Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматики и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Яцко Дмитрий Сергеевич

СОЗДАНИЕ МАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОРОШКОВ Sm, Co и Fe МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА НЕМАГНИТНОЙ ПОДЛОЖКЕ В ПОСТОЯННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Специальность 2.6.17. Материаловедение

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН Кульчин Юрий Николаевич

Владивосток - 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕКТА И ПРЕДМЕТА
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ. ОБЗОР ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ 12
1.1 Состав и структура магнитных материалов 12
1.2 Технология изготовления магнитных материалов 15
1.3 Аддитивные технологии, процесс прямого подвода энергии
и материала
1.4 Выводы по главе 1
ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СРЕДСТВ ТЕХНИЧЕСКОГО И
НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ
ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР
2.1 Оборудование, материалы и методики, экспериментального
исследования
2.2 Разработка процесса получения магнитных структур с применением
лазерных аддитивных технологий
2.3 Анализ марок постоянных магнитов
2.4 Состав и изготовление образцов53
2.5 Выводы по главе 257
ГЛАВА З ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ
МАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ
ЛАЗЕРНОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ 59
3.1 Исследование образца №159
3.2 Исследование образца №263
3.3 Исследование образца №366
3.4 Исследование образца №472
3.5 Исследование образца №573

введение

Актуальность темы. Исследование магнитов и материалов, обладающих магнитными свойствами, является перспективным направлением материаловедения. В свою очередь, развитие новых способов получения магнитных материалов изготовления магнитов является актуальным И направлением научных исследований.

Постоянные магниты получили широкое применение: от электростанций, до потребительской электроники. Наиболее эффективными являются постоянные магниты (ПМ) с добавлением редкоземельных металлов (Sm, Nd), обладающих следующими преимуществами:

способность работать при высоких температурах (из-за высокой температуры Кюри);

высокая скорость перемагничивания;

– высокая магнитная энергия и, как следствие, малый размер.

Способность работать в широком диапазоне температур расширяет область применения ПМ. Высокая скорость перемагничивания увеличивает качество оборудования. Наличие высокой коэрцитивной силы позволяет значительно уменьшить габаритные размеры магнита, сохраняя рабочие качества.

В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений исследований для производства являются аддитивные технологии (AT), обладающие рядом преимуществ. Главным преимуществом применения AT является экономия материалов, что особенно важно при использовании дорогостоящих металлов (как правило, редкоземельные металлы и сплавы на их основе стоят дорого). Важным преимуществом AT является минимальное термическое воздействие на изделие, определяемое скоростью нагрева и охлаждения зоны расплава, размер которой может регулироваться в процессе выполнения работ.

Дополнительно следует отметить экономию времени на ранних этапах производства. Например, изготовление первых прототипов занимает гораздо меньше времени, что позволяет внести изменения в конструкцию.

B отличие способов ОТ известных И широко используемых формообразования заготовок для постоянных магнитов (литейные процессы, прессование, механическая обработка) АТ позволяют производить детали любых форм и размеров по компьютерной модели путём последовательного нанесения слоёв материала. При изготовлении деталей методами AT возможно комбинировать материалы для основной и рабочей частей детали, используя более качественные материалы. Также возможно изготовление деталей с участками или элементами, имеющими особые физические отдельными характеристики (повышенная твёрдость, прочность и т. д.).

Перспективность применения АТ при производстве малых партий изделий также является преимуществом. Отказ от изготовления различных форм (литниковых, пресс-форм) и оснастки позволит сэкономить время и средства заказчика.

Для производства в АТ используется множество различных материалов. Металлы, керамика, полимеры, органика и прочие материалы могут быть использованы для производства различных изделий. При работе с металлами обычно применяют лазерное излучение для плавления порошка, проволоки или ленты.

Таким образом, применение АТ для производства постоянных магнитов из редкоземельных металлов и сплавов (на основе редкоземельных металлов), открывает новые перспективы производства. Использование лазерного излучения позволяет плавить малые объёмы материала (до 1 мм³), предотвращая перемешивание подложки с наплавляемым материалом, что позволяет сделать магнит неотъемлемой частью детали.

При воздействии магнитного поля на металл в момент его кристаллизации образуются магнитные домены, ориентированные по силовым линиям. Из-за высокой скорости кристаллизации размер зерна и доменов будет минимальным.

Увеличение количества доменов (из-за уменьшения их размера), в свою очередь, положительно влияет на магнитные характеристики магнита (скорость перемагничивания и коэрцитивную силу).

Разрабатываемая методика синтеза магнитных материалов характеризуется принципиально новым подходом к формированию локальных магнитных свойств, котором функциональные при зоны заданными характеристиками С интегрированы в структуру детали на этапе её изготовления, а не создаются механического закрепления посредством предварительно изготовленных магнитных элементов. Ключевой особенностью технологии является возможность пространственного управления магнитными параметрами за счёт контролируемого воздействия внешнего магнитного поля в процессе синтеза, что обеспечивает формирование сложноконфигурированных магнитных структур непосредственно в объёме изделия. Данный подход позволяет создавать детали с программируемым распределением магнитных свойств по их поверхности без необходимости использования дополнительных магнитных компонентов.

Для разработки новой технологии аддитивного производства магнитных материалов и магнитов на их основе необходимо изучить основы процессов, позволяющих получать материалы с магнитными свойствами методами аддитивных технологий. Для достижения результата в данной работе были поставлены следующие цель и задачи.

Степень разработанности темы исследований. Работа направлена на совмещение двух направлений исследований: аддитивные технологии и магнитные материалы.

Аддитивные технологии являются, сравнительно новым направлением исследований. Исследования в области аддитивного производства ведутся в различных отраслях науки и промышленности. Существует теоретическое описание механизмов взаимодействия лазерного излучения с веществом. На основе теории о взаимодействии лазерного излучения с веществом построены математические модели для расчёта результатов их взаимодействия.

Свой вклад в развитие аддитивных технологий внесли такие учёные, как: В. П. Гапонцев, А. Г. Григорьянц, А. В. Щербатов, М. А. Зленко, Е. Н. Каблов, О. Н. Гончаров, М. В. Нагайцев, В. М. Довбышев, А. А. Попович, S. V. Murphy, A. Atala, T. DebRoy, H. L. Wei, J. S. Zuback, T. Mukherjee, A. M. Beese, и другие. В развитие магнитных материалов вклад внесли такие учёные как: И. В. Савельев, В. А. Григорьянц, Т. С. Решетина, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Д. В. Сивухин, и другие. В научных работах об аддитивных технологиях уделяется внимание их внедрению в различные области производства, от промышленности до биотехнологий. Аддитивные технологии часто применяют для изготовления деталей с высокой точностью и сложной геометрией, что подтверждает их высокую эффективность.

Объектом исследования являются материалы, обладающие магнитными свойствами, изготовленные методом лазерной аддитивной технологии из порошков Sm, Co, Fe.

Предметом исследования являются методология получения магнитного материала, его состав, структура и магнитные свойства.

Цель работы:

Разработка новой методологии контролируемого синтеза магнитных материалов из порошков Sm, Co, Fe, реализуемой посредством лазерного аддитивного сплавления порошковых композиций для получения постоянных магнитов со сложной формой магнитного поля.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Анализ современных магнитных материалов и технологий их производства для выбора составов и метода изготовления постоянных магнитов методом лазерных аддитивных технологий.

2. Выбор параметров лазерного сплавления порошковых композиций в магнитном поле на немагнитных подложках, позволяющих получить бездефектные образцы ферромагнитного материала высокой сплошности без дополнительного спекания.

3. Установление закономерностей влияния направления лазерного сплавления и ориентации магнитного поля на состав и структуру магнитного материала, получаемого из порошков Sm, Co, Fe, на немагнитной подложке.

4. Установление связи между технологическими режимами лазерного сплавления порошков Sm, Co, Fe и магнитными свойствами получаемого материала.

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует пунктам 2 и 4 паспорта специальности 2.6.17. Материаловедение.

Научная новизна:

1. Разработан физико-химический процесс изготовления магнитного материала из порошков Sm, Co, Fe на немагнитной подложке методом лазерной аддитивной технологии, позволяющий создавать постоянные магниты с магнитными полями сложной формы.

2. Экспериментально определены рациональные характеристики защитной среды и параметры лазерного излучения, воздействующие на композиции порошков Sm₂₀Fe₈₀ и Sm₃₇Co₆₃ со связующим веществом (канифоли, полистирола) в постоянном магнитном поле индукцией 500-540 мТл, на металлической немагнитной подложке без дополнительного спекания.

3. Установлены закономерности формирования микроструктуры при лазерной наплавке композиции порошков Sm₂₀Fe₈₀ и Sm₃₇Co₆₃ на немагнитную металлическую подложку. Обнаружено, что состав наплавляемого материала усредняется между наплавляемым материалом и ванной расплава. При этом диффузия между наплавляемым материалом и предыдущим слоем наплавки отсутствует, что существенно снижает проникновение элементов подложки при многослойной наплавке.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработаны основы технологии производства постоянных магнитов из порошков Sm, Co и Fe методом лазерной аддитивной технологии на

немагнитной подложке, позволяющей сделать магнитный материал неотъемлемой частью конструкции.

2. Предложен способ удержания металлических порошков при их лазерном сплавлении в магнитном поле на немагнитной подложке с применением связующего агента, защищающего порошок от окисления, и позволяющего получить магнитный материал с однородной структурой.

3. Определены состав, структура и магнитные свойства магнитного материала из порошков Sm, Co и Fe, полученного методом лазерной аддитивной технологии.

4. Результаты работы внедрены в учебный процесс бакалавриата по дисциплинам учебного плана «Аддитивные технологии в машиностроении» и «Металловедение и термическая обработка в сварочном и аддитивном производстве» (приложение A).

5. Результаты диссертационной работы использованы при освоении и внедрении в производство технологических процессов восстановления деталей ремонтируемой авиационной техники в АО «322 АРЗ» (приложение Б).

Положения, выносимые на защиту:

1. Методология изготовления магнитных материалов из порошков Sm, Со и Fe на немагнитной подложке методом лазерной аддитивной технологии.

2. Зависимость структуры и фазового состава получаемого материала от состава композиций используемых порошков и материала подложки при лазерном сплавлении композиции порошков Sm, Co и Fe.

3. Закономерности между структурой, направлением наплавки и магнитного поля и магнитными свойствами материала, полученного из порошков Sm, Co и Fe методом лазерной аддитивной технологии.

Достоверность результатов исследования

Достоверность получаемых результатов обусловлена применением современного оборудования и методов исследования в материаловедении, корректностью постановки задач и обоснованным выбором материалов

исследования, достаточным объёмом экспериментальных данных и обоснованностью представленных результатов.

Апробация результатов работы

Основные результаты и положения работы докладывались на Азиатско-Тихоокеанской конференции «Фундаментальные проблемы опто- и микроэлектроники» - APCOM 2016 (Хабаровск, 11 - 13 октября 2016) и опубликованы в журналах: Solid State Phenomena, Proceedings of SPIE, Краткие сообщения по физике физического института им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, Bulletin of the Lebedev Physics Institute.

Методология и методы исследования

В работе использованы современные методы изготовления, исследования и анализа образцов. Для получения структур, обладающих магнитными свойствами, использовано оборудование Центра лазерных технологий ИАПУ ДВО РАН. Для микроструктуры состава использовано оборудование анализа И центра коллективного пользования ИАПУ ДВО РАН. Исследование магнитных свойств получаемых структур проведено на оборудовании лаборатории плёночных технологий Школы естественных наук Дальневосточного федерального университета (ДВФУ).

Связь работы с крупными научными программами и темами:

Грант РНФ № 15–12–00032 «Изучение механизмов формирования локальных зон заданной конфигурации, обладающих магнитными свойствами, в процессе сплавления частиц на металлической подложке при воздействии лазерного излучения».

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследования, проведении экспериментальных работ, обработке результатов проводимых экспериментов, публикации результатов исследований в научных журналах.

Публикации результатов исследований. По теме диссертационной работы опубликовано 10 научных работ, из них 3 публикации в изданиях, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 7 публикаций в изданиях,

входящих в зарубежные базы цитирования (Web of Science, Scopus и др.).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 126 наименований и 2 приложений. Работа изложена на 134 листах машинописного текста, содержит 54 рисунка и 11 таблиц.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕКТА И ПРЕДМЕТА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ. ОБЗОР ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1.1 Состав и структура магнитных материалов

Магнитные материалы известны человечеству на протяжении веков, однако постоянные магниты на основе редкоземельных металлов открыли, сравнительно недавно. Развитие технологии изготовления высокоэффективных постоянных магнитов на основе редкоземельных металлов (РЗМ ПМ) началось во второй половине XX, когда в лаборатории Air Force Materials Laboratory (США) [1] были обнаружены значительные магнитные свойства сплавов SmCo [2]. Само производство постоянных магнитов на основе редкоземельных магнитов на основе редкоземельных магнитые высокоэффективных собиство славов SmCo [2]. Само производство постоянных магнитов на основе редкоземельных материалов началось в 70-х годах XX [3]. Начало производства РЗМПМ вызвало скачок производственных мощностей промышленности и увеличение КПД техники и автомобилей. Малые размеры и значительная магнитная и коэрцитивная силы РЗМПМ позволили увеличить мощность и уменьшить размер устройств.

Применение РЗМ не ограничивается изготовлением ПМ [4,5]. Также РЗМ часто используют в авиастроении, оптике, машиностроении и фотонике. Применение магнитов в технике началось в начале ХХ [6, 7]. В настоящее время синхронные электромашины на основе постоянных магнитов (СЭПМ) имеют наивысший КПД. Однако изготовление ПМ только один из способов применения магнитных материалов в технике.

Важной частью электромашин являются магнитомягкие материалы, которые существенно снижают потери на перемагничивание. В настоящее время ведётся активное внедрение различных «умных» материалов, например магнитные жидкости и материалы специального назначения [8, 9].

Постоянные магниты на основе редкоземельных металлов широко применяются в изготовлении различных магнитных систем, СЭПМ,

электродинамических преобразователей, приводов, стабилизаторов, муфт, редукторов, датчиков и т. д. [10-16].

За последние сто лет было разработано множество видов ПМ. На рисунке 1.1 [17] приведены наиболее распространённые виды постоянных магнитов и их эффективность.





а - сравнение «мощности» магнитов; б - сравнение размеров магнитов

На рисунке 1.1, а показано, что разработано множество марок постоянных магнитов, а их эффективность постоянно растёт. В последние годы наибольшей эффективностью обладают постоянные магниты на основе редкоземельных элементов, производимые методами спекания металлических порошков. Главным преимуществом магнитов на основе редкоземельных элементов является их высокая коэрцитивная сила.

На рисунке 1.1, б сравнивается размер ПМ разной марки, необходимый для поддержания идентичного магнитного поля на удалении 5 мм от кромки магнита. Из рисунка 1.1, б следует, что использование редкоземельных элементов позволяет уменьшить размер и массу ПМ и более чем в 30 раз [17, 19]. Уменьшение размеров ПМ позволяет уменьшить размер устройства, что также приводит к экономии материала и снижению расходов на эксплуатацию.

В настоящее время ПМ на основе РЗМ (SmCo) получили широкое распространение у нефтедобывающих предприятий [20], в СВЧ-электронике, связи и технике военного и гражданского назначения.

Одними из наиболее распространённых и мощных магнитов на сегодняшний день являются магниты системы Nd-Fe-B, обладающие наибольшей мощностью [21, 22, 23]. Однако, несмотря на высокую коэрцитивную силу магнитов Nd-Fe-B в промышленности большее распространение получили магниты на основе Sm-Co-Fe из-за более высокой точки Кюри, а следовательно, и рабочей температуры.

Благодаря своей распространённости магниты на основе Sm-Co-Fe представляют значительный научный интерес для проведения исследований. Увеличить эффективность применения ПМ можно несколькими способами, а именно:

1) Изменить процесс изготовления магнитов.

2) Изменить состав материала магнитов, посредством добавления легирующих элементов, увеличивающих магнитные свойства.

1.2 Технология изготовления магнитных материалов

Современные технологии изготовления постоянных магнитов направлены на массовое производство, когда заводы изготавливают строго определённый перечень постоянных магнитов по отработанной технологии (литьё в форму или спекание порошков). Набор используемых способов производства ПМ весьма ограничен и зависит от множества факторов на каждом этапе производства, которые влияют на конечный результат. В данном случае качество защитной атмосферы, продолжительность выплавки, качество пресс-форм и многое другое может испортить конечный продукт. Несмотря на наличие материалов, готовых к работе, производителю всё ещё необходимо изготовить пресс-форму или матрицу для заливки.

Известно, что магнитные свойства материала в большей степени зависят от химического состава (влияющего на внешние электронные уровни) [24-28] и термической обработки [29] (влияющей на структуру металла).

Производители ПМ, как правило, добавляют различные легирующие элементы (Gd, Dy, Tb, Y, Co, Cu, Ga, Al, Nb и т. д. [4]), в результате чего химический состав магнитов одной марки у разных производителей совершенно разный. Обычно производитель корректирует добавление легирующих элементов, для корректировки магнитных свойств магнитов под требования конечного потребителя.

Применение аддитивных технологий позволяет получать материалы с мелкозернистой структурой без добавления легирующих элементов, что может снизить стоимость производства.

В связи с широким распространением и эффективностью ПМ на основе РЗМ повышается спрос на редкоземельные металлы и увеличивается стоимость конечного продукта. Для устранения зависимости от РЗМ в мире выполнен большой объём работ по разработке высокоэнергетических ПМ [30], не содержащих РЗМ. Достижения сильной магнитной анизотропии в материалах, полученных методами AT, не является невыполнимой задачей [31], а замещение P3M материалов имеет положительный результат [32-35]. Применение лазерных AT в изготовлении ПМ позволит снизить расход P3M, снижая общую стоимость конечного продукта [36-37].

На фоне постоянного роста потребления РЗМ возможен их дефицит на рынке. Поэтому с целью сокращения потребления РЗМ, ведутся научные исследования наноструктурированных и обменно-связанных магнитных материалов [38-43]. Также используется переработка отработанных РЗМ для повторного использования [39,44].

Не менее важной является последующая термическая обработка готовых магнитов (режимы термообработки приведены на рисунке 1.2 [45]).



Рисунок 1.2 – Режим термообработки ПМ сплава Sm₂Co₁₇ после спекания

Без качественной термической обработки сложно добиться высоких магнитных свойств. На рисунке 1.2 показан типичный режим термообработки постоянного магнита, разделённый на 3 этапа. Первый этап - спекание ПМ при температурах порядка 1000 °С (в зависимости от размера и марки). После спекания материал теряет большую часть своих свойств.

Второй этап- отжиг с последующим снижением температуры на протяжении нескольких часов (до 10 часов). После отжига магнит сможет сохранять значительную остаточную намагниченность и высокую коэрцитивную силу.

Третий этап- продолжительная выдержка магнитов в сильном магнитном поле на протяжении 1-10 часов. Это позволяет дополнительно увеличить остаточную намагниченность и коэрцитивную силу.

При применении ΠМ важно учитывать два основных фактора: характеристики используемых ПМ и их расположение. На рисунке 1.3 [46] ΠМ вариантов сборки намагничивания представлено несколько И И соответствующие этим структурам магнитные поля. Создаваемые таким образом магниты со сложной формой магнитного поля позволяют изготавливать более сложные технические устройства.

При должном уровне технического развития появится возможность сложной повышающие изготавливать магниты формы, значительно характеристики И потребительское качество изделия. готового Однако, традиционные способы производства ПМ не подходят для изготовления магнитов сложной формы.



Рисунок 1.3 – Пример изменения магнитного поля детали в зависимости от расположения магнитов

Как правило, постоянные магниты изготавливают следующими, наиболее распространёнными способами [47-50]:

- литьё (точное литьё, индукционное литьё и т. д.);

- прессование порошка с последующим спеканием.

При производстве ПМ необходимо выполнить несколько этапов:

Первый этап – выплавка сплава будущего магнита. В дальнейшем металл может быть залит в форму (при литейных способах производства ПМ) или размолот до порошкового состояния после его застывания.

Второй этап – подготовка формы будущего магнита. Эти формы используются при литье (литейные формы) и прессовании (пресс-формы).

Третий этап – формирование будущего магнита. Заливка металла или прессование порошков.

Четвёртый этап – намагничивание готового магнита в сильном магнитном поле.

Все редкоземельные магниты требуют высоких магнитных полей для намагничивания магнитного материала до насыщения (порядка 30-40 кЭ в зависимости от состава и размера).

В случае изготовления магнитов методами прессования порошков полученный расплав дополнительно размалывают до фракции менее 1 мкм. Полученный порошок прессуется в нужную форму и спекается. Все операции выполняются в магнитном поле.

В случае, если необходимо произвести партию магнитов, не входящих в номенклатуру, необходимо перестраивать второй этап производства. В этом случае, даже если исключить отработку новой технологии производства, остаётся необходимость производства новых пресс-форм и матриц.

Технология производства постоянных магнитов не ограничивается вышеописанными способами. Наиболее распространённый вид ПМ на основе NdFeB получают следующими способами [1]:

- синтез из металлов;

- электролиз расплавленных сред;

- осаждение из газовой фазы;

- карботермическое восстановление;

- борокарботермическое восстановление;

- восстановление из оксидов РЗМ карбидом бора;

- боротермическое восстановление оксидов РЗМ;

- металлотермическое восстановление смесей оксидов РЗМ и бора.

У перечисленных методов есть свои преимущества и недостатки [51-54]. Также важно не допустить загрязнения ПМ углеродом, так как это негативно скажется на магнитных свойствах [55].

В большинстве случаев инженерам приходится подстраиваться под имеющиеся типоразмеры ПМ, что ограничивает их свободу в проектировании.

Производством постоянных магнитов в России занимаются такие компании, как Magnet systems [56], ЭРГА [57], «Полимагнит» [58] и другие. Также, крупным поставщиком постоянных магнитов всех типов и марок является Китай.

На сайте Федерального института промышленной собственности [59] представлено более 16 000 патентов, связанных с производством постоянных магнитов. Примечательно, что только за последние 5 лет опубликовано более 6 000 патентов. Все зарегистрированные патенты относятся к таким областям разработок как:

– производство магнитов сложных форм [60];

использование новых легирующих элементов [61];

– вариация формы магнитного поля [62].

Несмотря на то, что российская и мировая наука обладают значительным заделом в производстве и исследовании редкоземельных ПМ [25, 27, 63], непосредственный процесс изготовления ПМ в значительной мере остается искусством, вследствие чего задача по разработке новых методов изготовления ПМ остаётся актуальной.

В свою очередь, это требует разработки новых подходов к технологии изготовления постоянных магнитов, способных снизить влияние человеческого фактора на производство ПМ.

Применение лазерных аддитивных технологий позволит сократить количество операций, необходимых для производства постоянных магнитов. Отсутствие необходимости в производстве пресс-форм и форм для литья позволит сократить производственный цикл и стоимость конечного продукта.

Лазерные аддитивные технологии представляют собой обширную область исследований. В настоящее время разработано множество вариаций лазерных АТ, о которых написано ниже.

1.3 Аддитивные технологии, процесс прямого подвода энергии и материала

Особый интерес для реализации лазерных аддитивных технологий представляют установки, в которых используются волоконные лазеры средней мощности [64-66].

Ведущим мировым производителем волоконных лазеров является корпорация IPG, которая поставляет на рынок широкую линейку волоконных лазеров (низкой, средней и высокой мощности, квазинепрерывные, нано- и пикосекундные, гибридные лазеры и т. д.), способных использоваться для решения разных задач [67]. Преимущества использования волоконных лазеров в установках аддитивного производства кроются в следующих их достоинствах [68-69]:

– Высокая (до 80%) эффективность преобразования энергии накачки в лазерное излучение.

 Большинство волоконных лазеров может работать без водяного охлаждения.

– Высокое качество выходного пучка.

– Простота и надёжность конструкции волоконных лазеров.

В настоящее время в мире растёт количество публикаций, направленных на развитие лазерных аддитивных технологий [70-78], которые можно разделить по группам, приведённым на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 – Основные группы аддитивных технологий [79, 80]

Первая группа

В первой группе технологий используются различные способы плавления «твёрдых» материалов. Формат материала может быть крайне разнообразным, например, полимерная проволока (FDM технология), затвердевающие пасты (FEF), ленты (LOM) или глина (DIW), которая преобразуется в керамику после отжига.

Вторая группа

Во второй группе технологий используются различные способы отверждения «жидких» материалов (вода или полимеры). Для отверждения могут быть использованы лазерное излучение (SLA технология), охлаждающие элементы (RFP технология), УФ (МЈМ технология) или световое (DLP технология) излучение.

Третья группа

В третьей группе технологий используются различные порошкообразные материалы. Основным различием третьей группы технологий является способ «соединения» и «подачи» частиц порошка. Для «соединения» частиц могут использоваться клеящие составы (3DP), электронный луч (EBM) или лазерное излучение (SLS, SLM, LMD, LENS).

Также различается способ подачи порошкового материала в область наплавки. Это может быть раскатка роликом (3DP, SLM, SLS) или непосредственная подача в область построения детали (LENS, LMD)

Сегодня, в ГОСТ Р 57558-2017, утверждено 7 типов аддитивных технологий:

1) Струйное нанесение связующего

Процесс АП, в котором порошковые материалы соединяются жидким связующем.

2) Струйное нанесение материала

Процесс АП, в котором изготовление объекта осуществляют нанесением капель материала (полимера, пасты, металла).

3) Экструзия материала

Процесс АП, в котором материал (фотополимер или паста) выборочно подаётся через сопло или жиклёр.

4) Фотополимеризация в ванне

Процесс АП, в котором жидкий фотополимер выборочно отверждается (полимеризуется) в ванне световым излучением.

5) Листовая ламинация

Процесс АП, в котором изготовление детали осуществляется послойным соединением листовых материалов.

6) Синтез на подложке

Процесс АП, в котором энергия от внешнего источника используется для избирательного спекания/сплавления предварительно нанесенного слоя порошкового материала.

7) Прямой подвод энергии и материала

Процесс АП, в котором энергия от внешнего источника используется для соединения материалов путём их сплавления в процессе нанесения.

С учётом спецификации выполняемой работы наибольший интерес представляют технологии лазерного сплавления металлических порошков, такие как SLS, SLM, LMD и оборудование, связанное с ними.

Оборудование, используемое в лазерных АТ

Анализ современных решений в области АТ с применением энергии лазерного излучения выявил два основных типа используемого оборудования. Различные роботизированные комплексы (с использованием роботов KUKA, FANUC и т. д.) и различные 3D принтеры (3D Systems ProX, ProtoFab SLS 660 и другие). Для достижения цели диссертационной работы наиболее подходящей является технология применения роботизированных комплексов и минимального количества порошкового материала.

Прямой подвод энергии и материала

Применение АП прямого подвода энергии и материала для изготовления ПМ представляется одним из наиболее перспективных. Описанная технология позволит значительно ускорить процесс, пропуская этап изготовления формы [81, 82]. В свою очередь использование 3D модели позволяет изготавливать детали различных форм, не затрачивая ресурсы на изготовление дополнительной оснастки.

Такое направление аддитивных технологий также называют «Laser Metal Deposition» или «Directed Energy Deposition» (DED). Часто, DED технология применяется для нанесения покрытий из металлов, твердых растворов и металлов с хорошей адгезией [76, 77, 82-86]. Такие покрытия могут значительно улучшить механические свойства и коррозионную стойкость, изменить магнитные и электрические свойства.

Обычно в DED технологиях применяется различные манипуляторы и ЧПУ устройства, позволяющие проводить наплавку в трёх и более осях [87]. На рисунке 1.5 [88] изображён типовой механизм АП с использованием роботизированного комплекса.

В DED технологии наплавляемый материал подаётся непосредственно в область наплавки, где расплавляется лазерным излучением и сплавляется с поверхностью. Вид подаваемого материала зависит от процесса. Как наиболее распространённые виды материалов можно выделить металлическую проволоку и металлический порошок.

Для подачи наплавляемого материала используют различные насадки. Например, коаксиальная насадка подачи порошкового материала в среде защитного газа (рисунок 1.6).



Рисунок 1.5 – Принцип АП по технологии Directed Energy Deposition

При использовании коаксиальной насадки подачи смеси, плавление порошка в среде защитного газа происходит вблизи поверхности, на которой ведётся наплавка. Лазерное излучение подаётся в количестве, необходимом для плавления порошка, что позволяет избегать излишнего нагрева, а расплавленный мгновенно. Благодаря металл остывает практически малому времени получаемого существования ванны расплава размер зерна измеряется микрометрами (в зависимости от материала).

Обычно, насадка крепится на оптическую систему фокусировки лазерного излучения, также называемой оптической головкой. Сама головка может быть закреплена жёстко, тогда перемещается поверхность, на которой ведётся наплавка. Альтернативным вариантом является крепление оптической головки на манипуляторе, что позволяет перемещать саму оптическую головку.





б)

Рисунок 1.6 – Коаксиальная насадка подачи газопорошковой смеси в область наплавки: а - общий вид насадки, б - подача газо-порошковой смеси

Можно выделить два основных направления развития DED технологий:

- производство новых деталей [89-94];
- ремонт [95-99]и модернизация имеющихся [100-105].

Изготовление новых изделий методами лазерных АТ имеет большие перспективы. Аддитивные технологии посредством построения изделий слой за

слоем позволяет контролировать процесс на всех его этапах. Например, возможно оставлять каналы охлаждения или изменять используемый материал для упрочнения ответственных участков. Справедливо и то, что данная область знаний мало изучена и имеет трудности, которые необходимо решить.

1.4 Выводы по главе 1

Использование морально устаревших методов массового производства продукции и отсутствие прогрессивных методик производства постоянных магнитов является явной проблемой некоторых отраслей современной промышленности. Необходимость проведения исследований, направленных на повышение эффективности производства И экономии дорогостоящих И невосполнимых ресурсов, является необходимостью современного производства.

Аддитивные технологии являются перспективным направлением развития науки в XXI. Это заключение подтверждается множественными исследованиями, направленными на применение AT в различных отраслях промышленности и науки [106-111]. Разработка новых методов применения AT, в настоящее время является, скорее, необходимостью, чем выбором.

Главные преимущества АТ (экономия материалов и времени) должны сыграть решающую роль в вопросе разработки новых технологий изготовления ПМ и магнитных материалов.

Постоянные магниты играют ключевую роль в современном мире, начиная от генераторов на электростанции, заканчивая элементами исследовательского оборудования.

Производство постоянных магнитов классическими методами (на протяжении десятков лет) ориентированно на массовое производство однотипных изделий. Применение лазерных аддитивных технологий с целью изготовления постоянных магнитов имеет такие перспективы как:

– снижение трудозатрат;

- снижение стоимости и сроков производства;

увеличение эффективности производства;

– автоматизация производства и т. д.

Для разработки технологий изготовления постоянных магнитов методами лазерных АТ необходимо:

– разработать экспериментальную установку АП, работающую в присутствии магнитного поля;

– разработать методику работы с редкоземельными металлами в АП

– исследовать влияние магнитного поля на процесс АП;

– исследовать магнитные свойства материалов, получаемых в результате взаимодействия лазерного излучения с веществом в магнитном поле;

 исследовать процесс аддитивного производства в условиях магнитного поля;

 определить влияние состава изначального сырья на получаемые магнитные свойства.

ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СРЕДСТВ ТЕХНИЧЕСКОГО И НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР

2.1 Оборудование, материалы и методики, экспериментального исследования

Для разработана исследования технология получения магнитных материалов с применением лазерных аддитивных технологий. Суть технологии заключается в сплавлении металлического порошка на немагнитной подложке воздействием излучения с последующим пол лазерного охлаждением создаваемого материала в постоянном магнитном поле. Схема технологического процесса показана на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схематическое отображение сути разрабатываемой технологии: 1 – лазер; 2 – немагнитная подложка и порошок; 3 – источники магнитного поля

Разрабатываемая технология потребовала изучить вопросы, связанные с разработкой методики наплавки металлов в магнитном поле. Определить влияние напряжённости магнитного поля и состава используемых материалов на конечный результат. Провести исследования структуры и магнитных свойств полученного материала.

В данной главе описана экспериментальная установка для наплавки металлических порошков (редкоземельных металлов и сплавов на их основе), используя энергию лазерного излучения. Также описаны методы и результаты испытаний.

Лазерный технологический комплекс аддитивного производства

Для проведения исследований использован лазерный технологический комплекс (ЛТК), представленный на рисунке 2.2.

Условно, комплекс можно разделить на три основные части: источник лазерного излучения, робот манипулятор с его системой управления и порошковый питатель.

Представленный комплекс позволяет выполнять работы, связанные с наплавкой металлических порошков лазерным излучением [108-110].



Рисунок 2.2 – Лазерный технологический комплекс:

1 – Робот-манипулятор КК-30НА; 2 – Иттербиевый волоконный лазер ЛС-1-К;

3 – Чиллер вода-воздух IPGLC-70.01; 4 – Мобильная стойка управления комплексом KRC4; 5 –

Позиционер DKP-400; 6 - IPGP FLW-D50; 7 - Транспортное оптическое волокно

Управление комплексом реализовано через систему KUKA KR C4 (рисунок 2.2, позиция 4). Данное устройство отвечает за работу и синхронизацию всех элементов комплекса. Присутствует возможность взаимодействия с внешними датчиками для получения внешних переменных (положение обрабатываемой детали расстояние до поверхности и т. д.). При выполнении сложных задач комплекс может управляться программной средой SprutCAM, работающую с 3D моделями (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Интерфейс программы SprutCAM

Программа SprutCAM реализует одновременное управление роботом, позиционером и лазером при работе со сложными геометрическими поверхностями для выполнения поставленной задачи (сварка, наплавка, резка).

Помимо автоматического, также поддерживается ручное и полуавтоматическое управление, которое часто используется для поэтапной проверки программы или процесса.

Промышленный робот KUKA KR 30 (рисунок 2.2, позиция 1) в совокупности с позиционером DKP-400 (рисунок 2.2, позиция 5) являются базой используемой установки. На последнем (шестом) фланце робота крепится

оптическая головка, которая перемещается в пространстве, согласно заданным координатам.

В оптимальных рабочих условиях повторяемость робота составляет порядка 50 нм, а позиционера 0,009° что позволяет выполнять запрограммированные операции с высокой точностью.

При работе со сложными геометрическими поверхностями образец крепится в позиционер, что позволяет поворачивать обрабатываемую деталь в процессе работы. А при работе с простыми поверхностями образец располагается на столе возле робота.

В качестве источника энергии для плавления металлических порошков в комплексе используется Иттербиевый волоконный лазер ЛС-1-К (рисунок 2.2 позиция 2). Один из самых современных и эффективных источников лазерного излучения с КПД порядка 70%. Используемый источник генерирует непрерывное лазерное излучение мощностью до 1 000 Вт, длиной волны 1,07мкм. Данный источник позволяет регулировать мощность излучения от 100 до 1000 Вт, в непрерывном или импульсном режиме до 5000Гц.

По транспортному волокну (рисунок 2.2 позиция 7) лазерное излучение поступает в оптическую головку IPGP FLW–D50 (рисунок 2.2 позиция 6). Проходя через систему фокусировки лазерное излучение фокусируется в пятно диаметром 0,752 мм и расходимостью 31,377 мрад.

При наплавке порошков и лазерной обработке поверхности используется защитный газ (аргон или гелий), позволяющий предотвратить окисление материала.

Для охлаждения источника лазерного излучения и оптической головки применено жидкостное охлаждение. Чиллер (рисунок 2.2 позиция 3) поддерживает температуру охлаждающей жидкости (дистиллированной воды) в интервале от 18 до 26 °C.

Металлические порошки

В работе использованы порошки редкоземельного самария (фракции 1-10 мкм), кобальта (фракции 50-100 мкм), железа (фракции 50-100 мкм) и сплава КС25ДЦ (фракции 50-100 мкм) на основе кобальта с добавлением самария (5,5%) циркония (2,3%), железа (17%) и меди (7%), применяемый в промышленности для изготовления постоянных магнитов. Изображение используемых порошков приведено на рисунке 2.4. Использование чистых (99,9% чистоты) порошков позволяет проанализировать получаемые соединения. Проанализировав получаемые соединения можно рассчитать оптимальный состав магнита, при котором каждый из легирующих элементов будет задействован по максимуму.

Размол сплава КС25ДЦ проводился в керамической ступке под слоем изопропилового спирта. После размола порошок просеивался в аналитическом сите на виброгрохоте с амплитудой движения 0,25мм, для отбора фракции 100-160 мкм. Как показали результаты исследований, более мелкие частицы подвержены сильному окислению, что затрудняет работу с ними, а более крупные частицы не переплавляются в полной мере.

Для повышения доступности разрабатываемой технологии использованы материалы, находящиеся в свободном доступе.

Магнитное поле

Для поддержания постоянного магнитного поля использован комплекс из шести ниодимовых магнитов размером 100Х100Х10 мм³, собранных в два пакета по 3 штуки (рисунок 2.5, а). Магнитная индукция между магнитами изменяется от 450 до 580 мТ в зависимости от места измерения (рисунок 2.5, б). Пакеты разделены немагнитным материалом, на поверхности которого закреплена немагнитная подложка. Сплавление порошкового материала проводится излучением в присутствии магнитного поля на лазерным поверхности немагнитной подложки. Красным квадратом (рисунок 2.5, б) выделена область наиболее стабильного магнитного поля.



Рисунок 2.4 – Пример общего вида порошков, использованных в работе: а - самарий; б - железо; в - кобальт



Рисунок 2.5 – Комплект магнитов, создающих магнитное поле:

а - общий вид, 1 – пакет магнитов, 2 – немагнитный блок, разделяющий пакеты магнитов,

3 – немагнитная подложка, на которой производится наплавка;

б - распределение напряжённости магнитного поля (мТл)

Использование двух пакетов магнитов позволяет получить более равномерное магнитное поле высокой напряженности. Использование пакетов из трёх магнитов не увеличивает однородность поля, но позволяет его усилить.

Исследование микроструктуры

Микроструктура образцов исследовалась с использованием металлографического микроскопа Olympus GX71 и сканирующего электронного микроскопа Hitachi S3400 type.

Исследование поверхности, фазового состава и границ зерна производилось методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Используемый метод позволяет определить элементный состав материала на площади от 0,5 мкм².

Кристаллическая структура и состав наплавленных покрытий изучены на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) в области 2θ углов от 5 до 90° с шагом 0,02° (Bregg–Brentano метод, СиКа излучение, θ/θ–сканирование, графитовый монохроматор для отраженного пучка).
Исследование магнитных свойств

Магнитные свойства получаемых структур проведены на СКВИД магнитометре MPMSXL (Quantum Design) в магнитным поле от -40 000Э до 40 000 Э при температурах 4°К и 300⁰К позволяющих получить наиболее точный результат [111-112].

Дополнительно проведены исследования магнитных свойств на вибрационном магнитометре Lake Shore 8600 Series VSM в магнитным поле 10 000 Э при температурах от 4 до 300 К.

2.2 Разработка процесса получения магнитных структур с применением лазерных аддитивных технологий

Для проведения полноценных исследований по лазерной аддитивной наплавке магнитных структур, было исследовано несколько режимов наплавки. Исследования проводились с применением лазерного излучения мощностью от 200 до 800 Вт на каждом из используемых порошков. Скорость движения лазерного луча по поверхности не изменялась.

В работе использован газ аргон марки A с добавлением 7±2% гелия. Редкоземельные материалы, как правило, при нагреве вступают в бурную реакцию окисления с кислородом. Для защиты наплавляемых материалов использована защитная среда из инертных газов.

Для разработки технологии создания магнитных структур использованы порошки Sm, Co, Fe, сплав КС25ДЦ и их композиции. Порошки готовилась в стеклянной таре, посредством гомогенного смешивания порошков.

Режим наплавки магнитных структур определялся экспериментальным путём. Как показали результаты исследований, оптимальная мощность лазерного излучения составляет: 600 Вт для Sm и 500 Вт Fe. При использовании указанной мощности лазерного излучения происходит плавление металла без его испарения.

Определение режима плавления производился при постоянной скорости перемещения лазерного луча относительно поверхности, которая составляла 10 мм/с.

В результате проделанной работы был определён режим наплавки композиций порошков самария (37%) и кобальта (63%) на нержавеющую сталь марки 12Х18Н10Т. Наплавка композиций порошков проведена в среде защитных газов (аргон+гелий) температурой 22 °C, предотвращающих окисление метала. Скорость движения лазерного пятна по поверхности подложки равнялась 10 мм/с а мощность лазерного излучения 350 Вт.

На рисунке 2.6 представлен образец наплавки композиции порошков SmCo вдоль (V) и поперёк (P) направления линий магнитной индукции.



Рисунок 2.6 – Образец наплавки композиции порошков самарий/кобальт в магнитном поле

Под воздействием внешнего магнитного поля композиция порошков притягивается к полюсам магнитов. Для предотвращения сдвига порошка с поверхности подложки использован жидкий раствор канифоли. В композиции порошков SmCo массой 15 г добавлялось 10 мл изопропилового спирта с растворённой в нём канифолью (2 г). Композиция порошка и жидкой канифоли наносилась на подложку, выравнивалась и высушивалась при комнатной температуре на протяжении 2х часов.

Альтернативным вариантом фиксации порошка на поверхности подложки стало прессование композиции порошков в цилиндрической пресс-форме.

Спрессованный порошок в форме цилиндра толщиной 1,5 мм и диаметром 10 мм размещался между магнитами в центре красного квадрата (рисунок 2.5, б) на подложке из 12X18H10T.

Для исследования получаемых магнитных структур было подготовлено три образца. Так-как образцы исследованы с целью определения оптимальных режимов данной серии образцов были присвоены номера 0.1,0.2 и 0.3.

Образец 0.1, полученный из сплавленного порошка SmCo в соотношении 37 Sm к 63 Co (по массе). Сплавленного в магнитном поле лазерным излучением мощностью 1000Вт.

Образец 0.2 получен посредством сплавления двух цилиндров при мощности 1000 Вт, для получения образца большей толщины.

Образец 0.3 получен посредством сплавления двух цилиндров на мощность 1000 Вт на первом цилиндре и 800 Вт на втором.

Исследуя спектры дифракции образцов 0.1, 0.2, 0.3 (рисунок 2.7) на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE, были обнаружены оксиды (FeO, FeSmO₃, SmO, Co₃O₄ и Fe₃O₄) и интерметаллид Co_{8.5}Sm (Sm₂Co₁₇).

При исследовании спектров дифракции образцов 0.1, 0.2, 0.3 были обнаружены соединения железа, что свидетельствует о сильном сплавлении образцов с подложкой. Из-за большой площади соприкосновения образца с подложкой использование меньшей мощности не даёт качественного результата.

При исследовании дифракционных спектров образца 0.2 также обнаружены оксиды, но в меньшем количестве, особенно на втором слое, где часть объёма образца занимает сплав SmCo_{8.5}.

Для сплавления образца 0.3 использовано на 20% меньше мощности лазерного излучения, а дифракционный спектр показал значительное уменьшение оксидов и повышение объёма SmCo_{8.5}.



Рисунок 2.7 – Спектр дифракции образцов: а - 0.1; б - 0.2; в - 0.3

40

Из <u>наплавленного</u> металла образцов 0.1, 0.2, 0.3 подготовлены пробы, размером $1 \times 1 \times 1$ мм³, на которых проведены температурные магнитные измерения. Магнитные свойства материала наплавленных слоёв исследовались на СКВИД магнитометре MPMSXL (Quantum Design) путём измерения петель магнитного гистерезиса при температуре 300 К в магнитном поле от –20000 Э до +20000 Э (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Кривые намагничивания образцов 0.1, 0.2, 0.3 при комнатной температуре в магнитных полях от –20000 Э до +20000 Э

Видно, что все три кривые имеют близкий характер намагничивания с близкими значениями намагниченности насыщения (32 - 34 emu/g), малой остаточной намагниченностью и малой коэрцитивной силой. Образцы лишь различаются значениями напряжённости магнитного поля, при котором наступает насыщение намагниченности. Насыщение намагниченности наблюдается при следующих напряжённостях магнитных полей: ±4000 Э для образца 0.1, при ±8000 Э для образца 0.2 и при ±12000 Э для образца 0.3. В состав всех образцов входят два оксида Fe₃O₄ и FeSmO₃, которые обладают ферромагнитными свойствами. По–видимому, магнитными свойствами также обладает Co₃O₄. Поскольку направленность магнитных моментов у кристаллов всех этих оксидов может быть различной, это способно приводить к различному поведению намагниченности образцов в области малой напряжённости внешнего магнитного поля. Увеличение насыщения намагниченности образцов 0.1, 0.2, 0.3 также совпадает с увеличением концентрации SmCo_{8.5}. в наплавленном материале.

Также исследовано изменение намагниченности образцов при изменении температуры от 4 до 300 К при фиксированном значении магнитного поля напряжённостью 10000 Э.

Как показали результаты исследований, изменение температуры образцов в указанном диапазоне практически никак не сказалось на характере поведения их намагниченности.

Заметное влияние понижения температуры отобразилось на удельной намагниченности *М* образцов (рисунок 2.9), что проявилось в разбросе значений, в зависимости от температуры.



Рисунок 2.9 – Зависимость удельной намагниченности от температуры в магнитном поле напряжонностью H =10000Э

Основное изменение заключается в увеличении разброса значений удельной намагниченности для образцов 0.1 и 0.2 при низких температурах.

Слабая температурная зависимость намагниченности насыщения наплавляемых образцов свидетельствует о конкуренции вкладов ферромагнитных свойств кристаллов окислов самария и железа в суммарную намагниченность. Вследствие этого образцы ведут себя как мягкий ферромагнетик с большой намагниченностью насыщения и слабой температурной зависимостью намагниченности в широком диапазоне температур.

2.3 Анализ марок постоянных магнитов

Для определения состава образцов будущих магнитов был проведён разносторонний поиск РД, ГОСТов (действующих и устаревших) и профильной литературы.

Дальнейшие решения принимались на основании информации, полученной из:

- ГОСТ 17809-72 Материалы магнитотвердые литые. Марки;

- ГОСТ 19693-74 Материалы магнитные. Термины и определения;

- ГОСТ 20906-75 Средства измерений магнитных величин. Термины и определения;

- ГОСТ 21559-76 Материалы магнитотвердые спеченные. Марки;

- ГОСТ 24063-80 Ферриты магнитотвердые. Марки и основные параметры;

- ГОСТ 24897-81 Материалы магнитотвердые деформируемые. Марки;

- ГОСТ 25639-83 Магниты литые постоянные. Технические условия;

- ГОСТ 24936-89 Магниты постоянные для электротехнических изделий Общие технические требования;

- ГОСТ 22261-94 Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия;

- ГОСТ Р 52956-2008 Материалы магнитотвердые спеченные на основе сплава неодим-железо-бор. Классификация. Основные параметры;

- ГОСТ Р 58885-2020 Магниты постоянные общепромышленного применения Классификация. Общие технические требования. Контроль магнитных параметров.

Анализ ГОСТов подтвердил, информацию об эффективности магнитных материалов из рисунка 1.1. В таблицах 2.1-2.9 представлена наиболее важная информация из ГОСТов, указанных выше.

Manka		Химический состав (основные компоненты), %										
материала	Самарий	Эрбий	Гадолиний	Цирконий	Цериевый мишметалл	Железо	Медь	Кобальт				
КС25ДЦ-150	24-27	-	-	1,5-3,5	-	13-20	4-9	Остальное				
KC36A KC37 KC37A	35-39	-	-	-	-	-	-	Остальное				
КС25ЭГд КС27ЭГд	24-27	3-5	5-8	-	-	-	-	Остальное				
KMM37	-	-	-	-	37-38	-	-	Остальное				
KC10MM27 KC20MM17 KC25MM12	8-28	-	-	-	10-28	-	-	Остальное				

Таблица 2.1 – Марки и химический состав магнитов на основе кобальта (материалы магнитотвердые спеченные)

В обозначении марок материалов буквы обозначают: К – кобальт, С – самарий, Э – эрбий, Гд – гадолиний, Д – медь, Ц – цирконий, ММ – цериевый мишметалл, А – улучшенная текстура; цифры, стоящие после буквы, соответствуют среднему содержанию самария и цериевого мишметалла, а цифры, отделяемые дефисом, – значению максимального произведения (*BH*)_{max}, материала.

Таблица 2.2 – Значения основных магнитных параметров магнитов на основе кобальта (материалы магнитотвердые спеченные)

Марка материала	Остаточная индукция, <i>В</i> ,, Тл	Коэрцитивная сила по индукции <i>H</i> _{CB} , кА/м	Коэрцитивная сила по намагниченности <i>H</i> _{CM} , кА/м	Максимальное произведение, (<i>BH</i>) _{max} кДж/м ³
КС25ДЦ-150	0,90	690	900	150
КС25ДЦ-175	0,94	700	900	175
КС25ДЦ-190	0,98	710	900	190
КС25ДЦ-210	1,02	740	900	210
КС25ДЦ-225	1,06	760	900	225
КС25ДЦ-240	1,10	780	900	240
КС36А	0,90	660	900	160
КС37	0,77	540	1300	110
КС37А	0,82	560	1000	130
КС25ЭГд	0,68	510	1030	90
КС27ЭГд	0,72	550	1030	105
KMM37	0,57	425	630	65
KC10MM27	0,64	470	720	80
KC20MM17	0,70	520	960	95
KC25MM12	0,73	580	1275	110

Manua Mananya ya	Химический состав (основные компоненты), %						Магнитная		
Марка материала	Алюминий	Никель	Медь	Кобальт	Титан	Ниобий	кремний	Железо	анизотропия
ЮНДЧ	13,0-14,0	24,0-25,0	3,0-4,0		0,2-0,3		-		
ЮНТС	13,0-16,0	32,0-35,0	-		0,4-0,5	-			Отсутствует
ЮНДКИ	8,5-10,0	18,0-20,0	3,0-4,0	15,0-19,0	-	-	-		
ЮНДК	7507	12,5-15,5	2,0-3,5	23,5-25,0	0,15-0,5		До 1,5		
ЮНДКА	/,3-8,/	12,5-15,0	3,0-4,5	24,0-26,0	До 0,3	До 0,15	До 0,6	Основание	
ЮНДКТ5	6,5-8,2	14,0-16,0	2040	34,0-35,5	4,5-5,5	До1,1			Приситетрист
ЮНДКТ5БА	6,5-7,5		3,0-4,0	215 25 5	4,0-5,5	До 1,2			присутствует
ЮНДКТ5АА	7,0-7,5	13,5-14,5	2,5-4,6	54,5-55,5	5,0-5,5		-		
ЮНДКТ8	7,0-8,5]	3,0-4,0	38,0-42,0	7,0-9,0] -			

Таблица 2.3 – Марки и химический состав магнитов на основе железа

Примечание. В обозначении марок сплавов буквы обозначают:

Б – ниобий; Д – медь; К – кобальт; Н – никель; С – Кремний; Т – Титан; Ю – Алюминий; А – Столбчатую

кристаллическую анизотропию; АА – монокристаллическую структуру; И – магнитную изотропию.

Цифры указывают на процентное содержание элемента.

Марка материала	Остаточная индукция, <i>В</i> _r , Тл	Коэрцитивная сила по индукции <i>H</i> _{CB} , кА/м	Коэрцитивная сила по намагниченности <i>H</i> _{CM} , кА/м	Максимальное произведение, (<i>BH</i>) _{max} кДж/м ³
ЮНДЧ	Не менее 0,50	Не менее 40,0	-	Не менее 7,2
ЮНТС	Не менее 0,43	Не менее 58,0	-	Не менее 8,0
ЮНДКИ	0,75-0,90	48,0-55,0	-	12,0-19,4
ЮНДК	1,11-1,25	40,0-52,0	-	36,0-44,0
ЮНДКА	1,25-1,40	44,0-62,0	-	56,0-60,0
ЮНДКТ5	0,75-0,90	92,0-120,0	-	28,0-44,0
ЮНДКТ5БА	1,00-1,10	110,0-120,0	-	72,0-88,0
ЮНДКТ5АА	1,05-1,10	115,0-120,0	-	80,0-88,0
ЮНДКТ8	0,70-0,759	145,0-168,0	-	Не менее 36,0

Таблица 2.4 – Значения основных магнитных параметров магнитов на основе желе	еза
--	-----

Ларки и хим	ический сос	тав магнито	в на основе :	железа, дефс	рмируемых			
			Массовая дол	я основных ко	мпонентов, %			
Хром	Кобальт	Ванадий	Алюминий	Кремний	Титан	Ниобий	Медь	Железо
26,5-29,5	9,0-11,0	2,0-3,0	0,2-0,4	-	0,3-0,6	-	-	
23,5-26,5	14,0-16,0	0,8-1,2	0,8-1,2	0,3-0,8	-	0,8-1,2	-	
22,0-24,0	14,5-15,5	4,0-6,0	-	-	-	-	-	

-

_

0,8-1,2

_

_

-

0,3-0,8

0,3-0,7

-

-

0,2-0,6

_

0,3-0,8

0,8-1,2

-

-

-

0,8-1,2

-

_

0,8-1,2

1,2-2,5

-

-

Основание

-

-

-

-

-

1,5-2,0

Таблица 2.5 – М

0,4-1,0

0,3-0,7

0,6-1,0

_

2,7-3,2

-

Марка

материала 28X10K 28Х10КА 25X15K 25Х15КА 3Х15К5ФА

30X23K

30Х23КА

22Х15КА

23Х15КА

25Х12К2БА

23Х14К3ФА

32Х12КДТ

29,0-32,0

22,0-23,0

22,5-24,5

24,5-26,5

21,5-23,5

31,0-33,0

21,5-23,5

14,0-16,0

14,0-15,0

11,5-13,5

13,0-15,0

11,0-12,0

Марка материала	Остаточная индукция, <i>В</i> , Тл	Коэрцитивная сила по индукции <i>H</i> _{CB} , кА/м	Коэрцитивная сила по намагниченности <i>H</i> _{CM} , кА/м	Максимальное произведение, (<i>BH</i>) _{max} кДж/м ³
28X10K	0,8	20		7
28X10KA	1,1	38		26
25X15K	0,9	24		10
25X15KA	1,2	40		32
3Х15К5ФА	1,25	42		38
30Х23К	0,75	50		12
30X23KA	1,00	55		30
22X15KA	1,5	47		56
23X15KA	1,23	40		34
25Х12К2БА	1,25	40		35
23Х14К3ФА	1,27	41		36
32Х12КДТ	1,05	48		24

Таблица 2.6 – Значения основных магнитных параметров магнитов на основе железа

Таблица 2.7 – Химический состав магнитов системы неодим-железо-бор
--

Химический элемент	Nd	Со	В	Другие РЗЭ (Dy, Pr, Tb)	Другие элементы (Al, Ga, Nb, Mo, V, Ti)	Fe
Количество	10-37	0-20	1-2	0-25	0-5	Основание

Таблица 2.8 – Магнитные параметры и плотность материалов (диапазоны типовых значений)

Стандартная	a [*]	Максимальное	Остаточная	Коэрцитивная сила		Магнитная	Плотность	d,
марка NdFeB		энергетическое	магнитная	по магнитной	по намагни-	проницаемость	кг*м ⁻³	
		произведение (<i>BH</i>) _т	индукция В _г ,Тл	индукции H _{cB} .	ченности Н _{сМ} ,	возврата µ _{rec}		
		кДк/м		кА/м	кА/м			
НмБ 200/80	а	200–220	1.00-1.08	680–700	≥800			
НмБ 220/80	а	220–250	1.08–1.13	680–700	≥800			
НмБ 250/80	а	250–290	1.13–1.23	680–700	≥800			
НмБ 290/80	а	290–320	1.23–1.31	700–750	≥800			
НмБ 320/88	а	320–360	1.31–1.35	7\$0-800	≥800			
НмБ 360/90	а	360–380	1.35-1.42	800-850	≥900	OT 1.05	$O_{\rm T}$ 7.3	
НмБ 380/100	а	380–400	1.42–1.46	850–990	≥1000	ПО 1.10		
НмБ 170/110	а	170–200	0.98-1.00	700–720	≥1100	до 1,10	до 7.0	
НмБ 200/110	а	200–220	1.00-1.06	720–750	≥1100			
НмБ 220/110	а	220–250	1.08-1.13	7S0-840	≥1100			
НмБ 250/120	а	250–280	1.13-1.24	640–900	≥1200			
НмБ 280/120	а	260–320	1.24–1.31	900–920	≥1200			
НмБ 320/120	а	320–360	1.31-1.35	920–940	≥1200			
НмБ 360/120	а	360–380	1.35–1.38	940–970	≥1200			
НмБ 150/130	a	150–170	0.94-0.96	680–700	≥1300			
НмБ 170/130	a	170–210	0.98-1.06	700–790	≥1300			

Продолжение таблицы 3.8

НмБ 210/130	a	210–250	1.06-1.13	790–840	≥1300	
НмБ 250/130	a	250–280	1.13–1.21	840-880	≥1300	
НмБ 280/130	a	260–310	1.21-1.30	880–900	≥1300	
НмБ 310/130	a	310–340	1.30–1.33	900–920	≥1300	
НмБ 340/130	a	340–360	1.33–1.39	920–980	≥1300	
НмБ 150/160	а	150–170	0.94-0.98	680–700	≥1600	
НмБ 170/160	а	170–210	0.98-1.06	700–790	≥1600	
НмБ 210/160	а	210–250	1.06-1.13	790–840	≥1600	
НмБ 250/160	а	250–280	1.13-1.21	840-900	≥1600	
НмБ 280/160	а	280–310	1.21-1.30	900–920	≥1600	
НмБ 310/160	а	310–330	1.30-1.32	920–950	≥1600	
НмБ 150/190	а	150–170	0.94–0.98	680–700	≥1900	
НмБ 170/190	а	170–200	0.98-1.06	700–760	≥1900	
НмБ 200/190	а	200–240	1.06-1.16	760–840	≥1900	
НмБ 240/200	а	240–260	1.16-1.21	760-840	≥2000	
НмБ 260/200	а	260–280	1.21-1.25	840-900	≥2000	
НмБ 150/240	а	150–170	0.94–0.98	680–700	≥2400	
НмБ 170/240	а	170–210	0.96-1.06	700–760	≥2400	
НмБ 210/240	a	210–2S0	1.06-1.20	760–830	≥2400	
НмБ 250/240	а	250–280	1.20-1,25	830-860	≥2400	
НмБ 150/270	a	150–170	0.94-0.98	680–700	≥2700	
НмБ 170/270	a	170–210	0.96-1.06	700–780	≥2700	
НмБ 210/270	а	210–250	1.06–1,20	780–830	≥2700	

* а – наличие анизотропии магнитных свойств.

Также были взяты некоторые из основных условий проведения экспериментов и условия определения характеристик магнитов, а именно:

1) Нормальная температура образцов при испытаниях должна быть в пределах от плюс 15 до плюс 35 °C.

2) Намагничивающие устройства установок должны выполняться в следующих вариантах:

a) электромагнит постоянного тока с номинальным значением напряженности поля не менее 2400 кА/м при длине рабочего зазора, равной длине образца;

б) импульсный соленоид с максимальным значением напряженности поля не менее 4500 кА/м в рабочем объеме, равном объему образца, и электромагнит постоянного тока со значением напряженности поля не менее 1300 кА/м при длине рабочего зазора, равной длине образца.

2.4 Состав и изготовление образцов

После анализа состава и магнитных характеристик постоянных магнитов, представленных в таблицах 3.1-3.8 были определены условия и состав экспериментальных образцов, описанные в таблице 3.9.

Таблица 2.9 – Список образцов

№ образца	Использованные порошки	Материал подложки	Напряжённость магнитного поля (мТл)
1	Sm ₂₀ Fe ₈₀	12X18H10T	500-540
2	$\mathrm{Sm}_{20}\mathrm{Fe}_{80}$	12X18H10T	_
3	Sm ₃₇ Co ₆₃	12X18H10T	500-540
4	Sm ₃₇ Co ₆₃	АМг3	_
5	композиция порошков SmCo (8:5)	12X18H10T	500-540
6	Sm ₃₇ Co ₆₃	12X18H10T	500-540
7	Sm ₃₇ Co ₆₃	12X18H10T	500-540
8	Sm ₃₇ Co ₆₃	АМг3	500-540
9	$\mathrm{Sm}_{20}\mathrm{Fe}_{80}$	АМг3	_
10	$\mathrm{Sm}_{20}\mathrm{Fe}_{80}$	АМг3	500-540
11	КС25ДЦ	12X18H10T	500-540
12	$Sm_{20}Fe_{80}$	12X18H10T	500-540

В качестве подложек были выбраны два немагнитных материала: 12Х18Н10Т и АМг3. Подложка из 12Х18Н10Т не имеет ферромагнитные свойства из–за легирующих элементов и гамма фазы железа. Химический состав подложки в соответствии с сертификатом качества No. 193/5 следующий: С– 0,04; Si– 043; Mn– 0,88; Cr– 17.19; Ni– 10,26; Cu– 0,20; Ti– 0,59; Mo– 0,15; V– 0,08; основа – Fe.

Подложка из алюминиевого сплава марки АМг3, который также не является ферромагнитным материалом, но является парамагнетиком. Химический состав (в %) подложки в соответствии с сертификатом качества следующий: Fe-0,5; Zn-0,2; Si- 0,6; Mn- 0,5; Cu- 0,1; Mg- 3,5; Cr- 0,05; Ti - 0,1; Аl-основа. Использование алюминиевой подложки, предположительно, снизит перемешивание подложки наплавляемого металла, что улучшит И ферромагнитные свойства получаемых структур.

Образец №1 изготовлен методом послойного наплавления порошков самария (Sm) и железа (Fe), на основу из 12Х18Н10Т. Каждый слой порошка сплавлялся лазерным излучением мощностью 600 Вт для Sm и 500 Вт для Fe. Площадь поверхности наплавленного материала равна 25х23 мм². В процессе получения на образец 1 воздействовало постоянное магнитное поле напряжённостью 500-540 мТл.

Первый образец является начальной точкой, от которой будут вестись остальные исследования и сравнения.

Образец №2 изготовлен методом послойного наплавления порошков самария (Sm) и железа (Fe), на основу из 12Х18Н10Т. Каждый слой порошка сплавлялся лазерным излучением мощностью 600 Вт для Sm и 500 Вт для Fe. Площадь поверхности наплавленного материала равна 25х23 мм². В отличии от образца №1 сплавление слоёв материала проходило <u>без воздействия магнитного поля</u>. Сравнивая образцы 1 и 2 можно судить о влиянии магнитного поля на структуру и магнитные свойства получаемого материала.

Образец №З изготовлен методом послойного наплавления порошков самария (Sm) и кобальта (Co), на основу из 12Х18Н10Т. Каждый слой порошка сплавлялся лазерным излучением мощностью 600 Вт для Sm и 200 Вт для Co. В

процессе получения на образец 3 воздействовало постоянное магнитное поле напряжённостью 500-540 мТл. Условия изготовления образца идентичны с образцом №1, но используемые материалы отличаются. Исследование структуры и магнитных свойств образца №3 позволяет определить состав и его влияние на структуру и магнитные свойства.

Образец №4 изготовлен методом послойного наплавления порошков самария (Sm) и кобальта (Co), на основу из сплава АМгЗ <u>без воздействия магнитного поля</u>. Каждый слой порошка сплавлялся лазерным излучением мощностью 600 Вт для Sm и 200 Вт для Co. В процессе наплавки порошок Sm наплавлялся на подложку, а порошок Co наплавлялся на подслой из порошка Sm. Четвёртый образец позволит определить влияние подложки на свойства получаемых структур. Этот образец необходим для дальнейших сравнений влияния структуры и магнитного поля на получаемые материалы.

Образец №5 изготовлен методом наплавления спрессованной композиции порошков Sm и Co (5:8) лазерным излучением на подложку из 12Х18Н10Т в постоянном магнитном поле напряжённостью 500-540 мТл. Исследование полученной структуры позволит оценить перспективность работы со спрессованными материалами.

Образец №6 изготовлен методом последовательной лазерной наплавкой порошков самария (Sm) и кобальта (Co) на подложку из 12Х18Н10Т в постоянном магнитном поле напряжённостью 500-540 мТл. Каждый слой порошка сплавлялся лазерным излучением мощностью 600 Вт для Sm и 200 Вт для Co.

Образец №7 изготовлен методом последовательной лазерной наплавкой порошков самария (Sm) и кобальта (Co) на подложку из 12Х18Н10Т в постоянном магнитном поле напряжённостью 500-540 мТл. Каждый слой порошка сплавлялся лазерным излучением мощностью 600 Вт для Sm и 200 Вт для Co. Для повышения качества защитной атмосферы использован сосуд с высокими стенками, предотвращающий утечку аргона.

Образец №8 изготовлен методом последовательной лазерной наплавкой порошка самария (Sm) и кобальта (Co) на подложке из сплава АМг3 в постоянном

магнитном поле напряжённостью 500-540 мТл. Каждый слой порошка сплавлялся лазерным излучением мощностью 600 Вт для Sm и 200 Вт для Со. Для повышения качества защитной атмосферы использован сосуд с высокими стенками, предотвращающий утечку аргона.

Образец №9 изготовлен методом последовательной лазерной наплавкой порошка самария (Sm) и железа (Fe) на подложку из сплава АМг3 без воздействия внешнего магнитного поля. Каждый слой порошка сплавлялся лазерным излучением мощностью 600 Вт для Sm и 500 Вт для Fe. Для повышения качества защитной атмосферы использован сосуд с высокими стенками, предотвращающий утечку аргона.

Образец №10 изготовлен методом последовательной лазерной наплавкой порошка самария (Sm) и железа (Fe) на подложку из сплава АМг3 в постоянном магнитном поле напряжённостью 500-540 мТл. Каждый слой порошка сплавлялся лазерным излучением мощностью 600 Вт для Sm и 500 Вт для Fe. Для повышения качества защитной атмосферы использован сосуд с высокими стенками, предотвращающий утечку аргона.

Образец №11 получен посредством лазерной порошковой наплавки порошка сплава КС25ДЦ на подложку из 12Х18Н10Т.

Порошок для эксперимента изготовлен путём размола цельного слитка в керамической ступке с защитной средой в виде этилового спирта этилового спирта. После размола порошок рассеивался по фракциям: до 50 мкм и 50-100 мкм. В дальнейшей работе использовался порошок фракции 50-100 мкм.

Композиция из 20г порошка и связующего, состоящего из поливинилового спирта ((C_2H_4O)x) (0,5 г), борной кислоты (H_3BO_3) (0,5г), сорбита ($C_6H_{14}O_6$) (1 г) и пропиленгликоли (3 мл³) наносилась на подложку из сплава 12X18H10T. Толщина наносимого слоя составляла 1±0,1 мм. После полного высыхания состава, образец помещался в магнитное поле, где проводилось сплавление порошка лазерным излучением мощностью 450Bt. Скорость движения лазерного излучения по поверхности образца составляла 10 мм/с.

Используемое связующее позволяет удерживать наносимый порошок на поверхности подложки при лазерной обработке в магнитном поле. Компоненты связующего подобраны таким образом, чтобы не допускать окисления порошка и улетучиваться при лазерной обработке.

Порошок сплавлялся лазерным излучением до однородного состояния. Процесс плавления и кристаллизации металла проводились в ёмкости, заполненной аргоном в присутствии постоянного магнитного поля с напряжённостью 500-540 мТ.

Образец №12 изготовлен путём сплавления порошков Sm и Fe (20 к 80), в магнитном поле. Режим сплавления образца аналогичен режимам для образца 1, однако, вместо канифоли использован полистирол в качестве агента, удерживающего порошок на подложке, находящейся в магнитном поле.

Исследование полученных образцов описано в главе 4.

2.5 Выводы по главе 2

Во второй главе представлено используемое оборудование и методики, позволяющие достичь поставленной задачи по разработке магнитного материала. Разработана экспериментальная технология получения магнитных материалов методом лазерного аддитивного сплавления порошковых композиций в магнитном поле на немагнитных подложках. Были определены основные режимы для работы с металлическими порошками Sm, Co, Fe и их композиций.

У полученных образцов исследован состав и магнитные характеристики. Используемый спектральный анализ позволил определить основные соединения, которые должны содержаться в получаемых структурах. Анализ магнитных свойств образцов 0.1, 0.2 и 0.3 (рисунок 2.8) показал, что получаемые образцы являются мягкими ферромагнетиками. Насыщение намагниченности образцов происходит в магнитном поле напряжённостью \pm 4000 Oe (образец 0.1), \pm 8000 Oe (образец 0.2) и \pm 12000 Oe (образец 0.3) соответственно.

Исследование магнитных характеристик получаемых структур на СКВИД магнитометре подтвердило ферромагнитную природу материала. Следовательно,

проведение дальнейших исследований в данном направлении оправдано и представляет интерес.

На основании результатов предыдущих экспериментов было принято решение отказаться от использования спрессованного порошка из-за усложнения процесса.

Выбрано два типа подложек из наиболее распространённых типов конструкционных материалов, а именно 12Х18Н10Т и АМг3. Выбранные подложки не имеют ярко выраженных магнитных свойств, что позволит минимизировать их влияние на магнитные поля при наплавке экспериментальных образцов.

ГЛАВА З ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ МАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В третьей главе представлены результаты исследования ферромагнитных структур, полученных послойной наплавкой порошков металлов (Sm, Co и Fe) на ферримагнитную подложку из сплава 12Х18Н10Т. С целью получения равномерного распределения металлов в структуре с толщиной наплавляемых слоёв до 1 мм.

3.1 Исследование образца №1

Исследование морфологии и микроструктуры полученной структуры проведено на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S3400 типа II после предварительного травления ионным лучом для выявления границ зерна и определения их элементного состава методом рентгеновской спектроскопии с энергетической дисперсией (РСЭД).

Магнитные свойства были изучены на SQUID магнитометре MPNS XL (Quantum Design) с магнитным полем до 40000 Эрстед (4 Тесла) в диапазоне температур 4–300 К. Кристаллическая структура и состав наплавленных структур были изучены на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) в области 20 углов от 5 до 90° с шагом 0,02 (Bregg–Brentano метод, СиКа излучение, θ/θ– сканирование, графитовый монохроматор для отражённого пучка).

Исследование поверхности наплавленных материалов (образец 1) показало, что материал окисляется, несмотря на применение защитной атмосферы. В наплавленном металле были обнаружены такие соединения как: Sm₂O₃ (моноклинная), SmO (кубическая), FeO (кубическая) и Fe₂C, (орторомбический) [113].

Исследование микроструктуры на металлографическом шлифе образца 1 на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) показало наличие пор, трещин и неоднородностей (рисунок 3.1, а-г).



Рисунок 3.1 – Микроструктура полученных структур Sm-Fe: а - образец № 1 на увеличении X35; б - на увеличении X100; в - на увеличении X400; г - на увеличении X5000

Обнаруженные дефекты наблюдаются от 35-кратного увеличения поперечного среза (рисунок 3.1). В исследуемой области были обнаружены макротрещины (рисунок 3.1б, белый круг) и микротрещин низкой концентрации (рисунок 3.1, в).

При большем увеличении были определены кристаллы, размером от 1 до десятков микрон (рисунок 3.1, г). При увеличении х5000 можно увидеть, что малые зерна (5–20 мкм) серого цвета отделены один от другого и встроены в светлую матрицу. Известно, что работа выхода электронов из редкоземельных

металлов (например, Sm) значительно меньше, чем у переходных металлов, поэтому яркая матрица соответствует составу, обогащённому Sm, но в состав более темных (серых) зёрен входят в основном атомы железа.

Проводимые исследования состава образца №1 при максимальном увеличении и однократной регистрации спектра РСЭД с выделенных участков показали, что области обогащённые Sm (участок 3 на рисунке 3.2, а) содержат 43,6% (весовых) Sm, а также 29,4% (весовых) Fe. В состав участка также входят небольшие количества атомов Ni (15,1%), Cr (8,3%) и до 1.5% атомов C, Si и Cu. (рисунок 3.2).

Процентное содержание кислорода в исследуемой области не превышает 1,2%, что свидетельствует о малом количестве растворенного кислорода. Следовательно, яркие области представляют собой сплав Sm–Fe с небольшими добавками атомов Ni и Cr. Последние, по–видимому, появляются из подложки за счёт диффузии в момент расплава порошка, и приповерхностной области материала подложки.

No 1(1)





Рисунок 4.2 – Исследование состава образца №1: а – СЭМ изображение точек анализа; б – в точке 1; в - в точке 3

3.2 Исследование образца №2

Исследование микроструктуры образца №2 [114] на СЭМ показало, что верхний слой толщиной 60–120 нм состоит из зёрен, ориентированных почти перпендикулярно к поверхности образца. При этом он, в основном, значительно обогащен самарием (рисунок 3.3). Толщина обогащённого слоя варьируется от 0,6 до 1,8 мкм.





Он имеет небольшой контраст и состоит из микрозёрен обогащённых Sm и подложки. Микротрещины и макропоры не были обнаружены в верхнем и

нижнем слоях (рисунок 3.3 б, в). При максимальном увеличении (х2000) можно обнаружить (рисунок 3.3, г) зерна (20–30 мкм) в виде длинных и разно направленных темных полос с лёгким светлым контуром на краях, что свидетельствует о разделении соединений, обогащённых атомами Sm на поверхности зерна с преимущественным вкладом чистого железа.

Дополнительные исследования состава поперечного среза образца №2 с максимальным увеличением (рисунок 3.4, а) и одновременной регистрацией РСЭД спектров с выделенных участков (рисунок 3.4, б) показали, что области обогащённые Sm (участок 4 на рисунке 3.4, а) содержат до 45,2% (весовых) атомов Sm, а также 25,2% (весовых) атомов Fe. В состав участка входят заметные количества Ni (18,7%), Cr (8,6%) и незначительные количества атомов C, Mg и Cu. Кислород не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии растворенного кислорода в середине наплавленного слоя. Следовательно, яркие области представляют собой сплав Sm–Fe с небольшими добавками атомов Ni и Cr. Появление последних атомов, по–видимому, связано с диффузией из подложки в момент расплава порошка, так и подложки при лазерной наплавке.

Отсутствие кислорода в зёрнах подтверждает, что основные окислы, обнаруженные методом рентгеновской дифракции (рисунок 3.4), находятся на поверхности, а в середине наплавленного слоя они отсутствуют.

Регистрация спектра РСЭД на участке 1 (рисунок 3.4, б) показала, что основной вклад дают атомы Fe (73,1% (весовой)), с добавлением Cr Ni (22,3%(весовой)). Вклад атомов Sm и O не наблюдается.

Таким образом, материал выделенного участка слоя представляет собой сплав Fe–Cr без вклада атомов Sm. В процессе кристаллизации материала большая часть атомов самария располагается на приповерхностной области образца, вокруг удлинённых кристаллов серого цвета, а также в отдельных вкраплениях округлой формы (рисунок 3.4 г).



B)

Рисунок 3.4 – Исследование состава образца №2:

а – СЭМ изображение точек анализа; б – состав в точке 1; в – состав в точке 4

Исходя из вышесказанного, сплавление порошка Sm с последующим наплавлением порошка Fe без приложенного магнитного поля наблюдается сильное перемешивание в наплавленном слое и сегрегация значительной части самария в приповерхностную область с его окислением. Остальная часть атомов Sm растворяется локально внутри подложки с образованием вытянутых областей и отдельных вкраплений сплава Fe–Sm с размерами 2–10 мкм и их высокой объёмной плотностью на глубине 0,5–0,6 мм. При этом основной частью наплавленного слоя является сплав Fe–Cr без присутствия в нем растворенного самария.

3.3 Исследование образца №3

Для изготовления образцов из порошков Sm-Co был использован метод, аналогичный изготовлению образцов №№ 1 и 2. Лазерное излучение сплавляло материал на поверхности подложки. Из-за значительной разницы размеров и толщины обрабатываемой области (20х20 мм²) и используемой подложки (35х40х3 мм³) охлаждение происходило практически мгновенно.

Исследование свойств магнитных структур, полученных из порошков Sm и Co, показало [115], что сплавление подложки с наплавляемым металлом происходит в обоих случаях. В наплавляемом металле методом рентгенофлуоресцентного анализа обнаружены железо и углерода из стальной подложки, а также следы кремния из алюминиевой подложки.

Исходные порошки (Sm и Co), как показали магнитные низкотемпературные измерения, имеют ферромагнитные (Co) и парамагнитные (Sm) свойства.

Исследование морфологии и микроструктуры образцов 3 и 4 проведено на сканирующем электронном микроскопе HitachiS3400 типа II после предварительного травления ионного лучом для выявления границ зёрен и определения их элементного состава методом рентгеновской спектроскопии с энергетической дисперсией (РСЭД). Кристаллическая структура и состав наплавленных структур были изучены на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) в области 20 углов от 5 до 90° с шагом 0,02° (Bregg–Brentano метод, СиКа излучение, θ/θ –сканирование, графитовый монохроматор для отражённого пучка). Магнитные свойства образцов были изучены на SQUID магнитометре MПМ XL (Quantum Design) в магнитных полях до 40 кЭ (4 Тесла) в диапазоне температур 4–300 К, на магнитооптическом Керр–микроскопе (NanoMOKEII), а также индукционным методом на вибрационном магнитометре образца (LakeShore), оба при 300 К.

Исследования методом рентгеноструктурного анализа образцов с лазернонаплавленными структурами Sm–Co на подложках, изготовленных из 12X18H10T и сплава АМг3, показали, что:

– помимо чистого Sm также присутствует его карбид Sm_2C_3B количестве до 3%;

 при наплавке слоёв происходит окисление порошков, и часть оксидов остаётся внутри материала;

– при наплавке образуются соединения кобальта с железом (Co_{0.72}Fe_{0.28});

– образуется устойчивое соединение Co₅Sm.

После последовательной лазерной наплавки порошков Sm и Co на подложке из 12X18H10T (образец № 3) в условиях стандартной продувки аргоном наблюдалось полное окисление самария в приповерхностной области. Также появилось три новых фракций: Sm_2O_3 (моноклинная) и SmO (кубическая) и монооксид кобальта (CoO, кубический). Основой сформированного сплава являются зерна кубического Co и сплава кобальта с железом (Co_{0.72} Fe_{0.28}, кубический). Образование сплава Sm–Co в этих условиях не наблюдалось. Результаты анализа посредством рентгеновской дифракции образца №3 представлены на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 – Структурно-фазовый анализ образца №3 на подложке из 12X18H10T

Микроструктуру образца № 3, по данным со сканирующего электронного микроскопа, представлена на рисунке 3.6.





Рисунок 3.6 – Микроструктура образца № 3 под увеличениями: а - X20; б - X500; в - X500; г - X1000

г)

в)

68

При 20-кратном увеличении шлифа поперечного сечения образца были обнаружены:

- неоднородная граница раздела с подложкой;
- низкой плотностью микро раковин;
- наплавленный слой толщиной от 0.6 мм до 1.2 мм.

При большем увеличении (500 – 1000) (рисунок 3.6, б–г) обнаружены большие кристаллизованные зерна, состоящие из микро зерен с размерами от единиц до десятков микрон и разными цветами. Поскольку известно, что работа выхода электронов редкоземельных металлов значительно меньше, чем переходных металлов, то яркие зерна соответствуют составу, обогащенному Sm, а темные зерна – обогащены Со.

Также на границах крупных зерен в наплавленной области есть небольшая плотность макропор с размерами до 20 мкм. Обнаруженные микро–зерна (рисунок 3.6, б-г) имеют различную ориентацию в крупных зернах, что, казалось бы, должно указать различную ориентацию их магнитных полей. С учетом того, что яркие микро зерна обогащены самарием, а измерения проводились на шлифе на глубине до 1 мм, то вклад оксида самария должен быть оценен дополнительным способом, исключающим влияние поверхности. Основная часть оксидов образца находится на поверхности, так как она наиболее тёмная.

Дополнительные исследования состава поперечного среза образца №3 на глубине 0,5–0,7 мм с максимальным увеличением (рисунок 3.6, г) и одновременной регистрацией спектров РСЭД с выделенных участков (рисунок 3.7, а) показали, что области обогащённые Sm (участок 3) содержат 65,5% (весовых) Sm, а также 9,4% (весовых) Fe. В состав участка также входят небольшие количества атомов Ni (19,0%), Cr (3,0%) и до 1.5% атомов C, Si и Cu. Содержание кислорода не наблюдается в данной области. Следовательно, яркие области представляют собой сплав Sm–Ni–Fe с составом Fe_{0,19}Ni_{0,28}Sm_{0,47} и небольшой добавкой атомов Cr. Все атомы, кроме самария, появляются, по–видимому, из подложки за счет диффузии в момент расплава порошков Sm и Co, так и приповерхностной области материала подложки из 12X18H10T с близкой

температурой плавления, в состав которой входят атомы Ni, Cr, C, Si и Cu в небольшом количестве.

Отсутствие кислорода в зернах подтверждает, что основные окислы, обнаруженные методом рентгеновской дифракции (рисунок 3.5), находятся в приповерхностной области, а в середине наплавленного слоя они отсутствуют. Регистрация спектра РСЭД на участке 2 (рисунок 3.7, б) показала, что основной вклад дает Fe (60,3% (весовой), а вклад Sm (21,1% (весовой), чем вклад атомов Cr (14,5% (весовой)). Следовательно, участок представляет собой сплав Fe-Cr-Sm с составом Fe_{0.64}Cr_{0.17}Sm_{0.08} и небольшими добавками Mg, Ni и Si. Учитывая, что порошок самария наплавлялся первым на подложку из 12Х18Н10Т, он в основном образовал сплавы с компонентами, входящими в состав подложки из 12Х18Н10Т (Fe, Ni, Cr). На поверхности первого наплавленного слоя после остывания сформировались оксиды а ближе самария, В подложке оказались не перемешиваемые сплавы Sm-Ni-Fe и Fe-Cr-Sm с различной концентрацией Sm. Повторная наплавка порошка Со на окислы самария не привела к взаимодействию с Sm, так как он весь был уже в связанном состоянии. Однако, произошло взаимодействие Со и Fe, и сформировался сплав с составом Co_{0.72} Fe_{0.28}, а также остался кобальт, не вступивший во взаимодействие с другими элементами. Но по данным СЭМ (рисунок 3.7) светлые участки, обогащенные самарием, наблюдаются по всей толщине наплавленного слоя, включая и приповерхностную область. Следовательно, в процессе второй лазерной наплавки порошка Со происходит диффузионное перемешивание, и повторная кристаллизация слоя наплавки. Поскольку обе наплавки происходили в перпендикулярном магнитном близка поле, то сформировавшаяся структура достаточно К структуре наплавленного слоя Sm-Fe (сеточной структуре) также на подложке из 12X18H10T. Ввиду наличия зерен сплавов с различными составами (Sm-Ni-Fe, Fe-Cr-Sm и Co_{0.72} Fe_{0.28}) по толщине наплавленного слоя и вхождения в них ферромагнитных материалов (Co, Ni, Fe), следует ожидать конкуренции разнонаправленных магнитных доменов и заметного снижения намагниченности насыщения таких структур.



Рисунок 3.7 – Результаты спектрального анализа точек

а – общий вид с отмеченными точками анализа; б – результаты анализа в точке 2;

в - результаты анализа в точке 3

3.4 Исследование образца №4

Структура и фазовый состав **образца №4**, наплавленного на подложку из АМг3, заметно отличаются от обнаруженных в образце №3 [116]. Из оксидов в приповерхностной области образца №4 наблюдаются следующие фазы: Sm₂O₃ (моноклинный), оксид самария (SmO, кубический) и корунд (Al₂O₃) (рисунок 3.8).



Рисунок 3.8 – Структурно-фазовый анализ образца №4 на подложке АМг3

Основной вклад из металлов в структуру образца №4 вносят Sm (гексагональный) и сплав SmCo₅ (гексагональный), но их количество в приповерхностной области не очень большое, если исходить из анализа интенсивности дифракционных пиков для этих фаз. Существует также металлический алюминий, который входит в качестве ключевого компонента в подложку АМг3.

Основное различие между образцами №4 и №3 заключается в появлении структуры сплава Sm–Co, которая, по–видимому, обусловлена значительно более высокой теплопроводностью подложки из сплава АМг3, более быстрым её остыванием после лазерного воздействия и меньшим окислением.

Из-за значительно меньшей теплопроводности подложка из 12X18H10T долго остывает. Недостатком лазерной наплавки на подложке из сплава АМг3
является наличие непрореагировавшего Sm, возможно из-за нехватки мощности лазерного излучения.

3.5 Исследование образца №5

Лазерная наплавка ферромагнитных соединений может быть выполнена из порошков металлов, входящих в химическое соединение, или путём лазерного плавления данного соединения. Наплавка выполнялась в атмосфере инертного газа, обычно аргона. В случае, если ферромагнитные соединения включают один из редкоземельных металлов сильной окислительной способностью, основным становится вопрос о защите металлов от окисления. Стандартная защита пространства наплавки с помощью потока аргона может быть недостаточным для надёжной защиты от окисления. Другим путём для защиты от окисления может быть продувание потока аргона в области наплавки образца, локализованного в глубоком сосуде, который защищает от воздействия кислорода в процессе остывания расплавленной области.

Двухкомпонентные сплавы с составами SmCo₅ и SmCo_{8.5} являются ферромагнетиками большой коэрцитивной жёсткими С силой, активно созлания постоянных используемые лля магнитов, эпитаксиальных и поликристаллических плёнок для создания постоянной памяти [117-121]. Использование метода лазерной наплавки для создания постоянных магнитов с заданными геометрическими размерами и локализацией на поверхности деталей открывает новые возможности. Развития производственной технологии формирования магнитных зон на деталях сложной формы, используя в качестве прекурсоров порошки металлов (Sm, Co) или подготовленных сплавов SmC.

В этом разделе выполнено сравнение различных методов лазерной наплавки Sm и Co на подложках, изготовленных из 12Х18Н10Т и АМг3 [115]. Определено влияние продувки аргоном, а также при употреблении Sm и Co порошков в качестве сырья или подготовленного состава SmCo_{8.5} в форме спрессованных таблеток. Также исследованы структура, фазовый состав и процентное содержание элементов в сплавах, и сделано заключение об оптимизированных подходах для создания сплавов с заданным составом в системе Sm–Co на различных подложках.

Морфология всех образцов оценивалась визуально, потому что после лазерной наплавки порошков Sm и Co поверхность слоя была неравномерной с шероховатостью более 1 мм, поэтому исследования на оптическом микроскопе не проводились. Все образцы после лазерной наплавки были темно серого или чёрного цвета, что свидетельствует об интенсивном окислении поверхности. Для каждого из выбранных образцов, полученных при различных условиях, было проведено исследование структуры и фазового состава, а также выборочно – изучение химического состава элементов на СЭМ методом рентгеновской спектроскопии с энергетической дисперсией (РСЭД).

На рисунке 3.9 показан дифракционный спектр образца №5, изготовленного из спрессованной композиции порошков Sm и Co (в соотношении 8:5) наплавленного лазером на подложку из 12Х18Н10Т.



Рисунок 3.9 – Структурно-фазовый анализ образца №5, сформированного после сплавления спрессованного порошка SmCo в соотношении 8:5

Образец №5 состоит из сплава SmCo с включениями оксидов: Fe₃O₄ и FeSmO₃ и карбида кобальта (CoC_x). Появление в составе наплавленного слоя

магнетита (Fe₃O₄) и двойного оксида (FeSmO₃) свидетельствует о плавлении верхнего слоя подложки и наплавляемого металла (SmCo_{8.5}) лазерным излучением и о взаимодействия атомов Fe c Sm и остаточным кислородом. Небольшое количество карбида кобальта, связанного с взаимодействием расплавленного порошка Co и атомов углерода, входящих в состав 12X18H10T. Таким образом, в процессе лазерной наплавки объёмного образца с составом SmCo_{8.5} произошло незначительное окисление компонентов сплава в приповерхностной области, а также формирование карбида кобальта и двойного оксида Fe и Sm. Известно, что ферромагнитные свойства в этой композиции наплавленного слоя должны иметь Fe_3O_4 и SmCo_{8.5}.

При анализе структуры образца №6 видно, что при последовательной наплавке порошков Sm и Co взаимодействие атомов Sm и Co не происходит в приповерхностной области, поскольку в первом шаге наплавки образуются оксиды самария: Sm_2O_3 и SmO. После наплавки порошка Co в составе наплавленного слоя появился сплав $Co_{0.72}Fe_{0.28}$ и остался металлический Co. Поэтому некоторые из атомов Sm окислились, а остальные, по-видимому, остались в металлическом состоянии, но не определились из данных рентгеновского анализа.

Исследуя данные с СЭМ (рисунок 3.9) и метода РСЭД. Структура образца состоит из чередующихся зон, обогащённых Sm, что ассоциируется с повышенной работой выхода электронов из редкоземельных металлов по сравнению с работой выхода электронов из переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cr). Поэтому яркие области на СЕМ изображении обогащены Sm по сравнению с темными областями.

3.6 Исследование образца №6

75

В исследовании образца №6 [122] методом РСЭД (рисунок 3.10) отмечены цифрами 1–5 области с разным содержанием элементов, а для локальных областей с номерами «4» и «5» зарегистрированы и представлены РСЭД спектры, показывающие наличие и количественный элементный состав в каждой выбранной точке.

Весовое и атомное содержание элементов были рассчитаны в каждой из точек. Можно видеть, что светлой области в точке «4» соответствует концентрация Sm: 34,41% (весовая). Появление заметных концентраций железа (39.8%, весовая), никеля (11.1%, весовая) и Cr (11.0%, весовая), свидетельствует о распространении этих атомов из подложки в процессе лазерной наплавки, а недостаток кислорода соответствует существованию оксидов только на верхней поверхности наплавленного слоя.





Рисунок 3.10 – Общий вид и результаты спектрального анализа точек: а – общий вид; б - СЭМ изображение поперечного сечения образца №6; в - спектры РСЭД в точке 4; г - спектры РСЭД в точке 5

Отсутствие концентрации Со свидетельствует о его локализации в верхней части наплавленного слоя, что подтверждается данными рентгеновской дифракции. Картина меняется при анализе данных в точке «5» (рисунок 3.10), для

которых резко снизилась концентрация Sm (20.68%) и концентрации Fe увеличилась до 58.88%. Поэтому в данной локальной области появляется сплав с различными компонентами, но также без атомов кобальта. Резкое изменение концентрации Sm от точки к точке является показателем слабого взаимодействия Sm и переходных металлов даже в расплавленном состоянии в процессе лазерного плавления и последующей кристаллизации.

В этом образце кобальт был наплавлен поверх многокомпонентного сплава, защищённого сформированными оксидами Sm. Из-за оксидного слоя прямое взаимодействие между атомами Sm и Co отсутствовало с образованием сплава SmCox. Высокая концентрация атомов железа посредством его сегрегации в приповерхностной области привела к образованию кристаллов сплава Co_{0.72}Fe_{0.28}. Обнаружено формирование кристаллов металлического Со и окиси Со, согласно данных рентгеноструктурного анализа. Окисление кобальта произошло во время рекристаллизации и охлаждения без обдува аргоном, поскольку струя аргона попадает в место расплава только вместе лучом лазера. При исследовании методом РСЭД Со не был обнаружен в области, недалеко от подложки, что доказывает, блокирование его распространения оксидами Sm на поверхности первого наплавленного слоя. Таким образом, в условиях последовательной лазерной наплавки порошков Sm и Co не может получиться сплав с составом SmCo_x. Недостаток кислорода внутри зерен многокомпонентных сплавов доказывает эффективность защиты. Чтобы уменьшить количество оксидов на поверхности полученных структур необходимо пересмотреть скорость обдувания аргона и подобрать одинаковые размеры частиц в порошках Sm и Co для одновременной лазерной наплавки, а также оптимизировать мощность лазера.

3.7 Исследование образца №7

По данным рентгеновского анализа кристаллы Sm (Ромб.), Sm (гекс.), Co, Sm₂O₃ и SmO были выявлены в наплавленном слое [123]. Отсутствие сплавов Sm– Co и форма границы раздела (рисунок 3.11, а) свидетельствует о быстром охлаждении и растрескивании (рисунок 3.11, б) при кристаллизации расплавленного зёрен сначала Co, а затем Sm, которые были наплавлены после порошка Sm.



Рисунок 3.11 – СЭМ изображения образца №7 на увеличениях: а - Х60; б - Х950

На рисунке 3.12 приведён элементный состав образца №7. Оксид самария находился на поверхности выращенных зёрен, потому что по данным спектров РСЭД вдалеке от поверхности наплавленного слоя были выявлены (рисунок 3.12): очень низкое содержание кислорода, значительное содержание самария в ярких областях (до 60% (весовых) в области «1», таблица 3.1) и заметное содержание кобальта (до 25% (весовых), в области «1»).

Низкое содержание атомов кислорода (до 1%) доказывает небольшое количество оксидов, обнаруженных по данным рентгеновского структурного анализа, или их отсутствие в центре наплавленного слоя.



a)



Рисунок 3.12 – Результаты спектрального анализа точек а - СЭМ изображение поперечного сечения образца №7 (недалеко от границы раздела с подложкой);б - спектры РСЭД в точке 1; в - спектры РСЭД в точке 2

В точка «2», наблюдается значительное увеличение весового процента Со (до 45%), а также увеличивается содержание Fe и Cr и уменьшается содержание Sm (до 34%). Поскольку в этом случае Со был наплавлен в первую очередь, он присутствует и на границе раздела с подложкой до 33% (область «5»). В то время как в области «2» наблюдается до 48% атомов Sm. Кислород не присутствует в выбранной области.

Линия	Весовой (%)	Ошибка		
Точка 1				
C K	1.60	± 0.08		
O K	1.01	±0.21		
Si K	0.34	± 0.05		
Cr K	1.60	±0.16		
Fe K	6.36	± 0.25		
Co K	25.16	+/0.29		
Ni K	2.32	+/0.22		
Cu K	1.08	+/0.09		
Sm K	60.53	+/0.53		
Общая	100.00			
Точка 2				
СК	1.75	± 0.08		
Cr K	5.14	±0.16		
Fe K	18.53	±0.27		
Co K	40.24	±0.33		
Sm K	34.34	± 0.51		
Общая	100.00			

Таблица 3.1 – Весовое содержание элементов в точках 1 и 2 для образца №7.

Таким образом, при наплавке Sm поверх наплавленного слоя Co происходит механическое смешивание металлов без образования химического соединения SmCo₅ или SmCo_{8.5} и частичное окисление Sm на поверхности зерна, но не внутри зерен из–за резкого увеличения теплоотвода и процесса быстрой кристаллизации. Отсутствие коалесценции зерен и растрескивание больших кристаллов обоих

металлов доказывает необходимость оптимизации потока аргона в полузамкнутом сосуде, особенно на подложках из 12X18H10T.

3.8 Исследование образца №8

В образце № 8 [116] после лазерной наплавки порошка Sm на поверхности и последующей наплавки порошка Co в условиях усиленной защиты аргоном в полузамкнутом сосуде, но на подложке из сплава АМгЗ в составе наплавленного слоя обнаружены только три кристаллических фазы: Co, Sm₂O₃ и Al (рисунок 3.13).



Рисунок 3.13 – Структурно-фазовый анализ образца №8 на подложке и АМг3 после лазерной наплавки порошков Sm и Co

Отсутствие сплава Co – Sm, так же как сплава Sm–Al, показывает быстрое расплавление и рекристаллизацию на первом и втором этапах лазерной наплавки, соответственно. Несмотря на интенсивное вентилирование аргоном области расплава и сохранение аргона вблизи этого места, окисления Sm не удалось избежать. Единственной фазой с ферромагнитными свойствами в данном случае являются зерна кристаллического кобальта.

Таким образом, вне зависимости от потока аргона окисления Sm в приповерхностной области не удается избежать при любом способе его доставки в зону наплавки. Однако увеличение времени нахождения аргона в зоне наплавки охлаждению расплавленного быстрой приводит К резкому слоя, его кристаллизации и образованию трещин в наплавленном слое на подложке из 12Х18Н10Т, которая имеет очень низкую теплопроводность. Увеличение теплопроводности подложки приводит к лучшему отводу тепла, меньшему растрескиванию наплавленного слоя на границе с подложкой, но более интенсивному перемешиванию и химическому взаимодействию на границе раздела с подложкой.

3.9 Исследование образца №9

Для нанесения структур из порошков Sm и Fe на поверхность подложки из АМг3 использовался современный РЛТК. Для защиты поверхности от окисления при нанесении структур использовался инертный газ Аргон. Использование лазерного излучения позволяет плавить узкую область металла не перегревая образец. После прекращения нагрева происходит застывание расплавленного металла и быстрое остывание до комнатной температуры.

Использование лазерного излучения позволяет проводить нагрев узкой области металла до температуры плавления с последующие быстрого охлаждения места после удаления лазерного излучения.

Пластины сплава АМгЗ были использованы в качестве подложки. В качестве объектов этого исследования использовали порошок самария и порошок Fe (~99.99 %), которые были последовательно (Sm и Fe) наплавлены лазером на подложку. Порошки исходных материалов (Fe и Sm), как показали температурные магнитные измерения имеют ферромагнитные (Fe) и парамагнитные (Sm) свойства.

Первый подслой был наплавлен из порошка Sm с частицами 40–100 мкм на подложку из сплава AMr3 с помощью РЛТК под защитой инертного газа Ar. Второй подслой был наплавлен из порошка Fe с частицами 50–100 мкм в тех же условиях. Режимы лазерной порошковой наплавки были следующими: мощность лазера для Sm – 600 Br, для Fe – 500 Br, скорость 0,02 м/с для Sm и 0,01 м/с для Fe, скорость подачи порошка 20 г/мин, перекрытие валиков, наплавленных слое составляет 1.05 мм, расфокусировка луча + 10, поле обработки 25 * 23 мм. Два образца отличались по наличию или отсутствию дополнительного магнитного поля (0.2 T), которое прикладывается перпендикулярно к поверхности подложки при лазерной наплавке порошков Sm и Fe [123].

Кристаллическая структура и состав наплавленных структур были изучены на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) в области углов 20 от 5 до 90° с шагом 0,02 (Bregg–Brentano метод, СиКа излучение, θ/θ –сканирование, графитовый монохроматор для отраженного пучка). Магнитные свойства образцов были изучены на SQUID магнитометре МПМС (Quantum Design) в магнитном поле до 40 кЭ (4 Тесла) в диапазоне температур 4–300 К и с помощью магнитооптического эффекта Керра (NanoMOKE II) и индукционным методом с помощью вибромагнетометра (LakeShore), оба при 300 К.

Порошок технического Sm состоит из трех фракций: самарий (Sm) с тригональной и гексагональной структуры (около 97% вместе) и 3% карбида самария с кубической структурой в виде примеси. Порошок химически чистого железа (Fe) состоит только из фракций железа с кубической структурой (99,9%).

После первой лазерной наплавки порошка Sm, а затем порошка Fe на подложке из сплава АМгЗ без магнитного поля (образец №9, рисунок 3.14) в условиях стандартного потока газа аргона были отмечены: неполное окисление Sm и появление трех фракций оксида: Sm₂O₃ (моноклинная), SmO (кубическая) и Fe₂O₃ (ромбическая). Формирование металлического Sm и сплава самарий–железо не наблюдалось. Благодаря взаимодействию между Al и Sm были сформированы зерна Al₂Sm (кубический). Количество пиков Al₂Sm и их интенсивности являются

значимыми, поэтому эта фаза является одной из основных в полученных структурах.



Рисунок 3.14 – Структурно-фазовый анализ образца №9 на подложке из сплава АМгЗ после лазерной наплавки порошков Sm и Fe при раздельном прохождении лазерного луча без наличия перпендикулярного магнитного поля

3.10 Исследование образца №10

Когда были проведены лазерные наплавки порошка Sm, а затем порошка Fe в магнитном поле и в стандартном потоке аргона на одной и той же подложке (**образец №10**) [123], то было отмечено формирование некоторых других соединений (рисунок 3.15). Кроме впервые увиденных фаз: Al₂Sm (кубическая), Sm₂O₃ (моноклинная) и Fe₂O₃ (ромбическая) появилась дополнительная фаза: SmAlO₃. В обоих образцах фаза Al от подложки также была идентифицирована. Следовательно, условия для формирования фазы SmFe_x не были выполнены на подложке из сплава AMг3 из–за окисления самария и более сильного взаимодействие между Al и Sm, чем между Sm и Fe. Магнитные свойства наплавленных структур были исследованы тремя различными способами.



Рисунок 3.15 – Структурно-фазовый анализ образца №10 на подложке из АМг3 после лазерной наплавки порошков Sm и Fe при раздельном прохождении лазерного луча при наличии перпендикулярного магнитного поля (0.2 Тл)

3.11 Исследование образца №11

В предыдущих разделах использованы пороки Sm, Co и Fe в чистом виде, что позволило определить состав получаемых соединений и магнитные свойства. В данном разделе для более тщательного изучения влияния состава материала на конечный результат сравним характеристики образца, полученного из порошка сплава КС25ДЦ [124] с предыдущими результатами.

Исследуемый сплав на основе Со содержащий 25% Sm, 1% Cu, 1% Fe, 1% Zr (КС25ДЦ). Данный сплав применяется для производства постоянных магнитов в промышленных масштабах и хорошо подходит для проводимого исследования.

Исследование образца №11 показало наличие значительного количества оксидов и элементы подложки (рисунок 3.16). Сильное окисление образца,

несмотря на защитную атмосферу, позволяет предположить, что используемый порошок окислился в процессе его приготовления. А наличие элементов, входящих в состав подложки, указывает на смешивание подложки и получаемых структур, что негативно сказывается на магнитных свойствах образца. Исследование элементного состава образца N11 (рисунок 3.16, а) показало высокую концентрацию оксидов Sm_2O_3 в точке 1 (рисунок 3.16, б). Наличие областей обогащённые Sm на рисунке 3.16 подтверждается большой работой выхода электронов. Анализ рисунка 3.16, а показал, что более активный самарий окислился, а кобальт образовал соединения с элементами подложки в точке 3.

В точке 2 (рисунок 3.16, а) отсутствуют Sm и O, практически весь объём занимают элементы подложки (Fe, Cr, Ni) с добавлением Co.

В точке 3 (рисунок 3.16, г) присутствует значительное количество Со (38,7%) и Sm (11,3%) при малом количестве кислорода (4%, вместо 60% в точке 1), что свидетельствует о низком окислении металлов. В целом, можно отметить хорошее сплавление материала подложки и порошка КС25ДЦ, несмотря на значительное окисление используемого поорошка.





Рисунок 3.16 – Структура образца №11, увеличение Х2000:

а - изображение образца с отмеченными участками проведения анализа; б - результаты структурного анализа на участке 1; в - результаты структурного анализа на участке 3

3.12 Исследование образца №12

С целью улучшения качества получаемых образцов был проведён поиск Альтернативного связующего. В образцах, полученных с применением полистирола из порошков Sm и Fe на режимах, аналогичным образцам №№ 1 и 2 удалось снизить количество пор и трещин (рисунок 3.17) [125].



Рисунок 3.17 – Сравнение микроструктуры образцов №12 х300 (а) и №1 х400 (б)

При анализе переходной области между подложкой и наплавленным металлом была обнаружена взаимная диффузия элементов подложки и наплавленного металла (рисунок 3.18).



Рисунок 3.18 – Распределение элементов в поверхностном слое наплавленного металла образца П2а

В поверхностной области наплавленного металла (рисунок 3.18а) были обнаружены элементы подложки и скопление Sm, который всплыл на поверхность. Регистрация РСЭД спектров выделенной области (рисунок 3.18б) показала (рисунок 3.18в) содержание 1,47% (весовых) и 6,96% (атомных) атомов С, 0,34% (весовых) и 0,68 (атомных) атомов Si, 9.33% (весовых) и 10.23% (атомных) атомов Cr, 71.93% (весовых) и 73.38% (атомных) атомов Fe, 3.94% (весовых) и 3.82% (атомных) атомов Ni и 13.00% (весовых) и 4.93% (атомных) атомов Sm.

3.13 Анализ диффузии и распределения элементов

Анализ диффузии элементов подложки и наплавленного материала проведён на образце , изготовленном по режимам образца №1. Диффузия элементов анализировалась на электронном микроскопе ZEPTOOLS ZEM 20 с системой ЭДС (OXFORD)

В структуре образцов встречается два основных вида дефектов: карбиды (рисунок 3.19, а, точки 3, 4) и оксиды (рисунок 3.19, а, точка 5) самария, анализ спектров ЭДС приведён в таблице 3.2.



Рисунок 3.19 – Пример микроструктуры образца Sm₂₀Fe₈₀, x1666 а) дефекты; б) переходный слой; в) область анализа спектров ЭДС красная линия отмечает уровень подложки

Анализ спектров на участках 1, рисунок 3.20, а и 3.20, б соответствует составу подложки. Анализ образцов для определении диффузии элементов проводился на двух участках: вблизи поверхности образца (на глубине не менее 100 мкм от поверхности) и в области смешивания подложки и наплавленного метал.

Анализ спектров на участке 2, рисунок 3.19, б и на участках 2, 3, 6 рисунок 3.19, б и в показал близкие значения, что свидетельствует о равномерности распределения элементов подложки по составу наплавленного металла. Равномерное распределение элементов означает, что элементы подложки попадают в наплавленный металл исключительно из ванны расплава.

Элемент	Распределение элементов	Распределение элементов	Распределение элементов
	в точке 3 (рисунок 6а)	в точке 5 (рисунок ба)	в точке 6 (рисунок 6в)
С	8.33	25.54	8.50
0	-	17.31	1.75
Mg	-	1.04	
Al	-	0.67	
Si	0.37	3.98	0.26
Ca	-	0.51	
Ti			0.01
Ni			0.04
Cu			0.07
Cr	0.85	1.00	0.46
Fe	52.28	10.17	63.80
Sm	38.18	39.77	25.11
Всего	100	100.00	

Таблица 3.2 – Соотношение элементов в точках 3 и 5, рисунок 6

Как видно из таблицы 3.2, в наплавленном металле присутствуют доли процентов таких элементов подложки как Ti, Cr, Cu. Но гораздо больше в наплавленном металле присутствует C и O.

Элементы подложки из ванны расплава равномерно распределяются по всему объёму материала, что подтверждается исследованием спектров ЭДС в переходном участке (рисунок 7).

Аналогичное распределение элементов наблюдается в образцах Sm₃₇Co₆₃. На рисунке 3.21 представлено распределение элементов в переходном слое от наплавленного материала к подложке.



Рисунок 3.20 – Анализ спектров ЭДС на переходе от наплавленного металла образца Sm₂₀Fe₈₀ к подложке, X1666: а – СЭМ изображение области анализа; б – спектры ЭДС в области анализа (жёлтая линия)



Рисунок 3.21 – Анализ спектров ЭДС на переходе от наплавленного металла образца Sm₃₇Co₆₃ к подложке, X1666: а – СЭМ изображение области анализа; б – спектры ЭДС в области анализа (жёлтая линия)

Элемент	Распределение элементов	Распределение элементов	Распределение элементов
	в точке 3 (рисунок 6а)	в точке 5 (рисунок ба)	в точке 6 (рисунок 6в)
С	8.33	25.54	8.50
0	-	17.31	1.75
Mg	-	1.04	
Al	-	0.67	
Si	0.37	3.98	0.26
Ca	-	0.51	
Ti			0.01
Ni			0.04
Cu			0.07
Cr	0.85	1.00	0.46
Fe	52.28	10.17	63.80
Sm	38.18	39.77	25.11
Всего	100	100.00	

3.14 Выводы по главе 3

В третьей главе диссертационной работы представлены результаты исследований структуры изготовленных образцов.

Проведённый структурно-фазовый анализ показал, что в образцах присутствуют оксиды. Предположительно, причиной появления оксидов, несмотря на меты по созданию защитной атмосферы, стало применение связующего в виде раствора канифоли в изопропиловом спирте.

При исследовании микроструктуры обнаружены дефекты в виде пор и трещин микрометрового размера. Также, исследование микроструктуры показало, что направление магнитного поля не оказывает заметного воздействия на направление роста зёрен и микроструктуру в целом.

Определено, что изготовление образцов методом послойной наплавки порошков Sm, Co и Fe не имеет существенных преимуществ, в сравнении с изготовлением образцов методом сплавления композиции порошков.

При замене раствора канифоли на полистирол удалось снизить трудозатраты и повысить качество наплавляемых образцов.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ МАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

4.1 Исследование магнитных свойств образцов 1, 2

Магнитные свойства порошков Sm и Fe исследованы на SQUID магнитометре MPMS XL (Quantum Design).

Порошок Fe является мягким ферромагнитным материалом с малой коэрцитивной силой (H_c<50 Э). Величина намагниченности насыщения порошка Fe (199 эме/г) достаточно близка к табличным значениям намагниченности насыщения объёмного железа. При температуре 300 К порошок Fe уже является ферромагнитным по температурным измерениям намагниченности насыщения в магнитном поле до 10 кЭ.

Порошок Sm был протестирован по исследованиям зависимостей магнитного поля при 4 К и 300 К. Установлено, что парамагнитный характер намагниченности порошка Sm продемонстрирован в полях выше 10 кЭ из–за отсутствия его насыщения намагниченности до ± 50 кЭ. Но при температурах 7 К и 22 К на температурной зависимости намагниченности были обнаружены антиферромагнитные переходы, которые можно было бы отнести за счёт наличия в порошке Sm зёрен с ромбоэдрической и гексагональной структурами в соответствии с рентгеновскими исследованиями.

Аналогичные исследования магнитных свойств были проведены для полученных образцов (№№1 и 2 на 12Х18Н10Т). На рисунке 4.1, а показаны петли магнитного гистерезиса. Исследования проводились в полях от –50 кЭ до +50 кЭ, зарегистрированные при 300 К.



Рисунок 4.1 – Петли магнитного гистерезиса образцов №№ 1 и 2 при 300К: а - 0 – 50 кЭ; б - 0 – 1 кЭ

Оба образца при 300 К проявляют ферромагнитные свойства с близкой к нулю остаточной намагниченностью, намагниченностью насыщения ± 110–111 эме/г (рисунок 4.1, а) и коэрцитивной силой около 100 Э для образца № 1, но 20 Э для образца № 2 (рисунок 4.1, б). При этом в образце № 2 намагниченность насыщения достигается в поле 15 кЭ, а для образца № 1 – в поле 20 кЭ.

Снижение температуры исследований до 4 К практически не оказало влияния на образцы №№ 1 и 2 (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Петли магнитного гистерезиса образцов 1 и 2 при 4К:

а - 0 – 50 кЭ; б - 0 – 1 кЭ

95

Намагниченность насыщения слегка увеличивается (111–112 эме/г) (рисунок 4.2, а), а коэрцитивная сила (рисунок 4.2, б) остаётся практически неизменной. Таким образом, оба образца являются ферромагнитными уже при температуре 300 К с большой намагниченностью насыщения и низкой коэрцитивной силой, не зависящей от температуры.

Температурные зависимости намагниченности образцов №1 и №2 представлены на рисунок 4.3.



Рисунок 4.3 – Температурные зависимости намагниченности образцов №№1 и 2 на подложках из 12Х18Н10Т в магнитном поле H=10 кЭ

С уменьшением температуры от 300 К до 60 К происходит постепенное увеличение намагниченности образцов. Однако при температурах меньше 50 К наблюдается скачок величины намагниченности, указывающий на фазовый переход. Температура 50 К является температурой Кюри для ферромагнитного упорядочения обоих образцов. Следовательно, не зависимо от состояния микроструктуры, состава сплавов сформированных на основе атомов железа и различий в распределении атомов Sm по толщине слоя намагниченность насыщения и коэрцитивная силы изменяются незначительно.

4.2 Исследование магнитных свойств образца 3

Магнитные свойства исходных порошков Sm и Co согласно данным SQUID магнитометра MPMSXL (Quantum Design) с магнитным полем до 40 кЭ (4 Тесла) в диапазоне температур 4–300 К. Согласно этим данным порошок Со является мягким ферромагнитным материалом ($H_c < 100$ Э). Значение намагниченности насыщения порошка Со находится достаточно близко к табличным значениям намагниченности насыщения объемного кобальта. При температуре 300 К порошок Со уже был ферромагнитным согласно температурным измерениям намагниченности насыщения в магнитном поле 10 кЭ. Исследования полевой зависимости порошка Sm с температурой 4 К и 300 К показали только слабо заметные отличия от линейной зависимости намагниченности в полях менее 5 кЭ и отсутствие его насыщения до полей в ± 50 кЭ, что свидетельствует о парамагнитной природе намагничивания порошка Sm.

При температуре 7 К и 22 К на температурной зависимости намагничивания найдены пики на кривой, что можно объяснить антиферромагнитным переходом из–за присутствия в порошке зерен Sm с тригональной и гексагональной структурами по данным рентгеновских исследований.

После исследования магнитных свойств исходных порошков аналогичные исследования были проведены для образца №3, сформированного на подложке из 12Х18Н10Т с последовательной лазерной наплавкой порошков Sm и Co. На рисунке 4.4, а показана петля магнитного гистерезиса в магнитных полях от -50 кЭ до + 50 кЭ, зарегистрированная при температуре 300 К. Можно увидеть, что образец при 300 К проявляет ферромагнитные свойства с остаточной намагниченностью (8–9) эме/г, коэрцитивную силу около 300 Э (рисунок 4.4, б) и намагниченность насыщения ± (44–45) эме/г (рисунок 4.4, а).

Уменьшение температуры образца №3 до 4 К привело к незначительному увеличению намагниченности насыщения ± (50–51) эме/г и остаточной

намагниченности до ± 19 эме/г (рисунок 4.5). Также увеличилась коэрцитивная сила, более чем в пять раз (рисунок 4.5, б), до значения около 1500 кЭ.



Рисунок 4.4 – Петля магнитного гистерезиса образца №3по данным SQUID магнетометра при 300 К в магнитных полях: а - 0 – 50 кЭ; б – 0 – 5 кЭ



Рисунок 4.5 – Петля магнитного гистерезиса по данным SQUID магнетометра образца №3 при 4 К в магнитных полях: а - 0 – 50 кЭ; б - 0 – 5 кЭ

Для образца №3 был замечена более сложная температурная зависимость намагниченности (рисунок 4.6). Поэтому на кривой обнаружены три точки перегиба при 274 К, 144 К и 50 К с небольшой амплитудой намагничивания.



Рисунок 4.6 – Температурная зависимость намагниченности образца №3 на подложке из 12X18H10Т в магнитном поле H=10 кЭ

Таким образом, происходит уменьшение температуры трех фазовых переходов, изменяющих его магнитные характеристики. Поскольку образец №3 при 300 К уже находится в ферромагнитном состоянии, то увеличение намагниченности при понижении температуры происходит при дополнительном ферромагнитном упорядочении путём последовательной ориентации трёх ферромагнитных фаз: Со, $Co_{0.72}Fe_{0.28}$ и сплава $Fe_{0.73}Cr_{0.2}Sm_{0.07}$ вдоль магнитного поля с различными температурами Кюри.

4.3 Исследование магнитных свойств образца 4

Магнитные характеристики образца №4 измерены при комнатной температуре методами вибрационного магнитометра и магнитооптической Керр– микроскопии. Поскольку подложка имеет парамагнитные свойства (намагниченность увеличивается с увеличением приложенного магнитного поля), то при измерениях образца с наплавленным лазером металлом на подложке из сплава AMr3 были замечены магнитные петли с отсутствием насыщения в полях до ± 20 кЭ. Поэтому, когда такие измерения проводятся, то парамагнитный вклад подложки необходимо принимать во внимание путём вычитания линейного сигнала подложки с конкретной магнитной восприимчивостью. Главная ошибка в этом случае будет возникать из определения значения намагниченности подложки и неточного знания массы наплавленного металла. Для исключения этой проблемы было решено отделить части магнитного материала от подложки, их взвесить и исследовать их собственные магнитные свойства. На рисунке 4.7, а-b представлены магнитные петли для одной из относительно больших частей магнитного металла образца №4 в магнитных полях до насыщения (а) и в малых полях (b) согласно данным вибромагнетометра.

Намагниченность насыщения образца №4 составила ±27.3 эме/г (рисунок 4.7). Она была достигнута при магнитном поле ± 10 кЭ. Коэрцитивная сила была около 130–140 Э, а остаточная намагниченность составила ± 3.5 эме/г (рисунок 4.7, б). Полученные значения намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы были примерно два–три раза меньше, чем в образце №3 с ферромагнитными фазами кобальта и сплава Со–Fe.



Рисунок 4.7 – Петли магнитного гистерезиса, полученные на вибромагнетометре для образца №4 при температуре 300 К и магнитных полях: а - 0 – 20 кЭ; б - 0 – 2 кЭ

Поскольку в состав образца №4 входит небольшое количество Sm с парамагнитными свойствами при 300 K, то главный вклад в ферромагнитные свойства образца вносит только сплава SmCo₅ обнаруженный в составе по данным рентгеновской дифракции. Поэтому присутствие Sm в сплаве приводит к заметному снижению магнитных характеристик по сравнению с чистым кобальтом.

Магнитная структура образца №4 по данным магнитооптической Керрмикроскопии, приведена на рисунке 4.8 (размер магнитной площадки 150х150 мкм²).

Измерения были проведены после тщательной шлифовки и полировки небольших частей образца №4. Петля магнитного гистерезиса создаётся автоматически путём интегрирования магнитного контраста (общая площадь структур белым и черным цветом в микроскопе для каждого магнитного поля). Магнит создаёт поле до \pm 3 кЭ, которого недостаточно, чтобы насытить намагниченность в исследуемом образце, но это позволяет оценить тип магнитной структуры в образце.



Рисунок 4.8 – Петля магнитного гистерезиса с магнитооптического Керр–микроскопа и соответствующее распределение намагниченности для образца №4 при температуре 300 К

Учитывая, что масштаб изображения в микроскопе составляет 150х150 мкм², сделана оценка размера магнитных доменов в образце №4 размеры доменов составляют более 150 мкм в длину и 5–20 мкм в ширину.

4.4 Исследование магнитных свойств образцов 5, 6, 7

Магнитные свойства сформированных структур образцов №5, №6 и №7 по данным измерений на вибромагнетометре при комнатной температуре показаны на рисунке 4.9.



Рисунок 4.9 – Петли магнитного гистерезиса с вибромагнетометра для образцов № 5, 6, 7 при температуре 300 К в зависимости от напряженности магнитного поля: а - 0 – 20 кЭ; б -

$0-2 \ \kappa \Im$

Все три образца демонстрируют ферромагнитные свойства с низкой коэрцитивной силой. При этом минимум коэрцитивной силы (35 Э) имеет образец № 7 (рисунок 4.9, б) и максимальную коэрцитивную силу (более 350 Э) – образец №5. Следует отметить, что эти два образца имеют различную намагниченность насыщения: 32 и 8 эме/г, соответственно. Образец № 5 содержит такие

ферромагнетики как SmCo₈ и Fe₃O₄ (магнетит), а в образце №6 только металл Со относится к ферромагнетикам, поскольку порошок кристаллического Sm согласно наших исследований [126] является парамагнетиком. Образец №6 включает в себя $Co_{0.72}Fe_{0.28}$, ферромагнитных фазы: Co И сплав Fe_{0.64}Cr_{0.17}Sm_{0.08} с три намагниченностью насыщения 35 эме/г по сравнению с одной фазой для образца №3. Основным вопросом является природа низкой коэрцитивной силы для веществ, известных как жесткие ферромагнетики. Изучение элементного и фазового составов показали, что оксиды Sm и Co не являются основными из-за кристаллическими фазами небольшого количества кислорода В наплавленных структурах. Внутри кристаллов оксиды не наблюдаются, что может повлиять на движение вектора намагниченности в магнитных доменах и увеличить коэрцитивную силу. Размер магнитных доменов для образца №4 близок к оным для образца №3: длина 100–150 мкм, ширина 5–20 мкм [126], которые определяют малое поле для их повторного намагничивания. Остаточная намагниченность для образцов №6 и №7 составляет около 25-30% от намагниченности насыщения, говорить что не позволяет полном 0 размагничивании образцов в нулевом магнитном поле. Образец № 5 имеет остаточную намагниченность примерно 1,5% от намагниченности насыщения, что соответствует почти полному размагничиванию в нулевом магнитном поле. Одной из причин может быть противоположная ориентация магнитных моментов зерен SmCo₈₅ Fe₃O₄ И различные И намагниченности насыщения, которые подразумевают ферримагнитное состояние структур.

4.5 Исследование магнитных свойств образца 8

Магнитные свойства образца №8, по данным вибромагнетометра, (рисунок 4.10) соответствуют мягким ферромагнетикам с коэрцитивной силой около 150Э





Рисунок 4.10 – Петли магнитного гистерезиса с вибромагнетометра для наплавленных слоев на основе порошков Sm и Co (образец №8) на подложке из АМг3 при 300 К в полузамкнутом объеме с протеканием аргона в зависимости от напряженности магнитного поля: а - 0 – 20 кЭ;

б- 0 – 2 кЭ

Магнитные свойства структур регулируются вкладом зёрен Со. На отшлифованной поверхности образца №8 картины движения магнитных доменов зарегистрированы при их перемагничивании в магнитооптический Керрмикроскопе (рисунок 4.11, изображения) и построены кривые намагничивания в соответствии с изменениями контраста, которые показали магнитный гистерезис с коэрцитивной силой около 170 Э, извлеченных из данных вибромагнетометра. Размеры магнитных доменов составляют в длину 50–100 мкм и в ширину 20–30 мкм. Поскольку домены в различных кристаллических зернах направлены под углом до 90–120°, это говорит о частичной компенсации магнитных доменов и объясняет значительное снижение намагниченности насыщения по сравнению с другими образцами.

Следовательно, магнитная структура образцов, образованных лазерной наплавкой определяется как их фазовым составом и размером, так и ориентацией магнитных моментов соседних кристаллов, а также количеством типов магнитных кристаллов в наплавленных структур.

Следовательно, магнитная структура образцов, образованных лазерной наплавкой определяется как их фазовым составом и размером, так и ориентацией магнитных моментов соседних кристаллов, а также количеством типов магнитных кристаллов в наплавленных структур.

После исследования общих свойств получаемых образцов возникает вопрос о влиянии подложки на конечный результат. В следующей главе описаны исследования влияния условий наплавки и материала подложки на магнитные свойства образцов.



Рисунок 4.11 – Петля магнитного гистерезиса по данным магнитооптического Керр–микроскопа и соответствующего распределения намагниченности для наплавленного Sm–Co образца (№8) при 300 К в полузамкнутом сосуде с продувкой аргона. Размер магнитной площади равен 450х450 мкм²

4.6 Исследование магнитных свойств образцов 9, 10

Первый - SQUID магнитометрия с температурными и магнитополевыми измерениями при двух температурах: 300 К и 4 К. Сравним результаты магнитополевых измерений для обоих образцов на подложке из АМг3 при комнатной температуре (300 К, рисунок 4.12, а-б). Следует также отметить, что образцов №10 для <u>№</u>9 И не существует насыщения на кривых (рисунок 4.12, большом намагничивания a). Это свидетельствует 0 парамагнитном вкладе в магнитные характеристики структур. Основной парамагнитный вклад может быть связан с подложкой на основе АІ. Значения коэрцитивной силы (80–100 Э) и остаточной намагниченности (< 0,0025 эме/г)) очень малы для обеих структур (рисунок 4.12, б), но образец №9 наплавленный без внешнего магнитного поля имеет в два раза большие значения, чем образец №10, который был наплавлен в дополнительном перпендикулярном магнитном поле.



Рисунок 4.12 – Петли магнитного гистерезиса со SQUID магнетометра для наплавленных Sm– Fe образцов №9 (зелёный маркер) и №10 (чёрный маркер) на подложке АМгЗ при 300 К в магнитных полях: а - 0 – 20 кЭ; б - 0 – 2 кЭ

Снижение температуры приводит к значительному росту коэрцитивной силы в образцах №9 и №10 (рисунок 4.13), а значения изменения

намагниченности насыщения изменяются не монотонно. В образцах №9 и №10 с уменьшением температуры до 4 К коэрцитивная сила увеличивается примерно в 100 раз до 8300 и 9000 Ое, соответственно. Кроме того, для обоих образцов выход намагниченности на насыщение с высоким сильно увеличенным уровнем (рисунок 4.13, б) наблюдается в поле около 20 кЭ.



Рисунок 4.13 – Петли магнитного гистерезиса на SQUID магнетометре на подложке из сплава АМг3 при 4К в магнитных полях: 0 – 30 кЭ для наплавленных Sm–Fe образцов:

а - №9; б - №10

Намагниченность насыщения образца №10 достигает 1,08 эме/г, но то же значение для образца №9 равно только 0,48 эме/г. Формы петель магнитного гистерезиса при 4 К очень похожи и близки к прямоугольной форме с направлением предпочтительного намагниченности (легкая ось). Поскольку наклон в поле насыщения существует для обеих петель, то парамагнитных вклад также является существенным.

зависимости намагниченности образцов <u>№</u>9 №10 Температурные И (рисунок 4.14) указывают на порог характера намагниченности при низких 120 К намагниченность температурах. До температуры ОТ не зависит температуры. Ниже этой температуры резкий рост значения намагниченности наблюдается последующим насыщением 10 К. с при Следовательно, ферромагнитное упорядочение наблюдается при температурах ниже 120 К, и

точка перегиба (на кривой намагничивания) есть точка Кюри с температурой около 70 К.



Рисунок 4.14 – Температурная зависимость намагниченности образцов №9 (зелёный маркер) и №10 (чёрный маркер) на подложке АМгЗ в магнитном поле H=10 кЭ

Проведём анализ экспериментальных данных с вибромагнетометра, полученных для тех же образцов при 300 К. В отличие от первой серии экспериментов измерения проводились на вибромагнетометре для образцов двух типов: структура вместе с подложкой и структура без подложки. Сначала сравним результаты измерений для образца №10 с и без подложки из сплава АМгЗ (рисунок 4.14). Данные с подложкой («исходный», рисунок 4.15а) очень похожи по форме с данными, полученными на SQUID магнитометре (рисунок 4.12, образец №10).



Рисунок 4.15 – Петли магнитного гистерезиса на вибромагнетометре для наплавленных Sm–Fe образцов №9 (красный маркер) и №10 (чёрный маркер) на подложке АМг3 при 300 К: а - до 0,4 emg/g; б - до 0,01 emg/g
Удаление подложки, привело к появлению петли магнитного гистерезиса (рисунок 4.15, б). Следовательно, подложка даёт сильный парамагнитный вклад. Вычет парамагнитного вклада позволяет судить о поведении ферромагнитного слоя. Намагниченность насыщения достигает для обоих образцов при 10 кЭ (рисунок 4.14). Величина остаточной намагниченности для образцов №9 (2,5х10⁻³ эме/г, Рис 6, а) и №10 (1 х 10⁻² эме/г, рисунок 4.14б) после вычета вклада подложки изменяется от 5% до 8% намагниченности насыщения, что позволяет рассматривать образцы размагниченными в отсутствие внешнего магнитного поля. При 300 К форма петли магнитного гистерезиса (рисунок 4.16) далека от прямоугольной формы, поэтому предпочтительное намагничивание не происходит.

Магнитные петли гистерезиса для образца №10 представлены на рисунке 4.16, а в различных ориентациях повторно намагничивающего поля. Можно сделать вывод о том, что образец является изотропным, поскольку коэрцитивная сила и остаточная намагниченность (Mr/Ms) не изменяются при изменении ориентации магнитного поля.



Рисунок 4.16 – Петли магнитного гистерезиса полученные на вибромагнетометре при 300 К для наплавленных (Sm–Fe) образцов отделённых от подложек АМг3 в магнитных полях 0 – 2 кЭ:

а - №9; б - №10

Однако в полях недалеко от полей насыщения, есть небольшая одноосная анизотропия. Если прилагается поле 5 Э и магнитный момент записывается при повороте образца в плоскости x-y, то намагничивание выше вдоль направления ox, которое совпадает с направлением прохода лазерного луча при наплавке (рисунок 4.176). Вращение в плоскости x-z показывает, что ось легкого намагничивания выкручивает из плоскости примерно на 30 градусов (рисунок 4.17, б).



Рисунок 4.17 – Намагниченность образцов: а - петли магнитного гистерезиса для образца №10 без подложки при различных ориентациях магнитного поля; б - угловая зависимость магнитного момента, когда вращающийся образец в плоскости и вне плоскости в присутствии намагничивающего поля для образца №10

Таким образом, было исследовано влияние материала подложки на магнитные свойства образцов. Примечательно то, что помимо самого материала также вносит свой вклад направление, в котором производится наплавка.

В предыдущих разделах работы образцы изготавливаются из металлических порошков и их композиций с различным составом. Однако, в промышленности, при изготовлении постоянных магнитов используются различные сплавы.

В следующем разделе описано исследование влияние применения порошка на основе распространённого сплава марки КС25ДЦ, из которого изготавливают постоянные магниты.

4.7 Исследование магнитных свойств образца 11

Магнитные свойства были исслеованы на вибрационном магнитометре Lake Shore 8600 Series VSM в магнитном поле до 10000 Эрстед.

На вибрационном магнитометре Lake Shore 8600 Series VSM были исследованы магнитные свойства образца №11 и порошка, полученного при размоле. На основании измеренных характеристик образца и порошка построены петли магнитного гистерезиса (рисунок 4.18).

Порошок из сплава марки КС25ДЦ обладает ярко выраженными ферромагнитными свойствами, как и образец №11, полученный при наплавке порошка на парамагнитную подложку. Стоит отметить изменение кривой насыщения образца №11. Аналогичная ситуация наблюдалась и на образце №9, где значительный парамагнитный вклад оказывала подложка.



Рисунок 4.18 – Петли магнитного гистерезиса исходного материала и образца №11 в магнитном поле: а) от -10 до 10 кЭ; б - От -1,5 до 1,5 кЭ

На рисунке 4.18, а показана петля магнитного гистерезиса в магнитных полях от –10 кЭ до + 10 кЭ, зарегистрированная при температуре 300 К. При 300 К образец №11 является ферромагнетиком с остаточной намагниченностью около 7 эме/г, коэрцитивную силу около 200 Э (рисунок 4.18, б) и намагниченность насыщения ± 110 эме/г. В то время как показатели порошка, полученного из

сплава КС25ДЦ, равняются 20 эме/г остаточной намагниченности, 420Э коэрцитивной силы и 74 эме/г намагниченность насыщения.

На рисунке 4.18 показано снижение остаточной намагниченности и коэрцитивной силы образца по сравнению с порошком (рисунок 3.16, б) несмотря на увеличение значения магнитного поля при насыщении. Наиболее вероятной причиной такого изменения является окисление наплавляемого порошка и образование соединений Co_{0.72}Fe_{0.28}.

В целом, исследование показало возможность использования порошка из сплава КС25ДЦ для получения магнитных структур, однако, подобный подход осложняется необходимостью проведения ряда подготовительных работ.

4.8 Выводы по главе 4

В четвёртой главе диссертационной работы представлены результаты исследований магнитных свойств изготовленных образцов.

Определено, что изготовление образцов методом послойной наплавки порошков Sm, Co и Fe не имеет существенных преимуществ, в сравнении с изготовлением образцов методом сплавления порошковых композиций. Исследование образцов из порошка КС25ДЦ показали, что их коэрцитивная сила и остаточная намагниченность выше, чем у образцов из порошков чистых металлов.

Экспериментальным путём доказано, что направление наплавки образцов не оказывает заметного влияния на ориентацию магнитных полюсов получаемых образцов. Основное влияние на ориентацию магнитных полюсов при наплавке образцов оказывает именно направление магнитного поля. Таким образом, можно получить магнитное поле сложной формы, легируя выбранные участки поверхности. Например, получить сетчатую структуру парамагнитного материала, получив «острова» ферромагнетика. Определено, что влияние подложек из сплавов на основе железа (12X18H10T) и алюминия (АМгЗ,) оказывают минимальное влияние на магнитные свойства получаемых образцов. Больший вклад на магнитные свойства оказало смешение материалов подложки и наплавляемой структуры.

Результаты исследования показывают, что значительный вклад в магнитные свойства получаемых структур вносит соединение SmCo_{8.5} (Sm₂Co₁₇). Исследование наплавки порошка из сплава КС25ДЦ показало, что использование сплавов позволяет получать более качественные структуры. У получаемых образцов наблюдается значительное снижение трещин при повышенных значениях остаточной намагниченности и коэрцитивной силы.

При замене раствора канифоли на полистирол в качестве связующего агента не обнаружено влияния на магнитные свойства образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решена важная научно-практическая задача по установлению закономерностей синтеза магнитных материалов, формируемых из металлических порошков Sm, Co и Fe на немагнитных подложках методом лазерной аддитивной технологии, что обеспечивает создание интегрированного магнитного материала, неотделимого от основы. При выполнении исследования получены следующие результаты:

1. На основании проведённого технико-экономического анализа марок постоянных магнитов и технологий их изготовления обоснован выбор трёх порошков (Sm, Co и Fe) для изготовления магнитных материалов методом лазерной аддитивной технологии на немагнитных подложках.

2. Разработана методология синтеза магнитных материалов на немагнитных металлических подложках методом лазерной аддитивной технологии из металлических порошков Sm, Co и Fe.

3. Установлены рациональные режимы сплавления металлических порошков Sm, Co и Fe на немагнитных подложках методом лазерной аддитивной технологии. Установлено, что применение лазерного излучения с плотностью мощности, равной 7,64 Bt/cm² для Sm, 6,37 Bt/cm² для Fe и 2,55 Bt/cm² для Co, позволяет минимизировать количество дефектов в наплавляемом материале, а значит обеспечивает получение готовых магнитов с минимальным количеством дефектов.

4. Показано, что применение полистирола в качестве связующего агента для удержания порошков в магнитном поле позволяет повысить трещиностойкость получаемых образцов магнитного материала в сравнении с применением раствора на основе канифоли, что обусловлено уменьшением окисляющей способности агента в связи с отсутствием кислорода в его составе.

5. Выявлены закономерности влияния направления наплавки и конфигурации приложенного магнитного поля на формирование микроструктуры и магнитных свойств синтезируемых материалов. Ориентация доменной

структуры сохраняется по направлению линий магнитной индукции вне зависимости от направления процесса кристаллизации металла. Для систем Sm-Fe коэрцитивная сила составляет 20-100 Э, намагниченность насыщения достигает 110-112 эме/г при комнатной температуре. Для систем Sm-Co коэрцитивная сила составляет 20-350 Э, намагниченность насыщения достигает 50-51 эме/г при комнатной температуре.

6. Определено влияние температуры на магнитные свойства полученных магнитных материалов. Показано, что воздействие магнитного поля в процессе изготовления образцов на немагнитной подложке не оказывает существенного воздействия на температурную зависимости магнитных свойств образцов. Температура 50 К, является температурой Кюри для ферромагнитного упорядочения образцов Sm₂₀Fe₈₀. А у образцов Sm₂₅Co₇₅ обнаружены три точки перегиба при 274 K, 144 K и 50 K с небольшой амплитудой намагничивания.

Дальнейшие исследования по данному направлению могут быть посвящены разработке методики синтеза порошковых композиций магнитных сплавов методом газового распыления с контролируемым гранулометрическим составом и морфологией частиц с целью увеличения точности получения химического состава на образцах малой толщины, а также разработке методики послойного нанесения и последующего сплавления без использования связующего агента, влияющего на качество кристаллической структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатов, А. С. Исследование и разработка способа получения гибких магнитных материалов на основе системы Nd-Fe-B: Специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук / Игнатов Андрей Сергеевич; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». Москва, 2018. – Текст : электронный

2. Duffner, W. R. Science and Technology The Making of the Air Force Research Laboratory /, W. R. Duffner. – Текст : электронный // Alabama, USAAir University Press, 2000. – с. 128.

Альтман, А. Б. Постоянные магниты: Справочник, 2-е изд., доп. и переработанное / Российская государственная библиотека. – Москва : РГБ, 1980. – 486.

4. Тишин, А. М. Перспективы применения редкоземельных постоянных магнитов в электроприводах специального назначения. К 100-летию исследования постоянных магнитов / А. М. Тишин. – Текст : электронный / Инноватика и экспертиза. Выпуск 1.2017г. – С. 175-192.

5. Boulos, M. Plasma power can make better powders. / M. Boulos. DOI:10.1016/S0026-0657(04)00153-5. – Текст : электронный // Metal Powder Report. – Volume 59. – Issue 5, May 2004. – P. 16–21.

6. Patentschrift «Schiffsschraubenantrieb», No. 147927, ausgegeben 19.1.1904, patentiert ab 4.4.1903, Berlin. Koehler H. W., Oehlers W. 95 years of dieselelectric propulsionforma mekeshift solution to a modern pro pulsion system. 2th International Diesel electric propulsion, 26–29 April 1998, Helsinki, Finland, 1998, pp. 1–24.

7. Shaw, S. Permanent Magnets. / S. Shaw, S. Constantinides. – Текст : электронный // the Demand for Rare Earths : Presentation at 8th International Rare Earths Conference. Hong Kong – November 2012.

Kim, Y. A novel Terfenol-D transducer for guided-wave inspection of a rotating shaft / Y. Kim, Kim Y. Y. – Текст : электронный // Sensors and Actuators A. – 2007. – vol. 133. – pp. 447–456.

9. Shenoi, A. Smart Materials in the Marine Environment / A. Shenoi et al. – Текст : электронный // A State of the Art Review. – SMART. – 2009. – 49 p.

10. Вонсовский, С. В. Магнитизм: Монография / Сергей Вачильевич Вонсовский; Российская академия наук. – Текст : электронный // Москва, Главная редакция физико-математической литературы, «Наука» 1971г 1032 С.

 Питолин, В. М. Перспективные конструкции электрических двигателей для стоматологической практики / В. М. Питолин, Ю. В. Писаревский, Ж. А. Ген. – Текст : электронный // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2011. – Т. 7. № 6. – С. 131-134.

Писаревский, Ю. В. Оптимизация магнитных систем бесконтактных электродвигателей постоянного тока с гладким якорем / Ю. В. Писаревский, А. Ю. Писаревский, В. Б. Фурсов, Ю. А. Илларионов. – Текст : электронный // Электротехнические комплексы и системы управления. – 2014. – № 2. – С. 18-23.

Писаревский, А. Ю. Особенности математического моделирования магнитных муфт с кольцевыми постоянными магнитами / А. Ю. Писаревский, Ю. В. Писаревский, В. Б. Фурсов. – Текст : электронный // Электротехнические комплексы и системы управления. – 2008. – № 1. – С. 47-51.

14. Knaian, A. N. Electropermanent Magnetic Connectors and Actuators: Sevices and Their Application in Programmable Matter: Doctoral Dissertation / Ara Nerses Knaian. – Текст : электронный / Massachusetts Institute of Technology. – 2010. – 206 p.

 Гринченков, В. П Проектирование быстродействующих поляризованных электромагнитных приводов / В. П. Гринченков, Е. В. Шевченко,
 И. А. Большенко, И. Б. Подберезная. – Текст : электронный // Известия вузов.
 Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013. – № 1. – С. 79-83.

16. Бахвалов Ю. А. Идентификация теплофизических параметров и процессов теплообмена электромагнитных приводов натурно-модельным

методом / Ю. А. Бахвалов, И. А. Большенко, В. В. Гречихин, В. П. Гринченков. – Текст : электронный // Изв. вузов. Электромеханика. – 2015. – № 2. – С. 25-29.

17. Laura, H. Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation/ H. Laura, F. Lewis, Jimenez-Villacorta. – Текст : электронный // Metallurgical and Materials Transactions. – January 2013. – A 44 Suppl. (1):2. – DOI: 10.1007/s11661-012-1278-2.

18. Ishii, R. High-coercivity nanocomposite permanent magnet based on Nd-Fe-B-Ti-C with Cr addition for high-temperature applications / R. Ishii, T. Miyoshi, H. Kanekiyo, S. Hirosawa. – Текст : электронный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – Том 312, Выпуск 2. – май 2007. – с. 410-413.

19. Duffner, W Science and Technology The Making of the Air Force Research Laboratory / W. Duffner Robert. – Текст : электронный // – Alabama, USAAir University Press, 2000. – с. 128.

20. Лебедянский машиностроительный завод : [сайт]. – Москва, 2022 – . – URL: <u>http://borets. ru/files/listovki/pcp_pmm1. pdf</u> (Дата последнего образения 25.09.2022) – Текст : электронный.

21. Shi, D. Magnetic properties and microstructure of high (BH)max Nd-Fe-B sintered magnet with grain boundary diffusion treatment / D. Shi, W. Zhang, H. Nagata.
– Текст : электронный // 2015 IEEE International Magnetics Conference, INTERMAG. – Beijing. – 2015.

22. Kuniyoshi, F. Developing of 460kJ/m³ Nd-Fe-B magnets," / F. Kuniyoshi, K. Nakahara, Y. Kaneko, O. Funtai, Y. Fummatsu. – Текст : электронный //Journal of the Japan Society of 112 Powder and Powder Metallurgy. – Том 51, Выпуск 9. – September 2004. – с. 698-702.

23. David, B Developments in the processing and properties of NdFeb-type permanent magnets / B. David, M. Bao-Min, C. Zhongmin. – Текст : электронный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – Том 248, 2002. – с. 432–440.

24. Ziegelberger, G. Guidelines on limits of exposure to static magnetic fields / G. Ziegelberger, P. Vecchia, M. Hietanen [et al.]. – Текст : электронный // Health Physics. – 2009. – Vol. 96, No. 4. – P. 504-514. – DOI 10.1097/01. HP. 0000343164.27920.4a. – EDN MXTHTJ.

25. Электронная библиотека: Большая Российская энциклопедия : [сайт] / Большая Российская энциклопедия / А. С. Лилеев, М. М. Надеев, А. М. Тишин, Магнитные материалы. – Текст : электронный // 2011, т. 18, ISBN 978-5-85270-351-4, с. 403.

26. Группа компаний AMT&C : [сайт] – Москва, 2000 – . – URL: //www. amtc. ru/production/magnit (дата последнего обращения 29.05.2022). – Текст : электронный.

27. Kuz'min, M. D. Theory of crystal-field effects in 3d-4f intermetallic compounds / M. D. Kuz'min, A. M. Tishin. – Текст : электронный // Handbook of Magnetic Materials, Elsevier Science BV. – 2008. – vol. 17, ch. 3.

Кустанович, И. М. Спектральный анализ, издание 3, дополненное. / И.
 М. Кустанович; Е. Г. Орешенкова ; СССР Высшая школа. – Москва, 1972. – с. 352.

29. Вонсовский, С. В. Магнитизм: Монография / Сергей Вачильевич Вонсовский; Российская академия наук. – Текст : электронный // Москва, Главная редакция физико-математической литературы, «Наука» – 1971г. – 1032 С.

30. Тоуоta corp. Разработка термостойких магнитов с пониженным содержанием неодима : [сайт] 2018 – . – URL: <u>https://www. chem-station.</u> <u>com/chemistenews/2018/02/toyota. html</u>, (дата обращения: 8.3.2023).

31. Kuz'min, M. D. Towards high-performance permanent magnets without rare earths / M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, H. Jian, I. Radulov, O. Gutfleisch. – Текст : электронный // Condens. – 2014. – Matter 26 – 064205 (5pp) doi:10.1088/0953-8984/26/6/064205.

32. Pathak, A. K. Cerium: An Unlikely Replacement of Dysprosium in High Performance Nd–Fe–B Permanent Magnets / A. K. Pathak, M. Khan, K. A. Gschneidner Jr., R. W. McCallum, L. Zhou, K. Sun, K. W. Dennis, C. Zhou, F. E. Pinkerton, M. J. Kramer, V. K. Pecharsky. – Текст : электронный // Adv. Mater. – 2015. – vol. 27. – pp. 2663–2667.

33. Патент №014583 Российская Федерация. Композиция для получения спечённого постоянного магнита, спечённый постоянный магнит и способы его получения : № 201000508 : заявл. 15.03.2010 : опубл 30.12.2010 / Надеев, М. М., Менушенков А. П., Савченко А. Г. – Текст : электронный.

34. Walmer, M. S. A new class of Sm-TM magnets for operating temperatures up to 550/spl deg/C / M. S. Walmer, C. H. Chen, M. H. Walmer. – Текст : электронный // IEEE Trans. Magn. – 2000. – vol. 36. – р. 3376.

35. Gutfleisch, O. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century / O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu. – Текст : электронный // Stronger, Lighter, and More Energy Efficient Adv. Mater. – 2011. vol. – 23. – pp. 821–842.

36. Яцко, Д. С. Аддитивные технологии для создания магнитных материалов / Д. С. Яцко. – Текст: электронный // Наукоёмкие технологии в машиностроении. 2023. №11 (149). С.17-23. doi: 10.30987/2223-4608-2023-17-23. – К2. – Перечень ВАК.

37. Яцко, Д.С. Структура и магнитные свойства слоёв, сформированных методом лазерного наплавления порошков на немагнитных подложках / Н.Г. Галкин, Д.С. Яцко, Е.П. Субботин, Ю.Н. Кульчин, И.Н. Завестовская. – Текст: электронный // Краткие сообщения по физике физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук. — 2015. — Т. 42. — №12. — С. 50-55. — Перечень ВАК.

38. Губин, С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков. – Текст : электронный // Успехи химии. – июль 2005. – Том 74, Выпуск 6. – с. 539-574.

39. Önal, M. A. R. Hydrometallurgical recycling of NdFeB magnets / M. A. R.
Önal, C. R. Borra, M. Guo, B. Blanpain, T. Van Gerven. – Текст : электронный //
Complete leaching, iron removal and electrolysis," Journal of Rare Earths. – June 2017.
– Том 35, Выпуск 6, – с. 574-584.

40. Jin, J. Novel hydrogen decrepitation behaviors of (La, Ce)-Fe-B strips / G. Bai, Y. Zhang, B. Peng, Y. Liu, T. Ma, M. Yan. – Текст : электронный //AIP Advances. – May 2018. –, Том 8, Выпуск 5. – с. 056-233.

41. Gutfleisch, O. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient / O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C.
H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu. – Текст : электронный // Advanced Materials. – February 2011. – Том 23, Выпуск 7.– с. 821-842.

42. Sepehri-Amin, H. The mechanism of coercivity enhancement by the grain boundary diffusion process of Nd-Fe-B sintered magnets / H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono. – Текст : электронный // Acta Materialia. – Октябрь 2013. – Том 61, Выпуск 6. – с. 1982- 1990.

43. Li, Z. B. Substitution of Ce for Nd in preparing R₂Fe₁₄B nanocrystalline magnets / Z. B. Li, B. G. Shen, M. Zhang, F. X. Hu, J. R. Sun, – Текст : электронный // Journal of Alloys and Compounds. – Октябрь 2015. – Том 628, – с. 325-328.

44. Binnemans, K. Recycling of rare earths: A critical review/ – Текст : электронный // Journal of Cleaner Production, Том 51, Декабрь 2013. – с. 1-22.

45. Strnatv, K. J. Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets / K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert. – Текст : электронный // Ferromagnetic Materials. – vol. 4, E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, ed. – Elsevier Science Publishers B. V., 1988. – p. 184.

46. Magnet-tool. Magnetization Process : [сайт] – Ningbo, China 2018 – . –
URL: <u>https://www.magnet-tool.com/magnetization-process.html</u>. – Текст : электронный.

47. Lee, C. -H. Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet, / C. -H. Lee, Y. -J. Chen, C. -H. Liao, S. R. Popuri, S. -L. Tsai, C. -E. Hung, – Текст : электронный // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2013. – Том 44, Выпуск 13. – с. 5825-5833.

48. Поволоцкий, Д.Я. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д. Я. Поволоцкий, В. Е. Рощин, М. А. Рысс и др.; под редакцией проф. докт. техн. наук Д. Я. Поволоцкого. :Национальная электронная библиотека. Государственная

публичная научно-техническая библиотека России – Москва : Металлургия. – 1984. – с. 550.

49. Энергетика, оборудование, документация : [сайт] Технология изготовления постоянных магнитов – Москва : 2020 – . – URL: <u>https://forca.</u> <u>ru/knigi/arhivy/proizvodstvo-elektricheskih-apparatov-upravleniya-i-zaschity-49. html</u>. (дата обращения: 08.09.2023). – Текст : электронный.

50. Domaser, H. G. Methods for the production of Rare Earth – 3d- Metal alloys, / H. G. Domaser, C. Herget, – Текст : электронный // Goldshmidt Informiert. – 1975. – Том 35. – с. 3-33.

51. Glaser, Frank W. Contribution to the Meta I-Carbon-Boron Systems/ – Frank W. Glaser. – Текст : электронный // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – April 1952. – Том 4, Выпуск 4. – с. 391–396.

52. Самсонов, Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. – Москва : Атомиздат. – 1975. – с. 331. – Текст : электронный.

53. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами / Г. В. Самсонов. – Текст : электронный // Москва Металлургия, 1964. – с. 240. – Текст : электронный.

54. Марковский, Л. Я. Магний-термический способ получения боридов / Л. Я. Марковский, Н. В. Векшина. – Текст : электронный // Прикладная химия. – 1967. – Том 40, Выпуск 8. – с. 1824–1826.

55. Материалы для постоянных магнитов / В. В. Сергеев, Т. И. Булыгина.
– МоскваИнформэлектро. – Текст : электронный // Москва. Энергия. – 1974. – с.
63.

56. Magnet systems Производство магнитов : [сайт]. – . – URL: <u>https://www.magsys.ru/production/</u> (дата обращения: 09.09.2023). – Текст и изображение : электронные.

57. ЭРГА : [сайт]. – . – URL: <u>https://erga.ru/catalog/postoyannye-magnity</u> (дата обращения: 08.09.2023). – Текст и изображение : электронные.

58. ООО «Полимагнит». Группа компаний АМТ&С: [сайт]. – . – URL: <u>http://www.ndfeb.Ru</u> (дата обращения: 09.09.2023). – Текст и изображение : электронные.

59. Информационно поисковая система. – Текст : электронный // Федеральный Институт Промышленной Собственности : [сайт]. – . – URL: <u>https://www.fips.ru/iiss/search_res.xhtml?faces-redirect=true</u> (дата обращения: 09.09.2023).

60. Патент 94 005 231 А1 Российская Федерация, H01F 1/053 (1995.01). Способ получения длинномерных постоянных магнитов : Заявка: 94005231/02, 14.02.1994, Дата публикации заявки: 10.06.1996 / Баранов Н. Л., Овчинников И. А., Чайковский О. С., Монахов А. А., Журавлев А. А., Федотовских В. А. – Текст : электронный.

61. Патент 2 423 748 C2 Российская Федерация, H01F 41/02 (2006.01) H01F 1/057 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01) B22F 3/24 (2006.01). Постоянный магнит и способ его изготовления. Заявка: 2009128024/07, 19.12.2007 Дата начала отсчета срока действия патента: 19.12.2007 / Нагата Хироси (Jp), Накамура Кюзо (Jp), Катоу Такео (Jp), Накацука Ацуси (Jp), Мукае Итироу (Jp), Итоу Масами (Jp), Йосиизуми Реу (Jp), Сингаки Йосинори (Jp). – Текст : электронный.

62. Патент 2 680 254 С2Российская Федерация, H01F 1/06 (2006.01). Способ изготовления постоянных магнитов. Заявка: 2016109086, 29.09.2014 Дата начала отсчета срока действия патента: 29.09.2014, Дата регистрации: 19.02.2019 / Олефиренко Анатолий Иванович – Текст : электронный.

63. Дерягин, А. В. Редкоземельные магнитожёсткие материалы, УФН, / А.
В. Дерягин. – DOI: 10.3367/UFNr.0120.197611c.0393. – Текст : электронный // Успехи физических наук : 1976, т. 120 выпуск 3, с. 393-438.

64. Дианов, Е. М. Волоконные лазеры / Е. М. Диано. – Текст : электронный // Успехи физических наук – 2004 г. – Т174, №10. – С1139-1142.

65. Курков, А. С. Непрерывные волоконные лазеры средней мощности / А. С. Курков, Е. М. Дианов. – Текст : электронный // Квантовая электроника. – 2024. – 34:10, 881–900.

66. Кульчин, Ю. Н. Волоконные лазеры / Ю. Н. Кульчин, С. Б. Змеу, Е. П.
Субботин, А. И. Никитин – Текст : электронный // Вестник ДВО РАН. – 2015. – №
3. – С. 67-78.

67. Список волоконных лазеров компании IPG : [сайт]. 2022. – URL: <u>https://www.ipgphotonics.com/ru/products/lasers/nepreryvnye-lazery-vysokoy-moshchnosti#[1-mikron]</u> (дата последнего обращения 18.04.2025).

68. Кульчин, Ю. Н. Современная оптика и фотоника нано- и микросистем
/ Ю. Н. Кульчин ; редактор Е.С. Артоболевская ; корректор В. Р. Игнатова.
М:Физматлит, 2016. – 440с. – ISBN 978-5-9221-1646-6.

69. Григорьянц, А. Г. Технологические процессы лазерной обработки / А. Г. Григорьянц, И. Н. Шиганов, А. И. Мисюров. – Текст : электронный // Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана. – 2006г. – 664 с.

70. Dinda, G. P. Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: microstructural evolution and thermal stability] / G. P. Dinda, A. K. Dasgupta, J. Mazumder.– Текст : электронный // Mater. Sci. Eng. A. – 2009. – 509. – P 98–104.

71. Laser, J. Advances in the modeling of laser direct metal deposition[text] / J. Laser. – Текст : электронный // Journal of Laser Applications. – 2015. – 27Р. S15001_1 – S15001_7.

72. Jain, V. K. Micromanufacturing: A review-part II / V. K. Jain, U. S. Dixit, C. P. Paul, A. – Текст : электронный // Kumar Proceedings of The Institution of Mechanical Engineers Part B. Journal of Engineering Manufacture. – 2014. – 228. – 995–1014P.

73. Yasa, E. The investigation of the influence of laser re-melting on density, surface quality and microstructure of selective laser melting parts / E. Yasa. J. Deckers, J. – P. Kruth. – Текст : электронный // Rapid Prototyping Journal. –2011. – 17. – 312–327P.

74. Kruth, J. P. Selective laser melting of iron-based powder / J. P. Kruth, L. Froyen, J. V. Van, P. Mercelis, M. Rombouts, B. J. Lauwers – Текст : электронный // Mater. Process. Technol. – 2024. – 149. – 616–622P.

75. Dinda, G. P., Evolution of microstructure in laser deposited Al–11.28%Si alloy / G. P. Dinda, A. K. Dasgupta, J. Mazumder – Текст : электронный // Surface & Coatings Technology. – 2012. – 206. – 2152–2160P.

76. Ahsan, M. , A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma–atomized Ti–6Al–4V powders / M. Ahsan, A. J. Pinkerton, R. J. Moat, J. Shackleton. – Текст : электронный // Materials science and engineering a–structural materials properties microstructure and processing. – 2011. – 528. – 7648–7657P.

77. Shah, K. Parametric study of development of Inconel-steel functionally graded materials by laser direct metal deposition / K. Shah, I. U. Haq, A. Khan, S. A. Shah, M. Khan, A. J. Pinkerton. – Текст : электронный // Materials & Design. – 2014. – 54. – 531–538P.

78. Lee, H. Lasers in additive manufacturing / H. Lee, C. H. J. Lim, M. J. Low et al/ https://doi. org/10.1007/s40684-017-0037-7. – Текст : электронный // A review. Int. J. of Precis. Eng. and Manuf. – 2017. – Green Tech. 4. – 307–322.

79. Колчанов, Д. С. Разработка оборудования и технологии выращивания изделий методом селективного лазерного плавления порошков нержавеющей стали: диссертация : специальность 05.02.07 «Технология и оборудование механической и физико-технической обработки» : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук / Колчанов Дмитрий Сергеевич; Место защиты: ФГБОУ BO «Московский государственный технический Η. Э. Баумана (национальный университет имени исследовательский университет)». – 2018. – 138 с. – Текст электронный.

80. Журнал «аддитивные технологии» – текст электронный // журнал об аддитивных технологиях 6 [сайт]. – №2 2021г. – URL: <u>https://additiv-tech.ru/archive/2021</u>

81. Wohlers, T. Wohlers Report. / Т. Wohlers. – текст : электронный // Fort Collins: Wohlers Assoctates INC. – 2014. – 276 р.

82. Чемодуров, А. Н. Применение аддитивных технологий в производстве изделий машиностроения / А. Н. Чемодуров. – текст электронный // Известия

ТулГУ. Технические науки. – 2016. – M8-2. – URL: https://cyberleninka. ru/article/n/primenenie-additivnyh-tehnologiy-v-proizvodstve-izdeliy-mashinostroeniya (дата обращения: 21.06.2020).

83. Shiva, S. Investigations on the influence of composition in the development of Ni–Ti shape memory alloy using laser based additive manufacturing / S. Shiva, I. A. Palani, S. K. Mishra, C. P. Paul, L. M. Kukreja. – Текст : электронный // Optics And Laser Technology. – 2015. – 69. – 44–51P.

84. Paul, C. P. Investigating laser rapid manufacturing for Inconel-625 components / C. P. Paul, P. Ganesh, S. K. Mishra, P. Bhargava, J. Negi, A. K. Nath. – Текст : электронный // Optics Laser Technol. – 2007. – 39. – 800–805P.

85. Zhang, K. Research on the processing experiments of laser metal deposition shaping / K. Zhang, W. Liu, X. Shang. – Текст : электронный // Optics Laser Technol. – 2007. – 39. – 549–557Р.

86. Mumtaz K., Selective laser melting of Inconel 625 using pulse shaping / K. Mumtaz, N. Hopkinson. – Текст : электронный // Rapid Prototyping Journal. – 2010. – 16. – 248–257Р.

87. Елистратова, А. А. Технологии 3D-печати: преимущества и недостатки / А. А. Елистратова, И. С. Коршакевич, Д. В. Тихоненко. – URL: <u>https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologii-3d-pechati-preimuschestva-i-nedostatki</u> – Текст : электронный // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2015. – №11. (дата обращения: 21.06.2020).

88. Дмитренко, А. А. Аддитивные технологии как новый этап развития производства деталей машин / А. А. Дмитренко. – Текст : электронный // Современные материалы, техника и технология : материалы 4-й Международной научно-практической конференции, Курск. – 25–26 декабря 2014 года. – С. 164-167.

89. Седых, Л. В. Разработка конструкции и технологии изготовления импеллера флотационной машины на основе аддитивных технологий / Л. В. Седых, П. В. Борисов, А. Н. Пашков и др. – Текст : электронный // Известия

высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – Т. 64. – № 5. – С. 366-373. – DOI 10.17073/0368-0797-2021-5-366-373.

90. Смирнов, М. А. Технология получения титанового образца с помощью аддитивных технологий / М. А. Смирнов. – Текст : электронный // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико- химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) : Сборник трудов, Москва. – 17–20 октября 2017 года. – 2017. – С. 254.

91. Kheifetz, M. L. From Information and Additive Technologies to Self-Reproduction of Machines and Organisms / M. L. Kheifetz. – Текст : электронный // Advanced Materials and Technologies. – 2018. – No 1. – P. 22-35. – DOI 10.17277/amt. 2018.01. pp. 022-035.

92. Доценко, И. А. Экспериментальное обоснование технологии персонализированного эндопротезирования позвоночно-двигательного сегмента при туберкулезных спондилитах с использованием аддитивных технологий / И. А. Доценко, С. Н. Скорняков, И. Д. Медвинский, А. К. Чертков. DOI 10.21292/2075-1230-2018-96-12-66-67.. – Текст : электронный // Туберкулез и болезни легких. – 2018. – Т. 96. – № 12. – С. 66-67.

93. Эттель, В. А. Исследование технологии производства деталей сложной конфигурации с помощью аддитивных технологий / В. А. Эттель, А. А. Берг, С. С. Иванов. – Текст : электронный // Академическая наука – проблемы и достижения: Материалы XV международной научно-практической конференции, North Charleston, USA. – 26–27 марта 2018 года. – 2018. – С. 41-43.

94. Славутин, Л. В. Технология восстановления деталей машин с применением аддитивных технологий / Л. В. Славутин, А. Я. Башкарев – Текст : электронный // Неделя науки СПбПУ, Санкт-Петербург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого". – 2018. – С. 118-122.

95. Аддитивные технологии на базе металлических порошковых материалов для Российской промышленности / П. А. Кузнецов, О. В. Васильева,

А. И. Теленков [и др.] / – Текст : электронный // // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2015. – № 2(14). – С. 4-10.

96. Казаков, Н. П. Экономические показатели ремонтновосстановительных работ с использованием аддитивных технологий / Н. П. Казаков, В. В. Лесничий, А. П. Карпухин – Текст : электронный // Научные проблемы материально-технического обеспечения Вооружённых Сил Российской Федерации. – 2019. – № 2(12). – С. 123-134.

97. Быков, В. В. Направления использования аддитивных технологий при ремонте лесопромышленных и лесохозяйственных машин / В. В. Быков, М. И. Голубев, И. Г. Голубев. – DOI 10.31044/1684-2561-2019-0-3-26-30. – Текст : электронный // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2019. – № 3. – С. 26-30..

98. Тукабайов, Б. Н. Повышение эффективности сервиса и ремонта автомобилей на основе технологий аддитивного производства / Б. Н. Тукабайов. – Текст : электронный // Самарский государственный технический университет. – Самара: Самарский государственный технический университет. – 2017. – С. 30-31.

99. Каблов, Е. Н. Инновационные разработки ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ по реализации "стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" / Е. Н. Каблов. – Текст : электронный // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 1(34). – С. 3-33.

100. Манжиров, А. В. Согласованный контакт вязкоупругого основания с шероховатым покрытием и конечной системы одинаковых жестких штампов / А. В. Манжиров, С. П. Курдина, К. Е. Казаков, И. Федотов. – Текст : электронный // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И. Я. Яковлева. Серия: Механика предельного состояния. – 2015. – № 4(26). – С. 26-38.

101. Радионова, Л. В. Повышение эксплуатационных свойств поверхности штока гидроцилиндра аддитивными технологиями / Л. В. Радионова, М. Н. Самодурова, В. А. Быков и др. – DOI 10.18503/1995-2732-2020-18-3-34-41. – Текст : электронный // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – 2020. – Т. 18. – № 3. – С. 34-41.

102. Орыщенко, А. С. Аддитивные технологии на базе композиционных порошковых материалов / А. С. Орыщенко, И. В. Горынин, П. А. Кузнецов и др. – Текст : электронный // Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. – 2015. – С. 22.

103. Чижик, С. А. Аддитивные синерготехнологии формирования поверхностного слоя сложнопрофильного изделия / С. А. Чижик, П. А. Витязь, М. Л. Хейфец. – Текст : электронный // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2020. – № 1(775). – С. 11-18.

104. Радченко, М. В. Аддитивные технологии наплавки. Состояние и перспективы развития / М. В. Радченко, Т. Б. Радченко, Ю. О. Шевцов, В. С. Киселев. – Текст : электронный // Сварка и диагностика. – 2017. – № 4. – С. 38-42.

105. Лысыч, М. Н. Обзор современных технологий 3D печати / М. Н. Лысыч, М. Л. Шабанов, А. А. Качурин. – Текст : электронный // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 6. – С 26-30.

106. Славутин, Л. В. Технология восстановления деталей машин с применением аддитивных технологий / Л. В. Славутин, А. Я. Башкарев. – Текст : электронный // Неделя науки СПбПУ: Материалы научной конференции с международным участием. Лучшие доклады, Санкт-Петербург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого". – 2018. – С. 118-122.

107. Низовцев, В. Е. Преимущества аддитивных технологий в качестве альтернативы традиционным технологиям / В. Е. Низовцев, Д. А. Климов, М. И. Ступеньков, Е. Н. Бредихина. – Текст : электронный // Аддитивные технологии: настоящее и будущее : Материалы IV Международной конференции. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. – 2018. – С. 203-208.

108. Kulchin, Y. N. Assessment of Applicability of the MPF-4 Magnesium Powder for Manufacturing Parts Using 3D Printing Technologies / Y. N. Kulchin, A. I. Nikitin, P. A. Nikiforov, D. S. Pivovarov D. S. Yatsko. https://doi. org/10.4028/www. scientific. net/MSF. 992.780. – Текст : электронный // Materials Science Forum. – May 2020. – Volume 992.

109. Makarova, N. V. Experimental studying of the crack resistance for the CuAl₉Mn₂ alloy during growing of samples by the method of laser powder surfacing Journal of Physics / N. V. Makarova, O. V. Dudko, A. A. Mantsybora and D. S. Yatsko . doi:10.1088/1742-6596/1431/1/012019. – Текст : электронный // Conference Series. – 2020.

110. Kulchin, Y. N. Features of the structure of the material formed from AK4-1 powder using laser energy Key Engineering Materials / Y. N. Kulchin, P. A. Nikiforov, D. S. Pivovarov, D. S. Yatsko, V. A. Timchenko. – Текст : электронный // ISSN: 1662-9795, Vol. 887, pp 294-299 © 2021 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland.

111. Николаев, А. А. Анализ и оценка рисков внедрения новой технологии (на примере аддитивной технологии) / А. А. Николаев. – Текст : электронный // Инновационная экономика : Материалы Региональной научной конференциишколы для молодежи, Уфа, 18 октября 2018 года. – Уфа: ГОУ ВПО "Уфимский государственный авиационный технический университет", 2018. – С. 166-169.

Кларк, Дж. Принципы действия и применение СКВИДов / Кларк Дж.
 – Текст : электронный // ТИИЭР. – 1989. – Т. 77. – № 8. – Р. С. 118–137.

113. Yatsko, D. S. Direct laser welding of Sm and Fe powders for creation of magnetic alloys on the stainless steel substrate: microstructure and magnetic properties / N.G. Galkin, D. S. Yatsko, E. P. Subbotin, Y. N. Kulchin, A. A. Kostyanko, D. C. Pivovarov. – Текст: электронный // Proceedings of SPIE (Fundamental and Applied Problems of Photonics: Selected papers of APCOM'2016). — 2016. — V. 10176. — COM16-53. — Scopus.

114. Yatsko, D. S. Layer laser fusing of Sm and Fe powders on the nonmagnetic stainless steel substrates with and without additional magnetic field: composition and ferromagnetic properties / N. G. Galkin, E. P. Subbotin, Y. N. Kulchin, D. S. Yatsko, M. E. Stebliy, A. V. Nepomnyaschiy. – Текст: электронный // Proceeding of the 14th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. — Sanya, China, 28.11.2017-02.12.2017. — 2017. — P.251-260. — Scopus.

115. Yatsko, D. S. Investigations of Young's modulus and microhardness of laser-fused Sm-Fe and Sm-Co coatings on two types of substrates / N. G. Galkin, E. P. Subbotin, Y. N. Kulchin, D. S. Yatsko, A. V. Nepomnyaschiy. – Текст: электронный // Proceeding of the 14th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. — Sanya, China, 28.11.2017-02.12.2017. — 2017. — P.266-272. — Scopus.

116. Yatsko, D. S. Comparative study of laser powder fusing of Sm-Co and Sm-Fe systems on the duralumin substrate: microstructure and magnetic properties / N. G. Galkin, Y. N. Kulchin, D. S. Yatsko, E. P. Subbotin, A. I. Nikitin, M. E. Stebliy, A. V. Nepomnyaschiy. – Текст: электронный // SPIE 11024, Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics 2017. — 2019. — 1102410. — DOI: 10.1117/12.2314709. — Scopus.

117. Takei, S. Fabrication of Sm-Co films with perpendicular magnetic anisotropy. / S. Takei, A. Morisako, M. Matsumoto, J. Magn. Magn. – Текст : электронный // Mater. – 2004. – 272–276Р. – 1703–1705Р.

118. Fullerton, E. E. High coercitivity, epitaxial Sm–Co films with uniaxial in– plane anisotropy / E. E. Fullerton, J. S. Jiang, K. Rehm, C. H. Sowers, S. D. Bader, J. B. Patel, X. Z. Wu. – Текст : электронный / Appl. Phys. Lett. – 1997. – 71. – 1579– 1581P.

119. Liu, J. P. , Magnetic hardening in SmCo_x-Co multilayers and nanocomposites / J. P. Liu, Y. Liu, R. Skomski, D. J. Sellmyer. – Текст : электронный // Appl. Phys. – 1999. – 45. – 4812–4814P.

120. Seifert, M. Epitaxial SmCo₅ thin films with perpendicular anisotropy / M. Seifert, V. Neu, L. Schultz. – Текст : электронный / Appl. Phys. Lett. – 2009. – 94, 022501–1–022501–3.

121. Singh, A. Growth of epitaxial SmCo₅ films on Cr/MgO₍₁₀₀₎ / A. Singh, V. Neu, R. Tamm, K. S. Rao, S. Fahler, W. Skrotzki, L. Schultz, B. Holzapfel.– Текст : электронный / Appl. Phys. Lett. – 2005 87. – 072505–1 – 072505–3.

122. Yatsko, D. S. On the principles of the additive technology implementation of composite magnetic coating's formation on non-magnetic substrates by laser welding of micro powders / N. G. Galkin, E. P. Subbotin, D. S. Yatsko, V. M. Dolgorook. – Текст: электронный // Solid State Phenomena (Physics and Technology of Nanostructured Materials III). — 2016. — Vol. 245. — P. 230-237. — DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.245.230. — Scopus.

123. Yatsko, D. S. Magnetic properties of laser welded coatings from Sm and Fe powders with and without magnetic field on Al based substrate / N. G. Galkin, D. S. Yatsko, M. E. Stebliy, E. P. Subbotin, Y. N. Kulchin. – Текст: электронный // Proceedings of SPIE (Fundamental and Applied Problems of Photonics: Selected papers of APCOM'2016). — 2016. — V. 10176. — COM16-56. — Scopus.

124. Yatsko, D.S. Experimental Study of Magnetic Materials Obtained via Fusing with Laser Radiation / Y.N. Kulchin, D.S. Yatsko, D.S. Pivovarov, P.A. Nikiforov, M.E. Stebliy. – Текст: электронный // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1085. – pp 93-99. — Scopus.

125. Яцко, Д. С. Исследование влияния органических связующих на микроструктуру образцов лазерной порошковой наплавки порошков SmFe в магнитном поле / Д. С. Яцко. – Текст: электронный // Наукоёмкие технологии в машиностроении. 2024. №2 (152). С.3-11. doi: 10.30987/2223-4608-2024-3-11. – К2. – Перечень ВАК.

126. Galkin, N. G. Structure and magnetic properties of alloys formed by the laser welding of Sm and Co powders on different substrates / N. G. Galkin, Y. N. Kulchin, E. P. Subbotin, M. E. Stebliy, A. I. Nikitin, D. S. Yatsko, A. A. Kostyanko. DOI:10.1117/12.2268245 – Текст : электронный / Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, 1017621 SPIE Proceedings – 2016.

Приложение А

(справочное)

Акт об использовании результатов диссертационной работы в учебном

процессе

В Диссертационный совет 24.2.316.01 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд.201/3

УТВЕРЖДАЮ Проректор по учебной работе Дальневосточного федерального университета Е.Б. Гаффорова 27» июня 2025 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Д.С. Яцко «Создание магнитного материала из порошков Sm, Со и Fe методом лазерной аддитивной технологии в постоянных магнитных полях», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук, в учебном процессе

В учебном процессе направления бакалавриата 15.03.01 Машиностроение образовательной программы «Аддитивные, цифровые и сварочные технологии» в соответствующих разделах дисциплин учебного плана «Аддитивные технологии в машиностроении» и «Металловедение и термическая обработка в сварочном и аддитивном производстве» используются следующие материалы диссертационной работы Яцко Дмитрия Сергеевича «Создание магнитного материала из порошков Sm, Co и Fe методом лазерной аддитивной технологии на немагнитной подложке в постоянных магнитных полях»:

физико-химический процесс изготовления магнитного материала на немагнитной подложке методом лазерной аддитивной технологии;

применение связующих агентов для удержания наплавляемых материалов на поверхности подложки при лазерном аддитивном сплавлении;

закономерности влияния магнитного поля и направления наплавки на микроструктуру и доменную структуру материалов, полученных методом лазерной аддитивной технологии.

Директор департамента промышленной безопасности ПИ ДВФУ, руководитель образовательной программы 15.03.01 Машиностроение «Аддитивные, цифровые и сварочные технологии», канд.техн.наук, доцент А.В. Гридасов Приложение Б

(справочное)

Справка о внедрении результатов диссертационной работы



акционерное общество «322 АВИАЦИОННЫЙ РЕМОНТНЫЙ ЗАВОД» јоінт stock сомрану «322 AIRCRAFT REPAIR PLANT»

Исх.№ <u>14/1315</u> от"<u>10</u>"<u>шюня</u> 2025г. На исх.№ __/___ от" " 2025г. ул. Ж у ковского, д. 5 с. Воздвиженка, Уссурийский район, Приморский край, 692557, Россия, Тел. / факс: (4234) 39–92-22, Бухг. 39-91-91, ОМТС 39-96-96 E-mail:info@322arz.ru

В Диссертационный совет 24.2.316.01

681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 201/3

Справка о внедрении

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Яцко Дмитрия Сергеевича на тему: «Создание магнитного материала из порошков Sm, Co и Fe методом лазерной аддитивной технологии в постоянных магнитных полях» обладают актуальностью, представляют практический интерес и были использованы при освоении и внедрении в производство технологических процессов восстановления деталей ремонтируемой авиационной техники.

СКИХ

Управляющий директор АО «322 АРЗ»

eeby -

А.В. Шпаков