

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



Мальцева Виктория Евгеньевна

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА
МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

1.3.12 Физика магнитных явлений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена на кафедре магнетизма и магнитных наноматериалов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты:

Казанцева Наталия Васильевна, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории аддитивных технологий

Терёшина Ирина Семёновна, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры физики твердого тела

Карпенков Алексей Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», заведующий кафедрой физики конденсированного состояния

Защита состоится «02» июня 2025 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.04.16 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248 (зал заседаний диссертационного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=7106>

Автореферат разослан « » апреля 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, доцент



Овчинников А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Аддитивные технологии (АТ), а именно, селективное лазерное спекание (СЛС) представляет собой новый метод изготовления магнитотвердых материалов (МТМ), 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 образцов материалов, изготавливаемых методом селективного лазерного спекания, позволит в перспективе пересмотреть подходы к проектированию и изготовлению магнитных систем.

Степень разработанности темы исследования

Сейчас развиваются разные технологии аддитивного производства для изготовления изделий из 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, включающая селективное лазерное плавление и селективное лазерное спекание [1].

В открытом доступе на сегодняшний день опубликовано порядка нескольких сотен статей, посвященных 3D-печати магнитных материалов посредством экструзии (FDM – fused deposition modeling). Этот подход заключается в получении филамента (пластик для печати), наполненного частицами магнитотвердого материала, 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 [2]. Результаты исследований других магнитных гистерезисных свойств магнитотвердых материалов, полученных методом FDM, зачастую не проводятся ввиду того, что значения остаточной намагниченности оказываются неконкурентоспособными, по сравнению с другими методами 3D-печати, поскольку большую часть объема образца занимает связующее вещество, которое является слабомагнитным материалом и не вносит вклад в намагниченность. Решение проблемы достижения конкурентных свойств 3D-напечатанных образцов заключается в отказе от немагнитных связующих, изотропных 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. 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) [3]. Ими были продемонстрированы результаты 3D-печати постоянных магнитов из порошка MQP-S (Magnequench Ltd.), состав которого является достехиометрическим по редкоземельному металлу относительно состава интерметаллида типа $Nd_2Fe_{14}B$. Результат, который получили магнитологи 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 [4] 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 ($H_c = 16$ кЭ).

Объект и предмет исследования

В работе исследованы быстрозакаленные сплавы (БЗС) Pr-Fe-B трех различных составов по отношению к редкоземельному металлу (РЗМ) относительно состава интерметаллида типа $Nd_2Fe_{14}B$: достехиометрический (Pr 20% и 22%), стехиометрический (Pr 26% и 28%) и застехиометрический (Pr 30% и 33%), 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 в плоскости – 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. Образцы изотропных магнитотвердых материалов изготавливались из механической смеси порошков БЗС и легкоплавкой эвтектической добавки состава $(Nd,Pr)_{75,0}Cu_{6,2}Co_{18,8}$ в соотношении 80 /20 вес. % Образцы анизотропных МТМ изготовлены из порошков MQA и легкоплавкой эвтектической добавки. Использование легкоплавкой добавки имеет сразу несколько целей: обеспечение жидкофазного спекания частиц порошка основного магнитотвердого сплава; инфильтрация между кристаллитами 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.

Цель работы и задачи

Цель настоящей работы заключается в определении превалирующих механизмов высококоэрцитивного состояния нанокристаллических сплавов на основе фазы типа $Nd_2Fe_{14}B$, разработке физических основ получения из этих сплавов магнитотвердых материалов методом селективного лазерного спекания и установлении влияния структуры на магнитные гистерезисные свойства.

Задачи:

- 1) изготовление нанокристаллических сплавов Nd-Fe-B вблизи состава соединения типа $Nd_2Fe_{14}B$ 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.

Методология и методы исследования

Исследуемые в работе образцы представляют собой быстрозакаленные сплавы в форме фрагментов лент, полученные методом спиннингования, промышленно 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 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 КВАНС-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.

Положения, выносимые на защиту

1 В нанокристаллических интерметаллидах на основе фазы типа Nd₂Fe₁₄B, обогащенных редкоземельным металлом (застехиометрических), превалирующим механизмом высококоэрцитивного состояния является задержка зародышеобразования. В интерметаллидах стехиометрического состава и обогащенных железом (достехиометрических) механизм высококоэрцитивного состояния определяется комбинацией задержки образования зародышей перемангничивания 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.

Научная новизна

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

2. Показано, что случае стехиометрических (с зернами только основной фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и достехиометрических (с совокупностью зерен основной фазы и $\alpha\text{-Fe}$) 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, синтезированных методом селективного лазерного спекания.

4. Обнаружена дисперсия в размерах зерен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в ванне расплава, обусловленная пространственной неоднородностью температуры. При этом коэрцитивность крупных зерен ($\sim 1 - 2$ 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ с коэрцитивной силой 23 кЭ.

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 превышает 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.

При производстве редкоземельных постоянных магнитов используется процедура прессования, что ограничивает форму магнитов до нескольких параллельных или почти параллельных оси прессования поверхностей (параллелепипед, сектор, кольцо и др.) [5–8]. Возможность получения магнитов сложных форм с заданным распределением свойств методом селективного лазерного спекания позволит изменить подходы к созданию магнитных систем и оптимизировать последние с точки зрения магнитных, механических и массогабаритных свойств.

Степень достоверности полученных результатов

Обсуждаемые в работе результаты подтверждаются измерениями на магнитоизмерительных установках, среди которых вибромагнитометр КВАНС – 1, РРMS DynaCool T9 и МРMS 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.

Апробация работы

Ключевые результаты и достижения работы представлены и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, симпозиумах и школах-семинарах, среди которых можно выделить следующие мероприятия:

- VI, VII и IX Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019. ФТИ-2020. ФТИ-2022 (г. Екатеринбург, Россия, 2019 г.; 2020 г.; 2022 г.);
- XX и XXI Всероссийская школа – семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. СПФКС-20, СПФКС-21 (г. Екатеринбург, Россия, 2019 г., 2021 г.);
- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных. Ломоносов-2020, Ломоносов-2021, Ломоносов-2022, Ломоносов-2024 (г. Москва, Россия, 2020 г., 2021 г., 2022 г., 2024 г.);
- VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism». EASTMAG – 2022 (г. Казань, Россия, 2022 г.);
- Samarkand international symposium on magnetism. SISM-2023 (г. Самарканд, Узбекистан, 2023 г.);
- IX Байкальская Международная конференция «Магнитные Материалы. Новые технологии» ВИСММ-2023 (г. Байкальск, Россия, 2023 г.);
- I Научно-техническая конференция «Постоянные магниты. Наука и технологии. Производство. Применение». (г. Суздаль, Россия, 2024 г.);
- XXV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах». НМММ-2024 (г. Москва, Россия, 2024 г.);
- 8th and 9th International conference on superconductivity and magnetism. ICSM2023, ICSM2024 (Олюдениз, Турция, 2023 г., 2024 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликована 41 печатная работа, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в международные реферативные базы данных, систему цитирования Scopus, WoS, ВАК. 37 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Перечень публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Цели и задачи работы сформулированы совместно с научным руководителем.

Автором совместно со с.н.с. Андреевым С.В. проведен синтез исследуемых быстрозакаленных сплавов. Автором лично выполнен синтез изотропных и текстурированных образцов методом СЛС. Проведение магнитных измерений, обработка и систематизация результатов измерений выполнены автором совместно с научным руководителем. Совместно с к.ф.-м.н. Уржумцевым А.Н. произведены расчеты распределения температуры на спекаемой поверхности образца в процессе СЛС методом конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics.

Структура и объем диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность направления исследования, выполнена постановка цели и задач работы, обоснована теоретическая и практическая значимость работы, описана методология и методы исследования, показана научная новизна исследования и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по теме диссертации. Описаны традиционные и новые методы получения магнитотвердых материалов. Рассмотрены механизмы перемагничивания в наноструктурированных быстрозакаленных сплавах, представленные в литературе. Приведены современные представления о процессах перемагничивания этих материалов.

Рассмотрены особенности синтеза магнитотвердых материалов методами аддитивного производства.

Во второй главе описаны исследуемые образцы магнитотвердых материалов, их составы и основные магнитные свойства. Подробно описана методика получения быстрозакаленных сплавов, 3D-печати образцов и их термообработки (ТО). Также представлено подробное описание получения порошков для 3D-печати.

Описаны методики рентгеноструктурного анализа (РСА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Рассмотрены магнитометрические подходы к определению механизмов высококоэрцитивного состояния и перемагничивания, в том числе из измерений предельных петель гистерезиса из терморазмагниченого состояния, построения и анализа обратимых магнитных восприимчивостей, построения и анализа кривых Келли. Описана методика моделирования процессов перемагничивания в ООММФ и закладываемые для расчетов параметры. Также описана методика расчетов распределения температуры и фаз вблизи поверхности построения образца в процессе СЛС методом конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics.

В третьей главе рассматриваются экспериментальные результаты исследований, полученные посредством проведения магнитных измерений, СЭМ, РСА, а также моделирования процессов перемагничивания быстрозакаленных сплавов на основе фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Из результатов РСА установлено, что во всех полученных БЗС основной магнитотвердой фазой является фаза типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. На образцах достехиометрических сплавов обнаружена фаза $\alpha\text{-Fe}$.

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения шлифов торцевых поверхностей лент БЗС (20, 26, 30% Pr). Для Pr 30% выбрана область с крупными кристаллитами вблизи свободной поверхности ленты для демонстрации разделения магнитотвердых зерен прослойкой, обогащенной РЗМ.

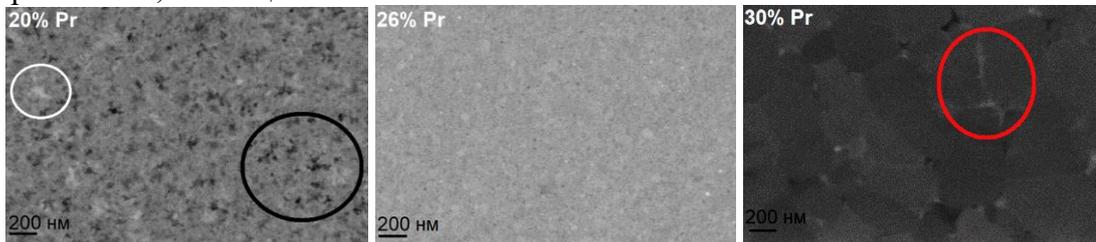


Рисунок 1 – СЭМ-изображения шлифов торцевых поверхностей лент БЗС. Черной окружностью обозначена область с высоким содержанием черных вкраплений – зерен $\alpha\text{-Fe}$, белой – вкрапления РЗМ и их оксидов, общий серый цвет – фаза типа $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Красной окружностью выделена парамагнитная прослойка между зернами

На рисунке 2 представлены предельные петли магнитного гистерезиса и производные $d\sigma/dH$ предельных кривых размагничивания при различных температурах. Понижение температуры приводит к тому, что предельные петли гистерезиса за- и

стехиометрических сплавов сохраняют свою форму, а на петлях достехиометрических появляется перегиб в области магнитного поля напряженностью $H \approx 5$ кЭ, положение перегиба при этом практически не зависит от температуры. Наличие перегиба обусловлено присутствием зерен фазы α -Fe и возникновением в них неоднородностей намагниченности.

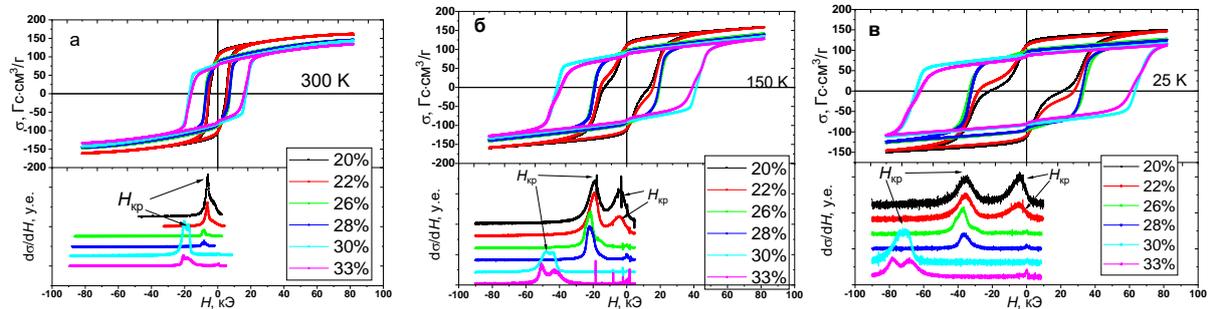


Рисунок 2 – Предельные петли гистерезиса и производные $d\sigma/dH$ всех изучаемых сплавов (20 – 33 масс % Pr) при температурах 300 К (а), 150 К (б), 25 К (в)

Вместо H_c как характеристики гистерезисных свойств БЗС будем использовать понятие критического поля $H_{кр}$, величина которого определяется по положению максимума $d\sigma/dH$. В случае достехиометрических сплавов это позволяет независимо рассматривать перемагничивание зерен магнитотвердой и магнитомягкой фаз. Величины $H_{кр}$ основной фазы сплавов составов каждого типа близки по значению между собой, однако величина $H_{кр}$ застехиометрических сплавов примерно в два раза превосходит таковую других сплавов во всем температурном диапазоне. Это наглядно показывает, как обменное взаимодействие влияет на $H_{кр}$, а также демонстрирует, что α -Fe не вносит существенного вклада в значения $H_{кр}$ основной магнитотвердой фазы.

На рисунке 3 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 состоянии остаточной намагниченности $\chi_{H=0}(H)$ быстрозакаленных сплавов достехиометрического (22 масс. % Pr), стехиометрического (26 масс. % Pr) и застехиометрического (30 масс. % Pr) составов.

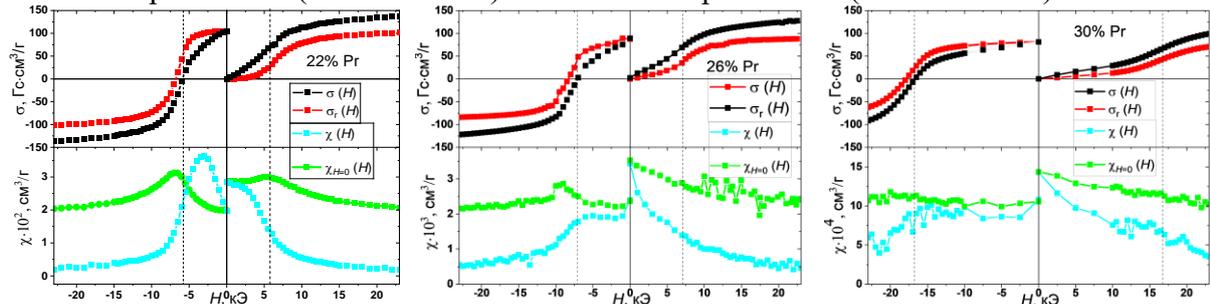


Рисунок 3 – Зависимости $\sigma(H)$, $\sigma_r(H)$, $\chi(H)$, $\chi_{H=0}(H)$ БЗС (22 масс. % Pr), (26 масс. % Pr) и (30 масс. % Pr) составов

В термически размагниченном состоянии восприимчивости всех сплавов больше, чем в состоянии σ_r после намагничивания. Это указывает на существование различных (включая высокоугловые) взаимных ориентаций намагниченностей соседних магнитных зерен, а после намагничивания каждое зерно имеет неотрицательную проекцию на направление приложенного поля. В состоянии σ_r абсолютная величина восприимчивости возрастает с уменьшением содержания РЗМ в сплаве. Большая начальная восприимчивость достехиометрических сплавов обусловлена высокой

восприимчивостью кристаллитов железа. При приложении намагничивающего поля (после значений $H_{кр}$ – на рисунках обозначены штриховыми линиями) уменьшается средний угол между направлением магнитного поля и намагниченностью отдельных зерен, что в соответствии с соотношением

$$\chi = \frac{M_S^2 \sin^2 \theta}{2K} \quad (1)$$

уменьшает восприимчивость $\chi(H)$. Аналогично, значения $\chi_{H=0}(H)$ до- и стехиометрических сплавов монотонно уменьшаются при намагничивании, но демонстрируют немонотонную зависимость при перемагничивании.

В сплавах Pr 26% и 30% при перемагничивании происходит снижение, а затем небольшой рост значений восприимчивости на зависимости $\chi(H)$ (в диапазоне H от 0 кЭ до примерно значений $H_{кр}$ образца), что связано с разориентацией магнитных моментов магнитотвердой фазы в среднем по образцу (так называемом «распушении») относительно прикладываемого H , после чего следует монотонное снижение из-за уменьшения среднего угла между соседними кристаллитами, что указывает на необратимое изменение ориентации магнитных моментов и выстраивание их вдоль направления магнитного поля. $\chi(H)$ достехиометрического образца сначала увеличивается, а затем уменьшается. Увеличение $\chi(H)$ только достехиометрического сплава свидетельствует о влиянии зерен железа, в которых формируется структура, предсказываемая моделью Кнеллера-Хавига [9]. Магнитные моменты вблизи поверхности кристаллита Fe параллельны моментам зерен основной магнитотвердой фазы, а в центре зерна Fe магнитные моменты приблизительно параллельны внешнему магнитному полю. Центр зерна Fe и его края отделены друг от друга доменной стенкой, угол поворота намагниченности в которой может отличаться от 90 или 180 градусов.

В сплавах с содержанием Pr 30 и 33 масс. % величина $H_{кр}$ 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 зародышей перемагничивания.

Для до- и стехиометрических сплавов заметное влияние на магнитные свойства оказывает межзеренное обменное взаимодействие ввиду прямого контакта между зернами. Независимость критического поля от объемной доли магнитомягких зерен хорошо объясняется в рамках модели Кнеллера-Хавига [9]. Константы анизотропии и, соответственно, $H_{кр}$ зерен основной магнитотвердой фазы увеличиваются с уменьшением температуры, при этом намагниченность Fe остается практически неизменной. При этом в магнитомягких зернах не происходит как такового движения доменных границ (ДГ), поскольку размер зерен не превышает 30 нм. Поэтому в исследуемых образцах вместо формирования зародышей перемагничивания образуются некоторые неоднородности, а ДГ при этом представляют собой ДГ с уменьшенной шириной δ , но с повышенной плотностью энергии. При вращении магнитных моментов магнитомягких зерен уменьшается проекция магнитного момента центра зерна на ось переменного поля h_{\sim} , поэтому при включении размагничивающего поля восприимчивость $\chi(H)$ растет. Магнитные моменты вблизи границы зерна за счет обменного взаимодействия связаны с магнитными моментами магнитотвердых зерен. Со стороны ДГ в магнитомягких зернах на магнитотвердые зерна воздействует эффективное поле обменной природы, пропорциональное площади контакта между зернами. Перемагничивание стехиометрических сплавов аналогично процессу перемагничивания достехиометрического сплава, с 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.

Кроме магнитометрических и структурных исследований для анализа процессов перемагничивания БЗС было выполнено моделирование в программе OOMMF. 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 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и «дефектной области» составлял $8 \cdot 10^{-11}$ эрг/см, для межзеренной прослойки = $4 \cdot 10^{-11}$ эрг/см, зерен железа = $8,3 \cdot 10^{-11}$ эрг/см. Размер зерен варьировался от 20 (зерна Fe) до 40 нм (зерна $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) в соответствии с оценками размеров из уширения рефлексов рентгенограмм. Параметры модели подбирались до наилучшего совпадения расчетных и экспериментальных петель магнитного гистерезиса. Для совпадения предельных петель гистерезиса модельного ансамбля были введены две особые области. Одна область – прослойка между зёрнами 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 [10]. На рисунке 4 представлены предельные петли магнитного гистерезиса модельного ансамбля взаимодействующих частиц соединения $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в различных соотношениях по количеству РЗМ и железа в соединении.

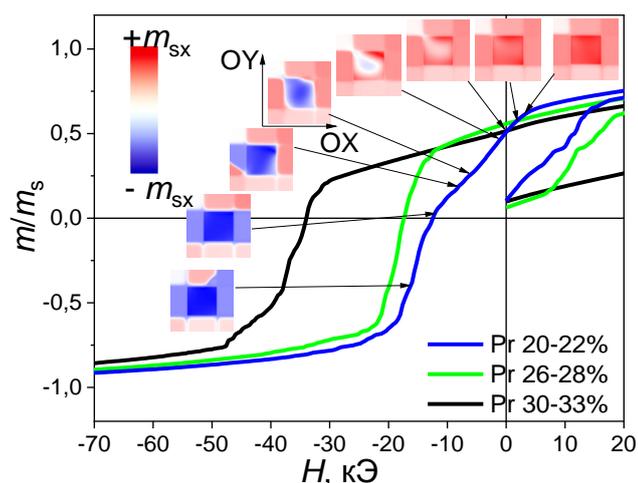


Рисунок 4 – Расчетные предельные петли магнитного гистерезиса и распределение проекций магнитных моментов на ось X

Для случая расположения зерна железа в центре ансамбля на графике представлены изображения распределения величины проекции на ось X по сечению, проходящему по середине ансамбля. Цветом обозначены величины проекции намагниченности на ось X. Поле прикладывается вдоль оси X. 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 ДГ от центра зерна к краям. Вблизи границ зерна происходит небольшое «уплотнение» ДГ, 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 константа анизотропии оказываются в

функциональной зависимости от пространственного положения рассматриваемого магнитного момента. Когда напряженность размагничивающего поля достигает критической величины, вблизи поверхности зерна происходит формирование зародыша перемагничивания и ДГ 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 $H_{кр}$ перемагничивания этого зерна определяется наименьшим из полей образования зародыша перемагничивания среди областей контактов с соседними зернами. Как показывают результаты расчетов, ДГ после формирования зародыша перемагничивания распространяется через все зерно. Именно отсутствие явной зависимости $H_{кр}$ 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 границе зерен сплавов может вполне корректно описывать процессы перемагничивания в быстрозакаленных сплавах.

В четвертой главе рассматриваются процессы перемагничивания в изотропных магнитотвердых материалах, изготовленных методом селективного лазерного спекания.

В качестве образцов для исследований синтезированы изотропные однослойные и объемные 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.

На рентгенограммах однослойных объемных образцов показано, что основной магнитотвердой фазой является фаза типа $Nd_2Fe_{14}B$. Помимо этой фазы было обнаружено присутствие фаз Nd_2O_3 , Cu_3O_4 , $(Nd,Pr)Co_5$ и $\alpha-Fe$.

На рисунке 5 изображены результаты СЭМ шлифов однослойного и объемного образцов до и после термообработок соответственно. Основная проблема получения высокой коэрцитивной силы (более 20 кЭ для однослойных и более 11 кЭ для объемных) заключается в том, что сформировавшиеся после отжига крупные кристаллиты имеют контакт друг с другом (выделены на рисунке красными кругами). Между таким образом сомкнутыми зернами не происходит «затекания» легкоплавкого сплава, в результате чего перемагничивание одного зерна приводит к перемагничиванию соседнего в относительно малых полях.

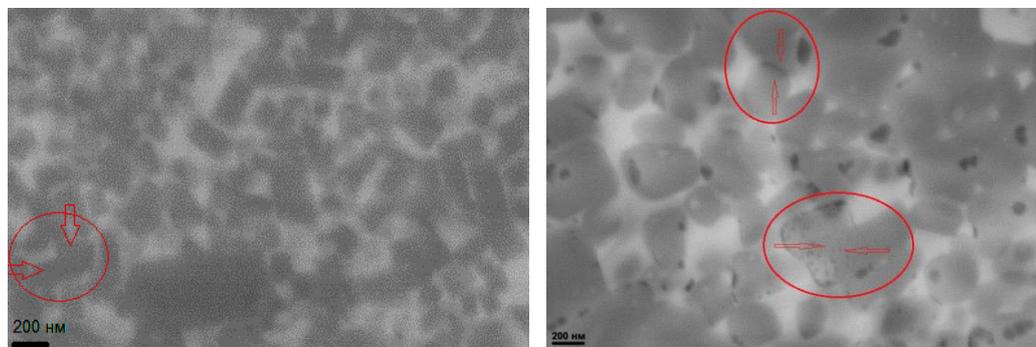


Рисунок 5 – СЭМ шлифов однослойного образца до ТО (слева) и объемного образца после ТО (справа)

В процессе СЛС для достижения высоких значений магнитных гистерезисных свойств варьировать приходится сразу несколько параметров, например, мощность лазерного излучения, диаметр пучка лазерного луча, скорость смещения пятна лазерного луча и т.д. Неправильный подбор параметров приводит к переплавлению частиц основной фазы, испарению и окислению РЗМ на поверхности образца.

Увеличение температуры сплава под поверхностным слоем приводит к диффузии легкоплавкой эвтектики между зёрнами, уменьшению обменного взаимодействия между зёрнами и увеличению их коэрцитивной силы. 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 получения значений $H_c = 12$ кЭ, было проведено исследование распределения коэрцитивной силы в слое спеченного порошка (рисунок б). Для данного эксперимента образцы шлифовались с одной из сторон и измерялись предельные петли магнитного гистерезиса.

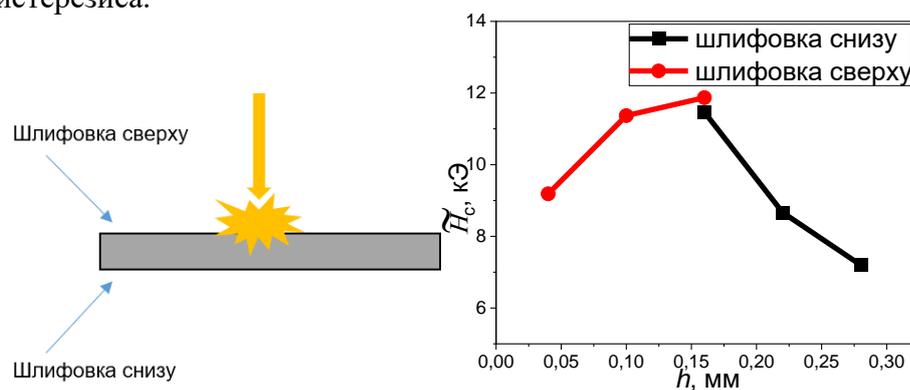


Рисунок 6 – Пространственное распределение коэрцитивностей в однослойном образце из быстрозакаленного сплава марки MQP-B с добавкой Nd-Cu-Co

Даже с учетом удаленных частей не удалось зафиксировать в толщине образца значений H_c выше 12 кЭ. Для более глубокого понимания причин низкой коэрцитивной силы проведен анализ распределения температуры в объеме слоя образца. Для этого было проведено экспериментальное исследование и моделирование процессов теплопереноса и фазовых превращений при СЛС.

Для проведения эксперимента откалибрована видеокамера со специально выполненной оптической системой. Калибровка проводилась по нити лампы накаливания. По градуированным значениям были определены температуры поверхности построения при СЛС ($T = 1200 - 1300$ °С). В этом диапазоне температур происходит расплавление частиц основного магнитотвердого сплава, в результате чего происходит испарение редкоземельного металла и формирование крупных кристаллитов основной фазы и железа в объеме образца.

Помимо экспериментальной части исследования, проведен расчет модели теплопередачи в аддитивной системе Orlas Creator RA в случае порошков магнитотвердых материалов на основе фазы $Nd_2Fe_{14}B$ методом конечных элементов в Comsol Multiphysics. В результате моделирования установлено, что для получения

образцов с коэрцитивной силой более таковой исходного сплава необходимо, чтобы частицы порошков имели хороший контакт с нижележащими частицами или слоями, либо чтобы легкоплавкая добавка не перемешивалась с основным магнитотвердым порошком, а находилась на поверхности построения. Такая слоистая структура позволит основному магнитотвердому порошку не переплавляться, кроме того, в процессе жидкофазного спекания произойдет диффузия легкоплавкой добавки между кристаллитами основного порошка, что позволит увеличить значения H_c получаемых образцов. Для достижения необходимых и достаточных температур необходим постепенный нагрев, который может быть обеспечен вариацией параметров процесса СЛС. Основными влияющими параметрами на магнитные гистерезисные свойства образцов магнитотвердых материалов являются температура поверхности построения и время ее воздействия на частицы порошка.

При послойном нанесении порошков (основного магнитотвердого и легкоплавкой добавки) удалось избежать прямого воздействия лазерного излучения на слой основного порошка, в результате чего он не расплавлялся. Уменьшение расстояния между соседними проходами лазера (h , мкм) привело к тому, что время, в течение которого могла проходить инфильтрация, увеличилось при практически неизменном значении 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, что позволило получить образец магнитотвердого материала после СЛС с $H_c = 19,5$ кЭ без термообработок.

На рисунке 7 представлены зависимости удельной намагниченности $\sigma(H)$, удельной остаточной намагниченности после приложения намагничивающего или размагничивающего поля $\sigma_r(H)$, обратной магнитной восприимчивости в поле $\chi(H)$, обратной магнитной восприимчивости в состоянии остаточной намагниченности $\chi_{H=0}(H)$ однослойного образца магнитотвердого материала, изготовленного методом селективного лазерного спекания.

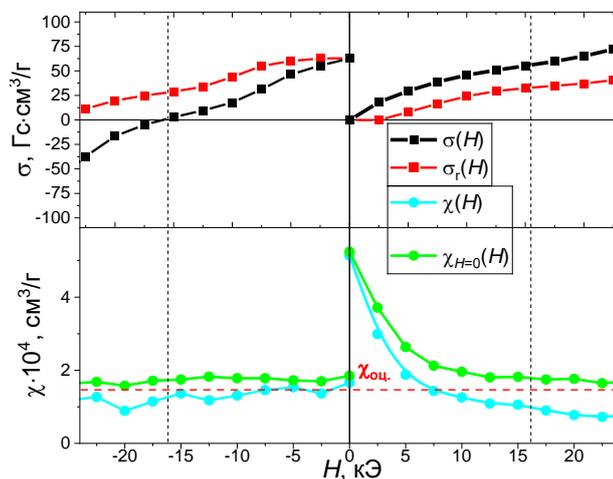


Рисунок 7 – Зависимости $\sigma(H)$, $\sigma_r(H)$, $\chi(H)$ и $\chi_{H=0}(H)$ однослойного образца МТМ, изготовленного методом СЛС

В термически размагниченном состоянии восприимчивость примерно в два раза больше, чем в состоянии остаточной намагниченности после намагничивания в поле. С учетом данных о размерах кристаллитов, а также практически постоянной величины $\chi_{H=0}$ в процессе перемагничивания, это указывает на наличие ДГ в зернах в терморазмагниченном состоянии и перемагничивании в результате смещения ДГ через все зерно.

Восприимчивости $\chi(H)$ и $\chi_{H=0}(H)$ монотонно убывают по мере возрастания величины намагничивающего поля. На аналогичных зависимостях восприимчивости исходного магнитотвердого сплава (см. рисунок 3) наблюдался перегиб в районе коэрцитивной силы.

Помимо однослойных образцов выполнен синтез объемных образцов магнитотвердых материалов методом СЛС. Полученные результаты микроскопии и рентгеноструктурного анализа подтвердили наличие основной фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, также на поверхности образцов обнаружены оксиды Nd и Cu.

На рисунке 8 для примера представлены петли гистерезиса объемных образцов до (слева) и после (справа) ТО, а также их производные, которые пропорциональны распределению зерен по коэрцитивностям. Изготовление образцов производилось из смеси основного магнитотвердого и добавочного порошков.

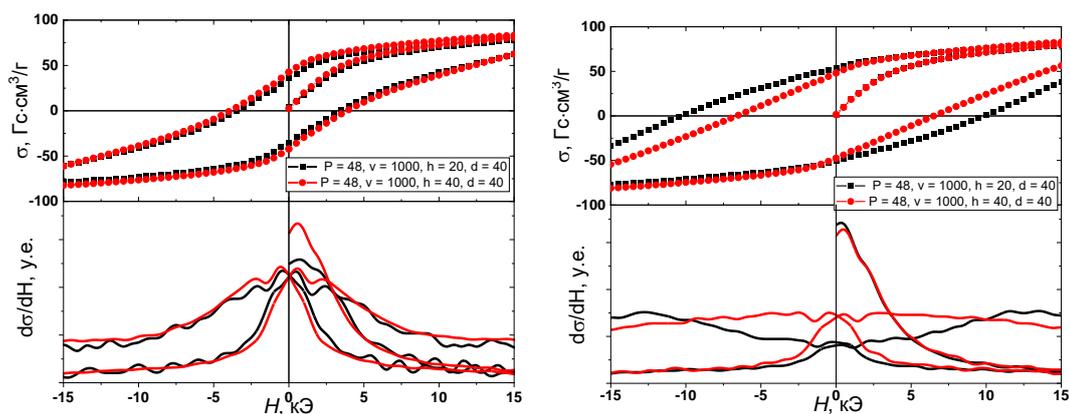


Рисунок 8 – Предельные петли гистерезиса и производные $d\sigma/dH$ образцов МТМ, изготовленных методом СЛС с различными параметрами изготовления до (слева) и после (справа) термообработок

Из графиков видно, что H_c образцов после отжигов превышает таковую образцов сразу после СЛС примерно в три раза, что говорит об успешной инфильтрации основного магнитотвердого порошка. В процессе СЛС в образцах сформировались относительно крупные кристаллиты с размерами до 1 мкм. Во время проведения ТО произошла инфильтрация, которая привела к окружению зерен легкоплавкой добавкой и их магнитной изоляции. По всей видимости, для образца, петли которого представлены на рисунке 8 красной линией, был неправильно подобран режим ТО после 3D-печати, ввиду чего его H_c уступает таковой образца, петли которого представлены на рисунке 8 черной линией. Таким образом, важно не только контролировать параметры печати, но и режимы ТО после СЛС для достижения больших значений H_c и других магнитных гистерезисных свойств. Параметры ТО должны зависеть от режимов печати.

На рисунке 9 представлены зависимости $\sigma(H)$, $\sigma_r(H)$, $\chi(H)$ и $\chi_{H=0}(H)$ образцов, изготовленных методом селективного лазерного спекания, до и после термообработки.

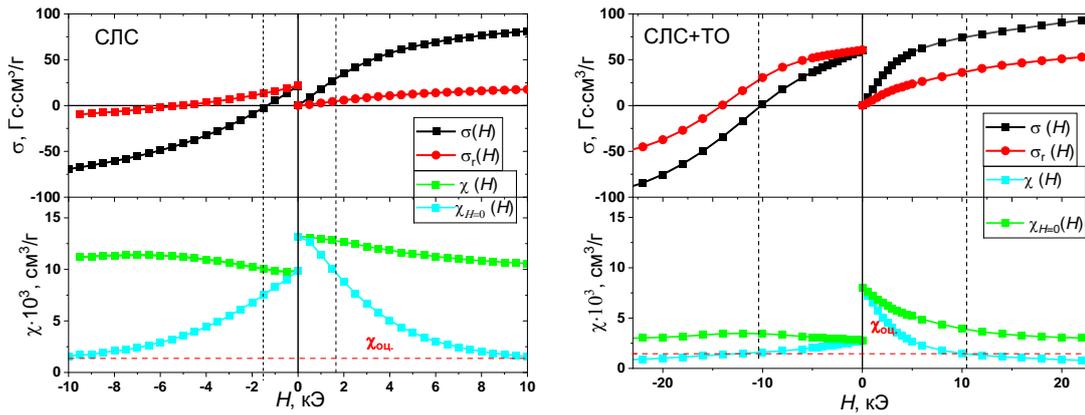


Рисунок 9 – Зависимости $\sigma(H)$, $\sigma_r(H)$, $\chi(H)$ и $\chi_{H=0}(H)$ изотропного объемного образца до и после термообработки

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 $h \sim (1)$ вследствие того, что вектора постоянного и переменного магнитного поля совпадают, а проекция магнитных моментов на вектор H увеличивается. Поскольку размер кристаллитов значительно превышает ширину ДГ, начальный высокий уровень магнитной восприимчивости $\chi(H)$ и $\chi_{H=0}(H)$ в терморазмагниченном состоянии относительно состояния остаточной 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 $\chi_{H=0}(H)$ 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 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\chi = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ [11].

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 высокой подвижностью доменных границ [12]. Малое значение максимума этого пика по сравнению с величиной восприимчивости в терморазмагниченном состоянии указывает на малое количество ДГ в отдельных зернах, поскольку движение доменных стенок в кристалле $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ достаточно свободное, без естественной задержки смещения. Для изотропных магнитотвердых материалов, изготовленных методом селективного лазерного спекания с последующей ТО, высококоэрцитивное состояние преимущественно обусловлено задержкой зародышеобразования.

В пятой главе рассматриваются процессы перемагничивания в текстурированных МТМ, изготовленных методом СЛС. Для МТМ и изготавливаемых из них постоянных магнитов одними из основных характеристик являются величины σ_r и $(BH)_{\text{max}}$. Для обеспечения их приемлемого уровня необходимо текстурирование осей легкого намагничивания частиц порошка. Для 3D-печати МТМ методом СЛС

разработана магнитная система для возможности изменения ориентации магнитного поля на поверхности построения.

Для печати методом СЛС анизотропных порошков проведена оценка напряженности магнитного поля для ориентации частиц порошка марки MQA. Этот подход заключался в измерении кривой намагничивания ансамбля свободно насыпанных частиц и частиц с фиксированным положением. Для реализации свободной насыпки порошка использована полипропиленовая капсула. Для измерения кривой намагничивания изотропного порошка последний фиксировался в медной капсуле пицеином. На рисунке 10 приведено отношение удельных намагниченностей фиксированного порошка к сухому свободному.

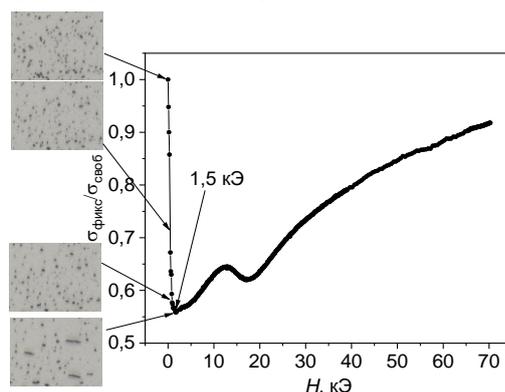


Рисунок 10 – Зависимость отношения намагниченностей фиксированного порошка к сухому свободному

Первоначальное снижение отношения указывает на вращение частиц порошка, начинающееся практически с нулевого поля. Минимального значения кривая достигает в поле $H = 1,5$ кЭ. Значение отношения в минимуме составляет 0,56, что, в соответствии с моделью Стонера-Вольфарта, указывает на высокую степень текстуры $k_{\text{texture}} = 0,87$. 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 $k_{\text{texture}} = 0,88$. Это означает, что свободно насыпанному порошку достаточно поля напряженностью 1,5 кЭ для получения практически предельной степени текстуры.

Для опробования текстурирования частиц порошка MQA для изготовления МТМ методом СЛС, в магнитном поле в аддитивной системе СЛС изготовлены несколько образцов в виде частей массивов Хальбаха, состоящие из 5 элементов. Вектор магнитного поля при переходе от одного элемента к другому поворачивался на угол 45° . Ширина отдельных элементов составляла 1 мм. После нанесения обоих слоев выполнялось включение поля напряженностью около 1,5 кЭ и последующее спекание.

На рисунке 11 представлены фотография индикаторной пленки, расположенной над массивами Хальбаха и моделирование распределения ориентации намагниченности и компонент магнитной индукции над поверхностью массива Хальбаха.

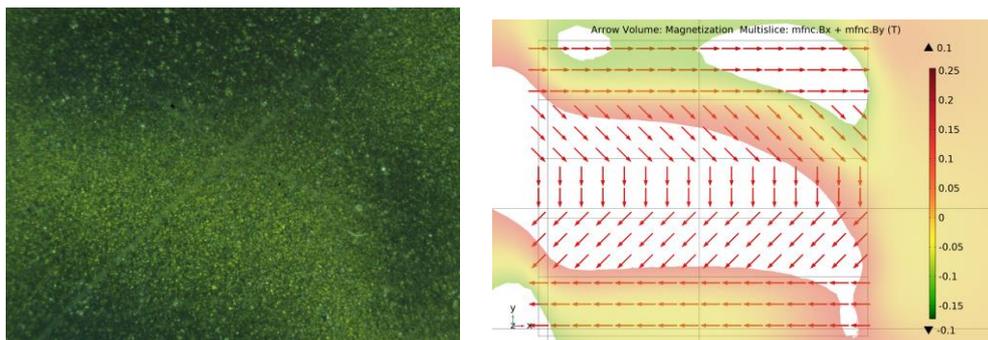


Рисунок 11 – Фотография индикаторной пленки, расположенной над массивами Хальбаха и моделирование распределения ориентации намагниченности и компонент магнитной индукции над поверхностью массива Хальбаха

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.

На рисунке 12 приведены зависимости удельной намагниченности $\sigma(H)$, удельной остаточной намагниченности $\sigma_r(H)$, 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, изготовленного методом СЛС. При намагничивании из терморазмагниченного состояния как в случае образца порошка MQA, так и образца, изготовленного методом СЛС, происходит снижение магнитной восприимчивости.

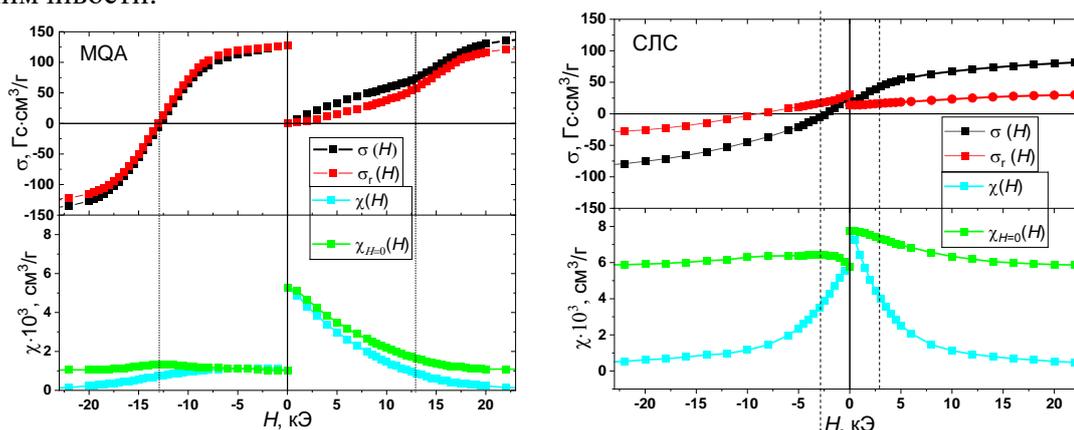


Рисунок 12 – Зависимости $\sigma(H)$, $\sigma_r(H)$, $\chi(H)$ и $\chi_{H=0}(H)$ текстурированного порошка MQA и текстурированного объемного образца

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 (1) 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 зёрнами.

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 объём зерна и не оказывает влияния на магнитную восприимчивость. При этом доменная стенка, в качестве места закрепления остановится на границе зерна или исчезнет.

Зерна MQA перемагничиваются за счёт локального движения доменных стенок внутри зерен и их закрепления на границе зерен или исчезновении. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных и теоретических результатов сделаны следующие выводы.

1 Предложены модели процессов перемагничивания нанокристаллических сплавов R-Fe-B с парамагнитной прослойкой между зернами (застехиометрических), с зернами только основной магнитотвердой фазы (стехиометрические) и с совокупностью основной магнитотвердой и магнитомягкой фаз (достехиометрические). Показано, что 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. Обнаружено, что 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. Определено, что распределение имеет выраженный максимум, связанный с тем, что в этой области формируется микроструктура, представляющая собой наноразмерные зерна, разделенные прослойкой, обогащенной редкоземельным металлом. Коэрцитивность вблизи поверхности, на которую воздействовал лазерный луч, снижена в результате формирования крупных зерен фазы типа $Nd_2Fe_{14}B$ и кристаллитов α -Fe. Коэрцитивность нижней части слоя равна соответствующей величине исходного магнитотвердого порошка ввиду того, что температура в этой области не превысила температуру плавления легкоплавкой добавки.

4 Показано, что основной проблемой получения высокой коэрцитивной силы в магнитотвердых материалах, изготавливаемых методом селективного лазерного спекания, является тот факт, 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, сделан вывод, что 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 и 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.

**СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ НАУЧНЫХ
ЖУРНАЛАХ И ИЗДАНИЯХ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ВАК РФ И
АТТЕСТАЦИОННЫМ СОВЕТОМ УРФУ**

1. Maltseva V. Intergrain exchange interaction of Pr-Fe-B system composite nanocrystalline alloys / **V. Maltseva**, A. Volegov, S. Andreev, A. Bolyachkin // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313, – 030004. 0,69 п.л./0,35 п.л. (Scopus, WoS)
2. Maltseva V.E. The magnetic properties of a NdFeB permanent magnets prepared by selective laser sintering / **V.E. Maltseva**, S.V. Andreev, D.S. Neznakhin, A.N. Urzhumtsev, N.V. Selezneva, A.S. Volegov // Physics of Metals and Metallography. – 2022. – № 123(8), – pp. 740-745. 0,81 п.л. / 0,6 п.л. (Scopus, WoS)
3. Neznakhin D. Phase composition and magnetic properties of (Sm,Zr)Fe₁₁Ti magnets produced by selective laser melting / D.S. Neznakhin, **V.E. Maltseva**, S.V. Andreev, N.V. Selezneva, E.I. Patrakov, O.A. Golovnia, A.S. Volegov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Vol. 563, – 169937. 0,58 п.л. / 0,3 п.л. (Scopus, WoS)
4. Maltseva V. Magnetization reversal processes of nanostructured PrFeB alloys / **V. Maltseva**, S.V. Andreev, N.V. Selezneva, O.A. Golovnia, A.S. Volegov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – V. 589, – 171585. 1,16 п.л. / 0,7 п.л. (Scopus, WoS)

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Shen A. et al. 3D printing of polymer-bonded magnets from highly concentrated, plate-like particle suspensions // Materials & Design. 2019. Vol. 183. P. 108133.
3. 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.
4. Volegov A.S. et al. Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets // Acta Materialia. 2020. Vol. 188. P. 733–739.
5. АО «НПП «Исток» им. Шокина» / [Электронный ресурс] //: [сайт]. — URL: <https://istokmw.ru/magnets/> (дата обращения: 20.02.2025).
6. ООО «ПОЗ-Прогресс» / [Электронный ресурс] //: [сайт]. — URL: <http://poz-progress.ru/index.php/> (дата обращения: 20.02.2025).
7. JL MAG Rare-Earth Co., Ltd. / [Электронный ресурс] //: [сайт]. — URL: <https://www.jlmag.com.cn/en> (дата обращения: 20.02.2025).
8. SDM Magnetics Co.,Ltd / [Электронный ресурс] //: [сайт]. — URL: <https://www.sdmmagnetic.com/> (дата обращения: 20.02.2025).
9. 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.
10. Maltseva V.E. et al. Magnetization reversal processes of nanostructured PrFeB alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2024. Vol. 589. P. 171585.
11. 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.
12. 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.