Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» Институт естественных наук и математики Кафедра магнетизма и магнитных наноматериалов

На правах рукописи

Мальцева Виктория Евгеньевна

## МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

1.3.12 Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент, Волегов Алексей Сергеевич

Екатеринбург – 2025

### Оглавление

Введение						
Глава 1. Магнитные гистерезисные свойства магнитотвердых материалов на						
осн	ове фазы типа Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B14	4				
1.1	Методы получения магнитотвердых материалов на основе фазы типа Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	•				
		4				
1.2	Магнитные гистерезисные свойства быстрозакаленных сплавов Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B 1	8				
1.3 ]	Магнитные гистерезисные свойства магнитотвердых материалов, получаемых					
мето	одами аддитивного производства22	2				
Гла	ва 2. Методика экспериментов	2				
2.1	Исследуемые образцы	2				
2.1.	Получение быстрозакаленных сплавов	2				
2.1.2	2 Получение порошков для селективного лазерного спекания	3				
2.1.3	3 Нанокристаллические порошки марки MQA	5				
2.1.4	4 Изготовление образцов магнитотвердых материалов методом селективного					
лазе	рного спекания	7				
2.1.5	5 Термообработки	8				
2.2	Рентгеноструктурный анализ	9				
2.3	Микроскопия	9				
2.4]	Азмерения магнитных гистерезисных свойств4	C				
2.5 ]	Построение кривых $\delta M(H)$ по методике Келли4	1				
2.6 ]	Моделирование процессов перемагничивания4	1				
2.7 ]	Азмерения магнитной восприимчивости4	2				

2.8 Моделирование процессов теплопереноса и фазовых превращений при				
селективном лазерном спекании				
Глава 3. Процессы перемагничивания нанокристаллических сплавов на основе				
<b>фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B</b>				
3.1 Фазовый состав и микроструктура нанокристаллических сплавов на основе фазы Pr <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B				
3.2 Магнитные гистерезисные свойства нанокристаллических сплавов на основе фазы Pr <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B				
3.3 Моделирование процессов перемагничивания нанокристаллических сплавов на				
основе фазы Pr <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B59				
3.4 Выводы к главе 3				
Глава 4. Процессы перемагничивания изотропных магнитотвердых				
материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания				
4.1 Фазовый состав и микроструктура изотропных магнитотвердых материалов,				
изготовленных методом селективного лазерного спекания				
4.2 Магнитные гистерезисные свойства изотропных магнитотвердых материалов,				
изготовленных методом селективного лазерного спекания				
4.2.1 Однослойные образцы73				
4.2.2 Объемные образцы				
4.3 Экспериментальное исследование и моделирование процессов теплопереноса и				
фазовых превращений при селективном лазерном спекании				
4.4 Выводы к главе 4				
Глава 5. Процессы перемагничивания текстурированных магнитотвердых				
материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания 100				
5.1 Фазовый состав и микроструктура нанокристаллических сплавов марки MQA 101				

5.2 Оценка текстурирования магнитотвердых порошков в процессе 3I	О-печати 103
5.3 Магнитные гистерезисные свойства текстурированных образцов м	иагнитотвердых
материалов, изготовленных методом СЛС	
5.4 Выводы к главе 5	116
Заключение	118
Обозначения и сокращения	
Список литературы	
Благодарности	

#### Введение

Магнитотвердые материалы (МТМ) и изготовляемые из них постоянные магниты находят широкое применение в современных технических устройствах. Такие устройства используются в качестве преобразователей механической энергии в электрическую, для создания магнитных полей различной конфигурации и как преобразователи электрической энергии в механическую. Помимо сложных высокоточных измерительных установок и систем, постоянные магниты находят свое применение в электронных устройствах, которые окружают нас каждый день, например, смартфонах, жестких дисках компьютеров, в бытовых устройствах, таких как системы кондиционирования. Также используются в подъемных механизмах, например, электростеклоподъемниках, безредукторных лифтах и др.

В настоящее время существует тенденция на использование возобновляемых источников энергии, повышенную заботу об энергоэффективности и окружающей среде. Это ускоряет исследования в области энергетических технологий. Магнитные материалы играют важную роль в повышении эффективности и производительности устройств.

Магнитные гистерезисные свойства материалов определяются как их химическим и фазовым составом, так и микроструктурным состоянием, направленное изменение микроструктуры материала позволяет варьировать его магнитные свойства и использовать такие материалы в качестве функциональных. Применение магнитных материалов и изделий из них в современных устройствах требует высокой точности измерений магнитных свойств первых [1].

Из-за стремления уменьшить геометрические размеры устройств в целом, возникает необходимость значительно оптимизировать постоянные магниты и магнитные системы, используемые в таких устройствах. Отработанные годами технологии получения магнитов не всегда оказываются способны сохранить такие же магнитные характеристики при уменьшении размеров, либо не удается задавать необходимую конфигурацию магнитов при миниатюризации.

Один из вариантов создания магнитов сложных форм при сохранении их магнитных характеристик – применение технологий аддитивного производства. Посредством подобных технологий можно добиться локального варьирования фундаментальных и гистерезисных магнитных свойств.

Помимо получения необходимых форм образцов, аддитивные технологии значительно сокращают время создания изделий от идеи до готовой продукции, а также позволяют избежать большого количества промышленных отходов при изготовлении.

На сегодняшний день развитие аддитивных технологий позволяет с хорошей геометрической точностью получать изделия из конструкционных материалов, обеспечивая при этом их механические свойства близкими к изготавливаемым традиционными методами материалам. Получение функциональных материалов с необходимыми характеристиками является большой исследовательской задачей. Многие исследователи из наиболее технологически развитых стран пытаются создать технологию, еще не имеющую аналогов, однако, получать магнитные гистерезисные свойства как у спеченных материалов, изготовленных традиционным способом, пока не удается [2-8]. Для синтеза готовых изделий с заданными свойствами можно выбрать один из следующих вариантов: изготовление материалов с известными микроструктурными особенностями, приводящими К высококоэрцитивному состоянию или получение материалов с новыми микроструктурами, которые могли бы обеспечить высокие значения коэрцитивной силы. Первый вариант является предпочтительным, использования однако ввиду сильно неравновесных термодинамических процессов при аддитивном производстве, воспроизведение необходимых микроструктурных особенностей затруднительно. В последнем случае необходимо достоверно понимать, как получать искомые магнитные гистерезисные характеристики путем определения процессов перемагничивания в подобных материалах.

#### Актуальность темы исследования

Аддитивные технологии (AT), а именно, селективное лазерное спекание представляет собой достаточно новый метод изготовления магнитотвердых материалов, однако, его применение ограничено тем, что в литературе нет или недостаточно данных о связи формирующихся при использовании такого метода микроструктур образцов с магнитными гистерезисными свойствами. Установление указанной связи, а также определение процессов перемагничивания структур, изготавливаемых методом селективного лазерного спекания, позволит в перспективе пересмотреть подходы к проектированию и изготовлению магнитных систем.

#### Степень проработанности темы исследования

Сейчас развиваются разные технологии аддитивного производства для изготовления магнитотвердых материалов сложной формы. Наибольшее распространение получили следующие технологии:

- экструзия материала с различными магнитными наполнителями;
- струйное нанесение связующего послойное склеивание композитного порошка связующим веществом;
- синтез на подложке спекание/сплавление порошкового слоя, включающее селективное лазерное плавление и селективное лазерное спекание [9].

В открытом доступе на сегодняшний день опубликовано порядка нескольких сотен статей, посвященных 3D-печати магнитных материалов посредством экструзии (так называемая технология FDM – fused deposition modeling). Этот подход заключается в получении филамента (пластик для печати), наполненного магнитотвердыми материалами с различных концентрациями, печати образцов различных форм. Наилучшего результата по магнитным гистерезисным свойствам среди изделий, полученных методом экструзии ( $H_c = 9,35$  кЭ), из представленных среди FDM в литературе, удалось достичь группе из США под руководством А. Шена

[10]. Исследований других магнитных гистерезисных свойств магнитотвердых материалов, полученных методом FDM, не проводилось ввиду того, что значения  $\sigma_r$ оказываются неконкурентоспособными, по сравнению с другими методами 3Dпечати, поскольку большую часть филамента занимает связующее вещество, которое является слабомагнитным материалом и не вносит вклад в намагниченность. Решение 3D-напечатанных проблемы достижения конкурентных свойств образцов заключается В немагнитных связующих, изотропных отказе OT исходных магнитоактивных компонентов и переходе на материалы, близкие к таковым, используемым в технологии спекания магнитотвердых материалов.

Дальнейшее развитие 3D-печать магнитотвердых материалов получила в технологии синтеза на подложке (PBF – Powder Bed Fusion), а именно, селективного лазерного спекания/плавления (СЛС или СЛП). Данным направлением исследований занимаются ученые из Германии, России, Японии, Китая, США и т.д. Одни из первых результатов в области получения МТМ были представлены группой из Германии (Ю. Тиелш, Ф. Биттнер) [11]. Ими были продемонстрированы результаты 3D-печати постоянных магнитов из порошка MQP-S (Magnequench Ltd.), состав которого достехиометрическим ПО редкоземельному металлу является относительно интерметаллида типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Результат, который получили коллеги из Германии – 11 кЭ. Однако, получать высокоэнергоемкие МТМ из порошков такого состава невозможно.

Следующим этапом развития было предложено использовать помимо основного магнитотвердого материала некоторое неорганическое связующее, которое позволяло бы улучшать магнитные гистерезисные свойства получаемых изделий без потерь по характеристикам исходных сплавов МТМ. Группа ученых из России и Германии [12] предложила использовать так называемую инфильтрующую легкоплавкую добавку для сохранения свойств магнитотвердых материалов, используемых в печати в качестве основы для синтеза на подложке. Результатом использования комбинации двух порошков стало значительное увеличение всех

характеристик, по сравнению с ранее опубликованными в литературе данными по СЛС/СЛМ:  $H_c = 16$  кЭ.

#### Научная новизна

1. Достоверно установлено, что превалирующим механизмом высококоэрцитивного состояния нанокристаллических сплавов с обогащенной редкоземельным металлом прослойкой между зернами является задержка формирования зародышей перемагничивания.

2. Показано, что случае стехиометрических (с зернами только основной фазы типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) и достехиометрических (с совокупностью зерен основной фазы и α-Fe) сплавов принципиально невозможно разделение механизмов перемагничивания ввиду обменного межзеренного взаимодействия и разориентации осей легкого намагничивания соседних кристаллитов.

3. Установлено влияние градиента соотношения объема фаз и градиента размера кристаллитов по толщине единичного слоя на формирование магнитных гистерезисных свойств магнитотвердых материалов на основе соединения типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, синтезированных методом селективного лазерного спекания.

4. Обнаружена дисперсия в размерах зерен Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B в ванне расплава, обусловленная пространственной неоднородностью температуры. При этом коэрцитивность крупных зерен (~ 1 – 2 мкм) составляет 2 – 3 кЭ, в то время как мелких (≤ 500 нм) превышает 10 кЭ.

5. Методом селективного лазерного спекания получены образцы магнитотвердых материалов на основе фазы типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B с коэрцитивной силой 23 кЭ.

#### Методология и методы исследования

Исследуемые в работе образцы представляют собой быстрозакаленные сплавы (БЗС) в форме фрагментов лент, полученные методом спиннингования, промышенно выпускаемые порошки марки MQA, а также образцы магнитотвердых материалов,

полученные методом селективного лазерного спекания. Образцы изготовлены посредством аддитивной установки Orlas Creator RA. Определение фазового состава и микроструктурного состояния выполнены посредством метода порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре Bruker B8 Advance. Исследования микроструктурного состояния выполнены посредством сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Zeiss Supra 40. Магнитные измерения выполнены посредством вибрационного магнитометра KBAHC-1, измерительных установок Quantum Design MPMS XL 7 EC и Quantum Design PPMS DynaCool с опцией Vibrating Sample Magnetometer. Проведены моделирование и расчеты в пакетах программ OOMMF и Comsol Multiphysics.

#### Цель работы

Цель настоящей работы заключается в определении превалирующих механизмов высококоэрцитивного состояния нанокристаллических сплавов на основе фазы типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, разработке физических основ получения из этих сплавов магнитотвердых материалов методом селективного лазерного спекания и установлении влияния структуры на магнитные гистерезисные свойства последних.

#### Задачи

1 Изготовление нанокристаллических сплавов Nd-Fe-B вблизи состава соединения типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B методом быстрой закалки.

2 Исследование фазового состава, микроструктуры, магнитных гистерезисных свойств нанокристаллических сплавов. Определение превалирующего механизма высококоэрцитивного состояния.

3 Опробование подходов к получению образцов магнитотвердых материалов из сплавов Nd-Fe-B методом селективного лазерного спекания нанокристаллических сплавов на основании установленных закономерностей формирования высококоэрцитивного состояния.

4 Исследование магнитных гистерезисных свойств образцов, синтезированных методом селективного лазерного спекания; анализ полученных экспериментальных результатов и определение механизмов формирования их высококоэрцитивного состояния.

#### Положения, выносимые на защиту

1 В нанокристаллических интерметаллидах на основе фазы типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, обогащенных редкоземельным элементом (застехиометрических), превалирующим механизмом высококоэрцитивного состояния является задержка зародышеобразования. В интерметаллидах стехиометрического состава И обогащенных железом (достехиометрических) механизм высококоэрцитивного комбинацией состояния определяется задержки образования зародышей перемагничивания и задержки смещения доменных границ.

2 Метод селективного лазерного спекания применим для получения магнитотвердых материалов с коэрцитивной силой более 10 кЭ, для достижения которой необходимо применение нанокристаллического порошка сплава Nd-Fe-B и легкоплавкой добавки R-Cu-Co, оптимизирующей процесс спекания.

3 Возможно целенаправленное пространственное варьирование магнитных гистерезисных свойств образцов магнитотвердых материалов при их получении методом селективного лазерного спекания в результате изменения параметров процесса, применения внешних воздействий, вариации химического состава исходных порошков.

4 Широкое распределение по коэрцитивностям зерен в образцах магнитотвердых материалов на основе сплава Nd-Fe-B, полученных методом селективного лазерного спекания, обусловлено градиентом размера зерен и фазового состава по толщине изделий.

#### Степень достоверности и апробация результатов

Обсуждаемые в работе результаты подтверждаются измерениями на магнитоизмерительных установках, среди которых вибромагнитометр КВАНС – 1, PPMS DynaCool T9 и MPMS XL 7. Последняя внесена в Государственный реестр средств измерений и поверена. Полученные результаты измерений согласуются между собой.

Результаты диссертации опубликованы в мировых и российских рецензируемых изданиях и представлены на 14 международных и 9 всероссийских конференциях. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в научных рецензируемых журналах, а также тезисы 37 докладов. Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-72-10104, программы целевой аспирантуры УрФУ и госзадания FEUZ-2024-0060.

#### Теоретическая и практическая значимость работы

Селективное лазерное спекание применяется преимущественно для получения изделий из конструкционных материалов. Свойства таких материалов относительно слабо (как правило, изменение не более чем в 2 раза) зависят от микроструктуры, в то время как свойства функциональных материалов могут отличаться на 2 – 3 порядка. Микроструктура образцов, получаемых в процессе СЛС, уникальна и не воспроизводится другими методами. Установление влияния этих уникальных микроструктурных особенностей на формирование высококоэрцитивного состояния, процессы перемагничивания и магнитные гистерезисные свойства важно с точки зрения развития теоретических представлений о магнитотвердых материалах.

Магнитотвердые материалы и изготавливаемые из них постоянные магниты относятся к функциональным материалам, на которых базируется множество наукоемких, высокотехнологичных устройств. Понимание принципиальных ограничений свойств, получаемых методом СЛС материалов, а также связей между способами получения, микроструктурным состоянием и магнитными гистерезисными свойствами позволит прогнозировать последние и целенаправленно управлять ими.

используется При производстве редкоземельных постоянных магнитов процедура прессования, форму магнитов до что ограничивает нескольких параллельных или почти параллельных оси прессования поверхностей (параллелепипед, сектор, кольцо и др.) [13–16]. Возможность получения магнитов сложных форм с заданным распределением свойств методом селективного лазерного позволит изменить подходы спекания К созданию магнитных систем И оптимизировать последние с точки зрения магнитных, механических И массогабаритных свойств.

#### Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, обозначений и сокращений, списка литературы. Общий объем диссертации – 131 страница, включая 56 рисунков, 4 таблицы, список сокращений и обозначений и список цитированной литературы из 92 наименований.

## Глава 1. Магнитные гистерезисные свойства магнитотвердых материалов на основе фазы типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

## 1.1 Методы получения магнитотвердых материалов на основе фазы типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

Магнитотвердые материалы на основе соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B широко известны с 1980-х годов [17]. Рекордное значение максимального энергетического произведения (одной из важнейших характеристик подобного рода материалов), полученное экспериментально, составляет 59,5 МГс·Э [18]. Несмотря на тот факт, что теоретическое максимальное энергетическое произведение магнитных материалов зависит только от величины спонтанной намагниченности  $M_s$  [19], возможность его реализации ограничена величиной коэрцитивной силы и качеством магнитной текстуры зерен.

Коэрцитивная сила  $H_c$  – структурно зависимый параметр, который имеет ограничение сверху величиной поля анизотропии  $H_A$ . Максимальное значение  $H_c$  при любом процессе перемагничивания пропорционально полю анизотропии, однако, коэффициент пропорциональности всегда меньше единицы и сильно зависит от дефектности кристаллитов [20, 21], размеров зерен, толщины и однородности межзеренных границ, величины градиента энергии доменной границы на границах зерен и др. Таким образом, для контроля параметров изделий в целом и локальном варьировании магнитных гистерезисных свойств В частности, необходимо качественное понимание процессов перемагничивания, происходящих в получаемых материалах.

Особенность магнитотвердых материалов заключается в том, что для получения значимой коэрцитивной силы необходимо не только использовать высокоанизотропный материал в качестве основной фазы, но также создать такую микроструктуру, которая бы обеспечивала стабильность однодоменного состояния отдельных кристаллитов. В случае соединения R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B известны следующие методы получения материалов, при которых величина коэрцитивной силы превышает 5 кЭ:

1) наноструктурирование путем быстрой закалки. Такой материал обладает коэрцитивной силой до  $H_c \approx 8 - 11$  кЭ и  $(BH)_{max} \approx 15 - 17$  МГсЭ. Недостатками таких материалов являются изотропное распределение осей легкого намагничивания и невозможность получения сплошного объемного материала;

2) наноструктурирование путем HDDR позволяет получить текстуру осей легкого намагничивания в областях размером сравнимых с размером зерна исходного сплава. Размол HDDR позволяет получать текстуруемые порошки, из которых с применением связующего могут быть изготовлены магнитопласты и магнитоэласты;

 наноструктурирование путем быстрой закалки и последующей осадки.
 При быстрой закалке получается изотропное распределение осей легкого намагничивания отдельных кристаллитов. Осадка позволяет получить кристаллографическую текстуру в объемном материале;

4) микрокристаллические постоянные магниты изготавливают из порошков, собой монокристаллические частицы представляющих основной фазы, на поверхности которой содержится эвтектическая или близкая к эвтектическому состоянию сплава фаза, обогащенная редкоземельным металлом. Этот сплав жидкофазное спекание частиц и модифицирует обеспечивает поверхность чтобы поверхностная магнитокристаллическая кристаллитов таким образом, анизотропия практически не отличалась от таковой в объеме фазы типа  $Nd_2Fe_{14}B$ .

Описанные варианты получения магнитотвердых порошков и постоянных магнитов являются наиболее распространенными и не затрагивают относительно редко используемые методы, такие как самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механохимическое получение с кальциевым восстановлением, атомизация и др. Каждый из способов имеет огромное количество вариаций.

Темп улучшения магнитных гистерезисных свойств постоянных магнитов постоянно снижается, поскольку в промышленном производстве потенциал соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B уже практически полностью реализован [22]. Для дальнейшего

улучшения функциональных свойств магнитотвердых материалов необходимо применение новых подходов к разработке таких изделий. К этим способам относится аддитивное производство функциональных магнитных материалов и изделий на их основе. Аддитивные технологии имеют несколько существенных преимуществ перед субтрактивными (обработка резанием) и консервативными (деформирующее воздействие, прессование), заключающихся в возможности изготовления образцов или изделий любой формы, ограниченной механическими свойствами материала, а также локальном варьировании свойств материала, как за счет вариации химического состава, так и микроструктурного состояния.

К настоящему моменту получены некоторые виды функциональных изделий методами аддитивного производства. В работе [23] показан центробежный насос для перекачки крови. Этими методами изготовлены корпус насоса, рабочее колесо и магнитная муфта на постоянных магнитах. В работах [24,25] показана возможность создания линейных энкодеров посредством аддитивного производства узлов из материалов с пространственной вариацией магнитных свойств. магнитных Аддитивными технологиями изготовлены актюаторы [26], роторы для синхронных электродвигателей [27], элементы нейтронной оптики [28] и другие изделия. При изготовлении всех этих устройств использован метод экструзии материала, суть которого заключается в нагревании полимерного связующего, содержащего в себе частицы магнитотвердого материала. Температура нагрева филамента в момент экструзии обычно составляет 370 - 420 К, что не приводит к изменениям микроструктуры магнитного материала, а суть метода сводится к помещению частиц магнитотвердого материала в пластик и последующую 3D-печать им. Наличие пластика как такового приводит к уменьшению остаточной намагниченности, температурной стабильности и максимального энергетического произведения, в свойства изделий результате чего магнитные таких оказываются неконкурентоспособными по сравнению со свойствами постоянных магнитов, производимых по технологии спекания.

Создание магнитов без связующего полимера может быть осуществлено с использованием других технологий аддитивного производства, например, струйного нанесения связующего или селективного лазерного спекания. Первая технология может быть реализована просто склеиванием частиц [5] и получением магнита заданной формы или более сложным процессом, включающим склеивание частиц в процессе печати с последующим удалением склеивающего вещества и его замещения легкоплавкой эвтектикой [3]. Последний подход позволяет получить достаточно сплошной магнит без применения органического связующего с коэрцитивной силой, превосходящей таковую исходного сплава. Гораздо большее распространение получило аддитивное производство постоянных магнитов методом селективного лазерного спекания или селективного лазерного сплавления. Первые работы посвящены преимущественно созданию магнитов различных форм, а магнитные свойства при этом детально не исследовались [29]. В дальнейшем исследовались и оптимизировались параметры процесса изготовления постоянных магнитов. Достигнута коэрцитивная сила 8,7 кЭ [8]. В дальнейшем с целью увеличения коэрцитивной силы была применена процедура инфильтрации. В работе [6] инфильтрация проводилась после аддитивного производства магнитов, а в работе [12] получено большое значение коэрцитивной силы на напечатанных магнитотвердых материалах без использования постобработки и тяжелых редкоземельных металлов. В работе [30] показана принципиальная возможность получения анизотропии магнитных свойств в напечатанных магнитах путем создания температурного градиента.

Аддитивное производство методом селективного лазерного плавления или селективного лазерного спекания представляет собой варианты процесса, получившего название синтез на подложке. При СЛС и СЛП порошок исходного материала тонким слоем наносится на платформу построения, после чего лазером нагревается в местах, расположенных внутри заданной формы образца до температуры спекания или температуры плавления частиц порошка. В результате полной или частичной переплавки обеспечивается механическое соединение частиц.

Как уже было отмечено, ввиду специфики аддитивных технологий существует две принципиально разные концепции к изготовлению магнитов: использование высококоэрцитивных порошков и какого-либо связующего при сохранении невысокой температуры во время печати (струйное нанесение связующего, экструзия материала, струйное нанесение материала, листовая ламинация, фотополимеризация в ванне) и использование высококоэрцитивных порошков, которые подвергаются нагреву до температуры выше 500 °С (струйное нанесение связующего, прямой подвод энергии и материала, синтез на подложке). В случае нагрева исходного сырья до высоких температур использование высококоэрцитивных порошков в чистом виде не имеет особого смысла ввиду того, что при таких температурах будут происходить необратимые структурные изменения, наибольшим влиянием из которых оказывается рост размера кристаллитов изменение превалирующего И процесса перемагничивания. Рост кристаллитов неизбежно приводит к уменьшению коэрцитивной силы. По этой причине воспроизведение структуры, обладающей оптимальными магнитными свойствами затруднительно.

Применение аддитивных технологий с использованием большого количества связующего нецелесообразно ввиду принципиальной невозможности получения высоких магнитных гистерезисных свойств и, в первую очередь, высоких значений остаточной намагниченности и максимального энергетического произведения в силу того, что значительный объем будет занят немагнитным (пара- или диамагнитным) материалом.

## 1.2 Магнитные гистерезисные свойства быстрозакаленных сплавов Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

Быстрозакаленные нанокристаллические сплавы на основе соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, несмотря на их давнее открытие [17], находят применение в качестве

модельного объекта для изучения вопросов, связанных с процессами перемагничивания, обменным взаимодействием и в целом магнитных гистерезисных свойств соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, при этом являясь более сложной системой для изучения, нежели монокристаллические образцы [31–45]. Такие сплавы могут являться хорошим исходным порошком для селективного лазерного спекания.

Наноструктурированные сплавы системы Nd-Fe-B вблизи состава фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B принято делить на три группы [46]:

Группа 1 – наноструктурированные сплавы, обогащённые редкоземельным металлом (РЗМ) по отношению к стехиометрическому составу высокоанизотропного интерметаллида Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Принято считать, что в этих сплавах кристаллиты отделены один от другого тонким слоем обогащённой редкоземельными металлами парамагнитной фазы. Как следствие, между зёрнами Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B отсутствует обменное взаимодействие, и они перемагничиваются независимо друг от друга. Коэрцитивная сила магнитов из таких сплавов довольно высока, однако вследствие магнитной взаимодействия отсутствия между зёрнами ИЗОЛЯЦИИ И ИХ остаточная намагниченность ограничена Стонер-Вольфартовским пределом:  $J_r \leq 0.5 J_s$  [47].

Группа 2 – нанострукутрированные сплавы стехиометрического состава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. В таких сплавах зерна основной фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B находятся в непосредственном контакте друг с другом, поэтому их магнитные свойства во многом определяются межкристаллитным обменным взаимодействием. Это так называемые однофазные обменно-связанные нанокристаллические магнитотвёрдые материалы. Если размеры кристаллитов Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B меньше 50 нм, то благодаря обменному взаимодействию между ними, нанокристаллические магнитотвёрдые материалы этой группы могут обнаруживать остаточную намагниченность по величине превосходящую Стонер-Вольфартовский предел.

Группа 3 – наноструктурированные сплавы, обедненные РЗМ, по отношению к стехиометрическому составу интерметаллида Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Это так называемые «магнитотвёрдые нанокомпозиты» или «обменно-связанные нанокомпозиционные

магнитотвёрдые материалы». Свойства таких магнитотвердых нанокристаллических композиционных материалов определяется обменным взаимодействием между магнитотвердыми зернами высокоанизотропной фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и магнитомягкими зернами фаз Fe<sub>3</sub>B или α-Fe, приводящим к сохранению ориентировки магнитных моментов в зернах магнитомягкой фазы, параллельно намагниченности соседних магнитотвердых зерен.

Магнитотвердые нанокомпозиционные материалы на основе сплавов Nd-Fe-B, то есть магнитотвердые материалы группы 3, привлекали и привлекают внимание многочисленных исследовательских групп по причине своих высоких эксплуатационных характеристик, технологичности и более низкой стоимости по сравнению с традиционными спечёнными или быстрозакалёнными магнитотвёрдыми материалами этой системы.

Считалось, что механизм задержки образования зародыша перемагничивания является главенствующим процессов перемагничивания среди В микрокристаллических материалах на основе Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [48]. Такой процесс перемагничивания присущ всем ферромагнетикам в той или иной степени. В литературе можно найти данные о процессах перемагничивания, в которых главенствующую задержке роль отдают движения доменных границ В лентах Nd- Fe - B [34, 35, 38, 40]. Также, в литературе есть экспериментальные данные о преобладании механизма задержки зародышеобразования [33, 36, 37]. Однако, как было показано [44], границы зерен в спеченных и горячедеформированных магнитах являются ферромагнитными, в результате чего существует вероятность механизма задержки смещения доменных границах стенок на зерен В процессе перемагничивания. Bce встречаются работы, описывающие чаще процесс перемагничивания как совокупность нескольких механизмов сразу [43, 49, 50].

Первыми, кто описал процесс перемагничивания как совокупность нескольких сразу и предложили идею изготовления постоянных магнитов из композиционных материалов, которые состоят из двух обменносвязанных фаз (магнитотвердой и

магнитомягкой), были немецкие магнитологи Е. Кнеллер и Р. Хавиг [51]. В рамках своей теории они описали механизм перемагничивания следующим образом: образование зародыша перемагничивания в магнитомягкой фазе, формирование некоторой микромагнитной неоднородности, которая похожа на доменную границу, но отличается от таковой по ширине; по мере увеличения поля эта граница уплотняется. При равенстве энергий доменной границы зерен магнитотвердой фазы и уплотненной границы, под действием размагничивающего поля, происходит переход уплотненной границы в магнитотвердое зерно и последующее его перемагничивание (рисунок 1) [51].



Рисунок 1 – Одномерная модель процесса перемагничивания обменносвязанного материала

В статье [52] главной целью было установить влияние межзеренного обменного взаимодействия свойства нанокристаллических на магнитные гистерезисные композиционных сплавов путем синтезирования композиционных нанокристаллических быстрозакаленных сплавов с различными соотношениями концентраций железа и редкоземельного металла. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для описания процессов перемагничивания недостаточно воспользоваться только одной моделью (рассматривается модель Кнеллера-Хавига), результат есть совокупность нескольких механизмов перемагничивания.

# 1.3 Магнитные гистерезисные свойства магнитотвердых материалов, получаемых методами аддитивного производства

Существует несколько технологий аддитивного производства, используемых для изготовления постоянных магнитов: экструзия материала, струйное нанесение связующего, а также лазерное наплавление порошкового слоя [53-58], включая селективное лазерное плавление и селективное лазерное спекание. Несмотря на значительные усилия в области СЛС Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, до сих пор отсутствует детальное понимание процесса его синтеза, кристаллизации и формирования микроструктуры [59, 60]. В работе группы ученых из США [7] в случае изготовления материалов методом спиннингования использовалась смесь быстрозакаленных сплавов на основе Nd-Fe-B (марка MQP) и полимерного связующего. Значительное количество полимера, достигающее 50 % объема, снижает остаточную намагниченность этого магнита в два раза, а его (*BH*)<sub>max</sub> – в четыре раза. В описанных в работе группы ученых из США изотропных магнитах Nd-Fe-B на нейлоновой связке наименьшее количество связующего материала составляет около 30 %. Более того, использование полимеров ограничивает максимальную рабочую температуру таких магнитов. Эта проблема может быть устранена с помощью струйного нанесения связующего материала, где связующим материалом является металл. Однако остаточная пористость приводит к несколько более низким магнитным свойствам по сравнению с полностью плотными магнитами. Одной из перспективных технологий аддитивного производства для изготовления полностью плотных И цельнометаллических магнитотвердых материалов является лазерное плавление порошкового слоя. К сожалению, полная переплавка специального коммерческого порошка на основе фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  (MQP-S, Magnequench) необратимо выпускаемого компанией изменяет его нанокристаллическую микроструктуру и, таким образом, приводит к снижению

коэрцитивной силы вместе со значениями (BH)<sub>max</sub> [8]. Порошок MQP-S первоначально разработан для изготовления магнитов со связующим, в частности, методом литья под давлением и экструзии. Недавно было продемонстрировано, что селективное лазерное спекание (вместо плавления) является возможным производственным процессом для изготовления магнитов на основе фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B с использованием порошка MQP-S. Для увеличения низкой коэрцитивной силы в этих аддитивно спеченных магнитах в качестве второго производственного этапа применялась инфильтрация легкоплавких сплавов, таких как Pr-Cu [6].

С одной стороны, применение метода зернограничной инфильтрации к нанокристаллическому материалу на основе Nd-Fe-B приводит к более высоким значениям коэрцитивной силы. С другой стороны, введение парамагнитного материала в материал на основе Nd-Fe-В приводит к более низким значениям намагниченности. Поскольку количество внедряемого парамагнитного материала пропорционально площади границ зерен, его можно уменьшить, используя материалы на основе Nd-Fe-B с более крупным размером зерна. Работа [12] посвящена созданию одноэтапного процесса аддитивного производства, позволяющего изготавливать на месте (при 3D-печати) инфильтрованные магниты на основе Nd-Fe-B с высокими значениями коэрцитивной силы. Для этого порошок легкоплавкого эвтектического сплава на основе 3d-4f металлов был смешан со сплавом на основе Nd-Fe-B. Эвтектический сплав выполняет две функции, а именно: (а) связующую функцию для создания из порошка сплошного магнитотвердого материала и (б) функцию эффективного разделения наноразмерных зерен основной магнитотвердой фазы, которое подавляет обменное взаимодействие между зернами и способствует увеличению коэрцитивной силы такого магнита. Для этого были приготовлены две порошковые смеси, состоящие из порошка сплава МQP-В и 20 мас.% эвтектического сплава (Pr<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>(Cu<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>). Результатом работы группы авторов из России и Германии является реализованная практике возможность получения на

высококоэрцитивных магнитов Nd-Fe-B без тяжелых редкоземельных металлов с коэрцитивной силой до 16 кЭ (рисунок 2).



Рисунок 2 – Предельные петли гистерезиса исходного нанокристаллического и отожженного микрокристаллического материалов MQP-B, а также 3D-напечатных нано- и микрокристаллических магнитов при *T* = 300 K [12]

Прямое использование передовой технологии аддитивного производства без связующего, а именно селективного лазерного плавления, не позволяет легко получить магниты Nd-Fe-B сложной формы, полностью плотные, с высокой коэрцитивной силой. Этот процесс неизбежно приводит к повторному плавлению порошка и появлению нежелательных и, наоборот, исчезновению желательных микроструктурных особенностей, ответственных за низкую и высокую коэрцитивную силу. В работе [61] группы ученых из Технического университета (Дармштадт, Германия) продемонстрировано развитие микроструктуры, ответственной за высокую коэрцитивную силу в сплавах  $Pr_{21}Fe_{73,5}Cu_2B_{3,5}$  и  $Nd_{21}Fe_{73,5}Cu_2B_{3,5}$ , и возможный способ производства полностью плотных постоянных магнитов с помощью процессов аддитивного производства, используя: (а) метод закалки «всасыванием», который обеспечивает скорость охлаждения близкую к закалке в процессе печати и, таким

образом, схожие микроструктуры, как в СЛС, но требует лишь очень небольшого количества порошка; (б) селективное лазерное спекание с использованием большого количества порошка, и (в) последующая термообработка, которая аналогична спеканию магнитотвердых материалов традиционной технологией (рисунок 3).



Рисунок 3 – Схематичное представление идеи получения различной микроструктуры [61]

Последующая термообработка необходима для получения высокой коэрцитивной силы путем формирования новой микроструктуры: магнитотвердых зерен (Nd,Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, встроенных в матрицу интерметаллической (Nd,Pr)<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Cu фазы. После проведения термообработок напечатанный образец имел коэрцитивную силу  $H_c = 7,5$  кЭ.

Хотя аддитивное производство на основе лазерного сплавления в порошковом слое (PBF) хорошо зарекомендовало себя для изготовления спеченных и полностью

плотных металлических компонентов [62], изготовление материала Nd-Fe-B этим методом является сложной задачей. Это объясняется тремя причинами: во-первых, Nd-Fe-В обладает чрезвычайной чувствительностью к окислению. Во-вторых, существует недостаток коммерчески производимых порошков для 3D-печати со сферической морфологией, необходимой для хорошего качества печатных структур (достижения плотности и качества поверхности без пор). В-третьих, только довольно специфические микроструктуры обеспечивают хорошие свойства постоянных сила  $H_{\rm c}$ , высокая коэрцитивная магнитов, такие как высокая остаточная намагниченность  $J_r$  и максимальное энергетическое произведение (BH)<sub>max</sub>. Такие микроструктуры состоят из мелких магнитотвердых зерен с размерами в микроны или нанометры. Процессы порошковой металлургии позволяют получать анизотропные микрокристаллические материалы с магнитотвердыми зернами размером 1 – 20 мкм (многодоменные зерна), разделенными парамагнитной редкоземельной фазой расположенной по границе зерен. При спиннинговании расплава получаются изотропные нанокристаллические материалы с магнитотвердыми зернами размером от 10 до 200 нм. В зависимости от выбора состава сплава можно получить три различных типа нанокристаллических магнитотвердых материалов. Во-первых, с избытком редкой земли, по сравнению со стехиометрическим составом Nd-Fe-B, содержащие магнитотвердые которые разделены парамагнитной зерна, зернограничной фазой, богатой РЗМ. Во-вторых, стехиометрические сплавы, состоящие из магнитотвердых зерен, которые находятся в непосредственном В-третьих, с избыточным стехиометрическим Fe, контакте. содержанием представляющие собой композиты из магнитотвердых и магнитомягких зерен [63-66]. В работе [67] приведено техническое обоснование и экономическая выгода возможности замены изготовления нанокристаллических Nd-Fe-B материалов со спиннингования на технологию аддитивного производства для достижения магнитных гистерезисных свойств в напечатанных деталях. Для исследований были изготовлены и использованы исходные сплавы на основе Nd-Pr-Zr-Ti-Co-Fe-B с различным содержанием P3M = (Nd, Pr), а также порошки и изготовленные методом СЛС образцы из таких сплавов. Для аддитивного производства была необходима специальная технологическая камера с инертным газом для работы с порошками на основе Nd-Fe-B, которые чрезвычайно чувствительны к окислению. Например, для Nd<sub>16,5</sub>Pr<sub>1,5</sub>Zr<sub>2,6</sub>Ti<sub>2,5</sub>Co<sub>2,2</sub>Fe<sub>65,9</sub>B<sub>8,8</sub> (избыток редкоземельных P3M; количество добавок было выбрано после исследования порошка фирмы Magnequench) была достигнута максимальная коэрцитивная сила  $H_c = 11,6$  кЭ и максимальное энергетическое произведение (*BH*)<sub>max</sub> = 7,83 МГсЭ (рисунок 4).



Рисунок 4 – Петли гистерезиса P-RE-18, полученного методом аддитивного производства L-PBF при комнатной температуре: состояние в исходном состоянии (P-RE-18, темно-серый) и состояние после двухступенчатого отжига (600 °C в течение 10 мин. и 500 °C в течение 60 минут) (P-RE-18-а, черный) [67]

Очень важным условием для разработки объемных нанокристаллических Nd-Fe-B магнитотвердых материалов с высокими значениями магнитных гистерезисных свойств последних является практическая возможность быстрой закалки в процессе лазерного аддитивного производства. Скорость быстрой закалки отражается в глубине объема расплава, которая в данном исследовании составляла 20 – 40 мкм. В дополнение к классическим наноструктурам, известным по методике спиннингования, были обнаружены новые нанокристаллические структуры (такие как кластеры нанозерен 2:14:1, изолированные богатой РЗМ фазой на границах кластеров). Дальнейшее исследование и улучшение этих микроструктур с размерами несколько нанометров продолжается. Изменяя параметры лазера, можно уменьшить пористость, а также сделать мельче микроструктуру. Это также может привести к дальнейшему улучшению магнитных свойств.

Для изготовления магнитотвердых материалов методами СЛС и СЛП необходимо иметь порошки, не только сферической формы, но и необходимых химического и фазового составов. В большинстве работ различных научных групп представлены результаты исследований материалов, полученных методами аддитивного производства из коммерчески изготавливаемых порошков, что не всегда благоприятно сказывается на магнитных гистерезисных свойствах финального изделия, так как недостаточно детально изучены магнитные гистерезисные свойства исходных порошков. Группа из Германии под руководством О. Гутфляйша предварительно изучила сырье для изготовления магнитотвердых материалов методом селективного лазерного спекания [53]. Ученые из этой группы сделали упор на исследование и подготовку исходного порошка необходимых концентраций по РЗМ, меди, кобальту, тем самым сделав сплав, который в процессе термообработок, обладает свойствами основного магнитотвердого сплава, инфильтрованного легкоплавкой добавкой. Были получены следующие магнитные гистерезисные свойства (после отжига):  $H_c = 22,5 \text{ к} \exists \text{ и } (BH)_{\text{max}} = 8,17 \text{ МГс} \exists, \text{ что свидетельствует о}$ возможности производства магнитотвердых материалов с высокой коэрцитивной силой методами селективного лазерного спекания, сравнимой со спеченными магнитами (рисунок 5).



Рисунок 5 – Кривые размагничивания магнитов, PBF-LB, с различной объемной плотностью энергии (серым цветом), а также с отжигом или без него (цветом). В легенде Р<sub>xxx</sub> обозначает мощность лазера в Вт, V<sub>xxx</sub> обозначает скорость лазера в мм/с, а H<sub>xx</sub> означает расстояние штриховки в микронах [53]

Это самый высокий показатель коэрцитивной силы для аддитивно изготовленных магнитотвердых материалов Nd-Fe-B на сегодняшний день, среди представленных в литературе. Также, в данном исследовании было установлено, что для достижения высокой коэрцитивной силы необходимы относительно низкие затраты энергии для спекания частиц, так как низкое энергопотребление приводит к небольшому размеру ванны расплава, чрезвычайно быстрому охлаждению и, следовательно, микроструктуре без роста дендритов и образования избыточного количества α-Fe.

В таблице 1 представлены результаты исследований различных научных групп, занимающихся 3D-печатью магнитотвердых материалов на основе фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Аддитивным производством МТМ методами синтеза на подложке занимается

несколько групп в мире, доминирующее число публикаций у групп под руководством Дагмар Голл (Германия) и Оливера Гутфляйша (Германия). По количеству публикаций, ежегодно выпускаемых в различных рецензируемых журналах, можно сделать вывод, что печать магнитотвердых материалов – тема, интересующая не только специалистов из России, но и по всему миру среди наиболее научно и технологически развитых стран. Наилучшие результаты из всех, приведенных в таблице, у научных групп из России (в таблице выделены полужирным шрифтом), что свидетельствует о высоком уровне квалификации научных групп и необходимости дальнейшего продолжения исследований для повышения конкурентоспособности российских технологий. Некоторые результаты из представленных ниже еще не были опубликованы в виде статей в рецензируемых журналах, но приведены здесь в качестве сравнения с мировыми.

Таблица 1 – Магнитные гистерезисные свойства образцов магнитотвердых материалов, полученных различными научными группами методом СЛС:

№ п/п	Нс, кЭ	( <i>BH</i> ) <sub>max</sub> , МГсЭ
<b>1</b> [12]	15,94	-
2 [61]	7,47	-
3 [67]	6,67	8,77
4 [68]	11,56	7,83
<b>5</b> [55]	19,43	-
6 [69]	12,45	3,59
7 [57]	3,49	-
8	7,91	21,53
9 [59]	3,49	-
10 [70]	10,37	7,95

Несмотря на то, что порошки, изготовляемые из БЗС, хорошо зарекомендовали себя в качестве сырья для получения образцов методом селективного лазерного спекания, применение изотропных порошков (со случайным распределением осей легкого намагничивания), которыми являются порошки быстрозакаленных сплавов,

нецелесообразно ввиду принципиального ограничения величины остаточной намагниченности так называемым Стонер-Вольфартовским пределом, составляющим 0,5 OT величины спонтанной намагниченности. Двукратное снижение намагниченности по сравнению с максимально возможной величиной обусловливает четырехкратное снижение максимального энергетического произведения, что в случае магнитов Nd-Fe-B снизит теоретический предел (*BH*)<sub>max</sub> обменно не связанных магнитов до 16 МГс.Э, что с точки зрения практического применения сделает их востребованными в узком ряде задач. Для дальнейшего исследования магнитных гистерезисных свойств магнитотвердых материалов (и их изготовления) необходимо обращать внимание на анизотропные порошки. Одним из таким является порошок MQA (Magnequench LTD.), изготовленный методом горячей деформации. К сожалению, получение текстурированных магнитотвердых материалов методами 3Dпечати, является сложным техническим процессом, требующим подробного изучения и понимания процессов перемагничивания в постоянных магнитах, изготавливаемых традиционными методами в целом, поэтому в литературе до сих пор нет материалов, посвященных анизотропным магнитотвердым материалам, изготовленных аддитивными технологиями, а именно, селективным лазерным спеканием.

#### Глава 2. Методика экспериментов

#### 2.1 Исследуемые образцы

В работе исследованы быстрозакаленные сплавы Nd(Pr)-Fe-B до-, за- и стехиометрического составов по редкоземельному металлу относительно состава интерметаллида Nd(Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, нанокристаллические сплавы Nd-Fe-B марки MQA-38-14 (Magnequench Ltd.), полученные методом горячей деформации быстрозакаленных сплавов и изготовленные из них образцы изотропных и текстурированных магнитотвердых материалов, получаемых методом селективного лазерного спекания. Образцы быстрозакаленных сплавов представляют собой кусочки лент толщиной около 30 мкм. Нанокристаллический сплав марки MQA представляет собой порошок с размером частиц 5 – 40 мкм. Образцы изотропных и текстурированных магнитотвердых материалов, получаемых методом селективного лазерного спекания, представляют собой «однослойные» и «объемные» образцы в виде параллелепипедов. Параметры «однослойных» образцов: толщина до 1 мм, линейные размеры – до 10 мм. «Объемные» образцы изготовлены в виде кубов с линейным размером до 4 мм. Из каждого получаемого образца для исследований извлекалась средняя часть образца.

### 2.1.1 Получение быстрозакаленных сплавов

Для получения быстрозакаленных сплавов Nd(Pr)-Fe-B до-, за- и стехиометрического составов применялся метод быстрой закалки на наружную поверхность вращающегося закалочного диска. Установка для получения таких сплавов изготовлена сотрудниками ОМТТ НИИ ФПМ. Исходные сплавы массой 100 г получены из химически чистых элементов чистотой не хуже 99,5 % методом индукционного плавления в кварцевых тиглях в атмосфере аргона. Мощность подаваемой энергии составляла 3,5 кВт, что позволяло за 30 с переплавлять исходные компоненты. Слитки повторно переплавлялись в кварцевой ампуле с соплом диаметром 6 мм в среде аргона при избыточном давлении 9,8 МПа в течение 90 с

(давление аргона в камере составляло 22,6 МПа) и подвергались быстрой закалке на стальном барабане при линейной скорости движения закалочной поверхности 20 – 35 м/с. Образцы с массовой долей Pr 20, 22 и 26 % отжигались при температуре 675 °C, 28% – 650 °C после быстрой закалки. При таких температурах отжига получены наибольшие значения коэрцитивных сил сплавов. Образцы с содержанием Pr 30 и 33 % не отжигались.

Исходные сплавы различных составов ПО шихте получены методом индукционного плавления в кварцевом тигле в среде аргона посредством устройства Екатеринбург, индукционного плавления (000)«Аверон», Россия). Bce быстрозакаленные сплавы получены автором совместно со с.н.с. Андреевым С.В.

## 2.1.2 Получение порошков для селективного лазерного спекания

Для изготовления магнитотвердых материалов методом селективного лазерного обладающие необходимы порошки, спекания определенными физическими свойствами, а именно, формой частиц и их размерами. Форма и размер частиц зависят от способа получения порошков и влияют на следующие свойства порошков: текучесть, насыпную плотность и однородность распределения частиц. Для аддитивных технологий, а именно селективного лазерного спекания, необходимо использовать порошки, обладающие сферической формой для распределения частиц во избежание расслоения готовых изделий и образования пор и дефектов в процессе 3D-печати. Для получения сферической формы частиц порошков часто применяют методы атомизации: газовой или водной. Атомизаторы чаще всего представляют собой большие технологические установки, которые, помимо внушительных размеров, выделяются значительной стоимостью, иногда превышающей стоимость аддитивных машин. Многоэтапная переработка исходных материалов существенно повышает стоимость готового порошка и получаемого образца в целом. Другой отличительный недостаток такого способа получения частиц необходимой формы

связан с количеством закладываемого сплава. Для атомизации необходимо использовать значительное количество последнего – от килограмма (минимум) до нескольких тонн (в зависимости от размеров установки для атомизации), что оказывается избыточно большим, по сравнению с необходимым для проводимого эксперимента.

Порошки, получаемые размолами из сплавов, состоят из частиц существенно несферической формы, что значительно затрудняет их применение для синтеза на подложке. Кроме того, частицы таких порошков имеют свойство «слипаться» между собой в результате ван-дер-Ваальсовского взаимодействия и механического зацепления частиц с острыми краями друг с другом. Реологические свойства таких порошков не позволяют распределять последние по поверхности построения в случае использования широко распространенных в 3D-принтерах методов. Другим способом получения порошков, наиболее пригодных для СЛС, без дополнительной обработки, оказывается метод получения быстрозакаленных сплавов в виде лент. Их дальнейший размол позволяет получить частицы необходимых размеров. Кроме того, за счет гладких плоских поверхностей такие порошки неплохо распределяются по поверхности построения. Быстрозакаленные сплавы можно считать одним из лучших вариантов используемых порошков для селективного лазерного спекания.

В качестве исходного сырья для изготовления образцов изотропных магнитотвердых материалов методом селективного лазерного спекания был выбран коммерчески изготовляемый быстрозакаленный сплав марки MQP-B [50, 71] фирмы Magnequench Ltd. ввиду необходимости большого объема материала для подготовки образцов и невозможности изготовления необходимого количества порошка в ОМТТ НИИ ФПМ. Состав быстрозакаленного сплава марки MQP-B приведен ниже в таблице 2.

Цанисиорание			Сод	ержани	е, мас. %		
паименование	Nd	Pr	Dy	В	Al	Fe	Со
MQP-B	26,1	0,2	0,6	1,0	0,1	66,9	5,1

Таблица 2 – элементный состав БЗС марки МQР-В

Для получения порошков, необходимых для образцов изготовления материалов спекания, магнитотвердых методом селективного лазерного дополнительно к основному магнитотвердому, подготавливался легкоплавкий сплав R-Cu-Co методом индукционного плавления исходных компонентов в кварцевом тигле в среде аргона. Быстрозакаленные сплавы размалывались в шаровой мельнице в спирте в течение 10 минут, затем к полученной смеси добавлялись предварительно размолотый до размеров частиц меньше 500 мкм лекоплавкий сплав и дополнительно размалывались в течение 10 минут с целью получения частиц с размерами менее 100 мкм. Соотношение масс основного сплава и легкоплавкой добавки составляло 80 масс. % и 20 масс. %, соответственно. Размол производился в спирте для предотвращения окисления исходных элементов сплавов. Условия получения фракционного состава порошков для 3D-печати определялся путем отбора пробы из размольной кюветы, высушивания пробы и последующего просеивания через сита с размером ячейки от 200 до 50 мкм. После размола выполнялась сушка порошка в вакууме при постоянной откачке пластинчато-роторным насосом при температуре порошка 45 °C. После сушки порошок просеивался через сито с размером ячеек 100 мкм для избавления от крупных частиц быстрозакаленных лент и легкоплавкого сплава. Порошки получены автором совместно со с.н.с. Андреевым С.В.

#### 2.1.3 Нанокристаллические порошки марки MQA

Частицы порошка марки MQA состоят из кристаллитов фазы типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B с параллельной ориентацией осей легкого намагничивания и размером около 50 – 100 нм вдоль оси с и 200 – 300 нм вдоль перпендикулярного направления. Получают такие порошки размолом полученного методами горячей деформации

быстрозакаленного исходного сплава. Производство анизотропного порошка подразумевает собой два этапа. Первый этап: прессование быстрозакаленного сплава в большие цилиндры для формирования механически прочной заготовки. Второй этап заключается в дополнительном прессовании в пресс-форме с диаметром, превышающим диаметр заготовки. Этот процесс получил название осадка. При осадке происходит увеличение размеров и изменение ориентации кристаллитов по причине их анизотропного роста. Скорость роста кристаллитов вдоль оси с меньше, чем перпендикулярно ей. Это приводит к преимущественной ориентации кристаллитов осью с параллельно оси приложения давления. Затем полученные заготовки измельчаются до частиц необходимых размеров, на которые наносят защитное покрытие для повышения термостойкости.

На рынке доступны подобные материалы разных категорий, в том числе MQA<sup>TM</sup>: MQA-P, MQA-G, MQA-38-14 и др., подробные магнитные характеристики приведены в таблице 3 [50].

	MQA-36-19	MQA-39-15	MQA-38-14
<i>B</i> <sub>r</sub> , Тл	1,235	1,317	1,283
<i>B</i> <sub>r</sub> , кГс	12,4	13,2	12,8
( <i>BH</i> ) <sub>max</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	275	306	286
$(BH)_{\max}, M\Gamma c \cdot \Im$	34,5	38,4	36,0
<i>H</i> <sub>с</sub> , кА/м	1576	1265	1084
<i>Н</i> <sub>с</sub> , кЭ	19,8	15,9	13,6
<i>H</i> <sub>сВ</sub> , кА/м	844	851	801
<i>Н</i> <sub>сВ</sub> , кЭ	10,6	10,7	10,1

Таблица 3 – Магнитные свойства нанокристаллических сплавов марок MQA

В данной работе использовался коммерчески изготовленный порошок марки MQA-38-14.
# 2.1.4 Изготовление образцов магнитотвердых материалов методом селективного лазерного спекания

Подготовка моделей печати выполнялась в системе автоматизированного проектирования Компас (Учебная версия). Подготовка файла печати и задание параметров и стратегии печати выполнялись в программном пакете Orlas Suite (лицензионная версия). Печать образцов осуществлялась с использованием 3Dпринтера Orlas Creator RA (Coherent, Германия). Процесс печати проводился в инертной среде аргона для предотвращения окисления порошка и получающихся образцов. В соответствии с выбранными подходами использовалась смесь порошков: порошка основной фазы на основе соединения (Nd,Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B с наноразмерными зернами и порошка легкоплавкой добавки. Последний препятствовал избыточному нагреву первого, обеспечивал жидкофазное спекание частиц и инфильтровался между зернами (Nd,Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, приводя к увеличению коэрцитивной силы. При сохранении частиц порошка основной фазы в процессе спекания в твердом состоянии сохранялась исходная ориентация кристаллитов. С точки зрения сохранения температуры основного порошка ниже температуры плавления целесообразно послойное нанесение порошков: нижний слой – основной магнитотвердый порошок, верхний слой – легкоплавкая добавка. Такое нанесение позволяло лазеру воздействовать только на порошок легкоплавкой добавки, расплавляющейся и связывающей нижележащий слой.

Для получения необходимых механических и магнитных свойств образцов варьировались следующие параметры: оптическая мощность лазера (*P*, BT), количество проходов лазерного пучка по поверхности построения (*N*, раз), расстояние между последующим и предыдущим проходом лазерного пучка (*h*, мкм), скорость движения лазерного пучка (*v*, мм/с), направление прохождения лазерного пучка (*α*, град.), диаметр лазерного пучка на поверхности построения (*d*, мкм). Изменение одного из параметров (например, мощности) приводило к тому, что подводимая

удельная энергия лазерного излучения становилась избыточной или недостаточной, поэтому варьировать приходилось сразу несколько параметров, например, изменяя скорость сканирования и расстояние между двумя соседними проходам лазерного луча.

Для получения текстурированных образцов в область построения 3D-принтера помещалась магнитная система для создания локального магнитного поля напряженностью 1,5 кЭ и управления свойствами (текстурой) получаемых образцов магнитотвердых материалов.

Методом СЛС синтезировано всего около 500 образцов однослойных и объемных магнитотвердых материалов. Однослойные и объемные изотропные образцы печатались на нержавеющей подложке диаметром 110 мм. Объемные текстурированные образцы изготавливались на металлическом стержне, размещенном внутри магнитной системы (параметры стержня 10x10x100 мм<sup>3</sup>). Все исследованные образцы получены автором лично.

### 2.1.5 Термообработки

Для получения максимальных магнитных гистерезисных свойств быстрозакаленных сплавов, а именно, коэрцитивной силы, проведены термообработки (TO) лент во временном интервале от 30 минут до 7 суток при температуре от 500 °C до 800 °C.

После селективного лазерного спекания проведены термообработки получаемых образцов магнитотвердых материалов также во временном интервале от 30 минут до 7 суток при температуре от 500 °C до 800 °C.

Все термообработки проведены в предварительно вакуумированных кварцевых ампулах в печах Snol. Ампулы вакуумировались до 10,7 Па. ТО проводились следующим образом: в предварительно нагретую до температуры печь помещались ампулы, отсчет времени ТО начинался от момента стабилизации температуры в камере печи после помещения ампул внутрь. По истечении времени ТО ампулы доставались, остывание происходило на воздухе без дополнительного охлаждения. Термообработки проведены автором совместно с с.н.с Андреевым С.В.

### 2.2 Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура и фазовый состав быстрозакаленных лент, нанокристаллических порошков и образцов магнитотвердых материалов, полученных методом селективного лазерного спекания исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) с геометрией съемки по Бреггу-Брентано, излучение Cu-K<sub>α</sub>. Размеры частиц определены по формуле Шеррера [69]. Съемка рентгенограмм и их обработка выполнены к.ф.-м.н. Н.В. Селезневой. Посредством EDX-анализа (метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) были получены элементные составы шлифов объемных изотропных образцов магнитотвердых материалов. EDXанализ был выполнен к.ф.-м.н. Носовой Н.М. и П. Витте.

### 2.3 Микроскопия

Для исследования микроструктуры изготовленных методом 3D-печати образцов, образцы по 5 – 7 штук фиксировались в токопроводящей эпоксидной смоле. Такая технология является наиболее быстрым и простым способом подготовки образцов к исследованиям методом сканирующей электронной микроскопии.

Шлифование и полировка образцов осуществлялись при помощи установки марки Struers. Шлифование образца проводилось в три ступени с постепенным уменьшением зернистости материала шлифовальной влагостойкой абразивной бумаги. При шлифовке использовалась проточная вода в качестве смазки и с целью обеспечения охлаждения. На завершающей стадии проводилась полировка образца с использованием алмазных суспензий 9 мкм, 3 мкм и 1 мкм на фетровых кругах по 10 минут на каждой стадии. Для окончательного этапа полировки, предназначенного для устранения деформаций и размытия поверхности образца, использовалась оксидная полировальные суспензия (Oxide Polishing Suspension – OP-S NonDry) с размером частиц ~ 0,25 мкм. Исследования микроструктуры проводились посредством сканирующего электронного микроскопа Zeiss model Supra 40 в моде BSD. Исследования выполнены в университете Бремена (Германия) к.ф.-м.н. Н.М. Носовой и П. Витте.

Для исследования микроструктуры быстрозакаленных сплавов отбирались кусочки лент, которые фиксировались торцевой частью вверх при помощи специальной смолы. Исследования микроструктуры проводились посредством сканирующего электронного микроскопа Zeiss. Изображения получены детектором обратноотраженных электронов. Исследования выполнены в Институте физики конденсированного состояния и материаловедения г. Дрезден Dr. Солдатовым И.В. и Бергер К.

### 2.4 Измерения магнитных гистерезисных свойств

Для магнитных измерений быстрозакаленных сплавов выбирались кусочки лент, из общего объема нанокристаллического порошка марки MQA бралась проба, образцы после 3D-печати извлекались из средней части всего напечатанного объема образца. Измерение кривых намагничивания образцов проводилось ИЗ терморазмагниченного Терморазмагниченное состояние образцов состояния. обеспечивалось использованием новой части образца для каждого измерения. Магнитные измерения выполнялись в магнитном поле напряженностью до 90 кЭ и до 70 кЭ при температуре 300 К посредством измерительных установок PPMS DynaCool Т9 с опцией вибрационного магнитометра и MPMS XL 7 EC (Quantum Design, США). Для измерений посредством PPMS DynaCool T9 образцы приклеивались клеем БФ-2 латунному держателю, который помещался на штоке непосредственно в К измерительную часть установки. Для измерений магнитных гистерезисных свойств посредством MPMS XL 7 образцы помещались в медную капсулу, которая размещалась в пластиковом держателе, либо приклеивались на специальную площадку величиной 2х2х3 мм<sup>3</sup> на специальном штоке с функцией вращения площадки в магнитном поле. Измерения магнитных гистерезисных свойств всех образцов, исследованных в рамках данной работы выполнены автором совместно с научным руководителем, к.ф.-м.н., доц. Волеговым А.С.

### 2.5 Построение кривых $\delta M(H)$ по методике Келли

Для построения кривых  $\delta M(H)$  по методике Келли для терморазмагниченных образцов быстрозакаленных сплавов измерялись частные кривые намагничивания и размагничивания  $\sigma(H)$ . Для дальнейшей обработки использовались кривые остаточной намагниченности OT поля при намагничивании  $\sigma_{\rm r}(H)$ И при размагничивании  $\sigma_d(H)$ . После чего эти массивы данных нормировались на значение  $\sigma_r(H)$  при максимальном намагничивающем поле  $H_{\text{max}}$ , и происходило преобразование  $\sigma_r(H) \rightarrow m_r(H)$ , а  $\sigma_d(H) \rightarrow m_d(H)$ . Далее применялась оригинальная формула Келли (1) [73]:

$$\delta m(H) = 2m_{\rm r}(H) + m_{\rm d}(H) - 1$$
 (1)

### 2.6 Моделирование процессов перемагничивания

Модельные расчеты выполнены в The Object Oriented MicroMagnetic Framework (OOMMF). Параметры модели выбраны следующим образом. Модель представляла собой 3x3 кубов в плоскости XY. По оси Z толщина составила 2 куба. Размер куба варьировался в процессе моделирования. Проведены расчеты при трех условиях границ и содержания фаз:

1) обменное взаимодействие на границе между кубиками отсутствует, при этом величина константы анизотропии в поверхностном слое 1 нм линейно изменяется от нуля до значения константы анизотропии в зерне – застехиометрические сплавы с содержанием Pr 30 % и 33 %;

2) обменное взаимодействие на границе между кубиками уменьшен в два раза по сравнению с таковым в зерне  $Pr_2Fe_{14}B$ , ширина слоя, в котором изменяется константа анизотропии, составляет 3 нм – стехиометрические сплавы с содержанием Pr 26 % и 28 %;

3) центральный кубик – железо с нулевой константной анизотропии, обменное взаимодействие на границе между кубиками уменьшен в два раза по сравнению с таковым в зерне Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, ширина слоя, в котором изменяется константа анизотропии, составляет 3 нм – достехиометрические сплавы с содержанием Pr 20 % и 22 %. Модельные расчеты в ООММГ выполнены к.ф.-м.н. Головней О.А. на кластере «УРАН» Уральского отделения Российской академии наук.

### 2.7 Измерения магнитной восприимчивости

Магнитная восприимчивость в AC – моде измерялась в переменном магнитном поле частотой 7 Гц напряженностью амплитудой H = 3,7 Э. Такая частота выбрана для того, чтобы квадратурное значение магнитной восприимчивости было хотя бы на порядок (экспериментально – в 50 раз) меньше синфазного. Восприимчивость измерялась во внешнем постоянном магнитном поле  $\chi(H)$  и после его выключения  $\chi_{H=0}(H)$ .

Магнитную восприимчивость можно рассматривать точки С зрения коэффициента пропорциональности между приложенным полем и результирующей намагниченностью образца. Магнитная восприимчивость, как и коэрцитивная сила, относится к структурно-чувствительным характеристикам материалов. Её измерение может быть использовано анализа, как процессов ДЛЯ намагничивания И перемагничивания, так и разного рода взаимодействий, имеющих магнитную природу в исследуемых образцах быстрозакаленных сплавов и магнитотвердых материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания. При этом принимается, что процессах перемагничивания восприимчивость, инициируемая механизмом В

движения доменных границ значительно больше, чем от вращения векторов намагниченности ( $\chi_{смещения}$  гораздо больше чем  $\chi_{вращения}$ ) [74].

Для отдельно взятой частицы, в которой процессы намагничивания и перемагничивания обусловлены исключительно вращением вектора намагниченности, величина магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях (H гораздо меньше чем  $K_{3dd}/M_s$ ) определяется соотношением (2) [48]:

$$\chi = \frac{M_{\rm S}^2 \sin^2 \theta}{2K_{\rm solph}},\tag{2}$$

где θ – угол между вектором напряженности магнитного поля и ближайшим к нему направлением ОЛН, *K*<sub>эфф</sub> – эффективная константа анизотропии.

В случае, когда перемагничивание магнитотвердых материалов происходит через образование зародыша обратной магнитной фазы и движения доменной стенки внутри зерна, магнитная восприимчивость, обусловленная движением доменной стенки, на 1 – 2 порядка превышает таковую, обусловленную вращением магнитного момента [75].

## 2.8 Моделирование процессов теплопереноса и фазовых превращений при селективном лазерном спекании

Моделирование и расчеты процессов теплопереноса выполнены методом конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics. Программный пакет COMSOL Multiphysics является инструментом численного моделирования физических процессов методами конечных элементов и имеет в своем функционале различные модули и решатели, оптимизированные для рассмотрения стационарных и динамических физических процессов и явлений, как, например, газовая динамика, процессы теплопередачи, магнитные явления и др.

Для рассматриваемой задачи был выбран модуль Heat Transfer in Solids and Fluids. Он используется для моделирования теплопередачи в твердых телах,

жидкостях и газах за счёт учета теплопроводности, конвекции и излучения. Данный интерфейс позволяет явным образам задать термодинамические уравнения в рассматриваемой задаче в рамках описанных выше процессов теплопередачи. Интерфейс также позволяет задать для решателя начальные и граничные условия различного рода, указать источники тепла и области фазовых переходов.

Выбрано дву- и трехмерное пространство, модуль Magnetic Fields, Heat Transfer, сетка размером 1–5 мкм. Моделируется одна частица магнитотвердого порошка на подложке без окружения легкоплавкой добавки. Также выполнено моделирование прогрева нескольких частиц основного магнитотвердого порошка в контакте друг с другом и инфильтрующей легкоплавкой добавкой. Моделирование в данном пакете программ выполнено совместно с к.ф.-м.н. Уржумцевым А.Н.

Моделирование ориентации намагниченности и распределения суммы X и Y компонент магнитной индукции над поверхностью массива Хальбаха с изменением ориентации намагниченности выполнено совместно с к.ф.-м.н., доц. Волеговым А.С.

## Глава 3. Процессы перемагничивания нанокристаллических сплавов на основе фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

На протяжении многих лет считалось, что высококоэрцитивное состояние в постоянных магнитах на основе фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  главным образом обусловлено механизмом задержки образования зародыша перемагничивания [48]. Было сформировано представление, что зерна  $Nd_2Fe_{14}B$ , в структуре спеченных магнитов, окружены обогащенной неодимом фазой, которую рассматривают, как парамагнитную фазу, и что все зерна находятся в магнитной изоляции от соседних. При рассмотрении начальных кривых намагничивания из терморазмагниченного состояния, считается, что в зерне  $Nd_2Fe_{14}B$  нет мест закрепления доменных границ [76, 77].

Однако, на сегодняшний день существует достаточно большое количество работ, подтверждающих, что процесс перемагничивания в подобных материалах носит комплексный характер и определяется микроструктурными особенностями образца [50, 78–80]. Величина коэрцитивной силы обусловлена наибольшим из значений критического поля механизмов перемагничивания [78].

Быстрозакаленные сплавы представляют собой образец поликристаллического материала, подходящий для исследований процессов перемагничивания. Эти же материалы подходят в качестве исходного сырья для селективного лазерного спекания, и получения таким методом аддитивного производства объектов с микроструктурой, которую невозможно получить другими методами. Для исследования процессов перемагничивания синтезирована серия быстрозакаленных сплавов следующих составов: достехиометрические – Pr<sub>20</sub>Fe<sub>79</sub>B<sub>1</sub>, Pr<sub>22</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>1</sub>; стехиометрические – Pr<sub>26</sub>Fe<sub>73</sub>B<sub>1</sub>, Pr<sub>28</sub>Fe<sub>71</sub>B<sub>1</sub>; застехиометрические – Pr<sub>30</sub>Fe<sub>69</sub>B<sub>1</sub>, Pr<sub>33</sub>Fe<sub>66</sub>B<sub>1</sub> (масс. %).

## 3.1 Фазовый состав и микроструктура нанокристаллических сплавов на основе фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

На рисунке 6 представлены рентгенограммы синтезированных сплавов. Из XRD по формуле Шеррера определен средний размер кристаллитов основной магнитотвердой фазы во всех образцах, который составил 35 – 40 нм. Размер кристаллитов α-Fe в достехиометрических сплавах 20 – 25 нм. Красными маркерами рентгенограммами каждого из образцов выделены позиции под основной магнитотвердой фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Позиции, которые занимает α-Fe, выделены на рисунке стрелками. Зеленая и черная кривые представляют собой экспериментальные значения интенсивностей и расчетный профиль соответственно.



Рисунок 6 – Рентгенограммы синтезированных сплавов  $Pr_{20}Fe_{79}B_1$ ,  $Pr_{22}Fe_{77}B_1$ ,  $Pr_{26}Fe_{73}B_1$ ,  $Pr_{28}Fe_{71}B_1$ ,  $Pr_{30}Fe_{69}B_1$  и  $Pr_{33}Fe_{66}B_1$  (масс. %)

На рисунке 7 представлены изображения шлифов торцов лент БЗС, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).



Рисунок 7 – Изображения шлифов торцевых поверхностей лент БЗС (20 – 33 % Pr), полученные методом СЭМ в обратно рассеянных электронах

Черными кругами в качестве примера обозначены черные вкрапления – нерастворившееся железо, белыми – вкрапления РЗМ, общий серый цвет – фаза типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Красными кругами выделены парамагнитные прослойки между зернами.

Изображения получены режиме обратно рассеянных В электронов. Застехиометрические образцы с содержанием Pr 30 и 33 масс. % представляют собой сплавы с зернами основной магнитотвердой фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Зерна отделены друг от друга парамагнитной прослойкой. Изображение Pr 30 % выбрано в области, где видны крупные кристаллиты (около свободной поверхности ленты) для того, чтобы наглядно продемонстрировать наличие парамагнитных прослоек в образцах. Во всех образцах структура с наноразмерными кристаллитами. Образцы застехиометрических сплавов получены в оптимальном структурном состоянии в результате быстрой закалки. Оптимальное структурное состояние в данном случае представляет собой зерна основной магнитотвердой фазы со средним размером 30 – 40 нм, полностью окруженные парамагнитной прослойкой, исключающей их непосредственный контакт и снижающей обменное взаимодействие. Такое состояние может быть получено только прямой закалкой, поскольку в процессе охлаждения сначала формируются зерна фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, а после того, как в расплаве «закончились» бор и железо формируется богатая (Pr-rich) фаза. По этой причине последняя оказывается в границах между зернами основной фазы. Отжиги застехиометрических сплавов приводят к перераспределению Pr-rich фазы из области контакта зерен в область тройных стыков, что обеспечивает прямой контакт зерен основной фазы друг с другом и снижение коэрцитивной силы. По этой причине результаты исследований на отожженных образца этих сплавов не приводятся. На СЭМ изображениях (рисунок 7) светлых областей, соответствующих обогащенной РЗМ фазе, не наблюдается. Это связано с тем, что область взаимодействия первичного электронного пучка и материала существенно превышает толщину парамагнитной фазы. На шлифе сплава с 30 масс. % Рг вблизи свободной поверхности удалось найти место с зернами со

средним размером 200 – 300 нм между крупными кристаллитами и в тройных стыках зерен видны прослойки, обогащенной Pr фазы. Образец с содержанием Pr 28 масс. % имеет близкий к стехиометрии интерметаллида  $Pr_2Fe_{14}B$  состав. Этот образец характеризуется наличием небольших примерно 30 – 100 нм выделений парамагнитной фазы, расположенных на расстоянии около 1 мкм друг от друга. На рисунке 6 эти области отмечены красными окружностями. В образце с содержанием Pr 26 масс. % сформировались зерна фазы  $\alpha$ -Fe с размером около 30 нм на расстояниях 200 – 500 нм друг от друга. Образцы с содержанием Pr 20 и 22 масс. % являются магнитодвухфазными и помимо основной магнитотвердой фазы содержат фазу  $\alpha$ -Fe. Зерна обеих фаз распределены равномерно по всему объему образца.

### 3.2 Магнитные гистерезисные свойства нанокристаллических сплавов на основе фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

На рисунке 8 представлены предельные петли магнитного гистерезиса и производные  $d\sigma/dH$  предельных кривых размагничивания при температурах T = 300 K, 150 K и 25 K. При всех температурах величина коэрцитивной силы  $H_c$  застехиометрических сплавов примерно в два раза превышает таковую стехио- и достехиометрических. Также при всех температурах величина остаточной удельной намагниченности  $\sigma_r$  достехиометрических сплавов больше, чем остальных. При температуре T = 300 K все сплавы имеют характерные для однофазных и обменносвязанных петли магнитного гистерезиса. Понижение температуры приводит к тому, что предельные петли гистерезиса застехиометрических и стехиометрических сплавов сохраняют свою форму, а на петлях достехиометрических появляется перегиб в области магнитного поля  $H \approx 5$  кЭ, положение перегиба при этом практически не зависит от температуры. Наличие перегиба обусловлено присутствием зерен фазы  $\alpha$  - Fe и возникновением в них неоднородностей.



Рисунок 8 – Предельные петли гистерезиса и производные do/d*H* всех изучаемых сплавов (20–33 масс % Pr) при температурах 300 К (а), 150 К (б), 25 К (в)

Поскольку получение рекордных значений коэрцитивной силы быстрозакаленных сплавов не является главной задачей настоящего исследования, откажемся от коэрцитивной силы как величины, характеризующей процесс перемагничивания. Будем использовать понятие критического поля  $H_{\rm kp}$ , величину которого будем определять по положению максимума производной do/dH. В случае достехиометрических рассуждать сплавов ЭТО позволит независимо 0 перемагничивании зерен магнитотвердой и магнитомягкой фаз. Полевые зависимости производной приведены в нижней части рисунка 8. На всех зависимостях наблюдается небольшой пик при нулевом магнитном поле. Этот пик обусловлен отдельными крупными зернами, сформировавшимися вблизи свободной поверхности ленты (рисунок 9), и не оказывает влияния на дальнейшее рассмотрение.



Рисунок 9 – СЭМ-изображение торца ленты. Снизу – контактная к закалочной поверхности сторона, сверху – свободная

Зависимости критического поля магнитотвердой фазы от температуры всех сплавов приведены на рисунке 10.



Рисунок 10 – Зависимости критического поля  $H_{\kappa p}$  сплавов от температуры (*T*)

Приведем оценку сверху величины критического поля в рассматриваемых сплавах. Такая оценка может быть выполнена в рамках модели Стонера-Вольфарта, поскольку дает наибольшее значение по сравнению с другими моделями перемагничивания. В соответствии с моделью Стонера-Вольфарта для изотропного ансамбля невзаимодействующих частиц критическое поле должно составлять 0,524 *H*<sub>a</sub>. Магнитостатическое взаимодействие и распределение частиц по размерам, приводящее к «размытию» поля анизотропии, обусловливает дополнительное уменьшение критического поля до примерно 0,38 *H*<sub>a</sub> [32] тепловые флуктуации также приведут к уменьшению критического поля еще на 5 % при температуре 150 К и 10-15 % при температуре 300 К [81]. С учетом констант анизотропии соединения Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B [82] при температуре 300 К величина  $H_{\rm kp} \approx 32$  кЭ, при температуре 150 К величина  $H_{\rm kp} \approx 68$  кЭ, при температуре 25 К величина  $H_{\rm kp} \approx 365$  кЭ. Уменьшение критического поля по сравнению с оценочными значениями обусловлено локальными дефектами, на которых возможно формирование зародышей перемагничивания [83], и обменным взаимодействием с соседними зернами [32]. Полученная оценка наиболее близко совпадает с величиной H<sub>кр</sub> застехиометрических образцов с содержанием Pr 33 и 30 масс. %, в которых величина обменного взаимодействия на границе зерен минимальна ввиду парамагнитной прослойки, обогащенной Pr.

Разделение обменного взаимодействия на внутризеренное и межзеренное обусловлено различием величины обменного интеграла, поскольку границы зерен в быстрозакаленных сплавах как правило неоднородны, что приводит к локальному снижению констант анизотропии [84]. Наличие дефектов приводит к снижению обменного взаимодействия вблизи границы по сравнению с таковым внутри кристалла. В случае парамагнитной прослойки межзеренное обменное взаимодействие может сохраняться в результате формирования несплошной границы или через токопроводящую границу электронами проводимости.

На рисунке 11 представлены полевые зависимости магнитной восприимчивости χ образцов, содержащих 22, 26 и 30 масс. % Pr. В области положительных значений напряженности магнитного поля на верхней ветке петли гистерезиса восприимчивость не измерялась.



Рисунок 11 – Зависимости удельной намагниченности σ(*H*), удельной остаточной намагниченности после приложения намагничивающего или размагничивающего поля σ<sub>r</sub>(*H*), обратимой магнитной восприимчивости в поле χ(*H*), обратимой магнитной восприимчивости в состоянии остаточной намагниченности

 $\chi_{H=0}(H)$  быстрозакаленных сплавов достехиометрического (22 масс. % Pr), стехиометрического (26 масс. % Pr) и застехиометрического (30 масс. % Pr) составов

В термически размагниченном состоянии (нулевое значение восприимчивостей, ветви которых расположены в положительных значениях магнитного поля) восприимчивости всех сплавов больше, чем в состоянии остаточной намагниченности после намагничивания в поле (в области отрицательных значений магнитного поля). Это свидетельствует об особенностях микромагнитной структуры в термически размагниченном состоянии, в которой существуют различные взаимные ориентации намагниченностей соседних магнитных зерен, а после намагничивания каждое магнитное зерно имеет неотрицательную проекцию на направление приложенного поля. В состоянии остаточной намагниченности (нижние ветви абсолютная величина магнитной восприимчивости возрастает с уменьшением содержания редкоземельного металла в сплаве. Большая начальная восприимчивость достехиометрических сплавов обусловлена высокой восприимчивостью кристаллитов железа. Это происходит обменное взаимодействие несмотря на между кристаллитами железа И магнитотвердыми зернами. В однофазных сплавах промежуточное значение начальной магнитной восприимчивости связано с межзеренным взаимодействием и, вероятно, уменьшением константы анизотропии вблизи границ зерен.

С последующим увеличением приложенного поля (после значений коэрцитивной силы – на рисунках обозначены штриховыми линиями) уменьшается средний угол между направлением магнитного поля и намагниченностью отдельных (2) зерен, что В соответствии с соотношением уменьшает магнитную восприимчивость  $\chi(H)$ . Аналогично, значения  $\chi_{H=0}(H)$  стехиометрического и достехиометрического сплавов монотонно уменьшаются при намагничивании, но немонотонно при обратном намагничивании.

В случае застехиометрических и стехиометрических образцов полевые зависимости магнитной восприимчивости сначала уменьшаются в диапазоне полей от 0 до - 2 кЭ. Это может быть связано с тем, что ориентация магнитных моментов магнитомягких зерен совпала с ориентацией прикладываемого размагничивающего поля. Затем происходит небольшой рост (в диапазоне напряженностей магнитного

54

поля от минус 2 кЭ до примерно значений коэрцитивной силы образца), что связано с разориентацией магнитных моментов магнитотвердой фазы в среднем по образцу (так называемом «распушением») относительно прикладываемого магнитного поля, после чего следует монотонное уменьшение из-за уменьшения среднего угла между соседними кристаллитами, что указывает на необратимое вращение магнитных моментов и выстраивание их вдоль направления магнитного поля. Восприимчивость  $\chi(H)$  достехиометрического образца сначала увеличивается, а затем уменьшается.  $\chi(H)$ Увеличение восприимчивости только достехиометрического сплава свидетельствует о влиянии зерен железа, в которых формируется структура, предсказываемая моделью Кнеллера-Хавига [51]. Магнитные моменты вблизи поверхности кристаллита железа параллельны моментам зерен основной магнитотвердой фазы, а в центре зерна железа магнитные моменты приблизительно параллельны внешнему магнитному полю. Центр зерна железа и его края отделены друг от друга доменной стенкой, угол поворота намагниченности в которой может отличаться от 90 или 180 градусов. В таких зернах средний угол  $\theta$  увеличивается при сохранении значения эффективной константы анизотропии.

В сплавах с содержанием Pr 30 и 33 масс. % величина критического поля меньше предсказанного в рамках модели Стонера-Вольфарта, что исключает когерентное вращение намагниченности. Парамагнитная прослойка исключает возможность перехода доменной границы из одного зерна в другое и исключает механизм задержки движения доменной границы. Наиболее вероятным механизмом в таком случае является образование зародыша перемагничивания.

Больше сложностей вызывает определение механизма перемагничивания в стехио- и достехиометрических сплавах. В них заметное влияние на магнитные свойства оказывает межзеренное обменное взаимодействие ввиду прямого контакта между зернами. Эти сплавы целесообразно рассматривать в совокупности друг с другом, поскольку величины  $H_{\rm kp}$  в них практически одинаковы. Разница между критическим полем стехиометрических и достехиометрических сплавов практически

55

не зависит от температуры и составляет около 2 кЭ. Также стоит отметить, что от содержания магнитомягких зерен не зависит величина  $H_{\rm kp}$ . Обозначенные особенности указывают на тот факт, что соседство с магнитомягким или магнитотвердым зерном не является принципиальным и величина критического поля практически не зависит от окружения, если с окружением есть сильное обменное взаимодействие.

Независимость критического поля от объемной доли магнитомягких зерен хорошо объясняется в рамках модели Кнеллера-Хавига [51]. В соответствии с этой моделью перемагничивание зерна магнитотвердой фазы происходит при равенстве энергии «уплотненной» доменной границы в магнитомягкой фазе с энергией равновесной доменной границы в магнитотвердой. Наблюдаются [85] предельные петли размагничивания без перегиба при комнатной температуре и петли с перегибом при более низких температурах. Константы анизотропии и, соответственно, зерен основной магнитотвердой фазы увеличиваются критические поля уменьшением температуры, при этом намагниченность Fe остается практически неизменной. При этом в магнитомягких зернах не происходит как такового движения доменных границ при приложении поля, поскольку размер зерен не превышает 30 нм. При этом, ширина доменных стенок в железе составляет 50 нм [83]. Для того, чтобы доменные границы могли начать движение под действием прикладываемого магнитного поля, необходимо, чтобы размер зерна как минимум в два раза превышал размер доменной границы. Поэтому в исследуемых образцах вместо формирования зародышей перемагничивания образуются некоторые неоднородности, а доменные границы (ДГ) при этом представляют собой ДГ с уменьшенной шириной б, по сравнению с «чистыми» зернами Fe, но с повышенной плотностью энергии. При вращении магнитных моментов магнитомягких зерен уменьшается проекция магнитного момента центра зерна на осъ переменного поля h~, поэтому при включении размагничивающего поля восприимчивость  $\gamma(H)$  растет. Магнитные моменты вблизи границы зерна за счет обменного взаимодействия связаны с

магнитными моментами магнитотвердых зерен. Со стороны доменных границ в магнитомягких зернах на магнитотвердые зерна воздействует эффективное поле обменной природы, пропорциональное площади контакта между зернами. В нескольких работах было показано [31, 32, 86–88], что обменное взаимодействие на границе зерен фаз отличается от такового в каждом из зерен и как правило оказывается меньше, чем в зернах ввиду повышенной дефектности на границе зерен.

Перемагничивание стехиометрических сплавов аналогично процессу перемагничивания достехиометрического сплава, с той лишь разницей в том, что намагничивание зерен стехиометрического сплава при приложении отрицательных магнитных полей происходит в несколько больших размагничивающих полях, а доменная стенка в зернах пересекает их полностью. Размагничивающее поле приводит к образованию областей с сильно неоднородным распределением намагниченности вблизи границы зерен.

Зависимости  $\delta M(H)$  могут иметь как положительную, так и отрицательную часть. В работе П. Келли [73] говорится о том, что положительная часть данной зависимости означает, что относительно большая доля частиц необратимо перемагничивается при намагничивании, а отрицательная часть указывает на то, что при этой напряженности магнитного поля легче происходит перемагничивание ферромагнетика в отрицательных полях, по сравнению с намагничиванием в положительных.

На рисунке 12 представлены графики зависимости  $\delta M(H)$  быстрозакаленных сплавов составов, исследуемых в данной работе. Кривые Келли всех образцов имеют преимущественно положительную часть согласно формуле (1).

57



Рисунок 12 – Зависимости  $\delta M(H)$  быстрозакаленных сплавов

Зависимости  $\delta M(H)$  строятся на основе модели Стонера-Вольфарта [47]. Модель Стонера-Вольфарта описывает гистерезисные свойства магнитные поликристаллических ферромагнитных материалов, состоящих ИЗ невзаимодействующих (частиц) с однодоменных зёрен одноосным типом анизотропии. Основное предположение модели — однородная намагниченность зёрен, что достигается за счёт сильного межатомного обменного взаимодействия в материале в сравнении с энергией анизотропии [89]. Для таких частиц справедливо соотношение  $\delta M = 0$ . В случае микрокристаллических спеченных сплавов в терморазмагниченном состоянии присутствуют доменные границы, поскольку размеры кристаллитов превышают ширину доменных стенок примерно в два раза. В таких материалах основным механизмом перемагничивания является движение доменных границ, а значит, намагничивание из терморазмагниченного состояния происходит в меньших полях, чем размагничивание. В случае нанокристаллических частиц механизмы перемагничивания могут меняться, так как доменных стенок нет, а магнитные моменты выстроены хаотично. Зарождение доменов, а значит, и намагничивание будет происходить легче, поскольку одно зерно может быть окружено зернами с другой ориентацией магнитных моментов. При размагничивании «распушение» магнитных моментов небольшое, соответственно, размагничивание происходит в полях меньших, по сравнению с намагничиванием, поэтому на графиках Келли преимущественно большая положительная часть.

# 3.3 Моделирование процессов перемагничивания нанокристаллических сплавов на основе фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

B The Object Oriented MicroMagnetic Framework (OOMF) разработано несколько моделей ансамбля взаимодействующих частиц. Ансамбли представляют собой набор в виде кубиков: 3 кубика в направлениях X и Y, 2 кубика в направлении Z. Величина обменного параметра для зерен фазы Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и «дефектной области» составлял  $8 \cdot 10^{-11}$  эрг/см, прослойки =  $4 \cdot 10^{-11}$  эрг/см, для межзеренной зерен железа =  $8,3 \cdot 10^{-11}$  эрг/см. Размер зерен варьировался от 20 (зерна Fe) до 40 нм (зерна Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) в соответствии с оценками размеров из уширения рефлексов рентгенограмм. Параметры модели подбирались наилучшего совпадения расчетных ДО И экспериментальных петель магнитного гистерезиса. Для совпадения предельных петель гистерезиса модельного ансамбля были введены две особые области. Одна область – прослойка между зернами шириной от 1 до 3 нм, представляющая собой либо ферромагнитную магнитомягкую область, либо парамагнитную. Вторая область - приповерхностный слой внутри зерна, в котором константа анизотропии изменяется линейно от нуля на границе до значения, соответствующего материалу зерна [90]. На рисунке 13 представлены предельные петли магнитного гистерезиса модельного взаимодействующих Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ансамбля частиц соединения В различных соотношениях по количеству РЗМ и железа в соединении.



Рисунок 13 – Расчетные предельные петли магнитного гистерезиса и результаты моделирования процесса перемагничивания

Для случая расположения зерна железа в центре ансамбля на графике представлены изображения распределения величины проекции на ось х по сечению, проходящему по середине ансамбля. Цветом обозначены величины проекции намагниченности на ось Х. Поле прикладывается вдоль оси Х. В положительном поле H = 4 кЭ магнитомягкое зерно однородно намагничено. Уже в состоянии остаточной намагниченности в нулевом внешнем магнитном поле наблюдается формирование неоднородностей в магнитомягком зерне. По мере увеличения размагничивающего поля происходит движение доменных границ от центра зерна к краям. Вблизи границ зерна происходит небольшое «уплотнение» доменных границ, но магнитные моменты, находящиеся вблизи магнитотвердых зерен «отрываются» от таковых в

магнитотвердых зернах. Формируется микромагнитная структура, аналогичная доменной границе, но с разницей в том, что структура захватывает магнитные моменты в различных фазах, вследствие чего величина обменного взаимодействия и функциональной константа анизотропии оказываются В зависимости OT пространственного положения рассматриваемого магнитного момента. Когда напряженность размагничивающего поля достигает критической величины, вблизи поверхности зерна происходит формирование зародыша перемагничивания и доменной границы в магнитотвердом зерне с последующим ее смещением. Аналогичным образом происходит перемагничивание на стыке двух магнитотвердых зерен. Если магнитотвердое зерно оказывается окружено несколькими уже перемагниченными зернами, то величина критического поля перемагничивания этого зерна определяется наименьшим из полей образования зародыша перемагничивания среди областей контактов с соседними зернами. Как показывают результаты расчетов, после формирования зародыша перемагничивания доменная граница не распространяется через все зерно, а может задерживаться в нем, если соседние зерна еще имеют положительную проекцию намагниченности на ось Х. Именно отсутствие явной зависимости критического поля от количества зерен магнитомягкой фазы на единицу объема позволяет говорить о том, что механизм перемагничивания представляет собой что-то среднее между задержкой смещения доменных границ и зародышеобразованием. Объединение модели образования зародыша обратной фазы и модели Кнеллера-Хавига с учетом ослабления обменного взаимодействия на может корректно границе зерен сплавов вполне описывать процессы перемагничивания в быстрозакаленных сплавах.

### 3.4 Выводы к главе 3

Показано, что магнитомягкие зерна не сильно изменяют критическое поле магнитотвердых зерен, хотя коэрцитивная сила может существенно измениться. Значения величин критического поля достехиометрических и стехиометрических

61

сплавов в температурном диапазоне от 2 до 300 К отличаются друг от друга на постоянную величину  $\Delta H_{\rm kp} \approx 2$  кЭ. Это обусловлено практически эквивалентным влиянием как со стороны магнитотвердых зерен, так и магнитомягких. Величина  $\Delta H_{\rm kp}$  связана с разориентацией осей легкого намагничивания соседних магнитотвердых кристаллитов и различием величин спонтанной намагниченности магнитомягкой и магнитотвердой фаз.

Проведено моделирование ансамбля взаимодействующих частиц, в котором введен дефектный слой с линейным изменением константы анизотропии. Модель позволила провести количественное сравнение экспериментальных и рассчитанных коэрцитивных сил нанокристаллических сплавов. Показано, что перемагничивание осуществляется путем движения доменной стенки.

В случае застехиометрических сплавов механизм высококоэрцитивного состояния обусловлен задержкой формирования зародыша перемагничивания. Сложная микроструктура обменносвязанных магнитотвердых материалов не позволяет однозначно определить природу высококоэрцитивного состояния, поскольку механизм образования зародыша обратной фазы и механизм задержки смещения доменных границ в таких материалах невозможно разделить.

### Глава 4. Процессы перемагничивания изотропных магнитотвердых материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания

Магнитотвердые материалы относятся к классу функциональных материалов, на которых во многом построены современные технологические процессы, устройства повседневного использования, электрический транспорт и др. Скорость улучшения магнитных гистерезисных свойств магнитов постоянно снижается, поскольку в промышленном производстве потенциал соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B уже [22]. Для практически полностью реализован дальнейшего улучшения функциональных свойств изделий с постоянными магнитами необходимо применение новых подходов к разработке таких изделий. К этим способам относится аддитивное производство функциональных магнитных материалов и изделий на их основе. Аддитивные технологии имеют несколько существенных преимуществ перед традиционными, заключающиеся в возможности изготовления образцов или изделий любой формы, ограниченной механическими свойствами материала, а также локальном варьировании свойств материала, как за счет вариации химического состава, так и микроструктурного состояния [55].

Селективное лазерное спекание считается одним из перспективных способов получения высокоэнергоемких изделий из магнитотвердых материалов. Однако, в литературе до сих пор нет однозначного ответа на вопрос о процессах перемагничивания в подобного рода образцах магнитотвердых материалов.

В качестве образцов для исследований синтезированы изотропные однослойные (рисунок 14) и объемные (рисунок 15) магнитотвердые материалы методом селективного лазерного спекания. Под «однослойными» подразумевается, что процесс изготовления данных образцов происходил без добавления дополнительных слоев исходного материала, спекание лазером производилось за один цикл. «Объемные» подразумевают повторение циклов спекания лазерным пучком с добавлением порошка несколько раз. Образцы изготовлены из механической смеси порошков MQP-В и легкоплавкой эвтектической добавки состава (Nd,Pr)<sub>75,0</sub>Cu<sub>6,2</sub>Co<sub>18,8</sub> в соотношении 80 /20 вес. %



Рисунок 14 – Внешний вид однослойных образцов непосредственно после

### изготовления



Рисунок 15 – Внешний вид объемных образцов непосредственно после изготовления

## 4.1 Фазовый состав и микроструктура изотропных магнитотвердых материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания

На рисунке 16 представлены рентгенограммы однослойного изотропного образца в исходном состоянии. На рентгенограмме под цифрой 1 обозначена сторона образца, на которую воздействовал лазерный луч, под цифрой 2 – сторона образца, которая не подвергалась прямому лазерному воздействию.



Рисунок 16 – Рентгенограммы однослойного магнитотвердого образца с двух различных поверхностей. 1 – сторона, на которую воздействовал лазерный пучок, 2 – сторона, которая не подвергалась прямому лазерному воздействию (сторона, которая соприкасалась с подложкой)

Установлено, что основной фазой в образце является фаза типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B с тетрагональной структурой *P*4<sub>2</sub>/*mnm*. Эта фаза имеет магнитокристаллическую анизотропию одноосного типа. Размеры кристаллитов 55 – 65 нм со стороны 1 и 45 –

50 нм со стороны 2. Также с обеих сторон образца обнаружена фаза (Nd,Pr)(Cu,Co)<sub>5</sub> с гексагональной структурой Р6/тт. Размеры кристаллитов PrCo<sub>5</sub> с обеих сторон образца составляют 35 – 40 нм. Эта фаза также, как и основная, имеет магнитокристаллическую анизотропию одноосного типа, и на ее основе могут быть получены постоянные магниты с коэрцитивной силой более 10 кЭ. Со стороны 1 образца также обнаружены фазы α-Fe (средний размер кристаллитов 55 – 65 нм) и Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Формирование этих фаз связано с нагревом стороны 1 под действием лазерного луча до более высоких температур, окислением и испарением редкоземельных металлов. В работе [12] показано, что на поверхности 1 могут формироваться различные фазы, в частности оксиды и гидроксиды редкоземельных металлов, однако, в настоящей работе использовался тщательно высушенный порошок и формирования гидроксида не произошло. Наличие зерен α-Fe позволяет ожидать перегиб на предельной петле гистерезиса в области малых магнитных полей. Наличие кристаллитов фазы (Nd,Pr)(Cu,Co)<sub>5</sub> также позволяет ожидать перегиб в области размагничивающего поля напряженностью 2 – 6 кЭ, поскольку коэрцитивная сила материалов на основе подобного соединения примерно равна данным значениям.

На рисунке 17 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии образца однослойного магнитотвердого материала, изготовленного методом селективного лазерного спекания. Из рисунка видно, что между большей частью зерен основной фазы (темно-серые) содержится обогащенный РЗМ сплав. При этом встречаются отдельные кристаллиты, имеющие прямой контакт друг с другом (на рисунке выделено красным кругом со стрелками).



Рисунок 17 – Изображение СЭМ шлифа однослойного магнитотвердого материала, изготовленного методом селективного лазерного спекания

На рисунке 18 представлены рентгенограммы объемного магнитотвердого образца в исходном состоянии (1) и после термообработки (2).



Рисунок 18 – Рентгенограммы объемного магнитотвердого образца в исходном состоянии (1) и после термообработки (2)

67

Основной магнитотвердой фазой в образцах данного типа также является фаза  $Nd_2Fe_{14}B$  с тетрагональной структурой  $P4_2/mnm$ . В образце до и после термообработки присутствует фаза типа  $NdCo_5$  с гексагональной структурой P6/mmm. Также до термообработки в образце обнаружена фаза  $Nd_2O_3$  со структурой P3m1, а после отжига – фаза  $Cu_3O_4$  со структурой  $I4_1/amd$ .

На рисунках 19-25 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии объемного магнитотвердого образца, изготовленного методом селективного лазерного спекания до и после термической обработки. На рисунке 19 представлено изображение шлифа образца до отжига.



Рисунок 19 – СЭМ объемного образца до отжига

На рисунке 19 хорошо видны так называемые ванны расплава – области, в которых происходит расплавление исходного порошка и его последующая кристаллизация при однократном сканировании лазерным пучком. На рисунке 19 также видны трещины и поры. Кроме того, на рисунке 20 (отдельная ванна расплава) отчетливо видны зерна различных размеров.



Рисунок 20 – Ванна расплава объемного образца до отжига

Микроструктура образцов напечатанных магнитотвердых материалов имеет градиент по размеру кристаллитов, а именно уменьшение размера зерен магнитотвердой фазы в направлении сверху вниз в области каждой ванны расплава. Микроструктурный градиент обусловлен ограниченной теплопередачей от верхнего к нижнему слою образца. Другими словами, верхний слой испытывает более длительную термическую обработку при более высоких температурах по сравнению с нижними слоями.

На рисунках 21 и 22 представлены результаты EDX анализа при сканировании вдоль зеленой линии на рисунке 20, проведенный на шлифе объемных образцов до и после термообработок. После 3D-печати наблюдается сильно неравномерное распределение химических элементов в объемном образце. Зависимость интенсивности характеристического излучения каждого элемента представлена в виде линий различных цветов. Высокий уровень содержания кислорода связан с шлифовки. В окислением поверхности после областях, обогащенных редкоземельными металлами, наблюдается увеличенное содержание кислорода. Ввиду расположенных на расстояниях, значительно превышающих характерный размер кристаллитов, областей с высоким содержанием РЗМ, не происходит зернограничной диффузии по границам всех зерен, но при этом размер зерен больше такового исходного магнитотвердого материала. Между большинством зерен сохраняется обменное взаимодействие, что приводит к возможности перехода доменных границ из одного зерна в другое. Это косвенно подтверждает низкую коэрцитивную силу (около 3 кЭ) таких образцов до проведения инфильтрующих отжигов. На рисунке 22 представлен элементный анализ шлифа образца после проведения термообработок. В образце прошла инфильтрация, в результате чего размеры областей с высоким содержанием РЗМ уменьшились, а количество таких областей увеличилось. Это указывает образце на то, ЧТО элементы В перераспределились и можно ожидать высокие значения коэрцитивной силы. Величина коэрцитивной силы образца после ТО увеличилась и составила  $H_c = 11$  кЭ.



Рисунок 21 – Элементный анализ шлифа объемного магнитотвердого материала до отжига



Рисунок 22 – Элементный анализ шлифа объемного магнитотвердого материала после отжига

После отжига (рисунок 23) видно, что размер светлых областей уменьшился, пор и трещин практически не стало.



Рисунок 23 – СЭМ объемного образца после отжига

На рисунке 24 представлены отдельные ванны расплавов до и после отжигов. Ванны расплавов после отжигов остаются прежних размеров, происходит процесс инфильтрации, который практически не меняет геометрические размеры образца, но

за счет капиллярного эффекта происходит заполнение трещин и пор парамагнитной добавкой.



Рисунок 24 – СЭМ объемного образца до (слева) и после (справа) отжига (отдельная ванна расплава)

Основная проблема получения высокой коэрцитивной силы (более 11 кЭ) заключается в том, что сформировавшиеся после отжига крупные кристаллиты имеют контакт друг с другом (рисунок 25).



Рисунок 25 – СЭМ объемного образца после отжига
Между таким образом сомкнутыми зернами не происходит «затекания» легкоплавкого сплава, в результате чего перемагничивание одного зерна приводит к перемагничиванию соседнего в относительно малых полях.

## 4.2 Магнитные гистерезисные свойства изотропных магнитотвердых материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания

### 4.2.1 Однослойные образцы

Из механической смеси быстрозакаленных стехиометрических сплавов марки MQP-B с добавкой (Nd,Pr)-Cu-Co изготовлено более 300 однослойных образцов при различных параметрах печати. На рисунке 26 представлены кривые размагничивания однослойных образцов и исходной смеси порошков (T = 300 K), из которой осуществлялось изготовление образцов методом селективного лазерного спекания при варьировании диаметра пучка лазерного луча (d, мкм).



Рисунок 26 – Предельные петли магнитного гистерезиса изготовленных однослойных образцов при варьировании диаметра пучка лазерного луча (*d*, мкм)

Ha кривых размагничивания образцов, изготовленных методом СЛС, наблюдаются два перегиба. Первый перегиб около 0 кЭ, обусловлен, исходя из данных, полученных методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии, перемагничиванием зерен железа. Увеличение лазерного пятна в диаметре приводит к меньшему локальному избыточному температурному воздействию лазерного излучения на частицы, и, как следствие, образованию меньшего объема кристаллитов железа, поэтому коэрцитивная сила больше чем у образов, полученных с использованием лазерного пучка меньшего диаметра. Второй перегиб (в диапазоне от -5 до -10 кЭ) связан с перемагничиванием основного магнитотвердого быстрозакаленного сплава в том объеме образца, в котором не произошла инфильтрация. Увеличение температуры сплава под поверхностным слоем приводит к диффузии легкоплавкой эвтектики между зернами, уменьшению обменного взаимодействия между зернами и увеличению их коэрцитивной силы. Использование легкоплавкой добавки имеет сразу несколько целей: обеспечение жидкофазного спекания частиц порошка основного магнитотвердого сплава; инфильтрация кристаллитами между основного магнитотвердого сплава С формированием парамагнитной прослойки, обогащенной редкоземельным металлом, и снижением межзеренного обменного взаимодействия; защита частиц порошка магнитотвердого сплава от перегрева за счет скрытой теплоты плавления добавки.

На рисунке 27 представлена зависимость коэрцитивной силы образцов после печати при варьировании скорости перемещения пятна лазерного луча по поверхности построения.



Рисунок 27 – Зависимость коэрцитивной силы образцов от скорости смещения пятна лазерного пучка

Увеличение коэрцитивной силы при увеличении скорости движения лазерного пятна обусловлено уменьшением относительной толщины слоя магнитотвердого материала, в котором происходит окисление основной фазы с образованием кристаллитов железа и увеличением относительной толщины слоя, в котором происходит инфильтрация. Это связано с уменьшением времени температурного воздействия на поверхность образца. Увеличение скорости выше некоторого значения вызывает снижение коэрцитивной силы ввиду недостаточных температуры и времени для расплавления инфильтрующей легкоплавкой добавки и ее диффузии в частицы магнитотвердого порошка.

После подбора параметров печати для получения больших значений  $H_c$ , для дальнейших исследований образцы шлифовались с одной из сторон (нижняя сторона имела контакт с подложкой, на верхнюю сторону воздействовал лазер) и измерялись их предельные петли магнитного гистерезиса. Цель эксперимента заключалась в установлении распределения коэрцитивной силы в слое спеченного порошка. На рисунке 28 представлены результаты измерений предельных петель магнитного

гистерезиса при различной толщине *h* образца. Выполнялась шлифовка верхней и нижней сторон образца.





По мере утонения образца коэрцитивная сила уменьшается ввиду того, что температура в нижней части образца в процессе спекания меньше и не происходит интенсивный рост кристаллитов.

На рисунке 29 представлено распределение коэрцитивностей в одном из образцов, которое рассчитано по формуле (3):

$$\widetilde{H_c}(x) = H_c(x) + x \frac{dH_c}{dx},$$
(3)

где *х* – толщина удаленного шлифовкой слоя (сверху или снизу) образца.



Рисунок 29 – Пространственное распределение коэрцитивностей в однослойном образце из быстрозакаленного сплава марки MQP-B с добавкой Nd-Cu-Co

Распределение получено на основе измерений шлифованных образцов на основании величины коэрцитивной силы оставшегося объема материала. Коэрцитивная сила исходного порошка составляла 9 кЭ, что соответствует значению коэрцитивности в левой части зависимости. Расположенные ближе к поверхности построения слои подвергались избыточному нагреву, и в них произошло увеличение размера кристаллитов и выделение α-Fe. По мере увеличения количества удаленного в результате шлифовки объема материала с верхней поверхности образца наблюдалось увеличение коэрцитивной силы до значений 10 – 12 кЭ.

В целом, при использовании смеси основного порошка и легкоплавкой добавки на этапе изготовления образцов методом селективного лазерного спекания, основным влияющим на гистерезисные свойства фактором, является минимизация температуры, до которой происходит нагрев верхнего слоя. Температура на поверхности образца в момент спекания должна быть такой, чтобы легкоплавкая добавка расплавлялась, а основной магнитотвердый порошок при этом практически не подвергался температурному воздействию лазерного пучка.

На рисунке 30 представлена петля гистерезиса образца, коэрцитивная сила которого составляет  $H_c = 19,5$  кЭ. На данной зависимости также наблюдается два перегиба. Данный образец был получен послойным нанесением порошков, основного магнитотвердого и легкоплавкой добавки.



Рисунок 30 – Предельная петля гистерезиса и производная do/dH магнитотвердого однослойного образца

Перегибы могут быть обусловлены наличием зерен железа, обменносвязанных с зернами основной магнитотвердой фазы, фазы  $PrCo_5$ , и обменносвязанными кристаллитами в частицах исходного порошка сплава MQP-B, в которых не прошла инфильтрация ввиду, например, отсутствия частицы легкоплавкой эвтектики рядом. Параметры 3D-печати данного образца отличаются от таковых образца с наибольшим значением коэрцитивной силы, приведенного на рисунке 26, только по величине расстояния между соседними проходами лазера (*h*, мкм). Уменьшение данного

параметра привело к тому, что время, в течение которого могла проходить инфильтрация, увеличилось при практически неизменном значении величины температуры поверхностного слоя образца. Указанное сочетание параметров привело к температурам и времени воздействия, необходимым для прохождения диффузии легкоплавкой эвтектики без увеличения роста кристаллитов основной фазы.

Наиболее важными параметрами для получения наилучших магнитных гистерезисных свойств магнитотвердых материалов, изготавливаемых методом селективного лазерного спекания, оказываются два: температура и время. По этой причине выбираются большой диаметр пятна лазерного луча, небольшая мощность и относительно невысокая скорость. В случае послойного нанесения основного сплава легкоплавкой добавки ключевыми факторами возникновения магнитных И гистерезисных свойств также остаются температура и время. Величина коэрцитивной силы при последовательном нанесении слоев основного сплава и легкоплавкой добавки может быть получена до 23 кЭ. На рисунке 31 в качестве примера представлены кривые размагничивания однослойного образца.



Рисунок 31 – Кривые размагничивания исходного порошка состава MQP-В и однослойного образца после СЛС и отжига

Параметры выбирались для уменьшения температуры верхнего слоя и исключения плавления основной фазы. Ввиду ширины пучка большей, чем расстояние между соседними проходами, лазер поддерживал высокую температуру верхнего слоя (около 1000 °C) в течение приблизительно 500 мс (определено по видеозаписи процесса печати), в результате чего легкоплавкая добавка успевала инфильтровать зерна основной фазы. Последующие отжиги не привели к сильному увеличению коэрцитивной силы ввиду того, что основная часть инфильтрации уже прошла. При последовательной насыпке слоев исходного порошка и легкоплавкой добавки коэрцитивная сила меньше, чем у исходного порошка, наблюдалась только в случае использования мощности лазера больше 250 Вт. Было визуально отмечено, что при такой подаваемой мощности лазерного излучения в процессе печати происходило переплавление частиц вплоть до разбрызгивания порошка, находящегося на площадке построения. Варьируя соотношение порошков, можно целенаправленно изменять намагниченность и коэрцитивную силу различных частей изготавливаемого образца магнитотвердого материала.

На рисунке 32 представлены зависимости удельной намагниченности  $\sigma(H)$ , удельной остаточной намагниченности после приложения намагничивающего или размагничивающего поля  $\sigma_r(H)$ , обратимой магнитной восприимчивости в поле  $\chi(H)$ , обратимой магнитной восприимчивости в поле  $\chi(H)$ , обратимой магнитной восприимчивости в состоянии остаточной намагниченности  $\chi_{H=0}(H)$  однослойного образца магнитотвердого материала, изготовленного методом селективного лазерного спекания.



Рисунок 32 – Зависимости удельной намагниченности σ(*H*), удельной остаточной намагниченности после приложения намагничивающего или размагничивающего поля σ<sub>r</sub>(*H*), обратимой магнитной восприимчивости в поле χ(*H*), обратимой магнитной восприимчивости в поле χ(*H*), обратимой остаточной намагниченности χ<sub>H=0</sub>(*H*) однослойного образца магнитотвердого материала, изготовленного методом СЛС

В термически размагниченном состоянии восприимчивость примерно в два раза больше, чем в состоянии остаточной намагниченности после намагничивания в поле. Это свидетельствует об особенностях микромагнитной структуры в термически размагниченном состоянии, в которой существуют различные взаимные ориентации намагниченностей соседних магнитных зерен, а после намагничивания каждое магнитное зерно имеет неотрицательную проекцию на направление приложенного поля.

Восприимчивости  $\chi(H)$  и  $\chi_{H=0}(H)$  монотонно убывают по мере возрастания намагничивающих (положительных) и размагничивающих (отрицательные значения) магнитных полей. На аналогичных зависимостях восприимчивости исходного

магнитотвердого сплава наблюдался перегиб в районе коэрцитивной силы. Факт отсутствия перегибов на зависимостях  $\chi(H)$  и  $\chi_{H=0}(H)$  однослойно напечатанных образцов может означать, что размеры кристаллитов в таким образцах намного больше, чем в исходном БЗС, обменное взаимодействие между кристаллитами либо очень мало по значению, либо его нет.

### 4.2.2 Объемные образцы

Методом селективного лазерного спекания было получено около 100 объемных изотропных образцов магнитотвердых материалов.

На рисунках 33 и 34 для примера представлены петли гистерезиса объемных образцов до и после отжигов, а также их производные. Изготовление образцов производилось из смеси основного магнитотвердого и добавочного порошков.



Рисунок 33 – Предельные петли гистерезиса и производные do/dH образцов магнитотвердых материалов после 3D-печати



Рисунок 34 – Предельные петли гистерезиса и производные do/dH образцов магнитотвердых материалов, изготовленных методом СЛС с различными параметрами изготовления после термообработок

Из графиков видно, что коэрцитивная сила образцов после отжигов превышает таковую образцов сразу после СЛС примерно в три раза, что говорит об успешной инфильтрации основного магнитотвердого порошка. На нижних частях графиков приведены полевые зависимости производной предельных петель гистерезиса. Производная предельной петли гистерезиса пропорциональна ПО полю распределению зерен ПО коэрцитивностям. В процессе СЛС В образцах сформировались относительно крупные кристаллиты с размерами до 1 мкм. Во время проведения термообработок произошла инфильтрация, которая привела к окружению зерен легкоплавкой добавкой и их магнитной изоляции. По всей видимости, для образца, петли которого представлены на рисунках 33 и 34 красной линией, был неправильно подобран режим термообработки после 3D-печати, ввиду чего его коэрцитивная сила уступает таковой образца, петли которого представлены на рисунках 33 и 34 черной линией. Таким образом, важно не только контролировать параметры печати, но и режимы термообработок после СЛС для достижения больших значений *H*<sub>c</sub> и других магнитных гистерезисных свойств. Параметры термообработок должны зависеть от режимов печати.

На рисунке 35 представлены зависимости удельной намагниченности  $\sigma(H)$ , удельной остаточной намагниченности после приложения намагничивающего или размагничивающего поля  $\sigma_r(H)$ , обратимой магнитной восприимчивости в поле  $\chi(H)$  и обратимой магнитной восприимчивости после выключения намагничивающего или размагничивающего поля  $\chi(H)$ , обратимой магнитной восприимчивости в состоянии остаточной намагниченности  $\chi_{H=0}(H)$  образцов, изготовленных методом селективного лазерного спекания, до и после термообработки.



Рисунок 35 – Зависимости удельной намагниченности σ(*H*), удельной остаточной намагниченности после приложения намагничивающего или размагничивающего поля σ<sub>r</sub>(*H*), обратимой магнитной восприимчивости в поле χ(*H*), обратимой магнитной восприимчивости в поле χ(*H*), обратимой магнитной восприимчивости в состоянии остаточной намагниченности χ<sub>H=0</sub>(*H*) изотропного объемного образца до и после термообработки

Магнитная восприимчивость  $\chi(H)$  по мере увеличения магнитного поля как при намагничивании, так и при размагничивании уменьшается. Это обусловлено увеличением проекции магнитных моментов на вектор переменного магнитного поля  $h\sim$  (2) вследствие того, что вектора постоянного и переменного магнитного поля совпадают, а проекция магнитных моментов на вектор *H* увеличивается.

Поскольку размер кристаллитов значительно превышает ширину ДΓ, начальный высокий уровень магнитной восприимчивости  $\chi(H)$  и  $\chi_{H=0}(H)$  в терморазмагниченном состоянии остаточной относительно состояния намагниченности обусловлен существованием доменных стенок в зернах, которые перемещаются в объеме зерен под действием переменного поля. Снижение величины  $\chi(H)$  в процессе намагничивания обусловлено закреплением доменных стенок в результате их выхода в межзеренную границу, если таковая ферромагнитна, или уменьшении их суммарной площади вследствие исчезновения при достижении края зерна с парамагнитной границей, или взаимном уничтожении. По мере увеличения намагничивающего поля величина восприимчивости  $\gamma_{H=0}(H)$  в состоянии остаточной намагниченности не обращается В ноль, а достигает плато. Ненулевая восприимчивость обусловлена обратимым вращением векторов намагниченности. Значения восприимчивости  $\chi_{H=0}(H)$  не совпадают по абсолютному значению с оценкой магнитной восприимчивости изотропного ансамбля однодоменных невзаимодействующих частиц соединения  $Nd_2Fe_{14}B \chi = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\Gamma$  [71].

При размагничивании наблюдается пик на зависимости  $\chi_{H=0}(H)$ . Ввиду того, что размеры кристаллитов основной фазы составляют сотни нанометров – единицы микрометров и разделены прослойкой, вклад обменного взаимодействия и локального уменьшения эффективного поля анизотропии в величину восприимчивости мал, наблюдаемый пик восприимчивости обусловлен подвижностью доменных границ [91]. Малое значение максимума этого пика по сравнению с величиной восприимчивости в терморазмагниченном состоянии указывает на малое количество доменных границ в отдельных зернах, поскольку движение доменных стенок в

кристалле Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B достаточно свободное, без естественной задержки смещения. Для изотропных магнитотвердых материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания, высококоэрцитивное состояние преимущественно обусловлено задержкой зародышеобразования.

# 4.3 Экспериментальное исследование и моделирование процессов теплопереноса и фазовых превращений при селективном лазерном спекании

Температура, до которой нагревается поверхность образца является одним из важнейших параметров, определяющих магнитные гистерезисные свойства получаемого образца. В идеальном случае необходимо обеспечить температуру поверхности построения 600 - 700 °C и поддерживать такую температуру около часа, как при термообработках в печи. В этом случае коэрцитивная сила достигнет 23-25 кЭ в случае использования легкоплавкой добавки на основе неодима или празеодима. Однако скорость получения материалов при таком подходе чрезвычайно низка и практического применения этот способ не найдет. По этой причине при выборе параметров для получения образцов с наибольшим значением коэрцитивной силы действовали следующим образом: для печати основного объема сканирование выполнялось лучом лазера вдоль длинной стороны фигуры в одном направлении при как можно большем диаметре пятна лазерного луча и расстояниями между серединами соседних проходов примерно равным трети размера диаметра пятна лазерного луча. Такой подход обеспечивает температуру на поверхности построения от 1000 до 1300 °C в течение 300 – 700 мс. Этого времени оказывается достаточно для расплавления легкоплавкой добавки и связывания ею нового слоя с нижележащим. Указанные настройки позволяют управлять не только температурой на поверхности, но и ее распределением в верхнем и нижележащем слоях. Для уменьшения градиента температуры выбраны невысокие мощность и скорость движения лазера.

Для определения температуры поверхности образца использовалось излучение поверхности образцов, для измерения которого аддитивная установка была оснащена видеокамерой. Тепловизоры, измеряющие в диапазоне температур от 1200 до 2200 К практически не производятся, имеют большие габаритные размеры, очень дороги. Эти недостатки обусловлены применением тепловизоров и матриц в сложных условиях сильных тепловых излучений. При селективном лазерном спекании локальным нагревом матрицы можно практически пренебречь ввиду калибровки матрицы в схожих условиях. Также наибольший интерес при селективном лазерном спекании представляет собой не абсолютное значение температуры, а влияние параметров установки на температуру поверхности и скорость изменения температуры после воздействия лазерного луча. Видеокамера при этом представляет собой рациональный вариант для оценки распределения температуры по поверхности построения.

Попытка использования камер смартфонов, web-камер и съемки через стекло не позволяли корректно оценивать температуру поверхности, поскольку в них даже при ручном режиме настройки параметров получения изображения, последнее частично обрабатывается. Для видеокамеры была изготовлена оптическая система, позволяющая менять фокусное расстояние и подавляющая инфракрасное излучение на длине волны лазера. Видеокамера вместе с оптической системой калибровалась по лампе накаливания. От галогеновой лампы отказались ввиду слишком высокого градиента температуры по длине нити накаливания. Градиент обусловлен интенсивным теплоотводом по токоподводящим элементам. Лампа с более длинной спиралью имеет более однородное распределение температуры. Температура спирали оценена из температурной зависимости ее электросопротивления. Калибровка видеокамеры выполнена поканально (красный, зеленый, синий) с шагом изменения температуры спирали в 10 К. После градуировки видеокамера смонтирована на штативе и размещена в камере построения. На рисунках 36 и 37 представлены результаты калибровки камеры по отдельным каналам красного, зеленого и синего

87

цветов и суммарной яркости трех каналов, соответственно. Выбрана минимальная длительность захвата изображения матрицей и полностью открытая диафрагма.



Рисунок 36 – Калибровка камеры по отдельным каналам красного (R), зеленого (G),

синего (В) цветов



Рисунок 37 – Градуировка камеры по суммарной яркости трех каналов

На рисунке 38 представлены результаты наблюдения теплового фронта вдоль образца (снизу вверх на рисунке).



Рисунок 38 – Результаты наблюдения теплового фронта вдоль образца (снизу вверх и слева направо на рисунке)

Длина линии (ширина образца) составляет 5 мм. Направление движения лазерного пучка обозначено стрелкой. На обратном ходу лазер выключался. Параметры лазера выбраны согласно подобранным для получения наилучших магнитных гистерезисных свойств однослойного образца: мощность лазера – 48 Вт, скорость движения пятна лазерного пучка по поверхности – 7200 мм/с, расстояние между центрами соседних линий сканирования – 20 мкм, диаметр лазерного пятна – 890 мкм. Видно неравномерное распределение температуры по образцу, обусловленное различным тепловым контактом частиц из слоя построения.

Помимо экспериментальной части исследования, проведен расчет модели теплопередачи в аддитивной системе Orlas Creator RA в случае порошков магнитотвердых материалов на основе фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B методом конечных элементов. В качестве расчетной программы для моделирования явлений теплопереноса и

фазовых переходов в исследуемых магнитотвердых материалах выбран COMSOL Multiphysics.

В рамках модели нагрева поверхности лазерным излучением использован модуль Deposited Beam Power, который позволяет моделировать источники тепла на поверхность в виде узких пучков, как, например, от лазера или электронной пушки.

Исследуемая область в рамках поставленной задачи определялась частью основания камеры принтера, на которую помещались частицы магнитотвердого материала (Nd,Pr)-Fe-B и легкоплавкой добавки (Nd,Pr)-Cu-Co. Размер области устанавливался количеством частиц материала. Над исследуемой областью выделялась сфера газовой среды, размером сопоставимым с этой областью.

В основном, граничные условия рассматриваемых задач задавались на границе сферической области, окружающей исследуемую область в виде Infinite Domain с заданной комнатной температурой. Для генерации сетки применялись элементы треугольной сетки для ее задания на плоскости излучения и свободной тетраэдрической сетки для описания объемов модели. Автоматическая сетка задавалась опциями Fine и Extra Fine. Размер сетки для области, которая подвергалась лазерному излучению, как правило, задавался вручную, в пределах 1 – 5 мкм в рамках параметра стандартного отклонения гауссова распределения.

Дополнительными параметрами расчетной модели закладывались скорость линейного перемещения пятна лазерного пучка, v = 7200 мм/с, диаметр лазерного пятна, d = 40 мкм, мощность лазерного излучения, P = 48 Вт. Эти параметры были взяты из экспериментов по 3D-печати. Траектория линейного перемещения пучка задавалась с помощью треугольной функции (встроена в Comsol) от времени с линейным смещением вдоль одной из координат.

Физические свойства материалов, закладываемых в модель, взяты из библиотеки Comsol Multiphysics и представлены в таблице 4.

puenpedenemis remnepurypis is npodecee este			
Материалы	Теплопроводность	Теплоемкость	Плотность
	$k, \operatorname{Bt/(M\cdot K)}$	$C_{\mathrm{p}}$ , Дж/(кг $\cdot$ К)	ρ, γ/cm <sup>3</sup>
Нержавеющая	44,5	475	7,85
сталь (корпус,			
подложка)			
N <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B, твердая	9	440	7,55
фаза			
N <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B, жидкая	5	880	-
фаза			
Nd-Cu-Co, твердая	15	500	7,55
фаза			
Nd-Cu-Co, твердая	20	800	-

фаза

Таблица 4 – Физические свойства материалов, используемые в расчете модели распределения температуры в процессе СЛС

Параметр газовой среды в камере принтера: коэффициент теплопередачи  $b = 8 \text{ Br/(m}^2 \cdot \text{K})$ , конвекция не учитывалась. Высокое значение коэффициента b использовано для компенсации неучета конвекции. В качестве решателей применялись «Stationary» и «Time dependence». «Stationary» в основном применялся для поиска стартовых значений для временного решателя. В качестве алгоритмов решателей использовались MUMPS или PARDISO с методом оптимизации сходимости решения по алгоритму Ньютона с автоматическим поиском шага в зависимости от скорости сходимости решения задачи.

На первом этапе исследовалось влияние лазерного луча заданной мощности на саму подложку в виде металлического диска и общую температуру камеры принтера. Это рассматривалось в рамках стационарной задачи, чтобы показать, что воздействие лазером даже с его предельной мощностью 300 Вт практически никак не сказывается на общую температуру камеры принтера, при этом поверхность самой металлической подложки диаметром 110 мм на предельной мощности лазера может разогреваться до нескольких сотен градусов, но в ее объеме температура не превышает 50 – 70 градусов

Цельсия. Похожее моделирование проведено и для миниатюрной подложки в виде прямоугольного металлического стержня 10х10х100 мм<sup>3</sup>, где рассматривался как его общий нагрев в зависимости от длины стержня, так и локальный нагрев поверхности построения после как однократного, так и многократного сканирования лазерным лучом вдоль траектории движения лазера.

Вторым этапом выполнено моделирование влияния лазерного излучения на одну сферическую частицу исследуемого материала на основе фазы (Nd,Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B диаметром 100 мкм без учета площади соприкосновения частицы с подложкой. Это показало, что в данных условиях реальные режимы 3D-печати даже с минимальной мощностью лазера приводят отдельно взятую частицу к фактически полному испарению.

Третьим этапом было исследовано влияния контакта частицы с подложкой на её температуру под воздействием лазера с неизменяющимися параметрами мощности и скорости в процессе печати. Такие параметры взяты из реального эксперимента по печати образцов магнитотвердых материалов на основе фазы  $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$ . Время воздействия лазерного излучения на частицу определялось как отношение пути пробега лазерного пучка к скорости сканирования лазера. Время воздействия излучения лазерным пучком на одну частицу составило 70 мкс. Для моделирования частица была усечена снизу плоскостью радиусом 0 – 25 мкм параллельно плоскости подложки, т.е. до полусферы. Этот этап показал, что плоской грани радиусом 10 мкм от нижнего радиуса частицы достаточно, чтобы передать такое количество тепла подложке, чтобы частица не испарялась под действием лазерного излучения.

Это может косвенно подтверждать тот факт, что частицы несферической формы при контакте с подложкой длинной стороной параллельно плоскости построения, будут менее подвержены избыточному влиянию лазерного излучения и переплавлению. Также показано, что без дополнительного контакта с другими частицами того же порошка или порошка инфильтрующей легкоплавкой добавки, частица в течение некоторого времени будет расплавлена. Далее моделирование продолжалось на цепочке частиц, каждая из которых имела контакт с подложкой плоской гранью радиусом 10 мкм. Нагрев осуществлялся лазерным лучом, который находился в режиме сканирования по плоскости построения образца. На данном этапе варьировался радиус частиц в местах контакта между собой. Разница в радиусах в межчастичном контакте не внесла столь заметной разницы в пиковую температуру поверхности частиц, в отличие от воздействия лазерного пучка на отдельную частицу с различной площадью плоскости контакта частицы и подложки, лишь снизив градиент температуры по объему частиц в среднем. Даже в случае взаимопроникновения и перекрытия оболочек частиц порядка 40 – 50 мкм (половина от объема частицы), такие частицы испытывают нагрев до температуры, превышающей температуру плавления.

Для минимизации температуры в процессе СЛС, дальнейшее развитие данная модель получила с подключением модуля для учета скрытой теплоты фазового перехода. В этом модуле часть подводимой лазером тепловой энергии тратится на переход части объема частицы в жидкую фазу. Это привело к значительному снижению температуры основного объема частиц до значений, приближенных к экспериментальным данным (рисунок 39).



Рисунок 39 – Распределение фаз при спекании цепочки частиц на основе соединения типа (Nd,Pr)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B при учете скрытой теплоты фазового перехода.

Красным показана жидкая фаза, синим – твердая.

В данном подходе помимо применения модуля Phase Change Interface также требовалось применение адаптивной сетки, особенно в месте фазового перехода, чтобы обеспечить сходимость решения. Экспериментально или теоретически точных значений теплоемкости и энтальпии жидкой фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B найти не удалось, поэтому в модель закладывались предустановленные параметры COMSOL для жидкой фазы твердого тела. Основные параметры модуля фазового перехода: приближение к функции Heaviside для описания фазового перехода (кусочно-постоянная функция, равная нулю для отрицательных значений аргумента и единице – для положительных) [92], температура фазового перехода  $T_{1\rightarrow 2}$ , температурный интервал переходной зоны между фазами  $\Delta T_{1\rightarrow 2}$  и скрытая теплота фазового перехода  $L_{1\rightarrow 2}$ .

В расчетах показано, что при хорошем контакте частиц с подложкой (радиус площади плоскости контакта 10 мкм при размере частицы 100 мкм), в жидкофазном состоянии оказывается порядка 30 мкм от верхнего радиуса частиц. При слабом контакте частиц с подложкой (радиус площади плоскости контакта менее 10 мкм при размере частицы 100 мкм) происходит практически полное расплавление частицы, что довольно хорошо описывает формирование первого слоя материала и адгезию с подложкой, но обеспечивает довольно слабую межчастичную связь в последующих слоях, т.к. зона расплава охватывает лишь верхушки частиц и тонкую область бокового контакта, из-за чего объемный образец может стать хрупким и сломаться в процессе печати.

Следующим шагом по моделированию спекания частиц было добавление слоя легкоплавкой добавки (рисунок 40). Для легкоплавкой добавки добавлен дополнительный модуль фазового перехода с температурой плавления 550 °C.



Рисунок 40 – Распределение фаз при спекании цепочки частиц основного магнитотвердого материала, совмещенного с легкоплавкой добавкой при учете скрытой теплоты фазового перехода. Красным – жидкая фаза, синим – твердая

Задавалась следующая конфигурация для моделирования: массив частиц с контактом с подложкой (радиус площади круга контакта 10 мкм), находящийся в слое легкоплавкой добавки (на рисунке представлен в виде вытянутого прямоугольника между частицами и подложкой (белый прямоугольник)). Высота легкоплавкой добавки составила 50 мкм. В данной конфигурации при прежних параметрах синтеза методом СЛС, температуры у основания частиц оказывается достаточно, чтобы расплавить легкоплавкую добавку и обеспечить хорошую адгезию зерен между собой, при этом сохранив основной объем зерна в исходной кристаллической фазе.

В процессе эксперимента на однослойных образцах было показано, что лучшими магнитными гистерезисными свойствами (наибольшие значения *H*<sub>c</sub>) из однослойно напечатанных, обладают образцы, параметры для селективного лазерного спекания которых были подобраны таким образом, чтобы максимально растянуть по времени прогрев частиц как основной магнитотвердой фазы, так и легкоплавкой добавки. На рисунке 41 показано, что для нагрева частиц до температуры плавления легкоплавкой добавки необходим постепенный прогрев образца.



Рисунок 41 – Ступенчатый нагрев частиц порошка, приводящий к достижению необходимых параметров воздействия на образец, для получения наилучших магнитных гистерезисных свойств (наибольших *H*<sub>c</sub>)

На рисунке 42 представлено распределение температуры на нижней поверхности рассматриваемого модельного образца после двух проходов пятна лазерного луча по одной линии. Нижняя поверхность образца (находящаяся в контакте с плоскостью построения) выбрана для того, чтобы продемонстрировать влияние теплового воздействия лазера в толщине образца.



Рисунок 42 – Распределение температуры по нижней поверхности поверхности слоя толщиной 100 мкм при двукратном проходе пятна лазерного пучка

Температура порошка даже при двукратном проходе лазерным пучком составляет 600 – 800 °C. При такой температуре происходит плавление легкоплавкой добавки, но не основного магнитотвердого порошка. Толщина получаемых однослойных образцов при параметрах печати (скорость линейного перемещения пятна лазерного пучка, v = 7200 мм/с, диаметр лазерного пятна, d = 40 мкм, мощность лазерного излучения, P = 48 Bt) в случае моделирования достигает 200 - 250 мкм. Параметры модели не полностью совпадают с результатами натурных экспериментов. Температуры на поверхности образца при расчетах превышают таковые в натурном эксперименте, поскольку высота слоя легкоплавкой добавки в модели равняется половине диаметра частиц основного магнитотвердого материала, а на эксперименте происходит равномерное смешивание частиц обоих порошков. Толщина экспериментально получаемых образцов выше, предсказываемых моделью. По всей видимости, это обусловлено излучением внутри пор образца. Расчет тепловых

параметров образца с порами выполнить не удалось из-за проблем со сходимостью мультифизической модели.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что температура спекаемой лазером поверхности определяется контактом частиц с плоскостью построения и друг другом и учетом скрытой теплоты при наличии легкоплавкой добавки. Основными влияющими факторами на формирование магнитных гистерезисных свойств МТМ, изготавливаемых методом селективного лазерного спекания, а именно, высококоэрцитивного состояния, больших значений остаточной намагниченности и максимального энергетического произведения, являются температура и время воздействия лазерного излучения на поверхность образца.

#### 4.4 Выводы к главе 4

На основе представлений о необходимых параметрах микроструктурного состояния магнитотвердых материалов Nd-Fe-B предложены и опробованы подходы к получению таких материалов в высококоэрцитивном состоянии методом селективного лазерного спекания. На примере однослойных образцов достигнуты значения коэрцитивной силы  $H_c = 19,5$  кЭ непосредственно после спекания и  $H_c = 23$  кЭ после дополнительных термообработок.

Установлены механизмы влияния параметров селективного лазерного спекания на микроструктуру и магнитные гистерезисные свойства магнитотвердых материалов. Основными влияющими факторами являются температура поверхности построения в процессе сканирования и время ее воздействия. Построена модель процессов теплопереноса и фазовых превращений при селективном лазерном спекании магнитотвердых материалов.

Экспериментально получено распределение по коэрцитивностям зерен в одиночном слое образца по толщине. Распределение имеет выраженный максимум, связанный с тем, что в этой области формируется микроструктура, представляющая

собой наноразмерные зерна, разделенные парамагнитной прослойкой, обогащенной редкоземельным металлом.

Превалирующим механизмом высококоэрцитивного состояния изотропных магнитотвердых материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания, является задержка зародышеобразования.

# Глава 5. Процессы перемагничивания текстурированных магнитотвердых материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания

Основным технологий преимуществом аддитивных ПО сравнению с является возможность локального управления традиционными магнитными свойствами образцов в процессе создания. Для магнитотвердых материалов и изготовленных из них постоянных магнитов одними из основных характеристик являются величины остаточной намагниченности и максимального энергетического произведения. Для обеспечения их приемлемого уровня необходимо текстурирование осей легкого намагничивания частиц порошка. В соответствии с выбранными подходами использовалась смесь порошков: анизотропного порошка основной фазы на основе соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B с наноразмерными зернами и порошка легкоплавкой добавки.

Основным магнитотвердым порошком в рамках данной работы выбран коммерчески производимый порошок марки MQA 38-14 (Magnequench Ltd.) Материал MQA был выбран в качестве модельного объекта и исходного сырья для изготовления текстурированных образцов магнитотвердых материалов методом селективного лазерного спекания.

MQA – это анизотропный порошок сплава на основе фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, полученный методом горячей деформации. Особенностью данного материала является структура: наноразмерные зерна с латеральными размерами (перпендикулярно оси с кристаллита) 50 – 100 нм с выделенной осью текстуры, в пределах частицы размером до 50 мкм. Также для данного материала характерно наличие межзеренных парамагнитных прослоек.

Для изготовления текстурированных магнитотвердых образцов методом селективного лазерного спекания было разработано устройство для локального нанесения порошка на поверхность построения с возможностью приложения магнитного поля как в процессе, так и после нанесения порошка. На рисунке 43 представлено изображение сегмента чертежа магнитной системы, которая крепилась в области построения аддитивной системы селективного лазерного спекания. Магнитная система для текстурирования была изготовлена к.ф.-м.н. Незнахиным Д.С.



Рисунок 43 – Сегмент чертежа магнитной системы

## 5.1 Фазовый состав и микроструктура нанокристаллических сплавов марки MQA

На рисунке 44 представлен результат рентгеноструктурного анализа порошка MQA. Рентгенограмма позволяет идентифицировать пики от основной фазы  $Nd_2Fe_{14}B$ , а также отмечено присутствие фазы на основе оксида железа  $Fe_2O_3$ .



Рисунок 44 – Результаты рентгеноструктурного анализа порошка MQA

На рисунке 45(а, б) приведены изображения микроструктуры материала MQA, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На левом рисунке приведен характерный размер и форма частицы порошка MQA, из изображения следует, что размер частиц сплава может достигать 150 мкм. На рисунке 45(б) видны очертания зерен и контуры межзеренных границ. Можно заметить, что зерна имеют слега вытянутую форму с характерным размером 50х100 нм<sup>2</sup>.



103

Рисунок 45 – Изображение шлифа частицы порошка MQA полученное методом сканирующей электронной микроскопии

#### 5.2 Оценка текстурирования магнитотвердых порошков в процессе 3D-печати

В процессе включения магнитного поля и вращения частиц основной фазы частицы добавки, расположенные сверху, проваливаются в нижние слои и вместо слоистой формируется Для структуры смесь порошков. исследования «проваливаемости» легкоплавкого порошка перед использованием порошка MQA был использован быстрозакаленный сплав ввиду сложности получения порошка с текстурой осей легкого намагничивания. Быстрозакаленный сплав изотропен по свойствам, но его частицы имеют выраженную анизотропию формы, в результате чего частицы вращаются в магнитном поле. Формирование конгломератов частиц основного порошка в поле приводит к изменению плотности слоя. С другой стороны, печать образцов с разделением на отдельные области и временным перерывом в процессе печати вызывает изменение условий нагрева-охлаждения, что приводит к механической непрочности образцов по этим границам. Во избежание таких механических непрочностей, области печатались с наложением на друг друга. На рисунке 46 представлена фотография первого получившегося механически прочным

образца. Заметные полосы на поверхности от нижней левой к верхней правой грани разделяют области, напечатанные по отдельности.



Рисунок 46 – Механически прочный образец, напечатанный в магнитном поле изменяющейся конфигурации

Предельные петли магнитного гистерезиса полученных образцов после печати в магнитном поле представлены на рисунке 47.



Рисунок 47 – Предельные петли магнитного гистерезиса образца, напечатанного в магнитном поле изменяющейся конфигурации

Область I – область печати, на которую после нанесения двух слоев порошка магнитное поле воздействовало 1 раз, после чего (при включенном внешнем поле) на область воздействовал лазер. Область II – последняя из областей, на которую воздействовал лазер. Порошок в этой области подвергался воздействию магнитного поля при 5 различных ориентациях. Опробована печать как один раз каждой области (однократное воздействие лазером), так и многократное. Первый раз – лазерный луч сканирует по порошку, приводя к его спеканию, второй и последующие разы лазерный луч сканирует по уже спеченному порошку. Предполагалось, что коэрцитивная сила области I образца будет выше таковой области II ввиду того, что слой основного порошка не будет подвергаться воздействию слишком высокой температуры. Эксперимент показал, что ситуация противоположная. Область II демонстрирует большую величину коэрцитивной силы причем как при однократном, так и многократном сканировании лазерным лучом. Различия намагниченности в больших полях обусловлены различным локальным содержанием добавки. Однако даже увеличенное содержание последней в области I не приводит к увеличению коэрцитивной силы выше значения в области II. По всей видимости, в области II в процессе вращения вектора магнитного поля формируется более плотная насыпка, что обеспечивает лучший тепловой контакт с напечатанной областью и более низкую температуру жидкофазного спекания.

Для перехода к селективному лазерному спеканию анизотропных порошков опробованы несколько подходов к оценке напряженности магнитного поля для ориентации частиц порошка MQA.

Первый подход заключался в измерении кривой намагничивания ансамбля свободно насыпанных частиц и частиц с фиксированным положением. Для реализации свободной насыпки порошка использована полипропиленовая капсула аналогичная по форме лекарственной. Порошок насыпался как d сухом виде, так и с добавлением этилового спирта и глицерина. Результаты измерений кривых намагничивания этих порошков приведены на рисунке 48.



Рисунок 48 – Кривые намагничивания порошков в средах с различными реологическими свойствами

Спирт и глицерин были использованы в качестве смазки для уменьшения сухого трения между частицами. Для измерения кривой намагничивания изотропного порошка последний фиксировался в медной капсуле пицеином. На рисунке 49 приведено отношение удельных намагниченностей фиксированного порошка к сухому свободному.



Рисунок 49 – Зависимость отношения намагниченности фиксированного порошка к сухого свободного

Первоначальное снижение отношения указывает на вращение частиц порошка, начинающееся практически с нулевого поля. Минимального значения кривая достигает в поле напряженностью 1,5 кЭ. Значение отношения в минимуме составляет 0.56. что, В соответствии с моделью Стонера-Вольфарта (величина намагничивающего поля составляет около 2% от поля анизотропии и вращением намагниченности в частицах можно пренебречь), указывает на высокую степень текстуры  $k_{\text{texture}} = m_{\text{r}}/m_{\text{s}} = 0.87$ . Текстурирование этого порошка в поле H = 90 кЭ и оценка отношения из закона приближения намагниченности к насыщению с учетом величины размагничивающего фактора дает предельную степень текстуры при непосредственном взаимодействии частиц  $k_{\text{texture}} = m_{\text{r}}/m_{\text{s}} = 0.88$ . Это означает, что свободно насыпанному порошку достаточно поля напряженностью 1,5 кЭ для получения практически предельной степени текстуры.

Второй наблюдении подход заключается В визуальном процесса текстурирования и формирования конгломератов частиц. На рисунке 49 также микроскопические изображения ансамблей частиц с низкой представлены плотностью насыпки в магнитном поле. В качестве модельной поверхности для проведения наблюдений выбрана бумага, ввиду высокой шероховатости поверхности, моделирующей слой спеченного порошка. В магнитном поле напряженностью до 500 Э практически не происходит образования конгломератов частиц. При напряженности поля 1,5 кЭ конгломераты частиц выстраиваются в «цепочки», что говорит о текстурируемости порошка в данном магнитном поле. При дальнейшем увеличении поля «цепочки» порошка «склеиваются» между собой.

# 5.3 Магнитные гистерезисные свойства текстурированных образцов магнитотвердых материалов, изготовленных методом СЛС

Для опробования текстурирования частиц порошка MQA для изготовления магнитотвердых образцов методом СЛС, в магнитном поле в аддитивной системе селективного лазерного спекания изготовлены несколько массивов Хальбаха, состоящие из 5 элементов. Вектор магнитного поля при переходе от одного элемента к другому поворачивался на угол от 22,5° до 45°. Ширина отдельных элементов составляла 1 мм. После нанесения обоих слоев выполнялось включение поля напряженностью около 1,5 кЭ и последующее селективное лазерное спекание. На рисунке 50 представлен внешний вид образца массива Хальбаха с поворотом оси текстуры на 45° в соседних областях.


Рисунок 50 – Внешний вид (вид сверху) поверхности напечатанного массива Хальбаха

Желтыми линиями отмечены места стыков областей с различной ориентацией оси текстуры. Желтыми стрелками обозначена направление прикладываемых магнитных полей. Интересно отметить, что в области 1 (на рисунке сверху) размеры спекшихся «капель» больше таковых в области 5.

На рисунках 51, 52 представлены фотографии так называемой индикаторной пленки, расположенной над массивами Хальбаха. Фотография на рисунке 51 сделана в положении, таком же, как и образец на рисунке 50.



Рисунок 51 – Вид индикаторной пленки над поверхностью массива Хальбаха с

изменением ориентации намагниченности на 45°



Рисунок 52– Вид индикаторной пленки над поверхностью массива Хальбаха с изменением ориентации намагниченности на 45°

Фотография, представленная на рисунке 52, сделана на большем расстоянии. На рисунке 53 представлены результаты расчетов распределения в программе Comsol

Multiphysics суммы компонент X и Y магнитной индукции над поверхностью массива Хальбаха.



Рисунок 53– Ориентация намагниченности (стрелки) и распределение суммы X и Y компонент магнитной индукции над поверхностью массива Хальбаха с изменением ориентации намагниченности на 45°

Цветом представлена сумма компонент индукций, векторами представлено распределение намагниченности в элементах массива. Индикаторная пленка светлая при условии совпадения вектора магнитной индукции и поверхности пленки. Цветовое отображение настроено таким образом, что светлым элементам пленки примерно соответствует белый цвет на изображении.

Некоторое несоответствие распределений обусловлено относительно небольшой величиной коэрцитивной силы напечатанных образцов. Исходя из анализа открытой литературы, это первые полученные методом 3D-печати образцы со сложным распределением осей текстуры в образце.

111

Предельные петли магнитного гистерезиса образцов массива Хальбаха представлены на рисунке 54.



Рисунок 54 – Предельные петли магнитного гистерезиса текстурированных магнитотвердых образцов после СЛС и термообработки

Коэрцитивная сила образцов непосредственно после получения составляет  $H_c = 2$  кЭ, после отжига, в процессе которого происходит инфильтрация,  $H_c$  увеличивается до 4 кЭ. Разница в величинах намагниченности, по всей видимости, обусловлена разным содержанием легкоплавкой эвтектики. Оба измеренных образца состоят как минимум из двух соседних областей с разной ориентацией намагниченности, поэтому петли гистерезиса отличаются от таковых, свойственных хорошо текстурированным образцам при измерении вдоль оси текстуры.

Микроструктура магнитотвердых образцов с вариацией размеров частиц от 100 нм до нескольких микрон, полученная методом селективного лазерного плавления, вызывает ряд вопросов о процессах перемагничивания, реализуемых в ней. На рисунке 55 представлены кривые намагничивания сплава MQA и текстурированного образца магнитотвердого материала, изготовленного методом СЛС из терморазмагниченного состояния.



Рисунок 55 – Кривые намагничивания синтезированного магнитотвердого текстурированного образца и текстурированного порошка MQA

На кривой намагничивания МОА есть две области намагничивания: от 0 до 10 кЭ и от 13 до 19 кЭ. Коэрцитивная сила этого сплава составляет 12,8 кЭ, и величина намагниченности при этом значении напряженности намагничивающего поля составляет около половины от таковой при H = 30 кЭ. Кривая намагничивания напечатанного магнита характеризуется выпуклостью вверх во всем диапазоне полей. При напряженности магнитного поля, равного коэрцитивной силе, намагниченность составляет 86 % от намагниченности при H = 30 кЭ. Такая кривая в случае образца магнитотвердого материала или сплава на основе соединения Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B характерна для зародыша обратной фазы образования основной механизма как причины высококоэрцитивного состояния. В терморазмагниченном состоянии каждое зерно магнитотвердого образца разбито на несколько магнитных доменов. Приложение магнитного поля приводит к сравнительно легкому смещению доменных границ и увеличению намагниченности. В терморазмагниченном состоянии MOA В присутствуют как многодоменные частицы, намагничивающиеся путем смещения доменных границ, так и более мелкие однодоменные частицы. Влияние высокой (порядка 1200 °C) температуры от лазерного излучения в процессе 3D-печати на материал приводит к увеличению размера частиц. При относительно тонких (~1 нм) парамагнитных прослойках между зернами или наличии контактов небольшой площади, перемагничивание происходит не как только образование зародышей обратной фазы под действием только внешнего магнитного поля и локального снижения константы анизотропии, но как некий механизм, промежуточный между задержкой смещения доменных стенок и зародышеобразованием.

Ha 56 обратимых рисунке приведены зависимости магнитных восприимчивостей  $\chi(H)$  образцов MQA и текстурированного магнитотвердого материала, изготовленного методом СЛС. В терморазмагниченном состоянии образец MQA имеет магнитную восприимчивость  $\chi(H = 0) \sim 5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/г. При намагничивании ИЗ терморазмагниченного состояния происходит снижение магнитной восприимчивости. В свою очередь, образец, изготовленный методом СЛС имеет магнитную восприимчивость  $\gamma(H=0) \sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\Gamma$ , а при намагничивании из состояния так происходит терморазмагниченного же снижение магнитной восприимчивости.



Рисунок 56 – Зависимости удельной намагниченности  $\sigma(H)$ , обратимой магнитной восприимчивости в поле  $\chi(H)$  и обратимой магнитной восприимчивости после выключения намагничивающего или размагничивающего поля, обратимой магнитной восприимчивости в состоянии остаточной намагниченности  $\chi_{H=0}(H)$  текстурированного порошка MQA и текстурированного объемного образца

Восприимчивости  $\chi(H)$  и  $\chi_{H=0}(H)$  монотонно убывают по мере возрастания намагничивающего поля (положительные ветви) как в случае с исходным материалом, так и в случае образца после СЛС. Для MQA в области размагничивающих полей наблюдается первоначальный рост восприимчивостей примерно до значений напряженности магнитного поля, равных коэрцитивной силе образца. Этот небольшой рост может быть связан с «распушением» магнитных моментов по мере размагничивания образца. При напряженности размагничивающего поля, превышающего  $H_c$ , угол между магнитными моментами и вектором магнитного поля уменьшается, в результате чего в соответствии с соотношением  $\chi = \frac{M_S^2 \sin^2 \theta}{2K}$ уменьшается магнитная восприимчивость.

При отрицательных полях для образца после СЛС также наблюдается небольшой пик на зависимости  $\chi_{H=0}(H)$  при  $H \approx H_c$ . Небольшая величина пика по сравнению с начальной магнитной восприимчивостью указывает на почти полное или

полное отсутствие доменных стенок в зернах. Небольшой пик может быть обусловлен обменным взаимодействием между зернами [74].

Столь малый пик восприимчивости  $\chi_{H=0}(H)$  при размагничивании указывает на то, что в данном образце практически не возникает свободных доменных границ. Так происходит, потому что появившаяся ДГ фактически сразу перемагничивает весь объем зерна и не оказывает влияния на магнитную восприимчивость. При этом доменная стенка, в качестве места закрепления остановится на границе зерна или исчезнет.

На основе этого можно предложить гипотезу, что зерна MQA перемагничиваются практически независимо от ближайших соседей, за счет локального движения доменных стенок внутри зерен и их закрепления на границе зерен или исчезновения. Подобное поведение восприимчивости  $\chi_{H=0}(H)$  наблюдается и в случае текстурированного образца магнитотвердого материала, изготовленного методом СЛС. Такой характер восприимчивости при размагничивании указывает на достаточно хорошую магнитную изоляцию зерен друг от друга.

Ключевым механизмом перемагничивания в текстурированных порошках марки MQA и изготавливаемых из них текстурированных образцах магнитотвердых материалов методом СЛС является комбинация механизмов задержки формирования зародыша перемагничивания и задержки смещения доменных границ.

## 5.4 Выводы к главе 5

Экспериментально показана возможность 3D-печати анизотропных магнитотвердых материалов в магнитном поле. Оценена необходимая напряженность магнитного поля для текстурирования нанокристаллических порошков марки MQA. Напряженность магнитного поля при печати составляла *H* ~ 1,5 кЭ.

Ключевым механизмом перемагничивания в текстурированных порошках марки MQA и изготавливаемых из них текстурированных образцах магнитотвердых

116

материалов методом СЛС является комбинация механизмов задержки формирования зародыша перемагничивания и задержки смещения доменных границ.

### Заключение

1 Предложены модели процессов перемагничивания нанокристаллических сплавов R-Fe-B с парамагнитной прослойкой между зернами (застехиометрические), зернами только основной магнитотвердой фазы (стехиометрические) и с основной магнитотвердой совокупностью И магнитомягкой фаз (достехиометрические). Механизмы перемагничивания в каждой из групп различны: в первом случае механизмом высококоэрцитивного состояния является задержка формирования зародыша перемагничивания. В случае достехиометрических и стехиометрических сплавов механизм высококоэрцитивного состояния определяется комбинацией задержки образования зародыша перемагничивания и задержкой смещения доменных границ. Разделение этих механизмов принципиально невозможно ввиду сильного межзеренного взаимодействия. Перемагничивание магнитотвердых зерен во всех случаях осуществляется смещением доменной границы.

2 Установлено, что при разных параметрах селективного лазерного спекания коэрцитивная сила может отличаться в 5 – 10 раз. Основными влияющими факторами процесса печати на микроструктуру и магнитные гистерезисные свойства являются температура поверхности построения и время воздействия этой температуры. Варьируя соотношение основного магнитотвердого порошка и порошка легкоплавкой добавки можно целенаправленно изменять намагниченность и коэрцитивную силу различных частей изготавливаемого образца магнитотвердого материала. На примере однослойных образцов без использования тяжелых редкоземельных металлов достигнуты значения коэрцитивной силы  $H_c = 19,5$  кЭ непосредственно после спекания и  $H_c = 23$  кЭ после дополнительных термообработок.

3 Экспериментально получено распределение по коэрцитивностям зерен в одиночном слое образца по толщине. Распределение имеет выраженный максимум, связанный с тем, что в этой области формируется микроструктура, представляющая

#### 118

собой наноразмерные зерна, разделенные прослойкой, обогащенной редкоземельным металлом. Коэрцитивность вблизи поверхности, на которую воздействовал лазерный луч, снижена в результате формирования крупных зерен фазы типа Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и кристаллитов α-Fe. Коэрцитивность нижней части слоя равна таковой исходного магнитотвердого порошка ввиду того, что температура в этой области не превысила температуру плавления легкоплавкой добавки.

4 Основная проблема получения высокой коэрцитивной силы в магнитотвердых материалах, изготавливаемых методом селективного лазерного спекания, заключается в том, что сформировавшиеся крупные кристаллиты не разделены обогащенной редкоземельным металлом прослойкой.

5 На основании проведенных исследований магнитных гистерезисных свойств однослойных и объемных образцов магнитотвердых материалов (петель магнитного гистерезиса и их производных, обратимой магнитной восприимчивости), изготовленных методом селективного лазерного спекания, высококоэрцитивное состояние преимущественно обусловлено задержкой образования зародышей обратной магнитной фазы.

6 Экспериментально показана принципиальная возможность 3D-печати анизотропных магнитотвердых материалов с пространственно зависимыми ориентациями оси текстуры.

## Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

В качестве перспектив дальнейших исследований можно предложить модификацию текстурирующей магнитной системы, размещаемой в принтере, изменение химического и фазового составов порошков для достижения больших значений коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и максимального энергетического произведения магнитотвердых материалов, изготавливаемых методом селективного лазерного спекания.

# Обозначения и сокращения

- δ ширина доменной границы;
- (ВН)<sub>тах</sub> максимальное энергетическое произведение;
- *М*<sub>s</sub> намагниченность насыщения;
- *H*<sub>c</sub> коэрцитивная сила (коэрцитивность);
- НА поле магнитокристаллической анизотропии;
- σ<sub>s</sub> удельная намагниченность насыщения;
- σ<sub>r</sub> остаточная удельная намагниченность;
- *K*<sub>1</sub> первая константа магнитокристаллической анизотропии;
- *К*<sub>эфф.</sub> эффективная константа магнитокристаллической анизотропии;
- $J_{\rm r}$  остаточная намагниченность;
- EDX Energy-dispersive X-ray spectroscopy (метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии)
- FDM Fused Deposition Modeling (экструзия материала);
- HDDR Hydrogenation Disproportionation Desorption and Recombination (метод высокотемпературной водородной обработки)
- PBF Powder Bed Fusion (синтез на подложке);
- XRD X-Ray Diffraction (порошковая рентгеновская дифракция);
- АТ аддитивные технологии;
- БЗС быстрозакаленные сплавы;
- ДГ доменная граница;
- МТМ магнитотвердые материалы;
- РЗМ редкоземельные металлы;
- СЛС селективное лазерное спекание;
- СЛП селективное лазерное плавление;
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия;
- ТО термообработка.

# Список литературы

1. Мальцева В.Е., Волегова Е.А., Волегов А.С. Разработка установки для измерения магнитных свойств материалов в замкнутой магнитной цепи // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019 – Тез. докл. VI Междунар. молодеж. науч. конф., УрФУ – Екатеринбург, 2019. – С. 319, 320.

2. Huber C. et al. 3D print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3D magnetic field scanning with an end-user 3D printer // Applied Physics Letters. 2016. Vol. 109, № 16. P. 162401.

3. Li L. et al. A novel method combining additive manufacturing and alloy infiltration for NdFeB bonded magnet fabrication // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Vol. 438. P. 163–167.

4. Li L. et al. Big Area Additive Manufacturing of High Performance Bonded NdFeB Magnets // Sci Rep. 2016. Vol. 6, № 1. P. 36212.

5. Paranthaman M.P. et al. Binder Jetting: A Novel NdFeB Bonded Magnet Fabrication Process // JOM. 2016. Vol. 68, № 7. P. 1978–1982.

6. Huber C. et al. Coercivity enhancement of selective laser sintered NdFeB magnets by grain boundary infiltration // Acta Materialia. 2019. Vol. 172. P. 66–71.

 Li L. et al. Fabrication of highly dense isotropic Nd-Fe-B nylon bonded magnets via extrusion-based additive manufacturing // Additive Manufacturing. 2018. Vol. 21. P. 495–500.

8. Jaćimović J. et al. Net Shape 3D Printed NdFeB Permanent Magnet // Adv Eng Mater. 2017. Vol. 19, № 8. P. 1700098.

 ГОСТ Р 57558-2017/ISO/ASTM 52900:2015 Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения. – Введ. 2017-12-01. – М.: Стандартинформ. – 2018.

10. Shen A. et al. 3D printing of polymer-bonded magnets from highly concentrated, plate-like particle suspensions // Materials & Design. 2019. Vol. 183. P. 108133.

### 121

11. Bittner F., Thielsch J., Drossel W.-G. Laser powder bed fusion of Nd–Fe–B permanent magnets // Prog Addit Manuf. 2020. Vol. 5, № 1. P. 3–9.

12. Volegov A.S. et al. Additive manufacturing of heavy rare earth free highcoercivity permanent magnets // Acta Materialia. 2020. Vol. 188. P. 733–739.

13. АО «НПП «Исток» им. Шокина» / [Электронный ресурс] //: [сайт]. — URL: https://istokmw.ru/magnets/ (дата обращения: 20.02.2025).

14. ООО "ПОЗ-Прогресс" / [Электронный ресурс] //: [сайт]. — URL: http://poz-progress.ru/index.php/ (дата обращения: 20.02.2025).

15. JL MAG Rare-Earth Co., Ltd. / [Электронный ресурс] //: [сайт]. — URL: https://www.jlmag.com.cn/en (дата обращения: 20.02.2025).

16. SDM Magnetics Co.,Ltd / [Электронный ресурс] //: [сайт]. — URL: https://www.sdmmagnetic.com/ (дата обращения: 20.02.2025).

17. Croat J.J., Ormerod J. The history of permanent -magnets // Modern Permanent Magnets. Elsevier, 2022. P. 1–30.

18. Gutfleisch O. et al. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient // Adv. Mater. 2011. Vol. 23, № 7. P. 821– 842.

19. Meiklejohn W.H., Bean C.P. New Magnetic Anisotropy // Phys. Rev. 1956. Vol. 102, № 5. P. 1413–1414.

20. Mishin D.D. Effects of Lattice Defects on the Properties of Magnetic Materials. Sverdlovsk: Ural'skii Gosuniversitet, 1969.

21. Mishin D.D., Mar'in G.A. Dislocation theory of the energy loss during remagnetization of a ferromagnet // Soviet Physics Journal. 1971. Vol. 14, № 5. P. 626–631.

22. Vasilenko D.Yu. et al. Magnetics Hysteresis Properties and Microstructure of High-Energy (Nd,Dy)–Fe–B Magnets with Low Oxygen Content // Phys. Metals Metallogr. 2021. Vol. 122, № 12. P. 1173–1182.

23. von Petersdorff-Campen K. et al. 3D Printing of Functional Assemblies with Integrated Polymer-Bonded Magnets Demonstrated with a Prototype of a Rotary Blood Pump // Applied Sciences. 2018. Vol. 8, № 8. P. 1275.

24. Windl R. et al. Contactless and absolute linear displacement detection based upon 3D printed magnets combined with passive radio-frequency identification // AIP Advances. 2017. Vol. 7, № 11. P. 115121.

25. Ortner M. et al. Application of 3D-printed magnets for magnetic position detection systems // 2017 IEEE SENSORS. Glasgow: IEEE, 2017. P. 1–3.

26. Taylor A.P. et al. Fully 3D-Printed, Monolithic, Mini Magnetic Actuators for Low-Cost, Compact Systems // J. Microelectromech. Syst. 2019. Vol. 28, № 3. P. 481–493.

27. Lammers S. et al. Additive Manufacturing of a lightweight rotor for a permanent magnet synchronous machine // 2016 6th International Electric Drives Production Conference (EDPC). Nuremberg, Germany: IEEE, 2016. P. 41–45.

28. Kersten W. et al. Additive-Manufactured and Topology-Optimized Permanent-Magnet Spin Rotator for Neutron Interferometry // Phys. Rev. Applied. 2019. Vol. 12, № 1. P. 014023.

29. Kolb T. et al. Laser Beam Melting of NdFeB for the production of rare-earth magnets // 2016 6th International Electric Drives Production Conference (EDPC). Nuremberg, Germany: IEEE, 2016. P. 34–40.

30. Goll D. et al. Additive Manufacturing of Textured FePrCuB Permanent Magnets // Micromachines. 2021. Vol. 12, № 9. P. 1056.

31. Volegov A.S., Bolyachkin A.S., Kudrevatykh N.V. A New Method of Intergrain Exchange Interaction Energy Determination in Nanostructured Alloys with Spontaneous Spin-Reorientation Transition // SSP. 2015. Vol. 233–234. P. 615–618.

32. Bolyachkin A.S. et al. Characterisation of high-anisotropy nanocrystalline alloys based on magnetic susceptibilities in the remanent state // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 486. P. 165270.

33. Betancourt R J.I., Davies H.A. Coercivity mechanism in nanophase (Nd–Pr)– Fe–B melt spun alloys // Physica B: Condensed Matter. 2002. Vol. 320, № 1–4. P. 294–296.

34. Hussain M. et al. Composition related magnetic properties and coercivity mechanism for melt spun [(La0.5Ce0.5)1–xREx]10Fe84B6 (RE=Nd or Dy) nanocomposite alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2016. Vol. 399. P. 26–31.

35. Hadjipanayis G.C., Kim A. Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R-Fe-B magnets (invited) // Journal of Applied Physics. 1988. Vol. 63, № 8. P. 3310–3315.

36. Grönefeld M., Kronmüller H. Initial magnetization curve and hardening mechanism in rapidly quenched Nd □ Fe □ B magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1990. Vol. 88, № 3. P. L267–L274.

37. Liu Z.W., Davies H.A. Intergranular exchange interaction in nanocrystalline hard magnetic rare earth–iron–boron-based melt-spun alloy ribbons // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42, № 14. P. 145006.

38. Hadjipanayis G.C., Lawless K.R., Dickerson R.C. Magnetic hardening in ironneodymium-boron permanent magnets // Journal of Applied Physics. 1985. Vol. 57, № 8. P. 4097–4099.

39. Hirosawa S. et al. Magnetization and magnetic anisotropy of R2Co14B and Nd2(Fe1-x Co x)14B measured on single crystals // Journal of Applied Physics. 1987. Vol. 61, No 8. P. 3571-3573.

40. Pinkerton F.E., Van Wingerden D.J. Magnetization process in rapidly solidified neodymium-iron-boron permanent magnet materials // Journal of Applied Physics. 1986. Vol. 60, № 10. P. 3685–3690.

41. Mishra R.K. Microstructure of melt-spun Nd-Fe-B magnequench magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1986. Vol. 54–57. P. 450–456.

42. Croat J.J. et al. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of highperformance permanent magnets (invited) // Journal of Applied Physics. 1984. Vol. 55, № 6. P. 2078–2082. 43. Chu K.-T. et al. Rapid magnetic hardening by rapid thermal annealing in NdFeB-based nanocomposites // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. Vol. 38, № 22. P. 4009–4014.

44. Hono K., Sepehri-Amin H. Strategy for high-coercivity Nd–Fe–B magnets // Scripta Materialia. 2012. Vol. 67, № 6. P. 530–535.

45. Bolyachkin A.S. et al. δM plots of nanocrystalline hard magnetic alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2021. Vol. 529. P. 167886.

46. Gutfleisch O. et al. Nanocrystalline high performance permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2002. Vol. 242–245. P. 1277–1283.

47. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // IEEE Trans. Magn. 1991. Vol. 27, № 4. P. 3475–3518.

48. Kronmüller H., Durst K.-D., Sagawa M. Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1988. Vol. 74, № 3. P. 291–302.

49. Gavigan J.P., Givord D. Intrinsic and extrinsic properties of rare earth-transition metal compounds and permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1990. Vol. 84, № 3. P. 288–298.

50. Уржумцев А.Н. Высококоэрцитивное состояние и особенности перемагничивания нано- и микрокристаллических сплавов на основе соединений типа Nd2Fe14B И Sm2Co17: дис. канд. физ.-мат. наук: 1.3.12 / Уржумцев Андрей Николаевич. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2022. – 160 с.

51. Kneller E.F., Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets // IEEE Trans. Magn. 1991. Vol. 27, № 4. P. 3588–3560.

52. Maltseva V.E. et al. Intergrain exchange interaction of Pr-Fe-B composite nanocrystalline alloys. Surabaya, Indonesia, 2020. P. 030004.

53. Tosoni O. et al. High-coercivity copper-rich Nd-Fe-B magnets by powder bed fusion using laser beam method // Additive Manufacturing. 2023. Vol. 64. P. 103426.

54. Neznakhin D.S. et al. Phase composition and magnetic properties of (Sm,Zr)Fe11Ti magnets produced by selective laser melting // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2022. Vol. 563. P. 169937.

55. Maltseva V.E. et al. The Magnetic Properties of a NdFeB Permanent Magnets Prepared by Selective Laser Sintering // Phys. Metals Metallogr. 2022. Vol. 123, № 8. P. 740–745.

56. Bittner F., Thielsch J., Drossel W.-G. Microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B permanent magnets produced by laser powder bed fusion // Scripta Materialia. 2021. Vol. 201. P. 113921.

57. Pelevin I.A. et al. New Scanning Strategy Approach for Laser Powder Bed Fusion of Nd-Fe-B Hard Magnetic Material // Metals. 2023. Vol. 13, № 6. P. 1084.

58. Sridharan N. et al. Rationalization of solidification mechanism of Nd–Fe–B magnets during laser directed-energy deposition // J Mater Sci. 2018. Vol. 53, № 11. P. 8619–8626.

59. Pelevin I.A. et al. Laser powder bed fusion of Nd2Fe14B+Nd70Cu30 hard magnetic material using double exposure scanning strategy // Solid State Sciences. 2024. Vol. 154. P. 107608.

60. Pelevin I.A. et al. Selective laser melting of Nd-Fe-B: Single track study // Materials Letters. 2022. Vol. 315. P. 131947.

61. Schäfer L. et al. Design and Qualification of Pr–Fe–Cu–B Alloys for the Additive Manufacturing of Permanent Magnets // Adv Funct Materials. 2021. Vol. 31, № 33. P. 2102148.

62. Kruth J.P. et al. Selective laser melting of iron-based powder // Journal of Materials Processing Technology. 2004. Vol. 149, № 1–3. P. 616–622.

63. Kronmüller H. et al. Micromagnetism and microstructure of hard magnetic materials // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. Vol. 29, № 9. P. 2274–2283.

64. Goll D., Seeger M., Kronmüller H. Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1998. Vol. 185, № 1. P. 49–60.

65. Goll D. Micromagnetism and microstructure – tailoring of high-performance permanent magnets // International Journal of Materials Research. 2022. Vol. 93, № 10. P. 1009–1018.

66. Goll D., Kronmüller H. High-performance permanent magnets // Naturwissenschaften. 2000. Vol. 87, № 10. P. 423–438.

67. Goll D. et al. Additive Manufacturing of Bulk Nanocrystalline FeNdB Based Permanent Magnets // Micromachines. 2021. Vol. 12, № 5. P. 538.

68. Trauter F. et al. Bulk Nanocrystalline Permanent Magnets by Selective Laser Melting // Practical Metallography. 2021. Vol. 58, № 10. P. 630–643.

69. Schäfer K. et al. Laser powder bed fusion of anisotropic Nd-Fe-B bonded magnets utilizing an in-situ mechanical alignment approach // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2023. Vol. 583. P. 171064.

70. Bittner F. et al. The impact of post-processing heat treatment on the magnetic properties of additively manufactured Nd-Fe-B magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2024. Vol. 603. P. 172238.

71. Волегов А.С. Межзеренное обменное взаимодействие в наноструктурированных сплавах системы РЗМ-3d-металл-бор и его роль в формировании их фундаментальных и гистерезисных магнитных свойств: дис. канд. физ.-мат. наук. 2012. 161 с.

72. Русаков, Артемий Арсеньевич. Рентгенография металлов [Текст]: [Учебник для вузов по специальности "Физика металлов"] / А.А. Русаков. - Москва : Атомиздат, 1977.

73. Kelly P.E. et al. Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films // IEEE Trans. Magn. 1989. Vol. 25, № 5. P. 3881–3883.

74. Волегов А.С. Межзеренное обменное взаимодействие в наноструктурированных сплавах системы P3M-3d-металл-бор и его роль в формировании их фундаментальных и гистерезисных магнитных свойств: дис. канд. физ.-мат. наук. 2012. 161 р.

75. Кондорский Е.И., С. В. Вонсовский и Я. С. Шур. Ферромагнетизм // Успехи физических наук. 1948. Vol. 36, № 9. Р. 129–131.

76. Hadjipanayis G.C., Kim A. Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R-Fe-B magnets (invited) // Journal of Applied Physics. 1988. Vol. 63, № 8. P. 3310–3315.

77. Matsuura Y. et al. Temperature properties of the alignment dependence of coercive force decrease ratio and the angular dependence of coercive force in Nd–Fe–B sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2016. Vol. 398. P. 246–252.

78. Givord D., Rossignol M., Barthem V.M.T.S. The physics of coercivity // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2003. Vol. 258–259. P. 1–5.

79. Sepehri-Amin H. et al. Grain boundary and interface chemistry of an Nd–Fe– B-based sintered magnet // Acta Materialia. 2012. Vol. 60, № 3. P. 819–830.

80. Kronmüller H., Durst K.-D., Martinek G. Angular dependence of the coercive field in sintered Fe77Nd15B8 magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1987. Vol. 69, № 2. P. 149–157.

81. Fischbacher J. et al. On the limits of coercivity in permanent magnets // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 111, № 7. P. 072404.

82. Kim M.J. et al. Magnetocrystalline anisotropy of Pr2Fel4B // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2000. Vol. 222, № 1–2. P. 86–88.

83. Skomski R. Simple Models of Magnetism. Oxford University Press, 2008.

84. Derewnicka-Krawczyńska D. et al. Influence of Nb, Mo, and Ti as doping metals on structure and magnetic response in NdFeB based melt spun ribbons // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Vol. 462. P. 83–95.

85. Hadjipanayis G.C. Nanophase hard magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. Vol. 200, № 1–3. P. 373–391.

86. Ogawa D. et al. Negative exchange coupling in Nd2Fe14B(100)/  $\alpha$  -Fe interface // Applied Physics Letters. 2015. Vol. 107, No 10. P. 102406.

87. Ogawa D. et al. Evaluation of interlayer exchange coupling in α-Fe(100)/Nd2Fe14B(001) films // Journal of the Korean Physical Society. 2013. Vol. 63, №
3. P. 489–492.

88. Bolyachkin A.S., Volegov A.S., Kudrevatykh N.V. Intergrain exchange interaction estimation from the remanence magnetization analysis // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. Vol. 378. P. 362–366.

89. Болячкин А.С. МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ АНСАМБЛЯ ОБМЕННОСВЯЗАННЫХ ОДНОДОМЕННЫХ ЧАСТИЦ: магистерская диссертация. УрФУ. 67 р.

90. Maltseva V.E. et al. Magnetization reversal processes of nanostructured PrFeB alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2024. Vol. 589. P. 171585.

91. Urzhumtsev A.N. et al. A Modified Kondorsky Model for Describing the Magnetization Reversal Processes in Nd–Fe–B Permanent Magnets // Phys. Metals Metallogr. 2022. Vol. 123, № 11. P. 1054–1060.

92. Википедия: свободная энциклопедия: сайт. 2001. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Heaviside\_step\_function (дата обращения 28.03.2025).

# Благодарности

Выражаю свою бесконечную благодарность научному руководителю, заведующему кафедрой магнетизма и магнитных наноматериалов, к.ф.-м.н., доценту Волегову Алексею Сергеевичу за всестороннюю поддержку на всем пути обучения, за многочасовые и плодотворные обсуждения результатов исследований, за невероятную атмосферу и потрясающий коллектив, разнообразные проекты и самое внимательное отношение к любым жизненным проблемам.

Особую благодарность хочется выразить с.н.с. ОМТТ НИИ ФПМ Андрееву Сергею Витальевичу за помощь и знания о синтезе всех представленных в работе образцов, за долгие и конструктивные дискуссии, за искреннее участие и поддержку во всех начинаниях и продолжениях в моем научном, учебном и жизненном пути.

Также отдельно хочется поблагодарить к.ф.-м.н. Незнахина Д.С., к.ф.-м.н. Степанову Е.А., д.ф.-м.н. Васьковского В.О., д.ф.-м.н. Кудреватых Н.В., Куликову Т.В., Худякову Д.М. за оптимизм и профессионализм во всех делах, которым вы научили меня.

Спасибо коллективам кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов и отдела магнетизма твердых тел ИЕНиМ за теплое отношение, поддержку в любых ситуациях и невероятную атмосферу сотрудничества.

Выражаю благодарность всем коллегам, без чьего участия не могли бы быть возможны результаты, представленные в диссертации. Спасибо к.ф.-м.н. Селезневой H.B. за проведение рентгеноструктурного анализа и описание полученных зависимостей, к.ф.-м.н. Носовой H.M. за проведение микроскопии, обсуждение полученных результатов и всестороннюю поддержку. Спасибо Dr. Солдатову И.В., Dr. Окулову И.В. за помощь в проведении микроскопии и конструктивное обсуждение отдельных результатов. Спасибо Головне О.А. за проведение моделирования процессов перемагничивания и помощь в написании научных статей. Отдельно хочу поблагодарить своего мужа, к.ф.-м.н. Уржумцева А.Н. за терпение, помощь и поддержку в любых ситуациях, семью, друзей и всех, кто поддерживает и верит в меня.