поляризованного бесщелевого полупроводника Ti_2MnAl (сплав Гейслера). Ti_2MnAl получали из элементарных титана, марганца и алюминия левитационной плавкой с использованием высокочастотного индукционного нагрева в атмосфере аргона, а также электродуговой плавкой в гарнисаже в атмосфере гелия. Детально изучены механизм и кинетика кристаллизации расплава.

Ключевые слова: сплав Гейслера, индукционная плавка, электродуговая плавка, гарнисаж, прецизионная металлургия

DOI: 10.31857/S0002337X22090032

ВВЕДЕНИЕ

В области разработки новых материалов в настоящее время большой интерес представляют тройные сплавы Гейслера. Занимая промежуточное положение между бинарными интерметаллидами (фазы Юм–Розери, Лавеса и др.) и высокоэнтропийными сплавами, сплавы Гейслера обладают многообразием физических свойств, связанных с особенностями электронной структуры и магнитоупругих взаимодействий, обусловленных симметрией кристаллической решетки: магнитной памятью формы, обменным смещением, магнитокалорическим эффектом, магнитосопротивлением и большим эффектом Холла [1]. Свойства этих сплавов сильно зависят от химического состава, кристаллической структуры, способов получения, температуры отжига, скорости нагрева и охлаждения, давления и приложенного магнитного поля – все это затрудняет выявление факторов, ответственных за конкретные явления, и исследование механизмов магнитоструктурных переходов [2]. Современные способы получения тонких пленок благодаря своей универсальности используют повсеместно в экспериментах по выявлению новых свойств и фундаментальных открытий в физике твердого тела. Физико-химические особенности тонкопленочных технологий наряду с огромными преимуществами имеют и ряд существенных недостатков, затрудняющих интер-

претацию результатов измерений. Получение объемных образцов высокого структурного совершенства является нетривиальной задачей, особенно для таких материалов, как сплавы Гейслера. Поэтому поиск, развитие и совершенствование способов получения объемных слитков сплавов Гейслера является важным направлением прецизионной металлургии.

В металлургии прецизионных сплавов для получения требуемых характеристик используют в различном сочетании большинство существующих химических элементов [3]. Следует отметить, что многочисленные опубликованные диаграммы состояния тройных систем требуют существенной доработки с учетом влияния примесей на положение фазовых областей, что существенно осложняет поиск оптимальных технологических схем выплавки, кристаллизации и передела тройных сплавов.

Влияние физико-химических свойств марганца на особенности технологии изготовления сплавов с его участием изучено недостаточно полно, несмотря на большое количество работ, посвященных сплавам на основе Al–Mn [4]. При кристаллизации и последующем охлаждении марганец претерпевает превращения ($\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$), сопровождающиеся существенным изменением кристаллической структуры с высокой объемной усадкой при затвердевании (до 4.5%) [5]. Эти превращения обладают большим гистерезисом и зависят от

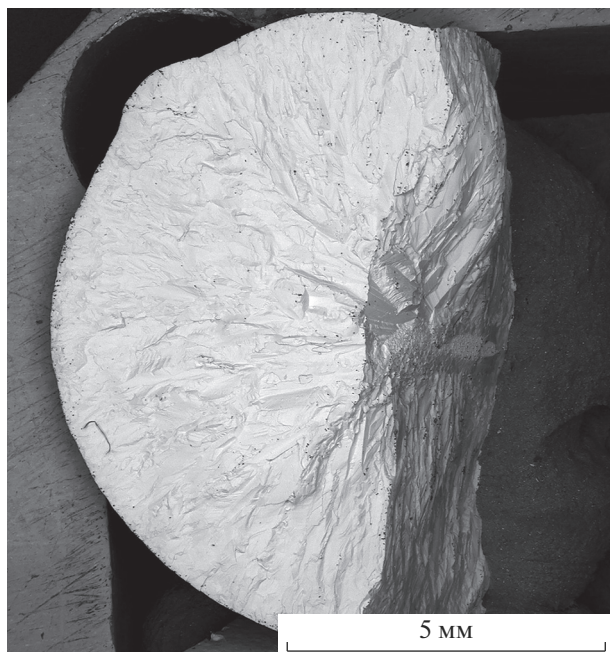


Рис. 1. Изображение скола слитка Ti_2MnAl .

скорости кристаллизации и охлаждения отливок. Следует отметить, что структура слитка играет решающую роль в формировании физических свойств такого класса прецизионных сплавов. Анизотропия физических свойств и их улучшение часто достигаются созданием специальных текстур при кристаллизации расплава. При учете этих особенностей возможно получение марганецсодержащих тройных сплавов Гейслера с требуемым сочетанием свойств. Высокая стоимость металлических порошков, требование к наличию инертной атмосферы для защиты поверхности металла от окисления, сложность получения материала в компактном состоянии – все это ограничивает использование порошковой металлургии для получения чистых металлов и сплавов строго стехиометрического состава.

Цель работы – разработка гибридных технологий получения прецизионных сплавов на стыке порошковой металлургии, электродуговой плавки в гарнисаже в защитной атмосфере в сочетании с гетерофазными химическими реакциями, что является перспективным направлением для формирования заданной структуры слитка и точности воспроизведения химического состава сплавов Гейслера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение Ti_2MnAl в виде объемных слитков проводили из элементарных Ti , Mn и Al : навески

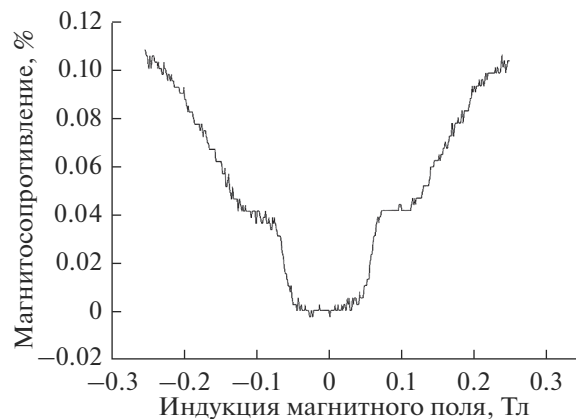


Рис. 2. Зависимость магнитосusпротивления от приложенного поля при $T = 15$ К.

марганца и алюминия помещали в капсулу из титана и подвергали плавке во взвешенном состоянии с использованием высокочастотного индукционного нагрева в атмосфере инертного газа при температуре $1700\text{--}1730^\circ\text{C}$ в течение $15\text{--}20$ мин с последующей кристаллизацией расплава в медном водоохлаждаемом тигле. Температуру расплава контролировали при помощи радиационного пирометра Тера-50 РС-20 (ГОСТ 10627-71; ТУ 25-02.1539-75). При температуре ниже 1700°C не происходит полного взаимного растворения компонентов сплава, что, вероятно, обусловлено образованием тугоплавких промежуточных соединений, в том числе таких, которые остаются в равновесии с жидкой фазой вплоть до температуры плавления титана (наиболее тугоплавкого компонента в сплаве Ti_2MnAl); увеличение температуры выше 1730°C нецелесообразно; продолжительность плавки $15\text{--}20$ мин была обусловлена полной гомогенизацией расплава. На рис. 1 показана электронная микрофотография скола полученного слитка Ti_2MnAl , на поверхности которого в 10 точках был проведен микрорентгеноспектральный анализ, подтвердивший стехиометрический состав слитка. Монокристаллические образцы в виде чешуек размером ~ 100 мкм, полученные раскальванием объемного слитка и сортировкой под микроскопом МБС-10, демонстрируют характерную для Ti_2MnAl зависимость магнитосusпротивления от приложенного поля при температуре 15 К (рис. 2), что подтверждает однородность состава слитков и пригодность предложенной методики для получения сплавов Гейслера [6].

Стоит отметить, что применение левитационной плавки ограничивает масштабируемость процесса в силу эмпирического правила: на каждый 1 см^3 слитка требуется до 30 кВт подводимой мощно-

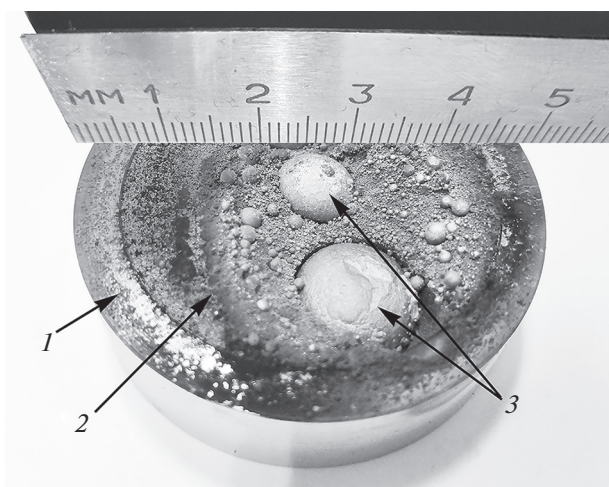


Рис. 3. Электродуговая плавка в гарнисаже: 1 – тигель, 2 – гарнисаж, 3 – слитки Ti_2MnAl .

сти. Такая плотность мощности делает предложенную методику получения Ti_2MnAl энергозатратной и не позволяет получать слитки без закалочных напряжений, так как при небольшом снижении мощности для равномерной кристаллизации капля расплава падает вниз и подвергается закалке [7, 8]. Наличие в материале больших закалочных напряжений затрудняет его дальнейшую обработку, приводит к выкрашиванию при подготовке образцов и требует проведения высокотемпературного отжига в течение нескольких часов.

Для получения слитков Ti_2MnAl с равномерной кристаллизацией была предложена методика электродуговой плавки в гарнисаже в атмосфере гелия [9]: в тигель, изготовленный из нержавеющей стали X18H9T, расположенный в герметичной камере, позволяющей вести процесс в гарнисаже, в контролируемой атмосфере, засыпают смесь порошков титана, марганца и алюминия; над тиглем помещают электрод (катод) из вольфрама для создания электрической дуги прямой полярности; плавку проводят в атмосфере гелия при давлении 1 атм, напряжении 70 В и токе 10 А; продолжительность процесса 20 мин. Плавным снижением мощности до нуля удается получить слитки Ti_2MnAl (рис. 3). На рис. 4 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа полученного слитка Ti_2MnAl в 5 точках.

Недостатком предложенной методики является наличие оксидных пленок на поверхности металлических порошков Ti, Mn и Al из-за высокой степени сродства к кислороду перечисленных металлов, причем в процессе электродуговой плавки алюминий (как наиболее активный металл) восстанавливает оксиды марганца и титана до выс-

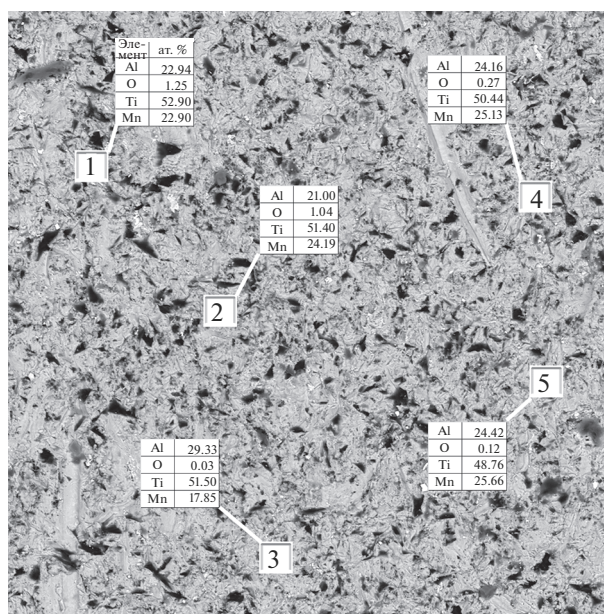
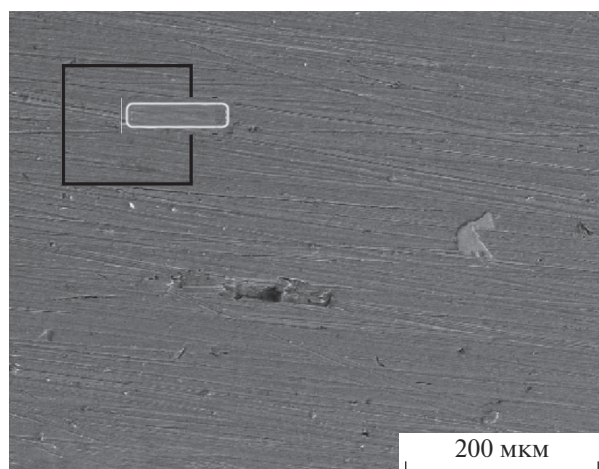


Рис. 4. Результаты рентгеноспектрального микроанализа (ат. %).

ших оксидов за счет образования Al_2O_3 и смещения стехиометрии сплава Гейслера в сторону дефицита алюминия. Поэтому методика электродуговой плавки в гарнисаже требует существенной доработки для успешного применения в области прецизионной металлургии.

С этой целью электродуговую плавку в гарнисаже проводили с участием гетерофазной химической реакции в присутствии гидрида титана(II): $2TiH_2 + Mn + Al + O_{2(нов)} = Ti_2MnAl + 2H_2O \uparrow$. Гидрид титана(II) при температурах выше $300^\circ C$ разлагается [10, 11] с образованием атомарного водорода, который восстанавливает поверхностные оксиды металлов, позволяя получать прецизионный сплав стехиометрического состава Ti_2MnAl . В этом случае процесс включал в себя подготовку смеси порошков алюминия, марганца и гидрида титана(II), которую засыпали в тигель и нагревали до плавления в гарнисаже плазмой дугового разряда напряжением от 65 до 70 В и током от 8 до 10 А в атмосфере гелия при давлении от 0.8 до 1 атм. Для равномерной кристаллизации слитков Ti_2MnAl плавно снижали мощность до нуля. На рис. 5 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа. На рис. 6 представлен энергодисперсионный спектр образца Ti_2MnAl (область на рис. 5). Из представленных данных видно, что кислород отсутствует в качестве примеси, и дефицита алюминия не наблюдается.



Элемент	C, мас. %	MDL	C, ат. %	Ошибка
Al K	16.02	0.23	26.20	8.58
Ti K	53.97	0.41	49.72	2.72
Mn K	30.01	0.44	24.09	4.08

Рис. 5. Результаты рентгеноспектрального микроанализа слитка Ti_2MnAl , полученного электродуговой плавкой в присутствии TiH_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый анализ образцов проводили методом рентгеновской дифракции с поверхности шлифов полученных слитков и образцов, измельченных до состояния порошка, на дифрактометре

Siemens D-500 с использованием монохроматизированного $Cu K\alpha_1$ -излучения в ступенчатом режиме с шагом 0.02° , в диапазоне углов $10^\circ-140^\circ$. Уточнение выполнено методом Ритвельда с использованием программы PowderCell 2.4.

Сплавы Гейслера X_2YZ обычно кристаллизуются либо в структуре типа $Cu_2MnAl (Fm\bar{3}m)$, либо в обратной структуре Гейслера типа $CuHg_2Ti (F\bar{4}3m)$ [12]. Известно, что если элементы Y и Z принадлежат одному периоду Таблицы Менделеева, то обратная структура Гейслера образуется, когда атомные номера компонентов удовлетворяют неравенству: $Z(Y) > Z(X)$, поэтому полученное соединение Ti_2MnAl также должно кристаллизоваться в обратной структуре Гейслера. В нашем случае дифрактограммы, полученные со шлифа Ti_2MnAl и уточненные по методу Ритвельда, описывают простую структуру Гейслера типа $Cu_2MnAl (Fm\bar{3}m)$ с параметром решетки $a = 6.02 \text{ \AA}$. Дифрактограммы порошка описывают примитивную $(Pm\bar{3}m)$ ячейку типа CsCl, параметр которой составляет половину от параметра гранецентрированной ячейки, $a = 3.01 \text{ \AA}$. Можно предположить, что сверхструктурная упорядоченная решетка $Fm\bar{3}m$ образуется в приповерхностных слоях образцов, а в объеме образца она идентифицируется как примитивная $Pm\bar{3}m$ (рис. 7). Исследованные образцы подвергались дополнительному отжигу при $800^\circ C$ в течение 24 ч с последующим

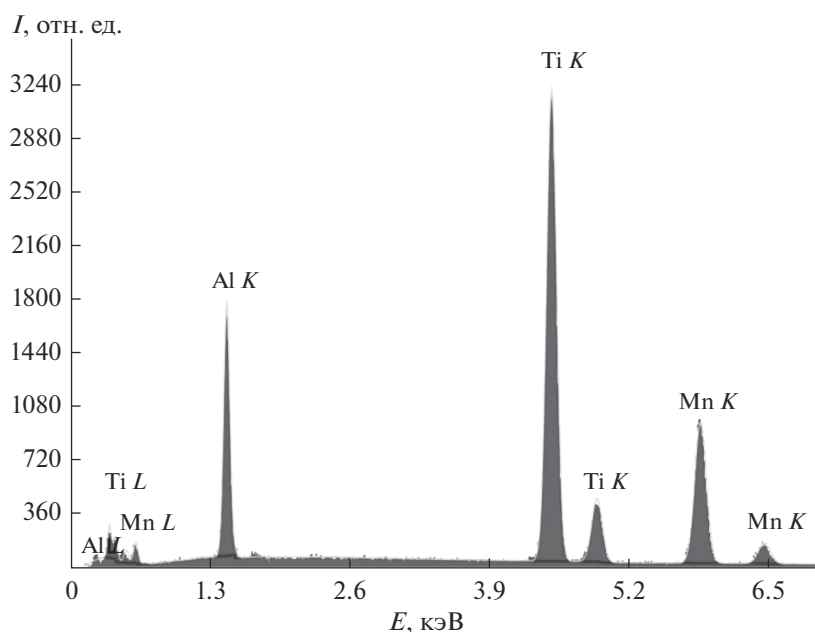


Рис. 6. Энергодисперсионный спектр образца Ti_2MnAl .

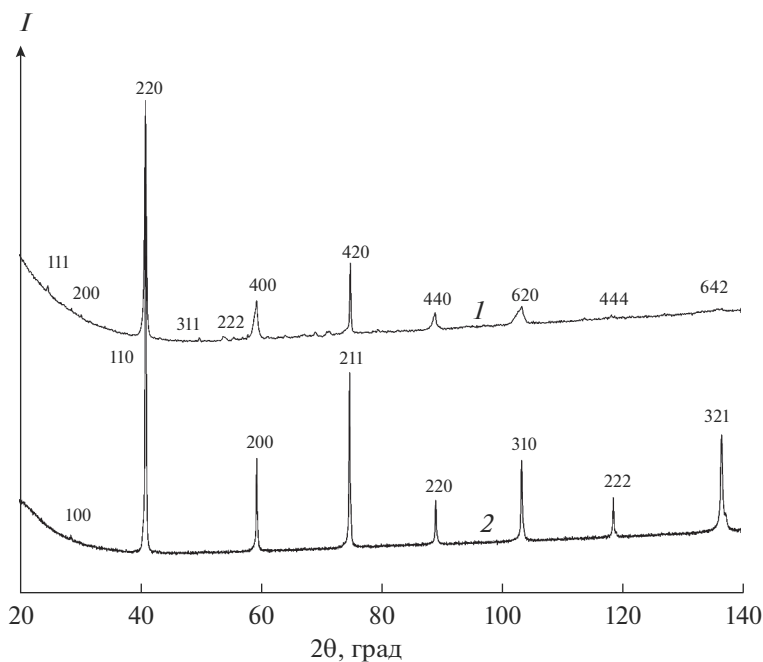


Рис. 7. Рентгенограммы закаленных образцов Ti_2MnAl : 1 – поверхность шлифа, 2 – порошок.

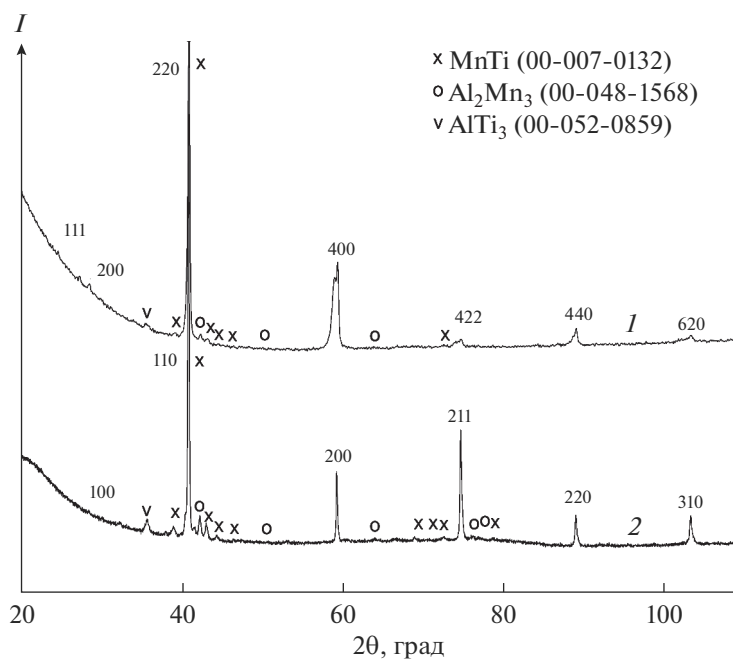


Рис. 8. Рентгенограммы отожженных образцов Ti_2MnAl : 1 – поверхность шлифа, 2 – порошок.

быстрым охлаждением на воздухе. После отжига на рентгенограммах наблюдалось присутствие фаз $MnTi$, Al_2Mn_3 , $AlTi_3$ при наличии основной фазы Ti_2MnAl ($Pm\bar{3}m$) (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенные методики получения сплава Гейслера Ti_2MnAl являются перспективным направлением прецизионной металлургии. Фазо-

вый анализ образцов показал, что сплав Ti_2MnAl метастабилен при $800^\circ C$ и распадается с образованием бинарных интерметаллидов. Поэтому для успешного получения крупных слитков тройных интерметаллических соединений стехиометрического состава требуется детальное изучение механизма и кинетики кристаллизации расплава.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Manna K., Sun Y., Muechler L. et al.* Heusler, Weyl and Berry // *Nat. Rev. Mater.* 2018. V. 3. P. 244–256. <https://doi.org/10.1038/s41578-018-0036-5>
2. *Dubenko I., Granovsky A., Lahderanta E. et al.* Comparing Magnetostructural Transitions in $Ni_{50}Mn_{18.75}Cu_{6.25}Ga_{25}$ and $Ni_{49.80}Mn_{34.66}In_{15.54}$ Heusler Alloys. // *J. Magn. Mater.* 2016. V. 401. P. 1145–1149. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.11.025>
3. *Грацианов Ю.А., Путимцев Б.Н., Молотилев Б.В. и др.* *Металлургия прецизионных сплавов.* М.: *Металлургия*, 1975. 448 с.
4. *Marenkin S.F., Ril' A.I.* Al–Mn Hard Magnetic Alloys as Promising Materials for Permanent Magnets (Review) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 14. P. 2007–2019. <https://doi.org/10.1134/S003602362014003X>
5. *Салли А.* Марганец.; Пер. с англ. Башнина Ю.А., под ред. Бернштейна М.Л. М.: *Металлургиздат*, 1959. 296 с.
6. *Esin V.D., Borisenko D.N., Timonina A.V. et al.* Spin-Dependent Transport Through a Weyl Semimetal Surface // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 2020. V. 101. 155309. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.155309>
7. *Фогель А.А.* Индукционный метод удержания жидких металлов во взвешенном состоянии. Л.: *Машиностроение*, 1979. 104 с.
8. *Глебовский В.Г., Бурцев В.Т.* Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии. М.: *Металлургия*, 1974. 176 с.
9. *Чернышов Е.А.* Специальные плавильные печи Ч. 1. Электродуговые печи. Нижний Новгород: Изд-во НГТУ, 2014. 253 с.
10. *Андриевский Р.А.* *Материаловедение гидридов.* М.: *Металлургия*, 1986. 128 с.
11. *Мюллер В., Блэкледжер Д.* Гидриды металлов; Пер. с англ. Бутова В.А. и др., под ред. Андриевского Р.А. и Ткача К.Г. М.: *Атомиздат*, 1973. 432 с.
12. *Goraus J., Czerniewski J.* Magnetic Properties of Ti_2MnAl , Ti_2FeAl and Ti_2FeGa Compounds // *J. Magn. Mater.* 2020. V. 498. 166106. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166106>