

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

## ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре - 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук

- Научный Кульчин Юрий Николаевич академик, доктор физикоруководитель - Математических наук, профессор, научный руководитель Института автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток
- Официальные Савин Валерий Васильевич, доктор физикооппоненты: математических наук, профессор лаборатории физического материаловедения Образовательно-научного кластера «Институт высоких технологий» ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», г. Калининград;

Люхтер Александр Борисович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Тепловые двигатели И энергетические установки» ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет Александра имени Григорьевича И Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир.

ВедущаяФедеральное государственное бюджетное образовательноеорганизация -учреждениевысшегообразования«Иркутскийнациональныйисследовательскийтехническийуниверситет» (ИРНИТУ), г. Иркутск,

Защита состоится 26.09.2025 г. в 16:00 ч. на заседании диссертационного совета 24.2.316.01 в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» (ФГБОУ ВО «КнАГУ») по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд.201/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» и на официальном сайте организации <u>https://sovet.knastu.ru/diss\_defense/show/205</u>.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью организации, просим направлять по указанному адресу на имя учёного секретаря диссертационного совета, а также на электронную почту:

diss.material@yandex.ru

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_2025 г.

## Учёный секретарь

диссертационного совета, к.т.н.

Horne

Проценко Александр Евгеньевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы диссертации

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

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

1. способность работать при высоких температурах;

2. высокая скорость перемагничивания;

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

Однако технология изготовления постоянных магнитов ориентирована на <u>массовое изготовление однотипных изделий</u> с малой степенью автоматизации. В настоящее время внедрение аддитивных технологий (АТ) в производство является одним из наиболее перспективных направлений развития промышленности. Главным преимуществом применения АТ является экономия материалов, что особенно важно при использовании дорогостоящих металлов.

Кроме того, следует отметить экономию времени на ранних этапах производства. Например, изготовление первых прототипов занимает гораздо меньше времени, что позволяет сократить сроки производства.

В отличие ОТ известных И широко используемых способов 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 АТ возможно комбинировать материалы для основной и рабочей частей детали, используя более качественные материалы. Также возможно изготовление деталей с отдельными участками или элементами, имеющими особые физические характеристики (повышенная твёрдость, прочность, особые магнитные свойства и т.д.).

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

#### 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, А. Atala, T. Deb Roy, H. L. Wei, J. S. Zuback, T. Mukherjee, А. М. 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, изготовленный методом лазерной аддитивной технологии из порошков Sm, Co, Fe.

Предметом исследования является 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.

#### 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 Sm<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub> и Sm<sub>37</sub>Co<sub>63</sub> 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 Sm<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>, и Sm<sub>37</sub>Co<sub>63</sub> 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».

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

## Положения, выносимые на защиту:

1. Методология изготовления магнитных материалов из порошков Sm, Co 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» - АРСОМ 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 анализа микроструктуры и состава использовано оборудование 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.

Благодарности

Автор выражает благодарность коллективу ИАПУ ДВО РАН, участвовавшему в процессе выполнения работ.

Автор выражает благодарность коллективу ДВФУ а помощь в проведении исследований магнитных характеристик получаемого материала.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, представлены научная новизна и практическая значимость результатов, личный вклад автора, достоверность результатов и список публикаций по теме исследования.

В первой главе диссертационной работы раскрывается значимость магнитных материалов для современной науки и промышленности. Рассмотрена

эволюция магнитных материалов в целом и постоянных магнитов в частности. Перечислены современные магнитные материалы, а также их ключевые преимущества. Дана оценка развития состава и повышения эффективности постоянных магнитов.

Проанализированы методы промышленного производства постоянных магнитов, их достоинства и недостатки. Обзор включает исследования, посвящённые современным разработкам по улучшению характеристик постоянных магнитов за счёт модификации формы или состава. Проведён анализ отечественных и зарубежных научных публикаций, и баз данных.

Определены недостатки современной промышленности, в частности, технологий производства магнитных материалов. Обосновано применение аддитивных технологий как перспективной альтернативы традиционным методам. Их использование позволяет автоматизировать производство и создавать магниты сложной геометрии. Кроме того, аддитивные технологии дают возможность изготавливать магниты, интегрированные непосредственно в конструкцию детали.

Во второй главе описана экспериментальная установка и основные принципы разрабатываемой методики изготовления магнитов. Дано описание методов исследования, материалов, приборов и оборудования, использованного в работе.

Описан источник и индукция магнитного поля (рисунки 1, а-б), применяемые в работе, и описаны используемые порошковые материалы (рисунки 1, в-д).



Рисунок 1 – Схема источника магнитного поля и используемые порошки, где: а) значения магнитной индукции между источниками магнитного поля; б) схема наложения магнитного поля (1 - источники магнитного поля, 2 - немагнитный разделитель источников магнитного поля, 3 - расположение подложки с зафиксированным порошком); в) порошок самария ×50; г) порошок железа ×60; д) порошок кобальта ×200

В работе использованы металлические порошки, а именно: порошок Sm (97% Sm, 3% Sm<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>) фракции 40-100 мкм, ферромагнитный порошок Fe

фракции 50-100 (99.9%) и Со фракции 1-5 мкм. Данные порошки приняты как исходные материалы. Оптимизация формы и гранулометрического состава порошков в рамках диссертационной работы не проводилась.

Для изготовления образцов немагнитная подложка (рисунок 1, б-3) размещалась между двумя источниками магнитного поля (рисунок 1, б-1) на немагнитном разделителе (рисунок 1, б-2). При сплавлении порошок удерживается на подложке связующим агентом (канифоль, полистирол).

Микроструктура образцов исследовалась с использованием металлографического микроскопа Olympus GX71 и сканирующих электронных микроскопов Hitachi S3400 type и ZEPTOOLS ZEM 20.

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 мкм<sup>2</sup>.

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

Магнитные свойства получаемых структур исследованы на СКВИД магнитометре MPMSXL (Quantum Design) в магнитном поле от -40 000 до 40 000 Э при температурах 4 К и 300 К, позволяющих получить наиболее точный результат.

Кроме того, проведены исследования магнитных свойств на вибрационном магнитометре Lake Shore 8600 Series VSM в магнитном поле 10 000 Э в диапазоне температур от 4 до 300 К.

Описаны образцы, их особенности, способы и режимы изготовления. Проведён анализ постоянных магнитов с на базе Sm. На основе проведённого анализа выбран состав экспериментальных образцов, схема изготовления которых приведена на рисунке 2 и в таблице 1.



Рисунок 2 – Схема изготовления и отбора проб образцов: a) сечение перпендикулярное направлению магнитного поля; б) сечение параллельное магнитному полю

В работе исследовано применение в качестве подложки немагнитного сплава 12X18H10T (аустенитная нержавеющая сталь) и парамагнитного AMr3. Эксперимент показал, что подложка из сплава AMr3 затрудняет получение

образцов с высокой адгезией, по этой причине основным материалом подложки был выбран сплав 12Х18Н10Т.

№ образца	Использованные порошки	Материал подложки	Индукция магнитного поля (мТл)			
1	$Sm_{20}Fe_{80}^{*}$	12X18H10T	500-540			
2	Sm <sub>20</sub> Fe <sub>80</sub>	12X18H10T	_			
3	Sm25C075	12X18H10T	500-540			
4	Sm25C075	АМг3	_			
5	Композиция порошков SmCo (8:5)	12X18H10T	500-540			
6	Sm25C075	12X18H10T	500-540			
7	Sm <sub>25</sub> Co <sub>75</sub>	12X18H10T	500-540			
8	Sm <sub>25</sub> Co <sub>75</sub>	ΑΜΓ3	500-540			
9	Sm <sub>20</sub> Fe <sub>80</sub>	ΑΜΓ3	_			
10	Sm <sub>20</sub> Fe <sub>80</sub>	ΑΜΓ3	500-540			
11	КС25ДЦ	12X18H10T	500-540			
12	Sm <sub>20</sub> Fe <sub>80</sub>	12X18H10T	500-540			

Таблица 1 – Список изготавливаемых образцов

\*Примечание: индексами указано соотношение порошковой композиции в массовых долях

Экспериментальный образец (рисунок 3) получен на немагнитной подложке из сплава 12Х18Н10Т в смеси газов аргона (30%) и гелия (70%), защищающих материал от окисления. Исследования проводились на образцах-представителях, изготовленных по режимам, указанным во второй главе. Для работы использовались исключительно двухкомпонентные образцы. Это обеспечило возможность детального изучения закономерностей, связанных с каждым элементом.



Рисунок 3 – Образец наплавки порошковой композиции Sm<sub>37</sub>Co<sub>63</sub> в магнитном поле на подложке 20х50 мм

Для наплавки порошков использовано лазерное излучение с плотностью мощности 7,64 Вт/см<sup>2</sup> для Sm, 6,37 Вт/см<sup>2</sup> для Fe и 2,55 Вт/см<sup>2</sup> для Co. Для удержания порошков на поверхности подложки использован раствор канифоли (образцы 1-11). Для уменьшения окисления металла при подготовке образцов связующий агент был заменён на полистирол (образец 12), что обеспечило получение образцов с меньшим количеством дефектов.

**В третьей главе** описаны результаты исследования микроструктуры, влияние магнитного поля на микроструктуру, спектрального анализа и структурно-фазового состояния полученных образцов.

Определение влияния магнитного поля на микроструктуру проведено на образцах 1 и 2. Образец 1, (рисунок 4, а) изготовлен на подложке, находящейся

в магнитном поле. Образец 2 (рисунок 4, б) изготовлен на подложке без воздействия магнитного поля. Анализ микроструктуры образцов проведён на глубине до 3 мм.

Результаты анализа показали изменение толщины сплавления в пределах 0,6...1,3 мм для образца №1 и 0,6...1,4 мм для образца №2. Влияние магнитного поля на направление роста зерна не обнаружено, также были обнаружены микротрещины.

При увеличении ×5000 можно увидеть (рисунок 5, а), что малые зерна (5...20 мкм) серого цвета отделены один от другого и встроены в матрицу белого цвета.





б

Рисунок 4 – Сравнение микроструктуры образцов а) образец 1 ×100, б) образец 2 ×140



Рисунок 5 – СЭМ изображение образца и спектры ЭДС а) СЭМ изображение образца ×5000, б) спектры ЭДС в точке 1, в) спектры ЭДС в точке 3

Работа выхода электронов из редкоземельных металлов (в частности Sm) значительно меньше, чем у переходных металлов, поэтому яркая матрица соответствует составу, обогащённому Sm, но в состав более тёмных (серых) зёрен входят в основном атомы железа (для образцов Sm<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>) и кобальта (для образцов Sm<sub>37</sub>Co<sub>63</sub>). Дополнительные исследования состава поперечного среза образца №1 (таблица 1) с регистрацией спектров РСЭД показали содержание 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. А тёмные участки содержат Fe (71% (весовой)), а вклад Sm (6,4% (весовой)) меньше, чем вклад атомов Cr (19,1% (весовой)). Следовательно, участок представляет собой сплав Fe–Cr с небольшой добавкой Sm. Можно сказать, что

при кристаллизации в магнитном поле большая часть атомов самария располагается в областях белого цвета, а в серые области Sm входит в незначительном количестве (единицы атомных процентов) самария.

В структуре образцов выявлено два основных вида дефектов: карбиды (рисунок 6, а, точки 3, 4) и оксиды (рисунок 6, а, точка 5) самария, анализ спектров ЭДС приведён в таблице 2.



Рисунок 6 – Пример микроструктуры образца Sm<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>×1666 а) дефекты; б) переходный слой; в) область анализа спектров ЭДС красная линия отмечает уровень подложки

Элемент	Распределение элементов	Распределение элементов	Распределение элементов		
	в точке 3 (рисунок 6, а)	в точке 5 (рисунок 6, а)	в точке 6 (рисунок 6, в)		
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	-	0.52			
Ti			0.01		
Ni			0.04		
Cu			0.07		
Cr	0.85	1.00	0.46		
Fe	52.28	10.17	63.80		
Sm	38.17	39.77	25.11		
Всего	100.00	100.00	100.00		

$T_{0} \in T_{0} $		- 2	5	101101	TTOTA	6
таолица <i>2</i> – ч	Соотношение элементов в точках	хэ	иЗ	, рису	унок	υ

Анализ спектров на участках 1, рисунок 7, а и 7, б соответствует составу подложки. Анализ образцов для определения диффузии элементов проводился на двух участках: вблизи поверхности образца (на глубине не менее 100 мкм от поверхности) и в области смешивания подложки и наплавленного металла.

Анализ спектров на участке 2, рисунок 6, б и на участках 2, 3, 6 рисунки 6, в и 7, 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.

Как видно из таблицы 2, в наплавленном металле присутствуют доли процентов таких элементов подложки как Ti, Cr, Cu. Но гораздо больше в наплавленном металле присутствует С и О.

Элементы подложки из ванны расплава равномерно распределяются по всему объёму материала, что подтверждается исследованием спектров ЭДС в переходном участке (рисунок 7). На рисунке 7, а представлен спектр ЭДС для образцов  $Sm_{20}Fe_{80}$  (a, б) и  $Sm_{37}Co_{63}$  (в, г).

Для уменьшения влияния связующего агента на состав образцов спиртовой раствор канифоли был заменён на полистирол. Микроструктура образца с применением полистирола осталась неизменной (рисунок 8), но содержание С снизилось до 1,47% (весовых).



Рисунок 7 – Анализ спектров ЭДС на переходе от наплавленного металла образца к подложке

a) общий вид образца Sm<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub> ×3366, б) распределение элементов в образце Sm<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub>, в) общий вид образца Sm<sub>37</sub>Co<sub>63</sub> ×1666, г) распределение элементов в образце Sm<sub>37</sub>Co<sub>63</sub>



Рисунок 8 – Микроструктура образца наплавки порошков Sm<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub> с применением полистирола а) общий вид ×50, б) наплавленный материал ×300Э

**В четвёртой главе** диссертационной работы описаны магнитные свойства полученных образцов. В главе исследовано влияние направления наплавки и ориентации магнитного поля на магнитные свойства получаемых образцов. Принципиальная схема изготовления образцов представлена на рисунке 2, б.

При исследовании магнитных свойств образцов №1 и №2 построены петли магнитного гистерезиса (рисунок 9) при 300°К.



Рисунок 9 – Петли магнитного гистерезиса образцов №№ 1 и 2 при 300К а) 0 – 50 кЭ, б) 0 – 1 кЭ

Установлено, что образцы при 300 К проявляют ферромагнитные свойства с близкой к нулю остаточной намагниченностью, намагниченностью насыщения ±110–111 эме/г (рисунок 9, а) и коэрцитивной силой образцов №1 – 100 Э, №2 – 20 Э (рисунок 9, 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 не повлияло на образцы № 1 и № 2. Намагниченность насыщения увеличивается до (111–112 эме/г), а коэрцитивная сила остаётся практически неизменной. Таким образом, оба образца являются ферромагнитными уже при температуре 300 К с большой

намагниченностью насыщения и низкой коэрцитивной силой, независящей от температуры.

Температурные зависимости намагниченности образцов №1 и №2 представлены на рисунке 10.



Рисунок 10 – Температурные зависимости намагниченности образцов №1 и №2 в магнитном поле H=10 кЭ

С уменьшением температуры от 300 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, независимо 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.

Аналогичные исследования проведены для образца 3 (таблица 1) из порошков Sm-Co. После последовательной лазерной наплавки порошков Sm и Co на подложке из нержавеющей стали наблюдалось полное окисление самария в приповерхностной области, о чём свидетельствовали результаты структурнофазового анализа. Основой сформированного сплава являются зерна кубического Co и сплава кобальта с железом (Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>, кубический). Образование сплава Sm–Co в этих условиях не наблюдалось.

Структура и фазовый состав образца №4 (таблица 1), наплавленного на подложку из алюминиевого сплава АМг3, заметно отличаются от обнаруженных в образце №3. Из оксидов в приповерхностной области образца №4 наблюдаются следующие фазы: Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (моноклинный), оксид самария (SmO, кубический) и корунд (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Основной вклад из металлов в структуру образца №4 вносят Sm (гексагональный) и сплав SmCo<sub>5</sub> (гексагональный), но их количество в приповерхностной области не очень велико, согласно анализу интенсивности дифракционных пиков для этих фаз. Существует также металлический алюминий, который является основным компонентом подложки AMr3.

На рисунке 11, а показана петля магнитного гистерезиса в магнитных полях от –50 кЭ до +50 кЭ, зарегистрированная при температуре 300 К. Следует отметить, что при 300 К образец проявляет ферромагнитные свойства с остаточной намагниченностью 8–9 эме/г, коэрцитивную силу около 300 Э и намагниченность насыщения 44–45 эме/г.



Рисунок 11 – Петля магнитного гистерезиса по данным SQUID магнетометра образца №3 а) при 300 К в магнитном поле 0...50 кЭ, б) при 4 К в магнитном поле 0...50 кЭ

Уменьшение температуры образца №3 до 4 К привело к незначительному увеличению намагниченности насыщения 50–51 эме/г и остаточной намагниченности до 19 эме/г. Также коэрцитивная сила увеличилась более чем в пять раз, до значения около 1500 Э.

Для образца №3 была замечена более сложная температурная зависимость намагниченности (рисунок 12). Поэтому на кривой обнаружены три точки перегиба при 274 К, 144 К и 50 К с небольшой амплитудой намагничивания.



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

Таким образом, происходит уменьшение температуры трёх фазовых переходов, изменяющих их 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<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub> и сплава Fe<sub>0.73</sub>Cr<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.07</sub> в направлении магнитного поля с разными температурами Кюри.

Магнитные характеристики сформированных структур образцов №5, №6 и №7 по данным измерений на вибромагнитометре при комнатной температуре показаны на рисунке 13.



Рисунок 13 – Петли магнитного гистерезиса с вибромагнитометре для образцов № 5, 6, 7 при температуре 300 К в зависимости от напряженности магнитного поля: а) 0...20 кЭ, б) 0...2 кЭ

Все три образца демонстрируют ферромагнитные свойства с низкой коэрцитивной силой, где минимум коэрцитивной силы (35 Э) имеет образец №7 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 (таблица 1) содержит такие ферромагнетики как SmCo<sub>8</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетит), а в образце №6 только металл Со относится к ферромагнетикам, поскольку порошок кристаллического Sm, согласно исследованиям, является парамагнетиком. Образец №6 (таблица 1) включает в себя три ферромагнитных фазы: Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>, Co и сплав Fe<sub>0.64</sub>Cr<sub>0.17</sub>Sm<sub>0.08</sub> с 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 кристаллическими фазами из-за 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.

Изменение подложки на АМгЗ привело к значительным изменениям магнитных свойств получаемых образцов (4, 8, 9, 10).

Намагниченность насыщения образца №4 (рисунок 14) составила ±27.3 эме/г. Она была достигнута при магнитном поле ±10 кЭ. Коэрцитивная сила была около 130...140 Э, а остаточная намагниченность составила ± 3.5 эме/г. Полученные значения намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы были, примерно в два или три раза меньше, чем в образце №3 с ферромагнитными фазами кобальта и сплава Со-Fe.



Рисунок 14 – Петли магнитного гистерезиса, полученные на вибромагнетометре для образца №4 при температуре 300 К и магнитных полях: а) 0...20 кЭ, б) 0...2 кЭ

Магнитные свойства образца №8 (таблица 1), по данным вибромагнитометра (рисунок 15), соответствуют мягким ферромагнетикам с коэрцитивной силой около 150 Э и низкой намагниченностью насыщения около 0,54 эме/г.



Рисунок 15 – Петли магнитного гистерезиса для образца №8 на подложке из сплава АМг3 при 300 К в полузамкнутом объеме с протеканием аргона в зависимости от напряженности магнитного поля: а) 0...20 кЭ, б) 0...1 кЭ

Следует также отметить, что для образцов №9 и №10 (таблица 1) отсутствует эффект насыщения на кривых намагничивания (рисунок 16, а), что указывает на значительный парамагнитный вклад в магнитные характеристики структур.



Рисунок 16 – Петли магнитного гистерезиса для образцов №9 (зелёный маркер) и №10 (чёрный маркер) на подложке АМг3 при 300 К в магнитных полях: а) 0...20 кЭ, б) 0...2 кЭ

Основной парамагнитный вклад может быть связан с подложкой на основе A1. Значения коэрцитивной силы (80...100 Э) и остаточной намагниченности (< 0,0025 эме/г) очень малы для обеих структур (рисунок 16, б), но образец №9, полученный без внешнего магнитного поля, имеет в два раза большие значения, чем образец №10, который был наплавлен под воздействием перпендикулярного магнитного поля.

При снижении температуры наблюдается значительный рост коэрцитивной силы в образцах №9 и №10 (рисунок 17), а изменение значений намагниченности насыщения не монотонно. В образцах №9 и №10 с уменьшением температуры до 4 К коэрцитивная сила увеличивается примерно в 100 раз до 8300 и 9000 Э, соответственно.



Рисунок 17 – Петли магнитного гистерезиса на подложке из сплава АМг3 при 4К в магнитных полях: 0...30 кЭ для наплавленных Sm–Fe образцов: а) №9, б) №10

Кроме того, для обоих образцов выход намагниченности на насыщение с высоким значительно увеличенным уровнем (рисунок 17, б) наблюдается в поле около 20 кЭ.

18

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 предпочтительной намагниченности. Поскольку наклон в поле насыщения существует для обеих петель, то парамагнитный вклад также является существенным.

Температурные зависимости намагниченности образцов №1 и №2 представлены на рисунке 18.



Рисунок 18 – Температурные зависимости намагниченности образцов №1 и №2 на подложках из 12Х18Н10Т в магнитном поле H=10 кЭ

С уменьшением температуры с 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, независимо 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.

Для образца №3 была замечена более сложная температурная зависимость намагниченности (рисунок 19). Поэтому на кривой обнаружены три точки перегиба при 274 К, 144 К и 50 К с небольшой амплитудой намагничивания.

Таким образом, происходит уменьшение температуры трех фазовых переходов, изменяющих их 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<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub> и сплава Fe<sub>0.73</sub>Cr<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.07</sub> вдоль магнитного поля с различными температурами Кюри.



Рисунок 19 – Температурная зависимость намагниченности образца №3 на подложке из 12Х18Н10Т в магнитном поле H=10 кЭ

На рисунке 20, а приведено сравнение петель магнитного гистерезиса в магнитных полях от –10 до + 10 кЭ, зарегистрированных при температуре 300 К. При 300 К образец №11 является ферромагнетиком с остаточной намагниченностью около 7 эме/г, коэрцитивной силой около 200 Э (рисунок 20, б) и намагниченность насыщения ± 110 эме/г. В то время как измеренные показатели сплава КС25ДЦ равны 20 эме/г остаточной намагниченности, 420 Э коэрцитивной силы и 74 эме/г намагниченностью насыщения.



а) от -11 до 11 кЭ, б) от -1,5 до 1,5 кЭ

На рисунке 20 наблюдается снижение остаточной намагниченности и коэрцитивной силы образца №11 по сравнению с исходным материалом (рисунок 20, б), несмотря на увеличение напряжённости магнитного поля, при котором индукция в образце достигает максимального значения. Наиболее вероятной причиной такого изменения является окисление наплавляемого порошка и образование соединений Co<sub>0.72</sub>Fe<sub>0.28</sub>.

## 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/cm<sup>2</sup> для Sm, 6,37 Bt/cm<sup>2</sup> для Fe и 2,55 Bt/cm<sup>2</sup> 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 магнитного конфигурации приложенного 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  $Sm_{20}Fe_{80}$ . А у образцов  $Sm_{25}Co_{75}$  обнаружены три точки перегиба при 274 К, 144 К и 50 К 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.

## Основные публикации по теме диссертации

Статьи в журналах, периодических изданиях, включённых в перечень ВАК при министерстве образования и науки РФ:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

## Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

## Яцко Дмитрий Сергеевич

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

## ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук