

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Чернышев Богдан Дмитриевич

Структура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученных методами PIM и аддитивных технологий

2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук,
Щетинин Игорь Викторович

Содержание

Введение	5
1 Аналитический обзор литературы	12
1.1 Современные магнитотвердые материалы	12
1.2 Гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	18
1.2.1 Кристаллическая структура	20
1.2.2 Магнитные свойства	21
1.2.3 Фазовая диаграмма.....	23
1.3 Сплавы на основе систем Sm-Co и Sm-Co-Fe-Cu-Zr	25
1.3.1 Фазовая диаграмма.....	25
1.3.2 Магнитные свойства	27
1.4 Методы получения порошков на основе магнитотвердых материалов.....	28
1.4.1 Методы получения порошков на основе магнитотвердых материалов системы Sr-Fe-O.....	29
1.4.1.1 Керамический метод	29
1.4.1.2 Золь-гель метод	32
1.4.1.3 Метод гидротермальных реакций	34
1.4.1.4 Метод соосаждения.....	34
1.4.1.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	36
1.4.2 Методы получения порошков на основе магнитотвердых материалов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr	37
1.4.2.1 Метод механического измельчения	38
1.4.2.2 Газовая атомизация	40
1.5 Методы получения постоянных магнитов.....	43
1.5.1 Метод порошковой металлургии.....	43
1.5.1.1 Производство постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция	44
1.5.1.2 Производство постоянных магнитов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.....	48
1.5.2 Аддитивные технологии.....	50
1.5.2.1 Селективное лазерное плавление	51
1.5.2.2 Стереолитография.....	56
1.5.2.3 Методы экструзии филаментов и паст, наполненных металлическими и керамическими порошками.....	59
1.5.3 PIM-технология	63

1.5.3.1	Выбор связующего и получение гранулята.....	65
1.5.3.2	Получение «зеленой» детали	77
1.5.3.3	Получение «коричневой» детали.....	79
1.5.3.4	Спекание и постобработка	83
1.6	Постановка цели и задач работы	85
2	Материалы и методики исследований.....	87
2.1	Получение порошка гексаферрита стронция	87
2.2	Получение порошка на основе сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr	90
2.3	Получение объемных магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция методом СИМ-технологии.....	96
2.4	Получение объемных магнитотвердых материалов на основе порошков сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методом МИМ-технологии.....	101
2.5	Получение образцов объемных магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция методом стереолитографии	109
2.6	Методики, используемые для анализа экспериментальных образцов.....	112
2.6.1	Определение гранулометрического состава порошков.....	112
2.6.2	Измерение плотности полученных образцов	114
2.6.3	Оптическая микроскопия	116
2.6.4	Анализ химического и примесного состава	117
2.6.5	Сканирующая электронная микроскопия.....	118
2.6.6	Просвечивающая электронная микроскопия	119
2.6.7	Рентгеноструктурный фазовый анализ	120
2.6.8	Измерение магнитных свойств	123
3	Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция, полученных методом СИМ-технологии	128
3.1	Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция, полученного по лабораторной технологии, методом СИМ-технологии...	128
3.2	Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция, полученного по полупромышленной технологии, методом СИМ-технологии	139
4	Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция полученных методом стереолитографии.....	155
5	Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов, полученных методом МИМ-технологии из порошка сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr	163

5.1 Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ-технологии из порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, изготовленного методом вибрационного помола.....	163
5.2 Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ-технологии из порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, изготовленного методом струйного помола	170
Выводы	188
Список использованных источников.....	190
ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ВНЕДРЕНИЯ.....	205
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	206

Введение

Разработка новых магнитотвердых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками – высокой коэрцитивной силой, температурной стабильностью и коррозионной стойкостью – остается актуальной научно-технической задачей, решение которой требует комплексного подхода, включающего синтез новых соединений, оптимизацию микроструктуры и внедрение прогрессивных технологий получения материалов и изделий на их основе. Качественное изменение гистерезисных свойств постоянных магнитов связано с открытием редкоземельных соединений на основе Sm-Co и Nd-Fe-B. Это позволило не только миниатюризировать электронику, но и создать новые классы устройств, такие как высокооборотные электродвигатели и генераторы для энергетических установок. Запрос инновационных секторов экономики, особенно в сферах электротранспорта, возобновляемой энергетики, медицинской аппаратуры, аэрокосмической техники и станкостроения, стимулирует устойчивый рост спроса на высокоэнергетические постоянные магниты в ближайшие десятилетия [1-9]. Мировой рынок редкоземельных постоянных магнитов (РЗПМ), по прогнозам, достигнет 17,44 млрд долларов к 2028 году [10].

Актуальность темы исследования

В настоящее время в связи с уменьшением габаритных размеров и массы электронных устройств, приборов и различной техники, а также в связи с введением Китаем ограничений на экспорт редкоземельных металлов остро встает вопрос организации собственного полного цикла производства постоянных магнитов на территории Российской Федерации [11]. На фоне этих вызовов Госкорпорацией «Росатом» реализуется проект по созданию завода полного цикла – от переработки рудного сырья до выпуска готовых магнитотвердых изделий. Однако традиционные методы порошковой металлургии, используемые в производстве постоянных магнитов, позволяют получать изделия преимущественно простой геометрической формы [12]. В условиях сформировавшихся требований к миниатюризации устройств и усложнению конфигурации магнитных систем использование механической обработки для придания требуемой формы приводит к низкому коэффициенту использования материала, составляющему от 30 до 70 %. Это не только увеличивает себестоимость готовых изделий, но и создает проблему утилизации значительного объема отходов после шлифовки, содержащих дорогостоящие редкоземельные элементы [13].

Использование методов порошкового инъекционного формования позволяет повысить коэффициент использования материала до уровня от 95 до 98 % и изготавливать

постоянные магниты малых размеров и сложной формы в крупносерийном масштабе [14, 15]. В свою очередь, аддитивные технологии открывают возможность получения уникальных изделий сложной конфигурации в единичном и мелкосерийном производстве [16, 17]. В связи с этим актуальной научно-технической задачей является отработка технологических режимов получения магнитотвердых материалов на доступном и относительно недорогом сырье – гексаферрите стронция – с последующим переносом установленных закономерностей на изготовление изделий из дорогостоящих редкоземельных сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, что позволит обеспечить технологический суверенитет в области производства постоянных магнитов малых размеров и заданного форм-фактора.

Цели работы и задачи диссертационного исследования

Целью работы является разработка технологических основ получения объемных изделий из порошков магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методами PIM-технологии и стереолитографии и установление влияния технологических параметров на структурное состояние и магнитные свойства.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- 1) провести анализ и выбор компонентов для подготовки гранулятов и фотополимеров, пригодных для получения объемных изделий из порошков гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методами PIM и стереолитографии;
- 2) определить закономерности влияния параметров ферритизации и механического измельчения на гранулометрический состав, фазовый состав и способность к текстурованию порошков гексаферрита стронция, предназначенных для использования в качестве исходного материала для PIM-технологии и стереолитографии;
- 3) исследовать влияние режимов литья под давлением и последующего растворного удаления связующего на формирование структуры «зеленых» и «коричневых» деталей при получении объемных магнитотвердых материалов методами PIM;
- 4) установить влияние параметров спекания и термической обработки на плотность, фазовый состав, микроструктуру и магнитные гистерезисные свойства образцов, полученных методами CIM (гексаферрит стронция) и MIM (Sm-Co-Fe-Cu-Zr).

Научная новизна

1. Впервые обосновано и апробировано применение связующего растворного типа на основе парафина, полиамида и стеариновой кислоты для получения объемных изделий на основе магнитотвердых материалов систем Sr-Fe-O и Sm-Co-Fe-Cu-Zr методами PIM-технологии. Экспериментально подтверждена универсальность разработанного подхода,

что позволило изготовить образцы объемных изделий из порошков гексаферрита стронция с плотностью 95 % и гистерезисными свойствами, близкими к требованиям ГОСТ, а также анизотропные образцы на основе сплавов Sm-Co-Fe-Cu-Zr с максимальным энергетическим произведением 176,5 кДж/м³, соответствующим марке КС25ДЦ-175.

2. Впервые разработаны составы фотополимерных композиций высоконаполненных порошками гексаферрита стронция со средним размером частиц 3,4 мкм, и методом стереолитографии получены изделия сложной конфигурации, что открывает возможность аддитивного производства объемных изделий на основе магнитотвердых материалов с уникальной геометрией и малыми размерами.

Практическая значимость

1. Разработаны составы фотополимерных композиций и гранулятов на основе порошка гексаферрита стронция, позволяющие изготавливать объемные изделия сложной конфигурации и малых размеров как в единичном, так и в крупносерийном производстве за счет применения методов стереолитографии и СИМ-технологии.

2. Определены режимы получения порошков гексаферрита стронция по опытно-промышленной технологии, обеспечивающие производство сырья для методов СИМ-технологии и стереолитографии с контролируемым размером частиц и заданной степенью текстурирования при воздействии внешнего магнитного поля.

3. Установлены режимы получения анизотропных объемных изделий на основе магнитотвердых материалов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr по РИМ-технологии, использование которой обеспечивает серийный выпуск изделий сложной конфигурации с высоким коэффициентом использования материала (не менее 95 %) при сохранении уровня гистерезисных свойств не ниже требований, предъявляемых к постоянным магнитам марки КС25ДЦ-175.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработаны технологические основы получения объемных изделий из гранулятов, состоящих из трехкомпонентного связующего растворного типа (парафин, полиамид, стеариновая кислота) и порошков магнитотвердых материалов – гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, методами РИМ-технологии. Экспериментально подтверждено, что наиболее эффективный метод растворного удаления первичного связующего в ацетоне при 40 °С обеспечивает сохранение целостности «коричневых» деталей и позволяет получать изделия после спекания с плотностью до 4,6 г/см³ для ферритов и 8,3 г/см³ для редкоземельных постоянных магнитов, при этом анизотропные образцы на основе сплава Sm-Co-Fe-Cu-Zr достигают уровня магнитных

свойств, соответствующего требованиям ГОСТ на постоянные магниты марки КС25ДЦ-175: $B_r = 1,01$ Тл, $H_{CB} = 687,4$ кА/м, $(BH)_{max} = 176,5$ кДж/м³.

2. Установлены закономерности влияния параметров ферритизации и механического измельчения на фазовый состав, дисперсность и способность к текстурованию порошков гексаферрита стронция, позволяющие целенаправленно подбирать режимы подготовки исходного материала для различных технологических процессов. Показано, что ферритизация при 1200 °С с выдержкой не менее 0,5 ч обеспечивает формирование однофазного состояния, а снижение скорости вращения при помоле в среде изопропилового спирта до 200 об/мин в течение 20 ч обеспечивает высокую степень текстурирования частиц в магнитном поле ($P_{001} = 8,6$), необходимую для изготовления анизотропных магнитов.

3. Разработаны составы фотополимерных композиций, высоконаполненных порошками гексаферрита стронция со средним размером частиц 3,4 мкм, включающие полиэтиленгликоль диакрилат и фотоинициатор бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксид (ВАРО), и технологические основы получения методом стереолитографии объемных изделий сложной конфигурации, что открывает возможность аддитивного производства объемных магнитотвердых материалов с уникальной геометрией для прецизионных устройств.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в анализе и систематизации литературных данных, планировании и выполнении всего комплекса экспериментальных работ. Лично или при непосредственном участии автора были получены порошки гексаферрита стронция и сплавов Sm-Co-Fe-Cu-Zr, подготовлены грануляты и фотополимеры на их основе, методами литья гранулятов в термопластавтоматах и стереолитографии изготовлены «зеленые» детали, выполнено растворное и каталитическое удаление первичного связующего с целью получения «коричневых» деталей, проведена отработка режимов термического удаления вторичного связующего, спекания и термообработки объемных магнитотвердых материалов, проведены пробоподготовка образцов, исследование микроструктуры, фазового состава, магнитных гистерезисных свойств, гранулометрического состава и плотности полученных материалов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность экспериментальных результатов подтверждается использованием коммерческого, сертифицированного научного и промышленного комплекса оборудования, обеспечивающего необходимую точность и воспроизводимость. Реализованные эксперименты характеризуются высокой повторяемостью, что достигается применением подобранного связующего растворного типа, продемонстрировавшего

универсальность для магнитотвердых материалов различных классов (гексаферрит стронция и сплавы системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr) и стабильность свойств на всех этапах PIM-процесса.

Апробация результатов

Результаты работы представлены на 21 всероссийских и международных конференциях, среди которых: 2-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РедМет-2022), г. Москва, 23-25 ноября 2022 г.; XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», г. Москва, 10-21 апреля 2023 г.; Конференция «СВЧ-электроника-2023», г. Фрязино, 25-26 мая 2023 г.; XXIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXIII), г. Тверь, 3-6 октября 2023 г.; XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), г. Москва, 17-20 октября 2023 г.; V International Conference and School «Advanced High Entropy Materials», г. Санкт-Петербург, 9-13 октября 2023 г.; Вторая объединённая Конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике», г. Черноголовка, 13-16 ноября 2023 г.; Конференция «Технологическая платформа современного приборостроения, как основа создания перспективных образцов ВВСТ», г. Заречный, 27 февраля 2024 г.; 16-я Международная научно-технической конференции «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ: ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СВАРКА», г. Минск, 22-24 мая 2024 г.; 3-я Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти академика Н.П. Сажина «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (RAREMET-2024), г. Москва, 3-5 апреля 2024 г.; XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», г. Москва, 12-26 апреля 2024 г.; Научно-практическая конференция «Наука настоящего и будущего», г. Санкт-Петербург, 16-18 мая 2024 г.; XV конференция молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий», г. Москва, 10-11 июля 2024 г.; XVII Научно-техническая конференция молодых специалистов «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе», г. Саров, 17-19 сентября 2024 г.; Первая Всероссийская научно-техническая конференция «Постоянные магниты: Наука и Технологии. Производство. Применение», г. Суздаль, 24-27 сентября 2024 г.; XXI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва, 15-18 октября 2024 г.; XXII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов

«Физико-химия и технологии неорганических материалов» (с международным участием), г. Москва, 11-14 ноября 2024 г.; Конференция «СВЧ-электроника-2025», г. Фрязино, 21-22 мая 2025 г.; 28th International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM-2025), г. Цукуба, 27-31 июля 2025 г.; Вторая Всероссийская научно-техническая конференция «Постоянные магниты: Наука и Технологии. Производство. Применение», г. Москва, 13-15 октября 2025 г.; Международный конгресс по редким металлам, материалам и технологиям РЕДМЕТ 2026, г. Москва, 20-22 мая 2026 г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в изданиях, входящих в базы ВАК, Web of Science и Scopus:

1. Chernyshev, B.D., Schetinin, I.V. Production of strontium hexaferrite permanent magnets by the CIM technology // Metallurgist. – 2025. – V. 68. – P. 1914-1922. – DOI: [10.1007/s11015-025-01904-9](https://doi.org/10.1007/s11015-025-01904-9).

2. Chernyshev B.D., Schetinin I.V. Formation of the microstructure and properties of strontium hexaferrite magnets using powder injection molding // Fine Chemical Technologies. – 2025. – V. 20. – № 3. – P. 264-275. – DOI: [10.32362/2410-6593-2025-20-3-264-275](https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-264-275).

3. Effect of magnetic hardening in hexagonal ferrites $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ / E.A. Savinykh, O.L. Peskova, A.I. Novikov, B.D. Chernyshev et al. // Materials Letters. – 2025. – V. 401. – P. 139228. – DOI: [10.1016/j.matlet.2025.139228](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.139228).

4. Synthesis, structure and properties of nanoparticles based on $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$) compounds / E.S. Vasileva, I.G. Bordyuzhin, T.R. Nizamov, A.A. Nikitin, M.A. Abakumov, I.V. Dorofievich, Yu.A. Baranova, A.D. Kovalev, P.I. Nikolenko, B.D. Chernyshev et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – V. 585. – P. 171127. – DOI: [10.1016/j.jmmm.2023.171127](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171127).

5. Composition and operating properties of hard magnetic materials based on alloys of the Sm-Co-Cu-Fe-Zr system obtained with the use of recoverable resources / Shumkin S.S., Sitnov V.V., Kamynin A.V., Chernyshev B.D. et al. // Metal Science and Heat Treatment. – 2022. – V. 63. – № 9-10. – P. 479-485. – DOI: [10.1007/s11041-022-00715-y](https://doi.org/10.1007/s11041-022-00715-y).

6. Разработка гранулятов на основе порошков магнитотвердого сплава системы Sm-Co для изготовления постоянных магнитов методом Powder Injection Molding / Б.Д. Чернышев, А.М. Пастухов, И.В. Щетинин и др. // Электронная техника, сер. 1, СВЧ-техника. – 2026. – № 1 (569). – С. 66-76.

7. Чернышев Б.Д., Щетинин И.В. Исследование возможности получения постоянных магнитов на основе систем Fe-Cr-Co и Fe-Sr-O методами аддитивных технологий // Электронная техника, сер. 1, СВЧ-техника. – 2023. – № 3 (559). – С. 24-33.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы, 4 глав с описанием материалов и методик исследования, обсуждения результатов работы, выводов и списка литературных источников, включающего 190 наименований. Диссертация изложена на 206 страницах и включает в себя 114 рисунков и 33 таблицы.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Современные магнитотвердые материалы

История применения постоянных магнитов в электротехнических устройствах насчитывает более столетия. Эксплуатационные характеристики в сочетании с низкой себестоимостью изготовления при организации крупнотоннажного производства обуславливают потребление изделий на основе магнитотвердых материалов (МТМ) практически во всех сферах: от бытовых приборов (например, магнитные замки, электродвигатели беспилотных летательных аппаратов гражданского назначения) [18], медицины (МРТ-сканеры, инсулиновые помпы и устройства искусственной вентиляции легких) [19, 20], возобновляемой энергетики (ветрогенераторы) [4, 7, 21, 22], электротранспорта [11, 23-25], горнодобывающей отрасли – генераторов с высокими показателями энергоэффективности и улучшенными массогабаритными параметрами [26], задач промышленной автоматизации и робототехники (включая сервоприводы, линейные двигатели в конвейерных системах, а также датчики позиционирования в металлообрабатывающих станках) [27], авиационной техники – электрогенераторов и исполнительных механизмов (актуаторов) в бортовых системах управления полётом [9, 28] до оборонной промышленности (гироскопы в ракетах, радары и электромагнитные ускорители) [29].

Особую значимость постоянные магниты приобрели в таких передовых областях, как ускорительная техника и лазеры, где они находят применение при создании компактных отклоняющих и фокусирующих магнитов для управления траекторией электронных и ионных пучков в ускорителях, а также в ондуляторах и вигглерах лазеров на свободных электронах, формирующих периодические магнитные структуры для генерации когерентного излучения, что делает возможным проведение фундаментальных и прикладных физических исследований при более низких энергозатратах по сравнению с созданием магнитных полей посредством электромагнитных систем [30-32].

Конструктивно постоянный магнит (ПМ) представляет собой изделие из магнитотвердого материала, характеризующееся способностью сохранять состояние намагниченности в течение продолжительного времени и таким образом поддерживать постоянное во времени магнитное поле определенной величины в условиях отсутствия внешних источников энергии. Такие автономные источники магнитного поля нужны для обеспечения взаимодействия с другими магнитными материалами и электрическими токами. Ключевое техническое преимущество магнитов определяется их способностью

сохранять намагниченность при воздействии значительных размагничивающих полей в широком температурном диапазоне и в течение длительного времени в различных условиях эксплуатации [12].

Для описания и визуализации магнитных свойств изделий на основе магнитотвердых материалов применяют кривые намагничивания и размагничивания (рисунок 1). Они отражают зависимость индукции B от прикладываемого магнитного поля напряженностью H , что позволяет инженерам определять такие величины, как остаточная индукция B_r и коэрцитивная сила H_c . Ключевым параметром, характеризующим постоянные магниты, служит максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$, значение которого соответствует наибольшей площади прямоугольника, вписываемого во второй квадрант петли гистерезиса B - H . Данная величина повсеместно применяется в качестве основного критерия для обоснования выбора марки ПМ в зависимости от предъявляемых эксплуатационных требований.

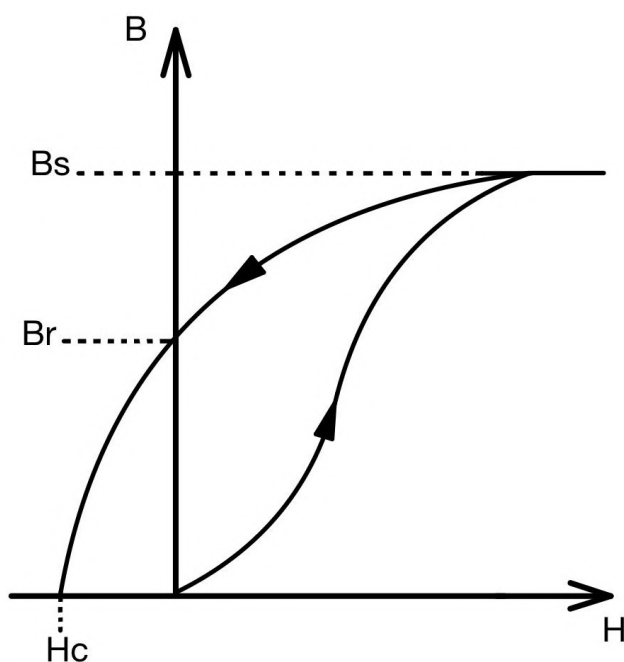


Рисунок 1 – Кривые размагничивания (стрелка вниз) и намагничивания (стрелка вверх):
 B_r – остаточная индукция, B_s – индукция насыщения, H_c – коэрцитивная сила

Исторический экскурс показывает, что магниты известны человечеству уже более 5000 лет. Свыше двух тысячелетий назад в Китае было впервые зафиксировано использование природного магнита (магнитного железняка с высоким содержанием магнетита, Fe_3O_4) в конструкции компасов. На европейском континенте подобное применение начало практиковаться лишь около 1200 года н. э. Искусственные магниты на основе железоуглеродистых сплавов впервые упоминались В. Гильбертом в 1600 году и применялись для подъема железных предметов.

Современные стандарты позволяют оценить скромные характеристики исторических магнитных материалов: углеродистая сталь обладала коэрцитивной силой $H_C < 4$ кА/м и энергетическим произведением $(BH)_{\max} < 2$ кДж/м³. Ситуация начала меняться около 1880 года с началом систематических исследований в области легирования. Добавки вольфрама и хрома позволили несколько повысить коэрцитивную силу, а открытие влияния кобальта на магнитные свойства стало настоящим прорывом.

В 1917 году Котаро Хонда разработал сплав с 35 % масс. содержанием кобальта, демонстрирующий коэрцитивную силу порядка 20 кА/м и энергетическое произведение 8 кДж/м³ [33].

Современные коммерческие постоянные магниты на основе системы Al-Ni-Co (в российской классификации — марка ЮНДК) достигают коэрцитивной силы 145 кА/м и максимального энергетического произведения 64 кДж/м³ [34, 35]. Их история берёт начало в 1931 году, когда Токухичи Мушима запатентовал первый магнитный сплав, полученный методом дисперсионного твердения. Этот материал, содержащий до 40 % масс. кобальта и получивший название «Алнико», положил начало тридцатилетнему периоду господства сплавов данной системы на мировом рынке постоянных магнитов [36].

После Второй мировой войны наблюдается значительная интенсификация исследований в области физики и металлургии магнитных материалов, результатом которой стала разработка магнитотвердых сплавов с улучшенными характеристиками. К числу ключевых параметров относится максимальное энергетическое произведение, динамика его увеличения в разрезе различных типов материалов и исторических этапов представлена на рисунке 2.

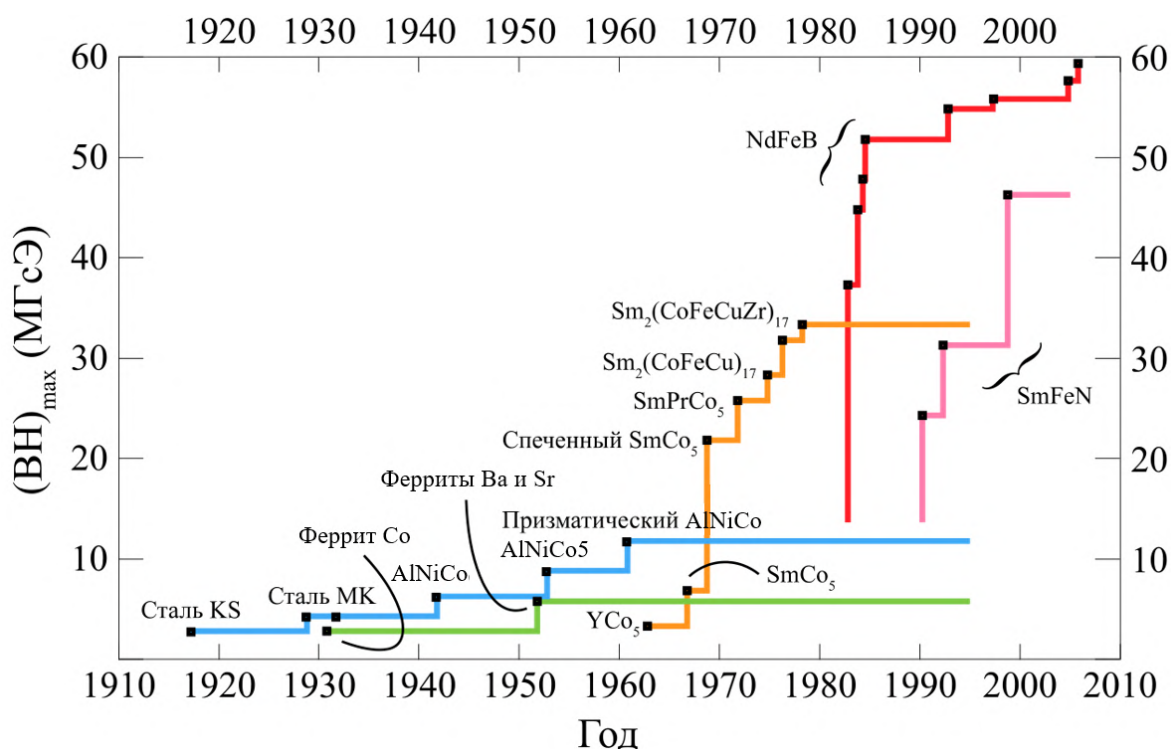


Рисунок 2 – Зависимость максимального магнитного произведения ($1 \text{ МГсЭ} \approx 8 \text{ кДж/м}^3$) от типа разработанного магнитотвердого материала в период с 1910 по 2010 годы [37]

Главным препятствием для масштабирования электромеханических систем в середине XIX века стали низкие магнитные характеристики доступных в то время стальных постоянных магнитов (подковообразной или стержневой формы). Именно они использовались в первых электрических генераторах и двигателях, созданных около 1850 года, которые, тем не менее, заложили основы для последующего развития устройств преобразования механической и электрической энергии. Однако, свойства существующих постоянных магнитов, игравших ключевую роль в ранних исследованиях электромагнитных взаимодействий, к началу промышленной эры электротехники превратились в сдерживающий фактор: ограниченные характеристики не позволяли достичь эффективного энергопреобразования в промышленных масштабах, несмотря на значительные объёмы выпуска первых электромеханических машин. Осознание этих технологических ограничений пришло лишь в конце XIX века с появлением разработок Сименса, Грамма, Варли и других родоначальников электротехнической отрасли, которые предложили замену постоянных магнитов на электромагниты – медные обмотки, расположенные вокруг сердечника из магнитомягкой стали.

Возрождение интереса к применению постоянных магнитов во вращающихся машинах специального назначения произошло в 1940-х годах с внедрением сплавов системы Al-Ni-Co. Дальнейший импульс развитию отрасли придало появление в 1950-х годах магнитотвердых ферритов, которые благодаря повышенной коэрцитивной силе и

экономической эффективности изготовления ввиду низкой стоимости исходного сырья стали незаменимым компонентом в производстве электродвигателей. Широкое распространение магниты на основе ферритов получили в конструкциях двигателей постоянного тока, питающихся от аккумуляторных батарей в автомобильной технике и ручном электроинструменте.

Качественно новый этап развития связан с разработкой в начале 1970-х годов спеченных магнитов на основе сплавов редкоземельного самария и кобальта, продемонстрировавших беспрецедентные эксплуатационные характеристики для силовых электромашин. Несмотря на исключительные свойства, высокая стоимость этих материалов ограничивала их применение. Ситуация изменилась с созданием Мисато Сагавой в середине 1980-х годов магнитных сплавов системы Nd-Fe-B, сочетающих высокие энергетические показатели с относительной доступностью, что обусловило их широкое внедрение в устройствах преобразования энергии [38].

Многолетняя эволюция магнитотвердых материалов привела к формированию значительного разнообразия композиций и технологий производства, многие из которых сохраняют актуальность в современной промышленности. В таблице 1 систематизированы основные классы магнитных материалов в хронологической последовательности их внедрения, с указанием современных тенденций потребления и перспектив развития.

Таблица 1 – Материалы для постоянных магнитов, применяемые сегодня

Основа / марка материала	Введен	Потребление	Тенденция применения
<i>А. Основные МТМ</i>			
Сплавы Al-Ni-Co	1932	Среднее	Медленный спад
Ферриты	1952	Максимальное	Умеренный рост
Сплавы Sm-Co	1970	Среднее	Медленный рост
Сплавы Fe-Cr-Co	1979	Среднее	Стабильно
Сплавы Nd-Fe-B	1983	Среднее	Быстрый рост
<i>Б. Малозначимые МТМ</i>			
Co, Cr-стали	1900	Очень малое	Спад
Fe-Co-Mo (Ремаллой)	1934	Очень малое	Спад
Fe-Ni-Cu (Кунифе)	1935	Очень малое	Стабильно
Pt-Co	1936	Крайне малое	Стабильно
Co-Fe-V (Викаллой)	1940	Очень малое	Стабильно
Mn-Al-C (Almax)	1979	Очень малое	Стабильно

Несмотря на сохраняющееся присутствие на рынке материалов-предшественников, большинство из которых уже не отвечают современным требованиям по магнитным характеристикам и используются лишь в узкоспециализированных областях, основная доля мирового потребления постоянных магнитов (практически 99 %) приходится всего на пять

типов коммерчески востребованных материалов. Именно эта пятёрка лидирует в промышленных применениях благодаря сбалансированному соотношению эксплуатационных свойств и себестоимости.

Парадоксальным образом, низкие объёмы производства ПМ группы Б делают эти материалы дорогостоящими, что не препятствует их применению в нишевых сегментах. Таким образом, практически все когда-либо разработанные магнитотвердые материалы продолжают находить применение. Это объясняется наличием уникальных свойств у некоторых сплавов. Так, сплавы кунифе и викаллой сохраняют востребованность благодаря способности к пластической обработке (прокатке, волочению, штамповке) даже после магнитного упрочнения.

Особый случай представляет платино-кобальтовый сплав, который, несмотря на исключительно высокую стоимость, остается незаменимым для медицинских имплантатов благодаря сочетанию пластичности, химической инертности и биосовместимости [39].

Среди относительно новых разработок следует отметить магниты на основе систем Fe-Cr-Co и Mn-Al-C, коммерциализированные около четырех десятилетий назад. Первоначально они позиционировались как замена высококобальтовым сплавам системы Al-Ni-Co, однако изменение рыночной конъюнктуры – стабилизация поставок кобальта и активное внедрение ферритов и редкоземельных магнитов – ограничило их распространение. Несмотря на технологический потенциал, эти материалы заняли относительно скромную рыночную нишу, что демонстрирует сложность вытеснения устоявшихся материалов даже перспективными разработками.

В отличие от сплава Almax, практически полностью утратившего рыночные позиции, сплавы на основе материала системы Fe-Cr-Co сохраняют устойчивое применение в прецизионном приборостроении и технике специализированного назначения. В отличие от редкоземельных магнитов, которые крайне чувствительны к механическим нагрузкам, рассматриваемая группа материалов выгодно отличается комплексом эксплуатационных качеств. К ним относятся повышенная механическая прочность, коррозионная стойкость, а также способность подвергаться пластической деформации и сварке без значительной деградации магнитных характеристик. Именно этим обусловлен стабильный уровень спроса на данные материалы.

Отдельного внимания с исторической точки зрения заслуживают магниты на основе двойной системы Fe-Co, содержащие дисперсные однодоменные включения вытянутой морфологии [40, 41]. Данная разработка стала первым в истории примером целенаправленного создания синтетического магнитного материала на основе теоретических предпосылок. Частичный успех этих исследований воплотился в

коммерческом продукте под названием «Лодекс». Данная марка занимала устойчивую рыночную нишу в течение трёх десятилетий производителем General Electric и позднее Hitachi Magnetics. Экологическая проблематика, связанная с использованием значительных количеств ртути в технологическом процессе, привела к прекращению производства данного материала 30 лет назад [42]. Однако принципиальные преимущества системы – лёгкость компактирования и превосходная обрабатываемость – нашли применение в производстве магнитопластов на основе ферритной керамики и порошков сплавов на основе редкоземельных металлов.

Между классическими магнитотвердыми и магнитомягкими материалами существует переходная область. К ней относят сплавы с коэрцитивной силой от 4 до 16 кА/м, которые часто называют «полутвёрдыми». Они не достигают высоких значений магнитной энергии, но этого оказывается достаточно для многих устройств, где критичны не абсолютные показатели, а стабильность и технологичность. Типичные примеры – малогабаритные гистерезисные двигатели, сцепные муфты, блокирующие реле, а также современные системы идентификации и антикражные метки. В этих узлах применяют хромокобальтовые стали, викаллой и другие сплавы на основе Co-Fe.

Интересно, что некоторые давно известные магнитные композиции, не выдерживающие конкуренции с редкоземельными магнитами по энергетическому производству, нашли нишу в качестве носителей магнитной записи. В частности, провода из викаллой используются в бортовых самописцах благодаря ударной стойкости, частицы бариевого феррита – в защитных элементах банковских карт, что демонстрирует способность традиционных материалов находить новые ниши в современных технологических приложениях.

1.2 Гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Постоянные магниты на основе гексаферритов стронция и бария, характеризующиеся химическими соединениями со стехиометрией $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ впервые синтезированные и коммерциализированные в начале 1950-х годов такими промышленными гигантами, как Philips (под маркой Ferroxdure) и General Electric, совершили настоящую революцию в материаловедении и электротехнике. Они стали первым серийным типом ферритовых магнитов, открыв эру массового производства магнитных устройств. Благодаря низкой стоимости изготовления, коррозионной стойкости, стабильности свойств и способности сохранять намагниченность в широком температурном диапазоне, они быстро вытеснили более дорогие постоянные магниты на

основе сплавов системы Al-Ni-Co в широком спектре применений. Изначально они стали ключевым компонентом в акустических системах – динамиках и микрофонах, а также в компактных и надежных электродвигателях малой мощности, используемых в бытовой технике. Со временем сфера их применения колоссально расширилась, включив в себя магнитные сепараторы для обогащения руд и переработки отходов, магнитные защелки и датчики положения в автомобилях и бытовой технике, стартеры и генераторы автомобилей, абсорберы электромагнитных помех, магнитные полосы банковских карт и сувенирные магниты [43, 44].

Несмотря на появление более мощных редкоземельных магнитов изделия на основе гексаферритов бария и стронция сохраняют актуальность и продолжают демонстрировать устойчивый рост на мировом рынке, что обусловлено их непревзойденным соотношением цены и производительности для многих массовых применений. Так, согласно данным ведущих аналитических агентств, мировой рынок постоянных магнитов на основе гексаферритов бария и стронция в 2025 году был оценен примерно в 3,8 миллиарда долларов США. Ожидается, что в течение прогнозируемого периода, вплоть до 2034 года, рынок продемонстрирует устойчивый рост, достигнув отметки примерно в 6,4 миллиарда долларов [45]. Наблюдаемый рост рынка, характеризующийся среднегодовым темпом прироста CAGR на уровне 5,9 %, обусловлен прежде всего стабильным увеличением спроса на постоянные магниты со стороны ключевых отраслей промышленности: данные материалы применяются в СВЧ-технике (циркуляторы, фазовращатели, поглотители микроволнового излучения), устройствах записи информации высокой плотности, магнитных пленках и покрытиях [46-51]. Высокая частотная стабильность (минимальные потери на миллиметровых волнах) и коррозионная стойкость обеспечивают их применение в микроэлектронике для изготовления толстых и тонких пленок, микроволновых резонаторов, нелинейных элементах и устройствах с прямой и обратной связью [52, 53].

Автомобильная промышленность представляет другой критически важный сегмент потребления, где расширение производства электромобилей и гибридных транспортных средств требует значительных объемов постоянных магнитов для силовых установок и датчиков. Параллельно традиционное автомобилестроение продолжает использовать постоянные магниты в системах стартеров, генераторов и вспомогательных приводов и ищет возможности разработки конфигурации электродвигателей, которые смогут обеспечить высокую эффективность работы в отсутствие редкоземельных постоянных магнитов [54].

Помимо рыночного спроса, на расширение рынка значительное влияние оказывают непрерывные усовершенствования и инновации в технологии производства ферритовых

магнитов, направленные на повышение их гистерезисных свойств. При этом низкая токсичность изготовления стронциевых ферритов способствует их интенсивному развитию по сравнению с бариевыми, а высокая устойчивость к коррозии керамических магнитов укрепляет их позиции в качестве экономически эффективных, надежных и экологически безопасных материалов, пригодных для широкого спектра промышленных применений в условиях глобальной зеленой трансформации [43-45].

1.2.1 Кристаллическая структура

Гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ является представителем класса ферритов М-типа, для которых характерна структура магнетоплюмбита (рисунок 3).

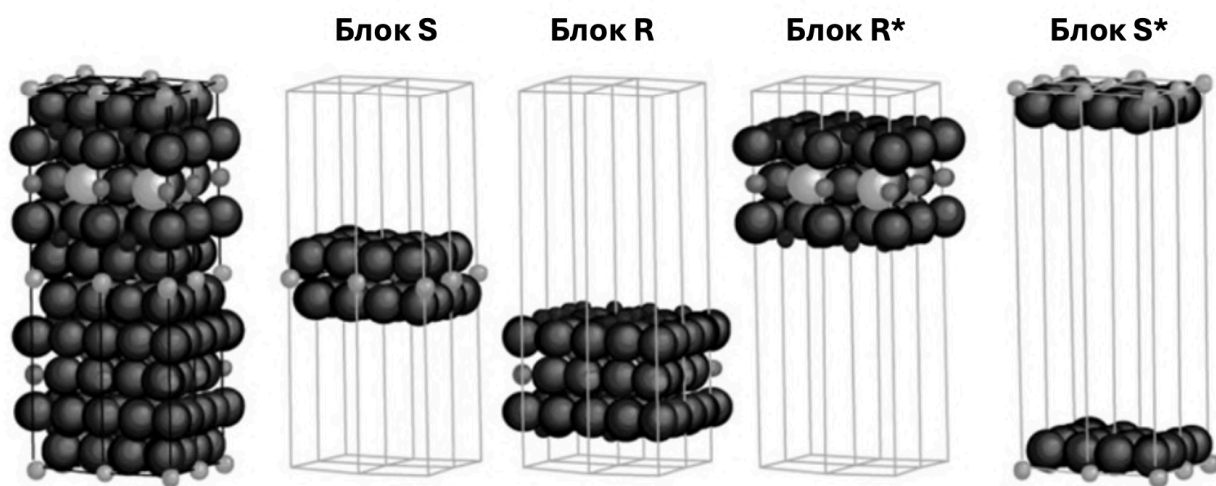


Рисунок 3 – Кристаллическая решетка гексаферрита стронция, представленная в виде чередующихся блоков R и S, имеющих состав $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$ и $(\text{SrFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ соответственно [43]

Кристаллическая решётка рассматриваемого материала имеет гексагональную сингонию и относится к пространственной группе $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Периоды элементарной ячейки по осям а и с равны 5,89 Å и 23,17 Å соответственно, а отношение с/а составляет 3,93.

На рисунке 3 видно, что решетка гексаферрита стронция представляет собой сочетание десяти слоев на основе ионов кислорода, которые характеризуются наибольшими размерами. В свою очередь данную слоистую структуру можно разбить на 4 блока. Первый S-блок состоит из двух слоев на основе кислорода, между которыми находятся ионы железа, образуя шпинель состава $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$. Далее следует R-блок с гексагональной упаковкой, который содержит один ион стронция и является совокупностью 4 кислородных слоев. Его строение характеризуется формулой $(\text{SrFe}_6\text{O}_{11})^2$. Также в структуре содержатся R*- и S*-блоки: они повторяют строение блоков R и S, но

развернуты относительно них на 180° вокруг оси c . Таким образом, кристаллическая решетка гексаферрита стронция состоит из 4 чередующихся в последовательности RSR*S* блоков.

Атомы железа, которые отвечают за формирование магнитных свойств гексаферрита стронция, занимают в данной системе три типа координационного окружения:

- октаэдрические: 4 атома в S-блоке и 5 – в R-блоке;
- тетраэдрические: 2 атома в S-шпинели;
- тригональная бипирамида: 1 атом R-блока.

Такая конфигурация приводит к формированию сильной одноосной анизотропии в материале вдоль оси c [55].

1.2.2 Магнитные свойства

Магнитные свойства гексаферрита стронция фундаментально обусловлены гексагональной кристаллической структурой типа магнетоплюмбита, которая формирует одноосную магнитокристаллическую анизотропию. Для большей наглядности приведен рисунок 4, на котором отчетливо видно позиции, в которых расположены атомы в кристаллической решетке. Спины атомов железа направлены вдоль оси c , но в разные стороны, что в результате приводит к проявлению ферромагнитного характера структуры.

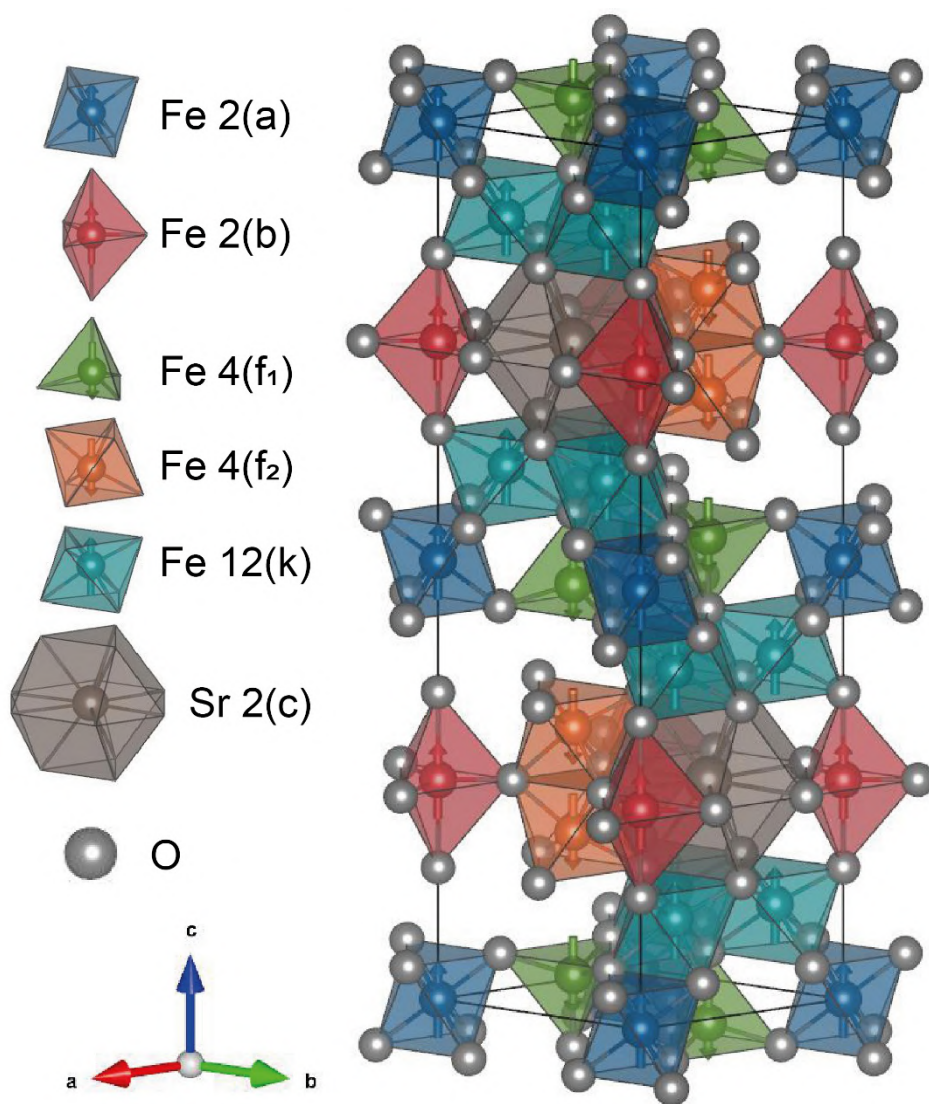


Рисунок 4 – Кристаллическая решетка гексаферрита стронция

Антипаралленость направления спинов характерна для ионов железа, которые расположены в тетраэдрических порах в блоках S и S* и в октаэдрических порах в блоках R и R*. Ион, находящийся в центре тригональной бипирамиды, а также ионы расположенные в оставшихся октаэдрических узлах решетки направлены параллельно.

Таким образом магнитную структуру ячейки гексаферрита стронция можно представить в виде выражения (1):

$$2a\uparrow + 2b\uparrow + 4f_1\downarrow + 4f_2\downarrow + 12k\uparrow = 8\uparrow \quad (1)$$

Магнитный момент каждого иона Fe^{3+} составляет 5 магнетонов Бора. Следовательно, величина намагниченности, приходящаяся на одну формульную единицу, определяется выражением $(1+1-2-2+6) \cdot 5\mu\text{B}$ и равна $20\mu\text{B}$ [56].

Изделия на основе гексаферрита стронция отличаются относительно высокой коэрцитивной силой, значения которой обычно находятся в интервале от 125 до 185 кА/м [57]. Однако, в силу своей ферромагнитной природы, гексаферриты стронция обладают остаточной индукцией в интервале от 0,19 до 0,39 Тл, вследствие этого максимальное энергетическое произведение у данных магнитов является сравнимым с показателями литых магнитов марок ЮНДК и ХК, достигая значений лишь в пределах от 6 до 28 кДж/м³, что существенно ниже, чем у редкоземельных постоянных магнитов.

Важной отличительной чертой гексаферрита стронция является высокая температурная стабильность. Материал обладает температурой Кюри, составляющей около 460 °С, что позволяет ему сохранять магнитные свойства при значительном нагреве. Более того, он демонстрирует уникальный положительный температурный коэффициент коэрцитивной силы, означающий, что его сопротивление размагничиванию не падает, а, напротив, возрастает при обработке в температурном интервале от 200 до 260 °С.

1.2.3 Фазовая диаграмма

В работах [58, 59] представлена фазовая диаграмма псевдобинарной системы на основе оксидов железа Fe₂O₃ и стронция SrO (рисунок 5), которая является ключевой для проведения расчета шихтовых материалов и синтеза фазы со стехиометрией SrFe₁₂O₁₉ в соответствии с уравнением:



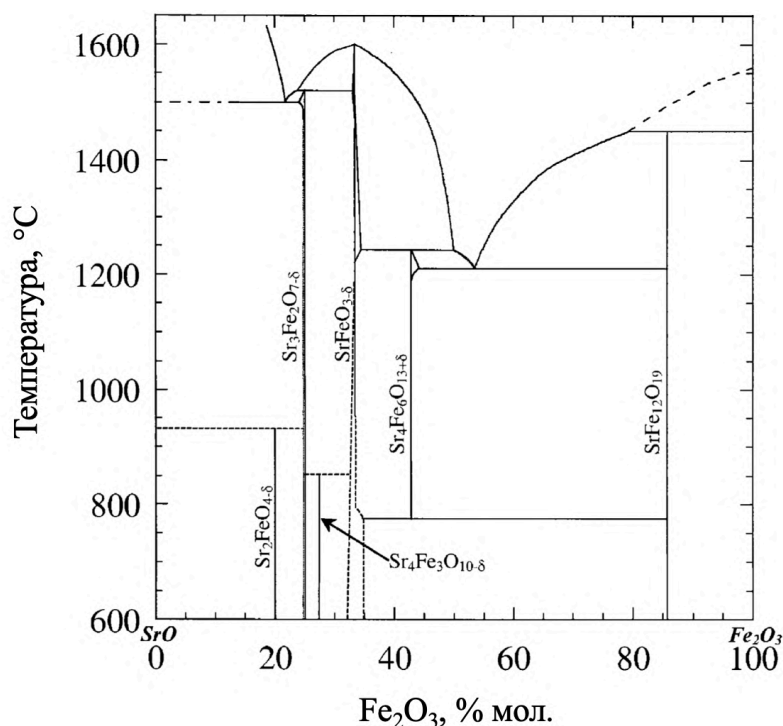


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма псевдобинарной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ [58]

В данной системе существует три типа устойчивых соединений: ортоферрит стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), фаза $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые сохраняют стабильность во всём диапазоне изученных температур. При этом две фазы типа Раддлесдена-Поппера – $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ – термодинамически неустойчивы и начинают разлагаться при 930 °C и 850 °C соответственно, теряя кислород и формируя $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и SrO , либо $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. Эти реакции сопровождаются выделением кислорода, что указывает на восстановление Fe^{4+} до Fe^{3+} и образование вакансий по кислороду. В системе наблюдается фаза $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$ с орторомбической структурой, образующаяся при температурах выше 775 °C, которая остаётся метастабильной, но не распадается при охлаждении.

В области повышенного содержания оксида стронция устойчивы соединения $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$, а при более низком содержании – фазы $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, последняя из которых играет ключевую роль в переходах между областями диаграммы. Область твёрдого раствора $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ на стороне дефицита оксида железа постепенно сужается при росте температуры, тогда как на SrO -дефицитной стороне наблюдается скачкообразное уменьшение растворимости при 775 °C, что совпадает с формированием фазы $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$. В целом структура диаграммы демонстрирует, что наиболее устойчивыми соединениями остаются перовскит $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и фаза $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, тогда как фазы Раддлесдена-Поппера существуют лишь в узкой области низких температур и сравнительно высоких парциальных давлений кислорода. При более высоких температурах

преобладают трёхкомпонентные равновесия с участием $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$, а также оксида стронция и фазы $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$. Температуры эвтектических реакций для данных соединений находятся в интервалах 1205 °С и 1500 °С соответственно [59].

Диаграмма показывает, что гексаферрит стронция не плавится конгруэнтно, а проходит перитектическое разложение при температуре приблизительно 1430 °С в окислительной атмосфере. Таким образом, термообработка образцов выше температуры перитектического разложения приводит не к улучшению свойств, а к необратимому распаду целевой магнитной фазы и резкому снижению магнитных характеристик материала.

1.3 Сплавы на основе систем Sm-Co и Sm-Co-Fe-Cu-Zr

Развитие высокотехнологичных отраслей, таких как аэрокосмическая индустрия, робототехника, энергетика, горно- и нефтедобывающие промышленности предъявляет всё более жёсткие требования к постоянным магнитам, используемым в критически важных системах и оборудовании. Основными вызовами являются необходимость сохранения высоких магнитных характеристик в экстремальных условиях: при повышенных температурах, в агрессивных средах и под воздействием сильных размагничивающих полей. Ответом на эти вызовы стало появление и развитие в 1960-х – 1970-х годах семейства магнитов на основе интерметаллических соединений самария и кобальта. Эти материалы, относящиеся к классу редкоземельных магнитов, совершили революцию, демонстрируя высокие значения коэрцитивной силы и энергетического произведения, которые на порядок превосходили на этапе их разработки характеристики всех существовавших на тот момент магнитных материалов, включая ферриты и сплавы системы Al-Ni-Co, и до сих пор применяются для работы в условиях, которые являются непригодными для работы магнитов на основе МТМ системы Nd-Fe-B [60, 61].

1.3.1 Фазовая диаграмма

Высокие магнитные свойства ПМ, получаемых из сплавов Sm-Co и Sm-Co-Fe-Cu-Zr, которые согласно ГОСТ 21559-76 [62] обозначаются марками КС37 и КС25ДЦ, зависят от формирования соответствующих фаз и оптимальной микроструктуры.

Фазовая диаграмма бинарной системы Sm-Co (рисунок 6) характеризуется наличием множества интерметаллических соединений, определяющих структурные и функциональные особенности изделий на основе сплавов заданных составов.

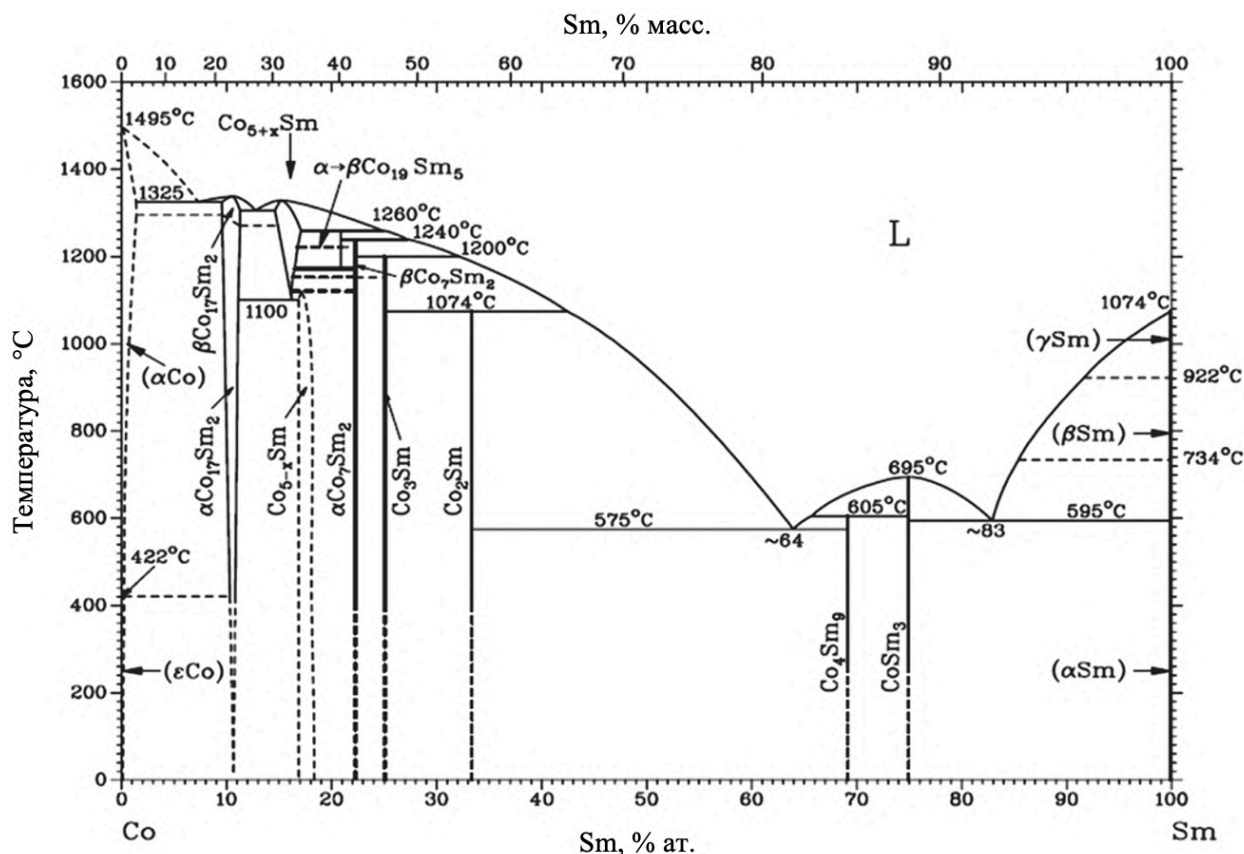


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма системы Sm-Co [63]

Основные соединения в данной системе – это SmCo_5 , Sm_2Co_7 , SmCo_3 , SmCo_2 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, Sm_3Co , среди которых наиболее технологически значимыми являются соединения со стехиометрическим соотношением Sm и Co 1:5 и 2:17 – именно они лежат в основе создания постоянных магнитов с высокой коэрцитивной силой и температурой Кюри.

Соединение SmCo_5 , характеризующееся узкой областью гомогенности, образуется по перитектической реакции при температуре порядка 1100 °C. Оно характеризуется структурой типа CaCu_5 и служит основой для создания магнитов с высокой коэрцитивной силой. Также эвтектические превращения в данной системе происходят при следующих температурах: при 595 °C в области между Sm_3Co и самарием и 575 °C – между Sm_9Co_4 и SmCo_2 . Соединение Sm_2Co_7 , возникающее в процессе перитектической реакции при 1245 °C, обладает ромбоэдрической структурой [64].

Наиболее сложное поведение демонстрирует соединение $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ с температурой плавления 1320 °C, которое, как и соединение Sm_3Co может быть получено методом кристаллизации из расплава. Фаза со стехиометрией 2:17 существует в двух полиморфных модификациях: высокотемпературной гексагональной, соответствующей типу $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, и низкотемпературной ромбоэдрической – тип $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, переход между которыми наблюдается в интервале температур от 1300 до 1340 °C и сопровождается изменением магнитных свойств [65].

Для формирования магнитных свойств также важно создать дисперсную микроструктуру. Она должна состоять из двух основных фаз – SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Поэтому основные марки постоянных магнитов имеют состав, соответствующий узкому интервалу между содержанием 15 и 22 атомных процентов самария.

1.3.2 Магнитные свойства

В редкоземельных магнитотвердых материалах, реализуются два основных механизма перемангничивания: задержки зародышеобразования, то есть роста зародышей доменов обратного знака, и задержки смещения доменной стенки на структурных неоднородностях. Первый механизм проявляется преимущественно в однофазных соединениях типа PЗЭCo_5 и $\text{PЗЭ}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$, где РЗЭ – редкоземельный элемент (La, Ce, Pr, Dy, Nd, Sm) [66].

Классическим примером соединений, где магнитные характеристики определяются механизмом закрепления доменной стенки на границах фаз, служат сплавы пятикомпонентной системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr. Для достижения оптимальной микроструктуры необходимо присутствие трёх фаз с различными значениями констант магнитокристаллической анизотропии K_1 . Энергетический барьер, возникающий вследствие различия энергий доменной границы в соседних фазах, способствует её фиксации именно на межфазных границах.

При низких температурах константа анизотропии фазы 1:5 превышает таковую для фазы 2:17, что инициирует механизм «отталкивающего закрепления»: доменные стенки оказываются заблокированными внутри области $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и не могут проникнуть в фазу SmCo_5 . С ростом температуры (однако ниже точки Кюри фазы 1:5) картина меняется на противоположную — реализуется «притягивающее закрепление», при котором доменные стенки фиксируются уже в объёме SmCo_5 . При нагреве выше температуры Кюри фаза SmCo_5 переходит в парамагнитное состояние, превращаясь в матрицу, в которой изолированно расположены однодоменные частицы ромбоэдрической фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Вследствие этого механизм перемангничивания видоизменяется и начинает определяться процессами роста доменов обратной намагниченности [67-69].

Высокие магнитные характеристики постоянных магнитов марки КС25ДЦ достигаются лишь при формировании специфической ячеистой микроструктуры. В такой структуре области тригональной фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ($R\bar{3}m$) имеют строение ячеек, а их изоляция обеспечивается границей гексагональной фазы SmCo_5 ($P6/mmm$).

Фаза с соотношением элементов 2:17, обогащена железом, а ячейки характеризуются размерами порядка 100 нм (рисунок 7). Границы, обогащенные медью, имеют толщину порядка 10 нм [70]. Дополнительно в структуре рассматриваемых магнитов обнаруживается гексагональная z-фаза [71]. Она когерентно сопряжена с ромбоэдрической разновидностью данного химического состава и формируется в виде тонких выделений, чья толщина не превышает нескольких межатомных слоёв. Такие включения располагаются поверх исходной ячейистой структуры [72].

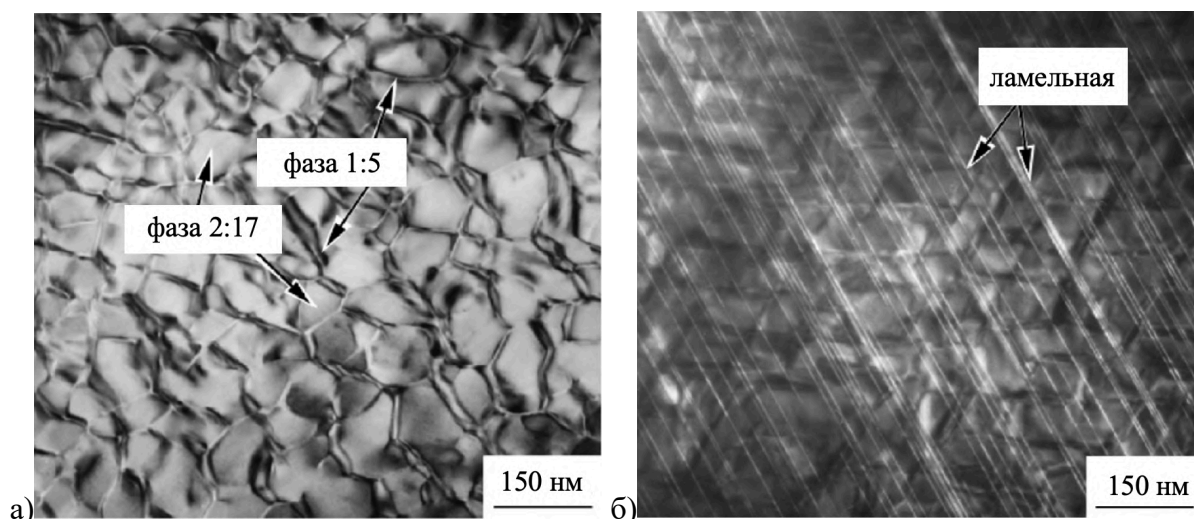


Рисунок 7 – Микроструктура спеченных постоянных магнитов на основе сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr: (а) ячейистая структура, (б) ячейистая и ламельная структуры [73]

Достижение такой микроструктуры в процессе термической обработки, включающей стадии закалки и серии отжигов, позволяет получить магниты с остаточной индукцией в интервале от 0,9 до 1,1 Тл и коэрцитивной силой по индукции порядка 750 кА/м [74]. Магнитное произведение таких ПМ определяется маркой материала и может достигать величин более 240 кДж/м³.

Высокие температуры Кюри, которые для фазы SmCo_5 равна 727 °С, а для $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ – 980 °С, значительно превосходят данную величину, характерную для постоянных магнитов системы Nd-Fe-B [75, 76]. Это позволяет магнитам на основе самария сохранять работоспособность вплоть до температур в интервале от 300 °С до 550 °С, достигая которых ПМ на основе неодима необратимо размагничиваются [77].

1.4 Методы получения порошков на основе магнитотвердых материалов

Производство ПМ на основе самария и кобальта осуществляется преимущественно методом порошковой металлургии, являющимся многостадийным технологическим процессом. При этом его использование возможно только при жестком контроле всех

технологических параметров – от качества сырья до режимов подготовки порошков и термообработки магнитов после спекания, но при достижении оптимальных режимов обеспечивает возможности точного контроля микроструктуры и комплекса физико-химических свойств промежуточных изделий, которые определяют качество итогового продукта и ведут к высокой воспроизводимости при производстве целевых изделий.

Первоначальной стадией классического технологического процесса изготовления постоянных магнитов является получение исходного сырья, в качестве которого выступают металлические и керамические порошки, применяющиеся для компактирования и получения прессовок [78].

1.4.1 Методы получения порошков на основе магнитотвердых материалов системы Sr-Fe-O

Получение порошковых материалов на основе системы Sr-Fe-O осуществляется с применением различных методов, каждый из которых позволяет производить материал с различными морфологическими характеристиками и магнитными свойствами.

1.4.1.1 Керамический метод

Широкое распространение в промышленности получила классическая керамическая технология, основанная на твердофазном синтезе с использованием в качестве исходных материалов карбоната стронция SrCO_3 и гематита Fe_2O_3 . Данная методика предусматривает проведение высокотемпературной обработки прекурсоров в окислительной атмосфере или на воздухе – ферритизации, в процессе которой происходит формирование требуемой магнитной фазы [79].

При реализации керамического метода первым технологическим процессом является этап подготовки шихты, определяющий последующее качество и воспроизводимость характеристик конечного продукта. Данный передел включает последовательное выполнение нескольких операций: предварительную подготовку исходных порошковых материалов, их дозирование и перемешивание до достижения требуемой степени гомогенности. Предварительная подготовка порошков включает стадию сушки при температурах от 80 °C до 120 °C от 2 до 4 часов для устранения адсорбированной влаги. Для достижения заданной стехиометрии при последующей термической обработке соотношение компонентов рассчитывается на основе уравнения (2).

Процесс смешивания исходных прекурсоров осуществляется в барабанных смесителях различных конструкций (рисунок 8).

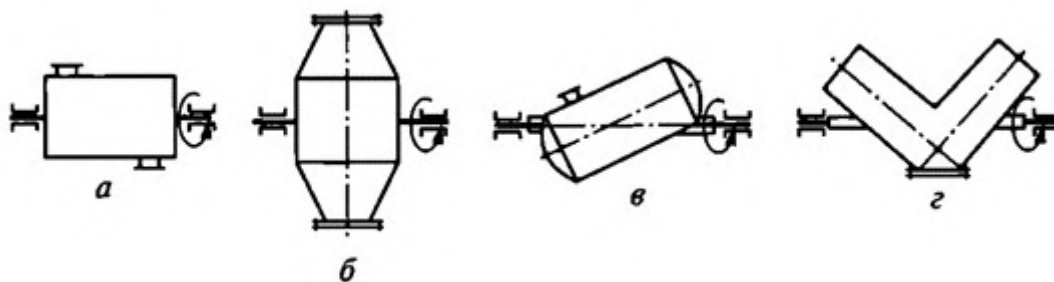


Рисунок 8 – Конструкции установок для смешивания порошковых композиций [80]

Самый простой по устройству смеситель – это цилиндрический барабан, расположенный горизонтально (рисунок 8, а). Принцип его работы заключается в том, что при вращении барабана в порошке возникают сдвиговые деформации, из-за этого горизонтальные слои материала смещаются в вертикальном направлении и равномерно перемешиваются.

Альтернативную конструкцию представляют смесители с вертикальной ориентацией рабочей камеры (рисунок 8, б), в которых перемешивание осуществляется за счет сложной траектории движения материала, сочетающей вертикальное и тангенциальное перемещение частиц.

Чтобы проводить более эффективное смешивание компонентов, используют более сложные конструкции. Одна из них – так называемая «пьяная бочка». Это горизонтальный смеситель, у которого цапфы расположены под углом к оси вращения барабана (рисунок 8, в). Данная геометрия обеспечивает трехмерное движение порошковой среды, сочетающее циркуляционное и каскадное движение частиц, что значительно повышает скорость и степень гомогенизации смеси.

В промышленных условиях для обеспечения наиболее интенсивного перемешивания компонентов порошковой смеси применяют смесители с барабаном V-образного типа, который представлен на рисунке 8, г. Его использованием позволяет не только перемешивать, но и проводить встряхивание порошков. При этом объем емкости смесителя может достигать более 100 л, что обеспечивает получение порошковых композиций с равномерным распределением компонентов в промышленном масштабе.

После получения порошковой композиции с гомогенным распределением исходных компонентов следует процесс ферритизации, который необходим для получения однофазного порошка на основе соединения стехиометрии $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Для его реализации целесообразно применять муфельные печи, которые позволяют проводить процесс в окислительной среде на воздухе.

В промышленном производстве предварительная термообработка гексаферрита стронция проводится при температурах от 1200 °C до 1250 °C до 6 часов [81]. Проведение

синтеза гексаферрита стронция при более низких температурах не гарантирует полноты протекания реакции. Это может проявляться в наличии остаточной фазы Fe_2O_3 и возникновении вакансий Fe^{3+} в кристаллической решётке, что ведет к снижению намагниченности насыщения материала [82]. Технологически процесс ферритизации предполагает осуществление нагрева до заданной температуры со скоростью от 200 °С/ч до 300 °С/ч, выдержкой и последующим охлаждением вместе с печью.

В зависимости от температуры, при которой реализуется процесс, порошки могут образовывать агломераты, а также спекаться, образуя монолитную структуру. Для того чтобы не только разрушить агломераты, но и получить материал, который будет обладать средним размером частиц на уровне 1 мкм, являющимся пригодным для проведения процесса прессования в магнитном поле, требуется провести этап измельчения материала. Для этого применяются планетарные шаровые мельницы, которые позволяют за счет механического воздействия мелющих тел и частиц исходных материалов не только изменять гранулометрический состав шихты, но и воздействовать на комплекс физико-химических свойств [83, 84]. Помол порошка гексаферрита стронция осуществляется с использованием стальных мелющих шаров. Для минимизации нагрева материала в процессе измельчения применяются защитные среды различной природы: жидкие (этиловый или изопропиловый спирт) либо газообразные (аргон, азот), которые в том числе необходимы для предотвращения окисления высокоактивных порошков сплавов на основе редкоземельных металлов систем таких как, Sm-Co и Nd-Fe-B [83-86]. Оптимизация процесса смешивания компонентов достигается введением поверхностно-активных веществ, наиболее эффективными из которых являются стеариновая и олеиновая кислоты [87].

В работе Т. А. Булатова [88] в качестве исходного материала был использован промышленный порошок гексаферрита стронция со средним размером частиц 10 мкм, который подвергли измельчению в планетарной шаровой мельнице со скоростью выше 200 об/мин в течение 12 ч в двух жидких средах – воде и толуоле и последующему отжигу при 1000 °С в течение 1 ч. Данный режим позволил уменьшить размер кристаллитов во всех порошках, прошедших измельчение и отжиг, до уровня порядка 100 нм, в то время как размер однодоменности для данного материала составляет 500 нм [89], но более высокие магнитные свойства были достигнуты на материале измельченном в толуоле: магнитное произведение составило 9,6 кДж/м³, а коэрцитивная сила – 350 кА/м.

Ключевым преимуществом керамического метода является его технологическая простота и экономическая эффективность, которая обусловлена отсутствием необходимости применения дорогостоящего оборудования. При этом создание

промышленного производства требует комплекса оборудования для ферритизации, измельчения порошка до требуемых размеров, прессования и спекания. Однако, каждая стадия требует тщательного подбора технологических режимов, например, стадия тонкого помола должна быть выполнена таким образом, чтобы не только формировались частицы с размерами близкими к размеру однодоменности, но и не происходило образования примесных фаз из-за взаимодействия мелющих тел и исходного материала.

1.4.1.2 Золь-гель метод

В качестве альтернативного метода, позволяющего производить порошки на основе ферритной керамики в лабораторном масштабе, является золь-гель. С использованием данной технологии возможно получение микро- и наноразмерных порошков высокой химической чистоты.

Золь-гель метод основан на последовательном проведении ряда физико-химических процессов, обеспечивающих формирование целевых соединений через промежуточные коллоидные состояния. Первоначальная стадия процесса включает приготовление гомогенного золя – коллоидной системы, в которой диспергированные твердые частицы размерами от 1 до 100 нм равномерно распределены в жидкой среде. Последующий перевод системы в гелеобразное состояние достигается путем увеличения объемной концентрации дисперсной фазы, либо изменения внешних параметров – давления или температуры [90].

Финальная стадия синтеза гексаферрита стронция заключается в термической обработке геля при температурах от 600 °С до 1200 °С с контролируемой скоростью нагрева от 200 °С/ч до 300 °С/ч. Размер получаемых частиц определяется такими параметрами, как тип используемых прекурсоров, pH среды, температурный режим и продолжительность стадии старения геля.

В работе [91] с целью исследования влияния температуры ферритизации на магнитные свойства и структуру материала гель на основе этиленгликоля был получен путем смешивания нитратов железа и стронция при температуре 50 °С в течение 2 ч с последующей стадией сушки в течение 96 ч. Установлено, что процесс термообработки при 1000 °С способствует формированию кристаллитов со средним размером 200 нм, в то время как при снижении температуры обработки на 200 °С уменьшаются размеры кристаллитов, но остается непрореагировавший гематит, снижающий намагниченность синтезированного материала. Оптимальный режим ферритизации позволяет достичь значений намагниченности насыщения и остаточной намагниченности 85 и 48 emu/g соответственно.

Влияние температуры ферритизации на свойства порошков, полученных золь-гель методом из нитратов, в интервале от 700 °С до 1000 °С с шагом в 100 °С было исследовано в работе [92]. Аналогично результатам работы [91] низкие температуры отжига от 700 °С до 800 °С не позволили сформировать однофазную структуру, в то время как повышение температуры ферритизации до 900 °С привело к формированию однофазных гексагональных частиц с размером кристаллитов близким к 100 нм с намагниченностью насыщения 69,5 emu/g.

Особенности влияния pH среды на комплекс свойств порошка гексаферрита стронция были определены в работе [93]. Золь-гель метод позволил изготовить однофазные образцы только при создании кислой среды, pH которой равен 1, с последующим отжигом при температуре 900 °С в течение 6 ч. При увеличении основности среды за счет повышения количества использованного гидроксида аммония NH_4OH в отожженном порошке появлялся гематит. Размер кристаллитов частиц гексаферрита стронция, полученного из растворов с pH в интервале от 1 до 8, варьировался от 96 до 133 нм, в то время как увеличение pH вело к снижению среднего размера до 53 нм. Несмотря на различия фазового состава и размера кристаллитов оптимальным режимом стало проведение процесса при pH среды равном 11. Использование такой среды позволило сформировать магнитные свойства на уровне $M_s = 55$ emu/g и $M_r = 34$ emu/g, $H_c = 429,7$ кА/м, что свидетельствует о возможности использования данной методики для наработки материала, пригодного для производства постоянных магнитов.

Ключевыми преимуществами золь-гель метода являются возможности точного контроля химического состава с целью достижения требуемой стехиометрии, получения высокодисперсных порошков с узким распределением частиц по размерам, а также проведения процесса при относительно низких температурах синтеза по сравнению с традиционным твердофазным методом.

Важной технологической особенностью является снижение энергетических затрат на проведение процесса термообработки для получения однофазного состояния, однако наиболее значимым аспектом представляются уникальные реологические характеристики промежуточных продуктов синтеза – золь и гелей. Кроме того, использование золь-гель метода открывает возможности для создания материалов с заданной архитектурой, включая волокна, игольчатые структуры, тонкие пленки и композиционные материалы, которые могут быть нанесены на различные подложки или применены для инфильтрации пористых матриц [94, 95].

1.4.1.3 Метод гидротермальных реакций

Перспективным методом синтеза порошков гексаферрита стронция является гидротермальный процесс, использующий водные среды при повышенных температурах и давлениях. Эта методика позволяет осуществлять кристаллизацию соединений с крайне низкой растворимостью. Процесс синтеза осуществляется в специализированных герметичных автоклавах, которые обеспечивают необходимое поддержание термобарических условий.

В работе [96] был проведён синтез монокристаллов гексаферрита стронция с применением водных суспензий $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ в качестве исходных веществ. Процесс включал нагрев автоклавов со скоростью $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до достижения максимальной температуры $325\text{ }^\circ\text{C}$ при рабочем давлении 8 атм. После синтеза полученные материалы были обработаны раствором HCl и высушены при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$. Экспериментально определено, что оптимальные параметры кристаллизации: температура $315\text{ }^\circ\text{C}$, давление паров не более 110 атм и время выдержки 20 ч. Соблюдение данных условий позволило сформировать монокристаллы гексаферрита стронция длиной 1 мкм и шириной 0,1 мкм.

В работе [97] сообщается о получении методом гидротермальных реакций с использованием в качестве исходных прекурсоров смеси хлоридов бария и железа, растворенных в щелочи и дистиллированной воде, и их последующей выдержке в автоклаве при температуре более $200\text{ }^\circ\text{C}$. В результате обработки в инертной среде при давлении до 10 МПа, микроволновом нагреве до $200\text{ }^\circ\text{C}$ и непродолжительной выдержке образуются монокристаллы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, поперечные размеры которых не превышают 1,1 мкм [98].

Таким образом, данный метод целесообразно применять для синтеза монокристаллических материалов пластинчатой формы. Преимущества гидротермального синтеза определяются получением монокристаллов при отсутствии необходимости использования дополнительной высокотемпературной обработки, что способствует повышению энергетической эффективности процесса.

1.4.1.4 Метод соосаждения

Данный подход представляет собой один из наиболее распространённых химических методов для синтеза неорганических материалов, который заключается в совместном осаждении катионов из растворов солей с использованием химических реагентов, способствующих формированию нерастворимого осадка, – осадителей. В качестве исходных прекурсоров для получения гексаферрита стронция наиболее

распространено применение водных растворов на основе хлоридов и нитратов стронция и железа [99-101].

В исследовании [102] для получения гексаферрита бария использовали Na_2CO_3 и NaOH как растворитель. В ходе синтеза поддерживались мольные соотношения Fe/Ba на уровнях 11:1 и 14:1, а pH раствора регулировалось в диапазоне от 11 до 13. После осаждения, материал подвергали термической обработке при температуре 850 °С. Исследования показали, что при соотношении Fe/Ba 11:1 образовывались более крупные кристаллы, чем при соотношении 14:1. Кроме того, было установлено, что увеличение pH приводило к росту размеров кристаллов. Полученные тонкие пленки из гексаферрита бария продемонстрировали перспективы применения в качестве широкополосных поглотителей электромагнитных волн в диапазоне от 8,2 до 11 ГГц.

В работе [103] сообщается об использовании гидроксида натрия и прекурсоров основных компонентов с мольным соотношением Fe/Ba 12:1. Температуру кальцинации изменяли в пределах от 700 °С до 1150 °С, что влияло на размеры полученных кристаллов, которые в результате достигали нескольких микрометров. Также была выявлена прямая зависимость размера частиц от температуры обработки: повышение температуры ферритизации способствовало увеличению среднего размера кристаллов.

В исследовании [100] для синтеза нанокристаллических частиц гексаферрита стронция исходными реагентами служили нитрат стронция и нитрат железа. Осаждение проводили при комнатной температуре с использованием раствора гидроксида тетраметиламмония в качестве осадителя, поддерживая pH реакционной смеси на уровне 12,6. Полученный осадок промывали смесью воды с этанолом и сушили при 100 °С. По данным термогравиметрического и дифференциально-термического анализов, образование заданной фазы гексаферрита стронция начиналось при температуре порядка 730 °С. Рентгенофазовый анализ показал, что однофазное состояние возможно достичь только после прокаливания при 800 °С в течение 3 ч со скоростью нагрева 5 °С/мин при исходном мольном соотношении $\text{Sr}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1:6,4$. Полученные наночастицы имели средний размер около 30 нм и характеризовались высокой удельной намагниченностью на уровне 54 А·м²/кг.

Метод соосаждения открывает большие возможности для управления морфологическими характеристиками материалов через оптимизацию таких параметров синтеза, как pH, концентрация реагентов, температура и время обработки. Среди его главных преимуществ стоит отметить сравнительно низкие температуры синтеза по сравнению с керамическим методом, высокую химическую однородность получаемых материалов и возможность масштабирования технологии.

1.4.1.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) представляет собой эффективную технологию получения функциональных керамических материалов. Процесс синтеза гексаферрита стронция методом СВС включает несколько последовательных стадий. Прекурсоры в виде нитратов стронция и железа растворяют в деионизированной воде в стехиометрическом соотношении, соответствующем формуле требуемого соединения, к полученному раствору добавляют лимонную кислоту, выполняющую роль комплексообразователя и компонента, который выступает в роли инициатора реакции. Для создания щелочной среды в систему вводят 25 % раствор гидроксида аммония NH_4OH до достижения рН равному 7. Полученную смесь подвергают интенсивному перемешиванию при температуре от 80 °С до 90 °С, что приводит к постепенному испарению воды и формированию вязкого гомогенного геля. Ключевой стадией процесса СВС является термическое инициирование реакции: при дальнейшем испарении воды и повышении температуры происходит воспламенение геля, сопровождающееся горением с образованием рыхлого порошка. В результате экзотермической реакции горение протекает по всему объему геля [104-107].

Полученный продукт часто требует дополнительной термической обработки при температурах от 1000 °С до 1200 °С для получения целевой магнитной фазы. Исследования показывают, что оптимизация параметров синтеза способствует улучшению магнитных свойств материала. В работе [108] отжиг проводили при температуре 950 °С в течение 4 часов в атмосфере воздуха. Альтернативным подходом являлось использование микроволнового нагрева и последующего спекания при частоте 2,5 ГГц и мощности 900 Вт в течение 30 минут, что позволило существенно сократить время обработки.

После завершения синтеза продукт подвергается механическому измельчению, что позволяет получить порошок с требуемым гранулометрическим составом и улучшенными магнитными характеристиками. Исследование влияния режимов измельчения гексаферрита стронция, полученного методом СВС, на морфологию частиц и магнитные свойства конечного материала проведено в работе [109]. Порошок подвергали помолу в планетарной шаровой мельнице при разных режимах: скорость вращения стаканов составляла 100, 200 и 300 об/мин, а время – 30 и 90 мин. Лучшие результаты получены при самой высокой интенсивности (300 об/мин, 90 мин). Температурная обработка при 1200 °С в течение 90 минут позволила получить образцы со следующими магнитными параметрами: намагниченностью насыщения 56,43 ед/г, остаточной намагниченностью 30,85 ед/г и коэрцитивной силой 453,6 кА/м. Микроструктурный анализ методами

просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии подтвердил формирование гексагональных частиц со средним размером 380 нм, обладающих выраженной способностью к текстурованию в магнитных полях.

1.4.2 Методы получения порошков на основе магнитотвердых материалов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

Получение порошковых композиций на основе сплавов системы самарий-кобальт, которые в дальнейшем будут использованы для компактирования в магнитном поле для создания анизотропных постоянных магнитов, осуществляется с применением технологии механического измельчения. Однако в последнее время повышается количество работ, направленных на отработку режимов получения редкоземельных постоянных магнитов методами аддитивных технологий, что требует проведения процессов газовой атомизации и сфероидизации для получения сферических порошков магнитотвердых материалов с требуемыми параметрами текучести.

Несмотря на выбор метода получения порошковых композиций на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr для прессования в магнитном поле или 3D-печати первым этапом любой технологии является выплавка материала заданного химического состава. Классическим методом, который целесообразно применять для сплавов на основе редкоземельных металлов, является метод вакуумной индукционной плавки. Его использование позволяет минимизировать потери компонентов с высокой степенью летучести, в частности самария [110, 111].

Процесс подготовки шихты включает операции механического измельчения и поверхностной очистки компонентов, поступающих в виде слитков, чушек и прутков. Особенностью загрузки является раздельное размещение элементов: железо и кобальт загружаются непосредственно в тигель, тогда как самарий, медь, цирконий подаются через систему дозирования после формирования расплава для предотвращения их угара. Нагрев шихты осуществляется в вакууме с последующим напуском инертного газа и выдержкой в температурном интервале от 1450 °C до 1550 °C до достижения гомогенного состояния расплава [112]. Завершающей стадией является разливка полученного расплава в водоохлаждаемую изложницу.

Данная технологическая схема реализована на ряде российских предприятий, серийно выпускающих постоянные магниты, так как ее использование позволяет обеспечить воспроизводимость и точность химического состава.

Полученные слитки служат исходным материалом для последующих операций механического измельчения или газовой атомизации, которые направлены на создание порошковых композиций с заданными гранулометрическими характеристиками для дальнейшего компактирования в магнитном поле или 3D-печати.

Альтернативой традиционной вакуумной плавке выступает метод стрип-кастинга, разработанный американской компанией «Magnetquench». Принцип его работы основан на подаче расплава на охлаждаемую поверхность вращающегося барабана, что обеспечивает получение материала в виде чешуек, для которых характерно аморфное или субмикроструктурное состояние. Ключевыми параметрами процесса, определяющими морфологию конечного продукта (ленты, чешуйки, игольчатые структуры), являются температура перегрева расплава и скорость вращения охлаждающего барабана [113-115].

Принципиальное преимущество сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученных с применением данного метода, заключается в их структурной и химической однородности, достигаемой за счет подавления процессов ликвации при высоких скоростях охлаждения. Технологическая эффективность метода стрип-кастинга проявляется также в удобстве обработки и транспортировки полученного материала, что оптимизирует внутрицеховую логистику по сравнению с использованием массивных слитков. Данный подход открывает новые возможности для создания порошковых композиций с улучшенными характеристиками для последующего прессования в магнитном поле.

1.4.2.1 Метод механического измельчения

Получение порошков из литого сплава Sm-Co-Fe-Cu-Zr реализуется по схеме трехстадийного процесса, который включает операции дробления, измельчения и тонкого помола.

Для получения исходной фракции размерами менее 4 мм слиток подвергают первичному дроблению. Эту задачу решают с помощью щековых дробилок, в которых материал разрушается под действием сжимающих и сдвиговых усилий, создаваемых подвижной и неподвижной щеками. Весь процесс ведут в среде инертного газа, непрерывно продувая рабочую зону, что исключает окисление материала.

Дальнейшая операция, которая необходима для формирования порошка с размерами менее 320 мкм, осуществляется с использованием дисковых истирателей, также работающих в защитной газовой среде, которую можно достигнуть за счет подвода шлангов подачи азота в рабочую зону.

Тонкий помол до фракции от 3 до 4 мкм, которая является целевой для компактирования порошков марки КС25ДЦ, может осуществляться на различном оборудовании: шаровых, струйных, вибрационных и планетарных мельницах и атриторах. Выбор конкретного типа оборудования определяется требуемой производительностью и особенностями измельчаемого материала ввиду того, что интенсивный размол может вызывать нагартовку, степень которой зависит от механических характеристик обрабатываемых сплавов [116].

Высокая химическая активность редкоземельных металлов требует применения защитных сред на всех стадиях измельчения, включая тонкий помол. Для этих целей рассматриваются несколько типов жидких сред, каждая из которых обладает набором характеристик, которые определяют целесообразность их использования в конкретных технологических процессах.

Изопропиловый спирт признан наиболее эффективной защитной средой для производства порошков марок КС в промышленных условиях. Он обеспечивает эффективное диспергирование, приемлемый уровень безопасности и минимальное влияние на химический состав измельчаемого материала. Другие жидкости имеют существенные недостатки. Толуол обладает защитными свойствами, но из-за высокой токсичности его паров практически не применяется. Хладон-141b химически инертен к редкоземельным металлам, однако его низкая температура кипения (31 °С) требует использования герметичных камер, рассчитанных на давление до 6 атмосфер. Этиловый спирт, несмотря на способность выполнять функции поверхностно-активного вещества и легко удаляться при вакуумной сушке, может содержать более 4 % об. воды, что при увеличении длительности помола вызывает прогрессирующее окисление порошка.

После завершения процесса помола необходимо удалить спирт из объема порошковых композиций. Образовавшуюся пульпу равномерно распределяют в лотках сушильной установки. Сушку проводят в вакуумной камере в атмосфере азота при температурах порядка 50 °С. Такой термический режим в инертной среде выполняет двойную функцию: способствует пассивации поверхности частиц и исключает риск самовозгорания порошка ввиду его пирофорности и высокой площади удельной поверхности. Контролируемые условия сушки гарантируют сохранение химической стабильности материала и его готовность к последующим технологическим операциям.

1.4.2.2 Газовая атомизация

Для отработки режимов получения образцов постоянных магнитов с применением современных подходов аддитивного производства и PIM-технологий требуется использовать сырье, к которому предъявляются не только строгие требования по гранулометрическому составу, но и форме частиц, так как она оказывает определяющее влияние на реологические свойства порошковых композиций. При использовании технологии селективного лазерного плавления формирование каждого слоя толщиной от 20 до 40 мкм требует нанесения последующего слоя идентичной толщины с сохранением высокой пространственной однородности. Данная операция осуществляется с помощью специализированного разравнивающего устройства – ракельного механизма, который обеспечивает равномерное распределение порошка на платформе построения и удаление избыточного материала [117].

Достижение требуемой степени гомогенности порошкового слоя напрямую связано с оптимизацией реологических характеристик материала, среди которых ключевое значение приобретает параметр сыпучести (текучести). Наиболее эффективным решением данной задачи является применение порошков сферической формы. В настоящее время рынок аддитивных и PIM-технологий предлагает широкий спектр коммерчески доступных сферических порошков и готовых гранулятов для изготовления изделий сложной геометрии из нержавеющей стали, титановых сплавов, тугоплавких металлов и интерметаллических соединений. Однако разработка специализированных сферических порошков на основе высококоэрцитивных сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr остается актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит расширить возможности производства объемных магнитотвердых материалов со сложной пространственной конфигурацией и малыми размерами методами аддитивного производства и инъекционного формования.

В рамках предыдущего исследования была успешно реализована технология получения сферических порошков на основе магнитотвердого сплава системы Fe-Cr-Co марки 25X15KA, предназначенных для применения в качестве исходных материалов для SLM и PIM процессов. Экспериментально полученные результаты доказали принципиальную возможность получения сферических частиц на основе магнитотвердых материалов: исходный сплав состава, соответствующего требуемой марке, получен методом вакуумной индукционной плавки, обеспечивающего необходимую чистоту материала, порошковые композиции изготовлены на установке газовой атомизации HERMIGA 75/3 VI (рисунок 9) [118, 119].

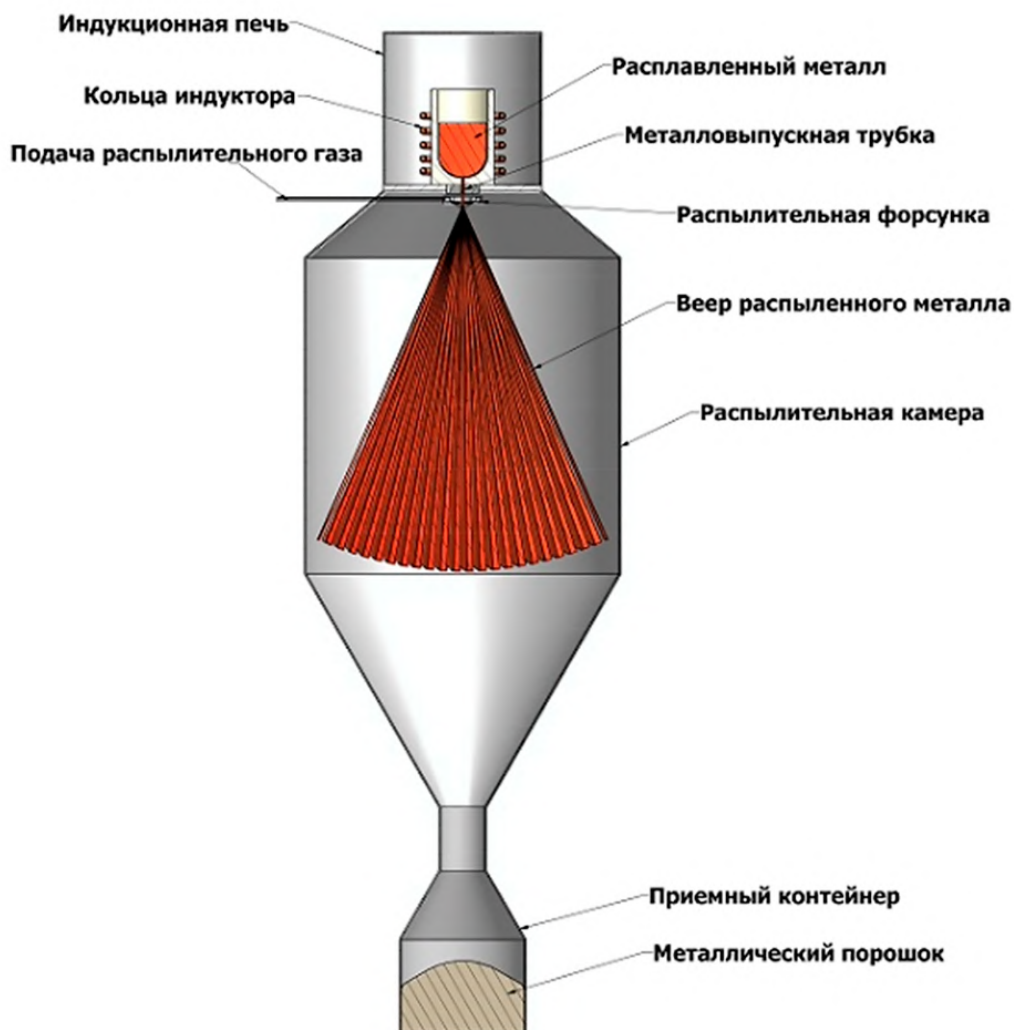


Рисунок 9 – Схема процесса получения порошка методом газовой атомизации [120]

Работа данной установки основана на принципе диспергирования струи металлического расплава под воздействием кинетической энергии инертного газа. Ее применение позволило получить порошки на основе материала марки 25X15КА со средним диаметром 4,2 мкм, что стало оптимальным для отработки технологии получения магнитов методом ММ.

В отличие от высокостабильных сплавов системы Fe-Cr-Co, магнитотвердые материалы на основе редкоземельных металлов обладают повышенной химической активностью, что ведет к интенсивному окислению на воздухе. Высокая дисперсность порошков на основе сплавов систем Sm-Co-Fe-Cu-Zr и Nd-Fe-B дополнительно усиливает их пирофорные свойства, что требует применения специальных мер защиты в процессе производства и обработки. Важным условием получения порошков на основе указанных сплавов методом газовой атомизации является использование замкнутых циклов с

контролируемой инертной атмосферой, полностью исключаящей контакт расплава и частиц с кислородом на всех технологических этапах.

Возможность применения газовой атомизации для получения сферических порошков редкоземельных сплавов была успешно продемонстрирована в исследовании [121]. Разработан технологический процесс, использующий давление инертного газа в диапазоне от 1,7 до 2 МПа, который позволил получить порошки на основе сплава системы Nd-Fe-B со средним диаметром частиц 25 мкм. Полученный гранулометрический состав соответствует требованиям, предъявляемым к сырью для аддитивных технологий, в частности для селективного лазерного плавления. Сферическая форма частиц в сочетании с контролируемым размерным распределением обеспечивает оптимальные реологические характеристики, необходимые для формирования однородных слоев.

В работе [122] на установке HERMIGA 75/3VI был проведен процесс получения сферических порошков магнитотвердых сплавов на основе неодима в среде аргона при давлении распыления потока расплава 4 МПа. За один процесс были получены партии порошковых композиций массой порядка 3 кг каждая со средними размерами частиц порошка 45, 60 и 70 мкм. Данный метод позволил получить порошки с низкой внутренней пористостью, составляющей от 1,2 до 2,1 % при предполагаемой плотности сплава 7,6 г/см³. Подтверждено, что содержание кислорода в материале составило от 410 до 565 ppm.

Исследования влияния типа диспергирующей среды на процесс распыления описано в работе [123]. Распыление расплава гелием при давлениях 6 и 6,8 МПа позволило получить порошки со средними диаметрами частиц 5,9 и 7,2 мкм соответственно, что свидетельствует о существенном смещении распределения частиц в область меньших размеров по сравнению с порошками, полученными с использованием аргона.

Установлено, что данный эффект обусловлен более высокой теплопроводностью гелия, что приводит к образованию капель меньшего диаметра при взаимодействии газа с расплавом. Гранулометрический размер частиц является оптимальным для использования данного порошка в качестве исходного сырья для процессов инъекционного формования.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности адаптации метода газовой атомизации для получения сферических порошков на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr. При этом установленные закономерности позволяют определить оптимальную стратегию выбора диспергирующего газа в зависимости от целевого технологического применения получаемого порошка. Для производства мелкодисперсных порошков с гранулометрическим составом в интервале от 5 до 20 мкм, оптимальных для технологии литья гранулятов высоконаполненных металлическими порошками, целесообразно применение гелия. Для получения порошков с размерами частиц от 20 до 60

мкм, соответствующих требованиям селективного лазерного сплавления, рекомендуется использование аргона, который не только позволяет достичь заданного гранулометрического состава, но и обеспечивает эффективную защиту от окисления химически активных компонентов сплава благодаря созданию инертной атмосферы. Таким образом, варьирование параметров процесса газовой атомизации, в частности природы и давления распыляющего газа, открывает возможности для промышленного производства сферических порошков на основе материалов марки КС с заданным гранулометрическим составом, адаптированным к требованиям конкретных технологий.

1.5 Методы получения постоянных магнитов

После получения порошковых композиций с требуемыми характеристиками, являющихся первым этапом производства ПМ, следующей задачей является высокоплотных изделий на основе порошков гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr с заданными гистерезисными свойствами и геометрией. Для решения этой задачи применяются различные технологические подходы, среди которых находятся метод порошковой металлургии, аддитивные технологии и технология инжекционного формования. Несмотря на различие принципов, которые стоят в основе работы данных методов, важнейшей технической задачей является текстурирование порошков в процессе изготовления промежуточных деталей, поскольку именно анизотропные магниты обладают наивысшими функциональными свойствами и составляют основу современного рынка постоянных магнитов. Выбор конкретной технологии определяется требованиями к магнитным гистерезисным свойствам, сложности геометрии изделия и экономической эффективности производства.

1.5.1 Метод порошковой металлургии

Метод порошковой металлургии представляет собой хорошо отработанную промышленную технологию, успешно применяемую на многих предприятиях для серийного производства постоянных магнитов. Данная методика включает несколько основных стадий, начиная с прессования порошков в магнитном поле, что позволяет выполнить необходимое условие для получения анизотропных магнитов с высокими энергетическими показателями – создать текстуру в объеме прессовки.

Последующее спекание в контролируемой атмосфере требуется для формирования заготовок заданной плотности. Магнитные свойства изделий на основе гексаферрита стронция формируются именно на этой стадии в то время, как для сплавов системы Sm-Co-

Fe-Cu-Zr дополнительно проводится многостадийная термическая обработка, направленная на создание ячеистой структуры, обеспечивающей формирование высококоэрцитивного состояния. Финишные операции включают механическую обработку для обеспечения точности геометрических параметров и нанесение защитных покрытий для предотвращения коррозии.

Современное производство предусматривает многоуровневый контроль качества на всех технологических этапах, что гарантирует соответствие готовой продукции международным стандартам и воспроизводимость магнитных характеристик, а универсальность метода порошковой металлургии позволяет эффективно производить как ферриты, так и ПМ на основе редкоземельных металлов с высокими гистерезисными свойствами.

1.5.1.1 Производство постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция

Производство ПМ на основе ферритной керамики начинается с операции компактирования порошков в магнитном поле. Данный процесс реализуется двумя методами – сухого и мокрого прессования. Сухое прессование предполагает компактирование порошка с содержанием связующих добавок от 0,5 до 1,0 % масс. или их полным отсутствием, для чего применяются установки прессования с рабочим давлением более 50 МПа. Преимуществом данного метода является простота технологического процесса, однако степень ориентации частиц в данном случае обычно не превышает 85 % из-за трения между порошками осколочной формы [124, 125].

Процесс мокрого прессования предполагает создание высококонцентрированных суспензий с содержанием твердой фазы от 80 до 95 % масс. Для оптимизации процесса применяют порошки, предварительно подвергнутые мокрому измельчению с последующим удалением основной массы защитной жидкости методами сушки или фильтрации.

В состав специализированных суспензий для прессования вводятся многофункциональные добавки различного назначения. В качестве дисперсантов применяют поливинилпирролидон и полиакрилат аммония, обеспечивающие стабильность системы. Растворители представлены изопропиловым спиртом и дистиллированной водой, которые применяются также в качестве защитных сред на этапах тонкого помола в шаровых мельницах. Для пластификации используют глицерин и полиэтиленгликоль, регулирующий вязкость композиции. Поверхностно-активные компоненты включают стеариновую кислоту, улучшающую смачиваемость частиц. В качестве добавок,

снижающих трение при формировании порошков, применяют стеарат цинка. Современные композиции часто содержат комплексные модификаторы типа полиметакрилатов, сочетающие диспергирующие и связующие свойства. Оптимизация состава добавок позволяет достичь требуемых технологических характеристик суспензии и обеспечить высокое качество готовых изделий после спекания, за счет их полного выгорания на начальных стадиях термической обработки.

Ориентация частиц в процессе мокрого прессования осуществляется в постоянном магнитном поле величиной до 2 Тл. Данный подход обеспечивает степень текстуры более 95 % благодаря снижению трения между частицами, их более свободного вращения в жидкой среде и снижения степени их зацепления и заклинивания друг об друга. Несмотря на применение специализированной оснастки и увеличенную продолжительность процесса, мокрое прессование позволяет достичь более высоких магнитных характеристик готовых изделий [126].

Спекание прессовок проводят в муфельных печах в окислительной атмосфере воздуха при температурах от 1180 °С до 1250 °С с выдержкой от 1 до 3 ч. При этом конструкция печи должна обеспечивать равномерный тепловой поток и стабильность температурного поля по всему рабочему объему камеры, что является необходимым условием для получения микроструктуры с однородным размером зерна. Использование окислительной среды необходимо для сохранения стехиометрии основной фазы и предотвращения восстановления железа. Чтобы минимизировать термические напряжения, скорость подъема температуры поддерживают в пределах от 100 °С/ч до 200 °С/ч. Сам процесс разделяют на два ключевых этапа: на первом – в интервале от 200 °С до 500 °С происходит выгорание органических компонентов, на втором – при температуре ферритизации достигаются высокая плотность и магнитные свойства.

Микроструктурный анализ показывает, что оптимальные гистерезисные характеристики достигаются при размере зерна от 1 до 3 мкм и плотности от 4,8 до 5,0 г/см³. Коммерчески выпускаемые магниты демонстрируют коэрцитивную силу от 250 до 350 кА/м при остаточной индукции от 0,38 до 0,42 Тл.

Ввиду того, что ферриты активно используются при производстве широкой номенклатуры техники, оптимизация термической обработки и химического состава за счет легирования является актуальной научной задачей. В исследовании [127] установлено, что использование двухстадийного процесса спекания с начальным нагревом до температуры 1200 °С и короткой выдержкой, которая составила 10 мин, а также последующей выдержкой при 1000 °С в течение 2 часов позволяет изготовить образцы с плотностью 5,1 г/см³ и средним размером зерна от 0,8 до 1,2 мкм, что обеспечивает достижение

следующих магнитных свойств: $B_r = 0,44$ Тл, $H_{CJ} = 328,2$ кА/м, $(BH)_{max} = 37,6$ кДж/м³. Проведение спекания по данному режиму обеспечивает повышение коэрцитивной силы на 18 % по сравнению с традиционным режимом спекания, подразумевающим проведение процесса в одну стадию. Остаточная индукция образцов при этом не меняется.

Также в рамках производства постоянных магнитов наблюдается тенденция уменьшения выброса углерода, являющаяся одним из критериев обеспечения устойчивого развития отрасли. Ряд научных работ направлен на поиск оптимальных режимов термообработки с целью снизить затраты на электроэнергию и, как следствие, негативное влияние на экологическую обстановку. В связи с этим в исследовании [128] предложены следующие режимы спекания, представленные на рисунке 10.

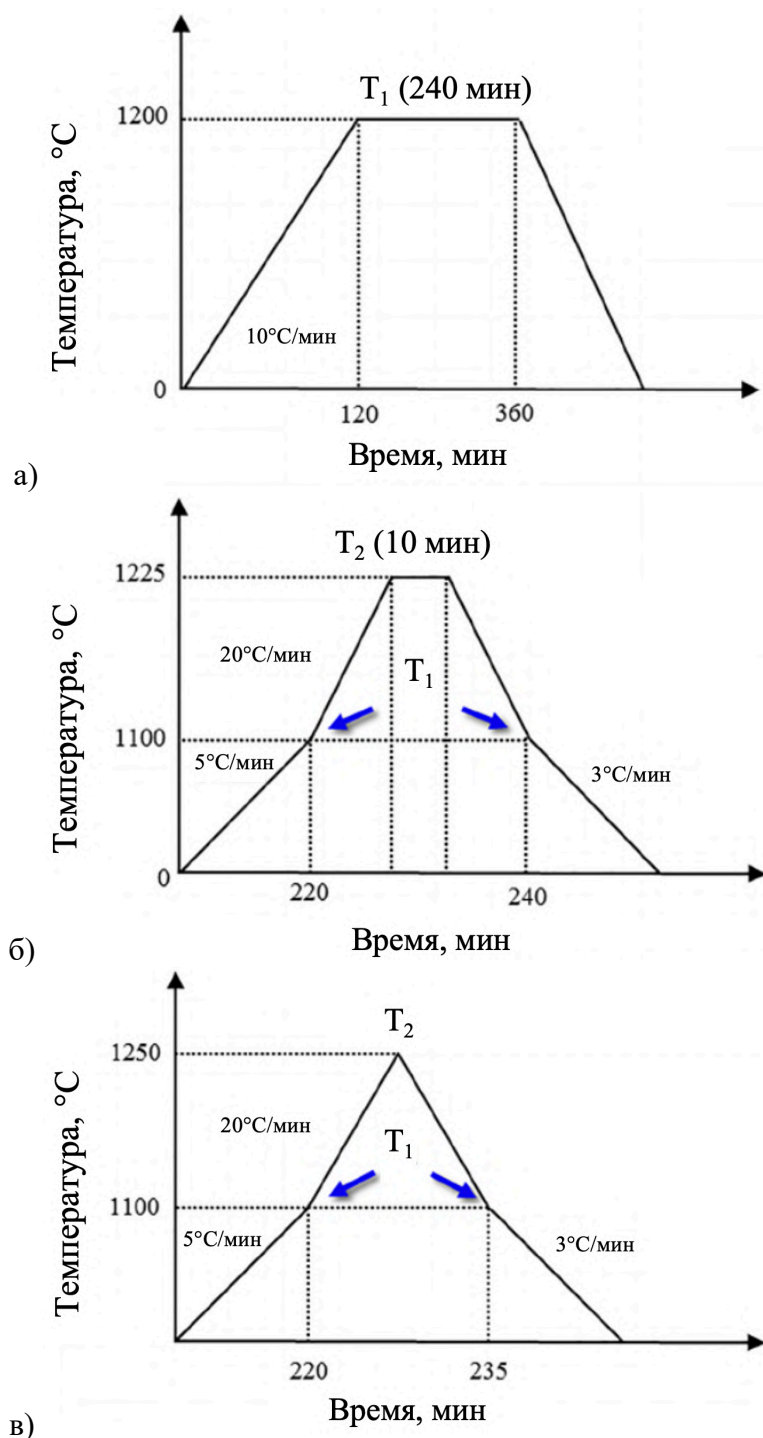


Рисунок 10 – Режимы классического (а) и двухстадийного спекания (б, в) гексаферрита стронция [128]

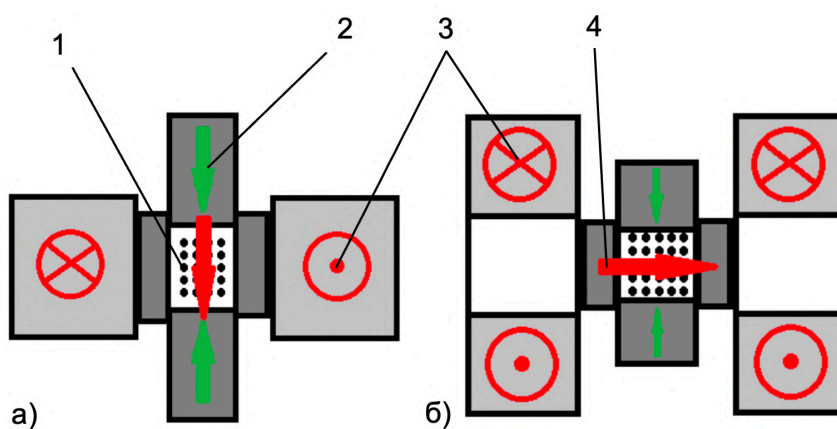
Согласно полученным результатам, использование композиции с добавкой 0,2 % поливинилового спирта и 0,6 % диоксида кремния в стандартные шихтовые материалы и применение методов спекания TSS 1 и TSS 2 позволяет не только получать постоянные магниты на основе гексаферрита стронция с относительной плотностью 93 % и коэрцитивной силой 164 кА/м, но и снизить энергопотребление до 30 %. Это обеспечивается за счет меньшего времени проведения режимов спекания: 240 и 235 мин соответственно в сравнении с 360 мин для традиционного режима спекания. Проведенные

расчеты показывают, что внедрение данной технологии в промышленных масштабах может привести к годовой экономии энергии порядка $7,1 \cdot 10^9$ кВт·ч. Это подтверждает значительный потенциал метода для снижения экологической нагрузки при производстве постоянных магнитов без снижения их функциональных характеристик.

1.5.1.2 Производство постоянных магнитов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

Для производства постоянных магнитов на основе редкоземельных сплавов применяются классические подходы порошковой металлургии, которые включают в себя операции получения порошков, их компактирования в стальных пресс-формах, изостатическое уплотнение полученных прессовок, а также операции спекания и термообработки для формирования заданной структуры.

Методы компактирования порошков в магнитном поле подразделяют на два типа в зависимости от направления приложения – продольное (линейное) и поперечное, как это представлено на рисунке 11.



1 – порошок, 2 – направление прессования; 3 – направление тока в соленоиде источника магнитного поля; 4 – направление текстурующего магнитного поля

Рисунок 11 – Схема методов компактирования порошков в стальной матрице при приложении продольного (а) и перпендикулярного магнитного поля (б) для ориентации частиц

Выполнение данной операции в магнитном поле напряженностью более 1500 кА/м позволяет сформировать текстуру, необходимую для достижения магнитотвердых свойств уровня ГОСТ 21559-76. Для этого электромагнитная система, оснащенная водяным охлаждением, создает стабильное магнитное поле в рабочем зазоре между пуансонами. Современные установки прессования позволяют программно регулировать временные

параметры и интенсивность магнитного воздействия, обеспечивая высокую степень ориентации частиц порошка в заданном направлении.

Характерной особенностью прессования в стальных формах является неравномерное распределение давления из-за трения частиц о стенки пресс-формы. Для минимизации этого эффекта используют специальные смазочные материалы и оптимизируют геометрические параметры прессовки, поддерживая соотношение высоты к ширине не более единицы.

Среди существующих методов компактирования материалов особое место занимает изостатическое прессование, характеризующееся равномерным всесторонним воздействием на порошки, помещенные в эластичные пресс-формы. При реализации метода холодного изостатического прессования сжимающая нагрузка формируется посредством передачи усилия на материал, находящийся в жидкости, в роли которой могут выступать специализированные эмульсии на основе дистиллированной воды или масло. Основными преимуществами данного метода являются минимальное значение сил трения между порошковой массой и стенками эластичной оболочки, что обеспечивает формирование изделия с равномерной объёмной плотностью по всему объёму, а также возможность получения изделий как простой, так и сложной конфигурации, что реализуется за счет проектирования специализированной оснастки, учитывающей конфигурацию будущего изделия.

Применение метода ХИП положительно влияет на однородность уплотнения всего объема конечного изделия, однако не позволяет сформировать высокую степень текстуры даже при ее наведении внешним полем на этапе заполнения эластичной пресс-формы материалом. Поэтому данную технологию целесообразно применять для уплотнения магнитотвердых материалов, прошедших стадию прессования в стальных матрицах с одновременным наведением текстуры внешним магнитным полем.

Термическая обработка магнитотвердых материалов после компактирования, осуществляется в вакууме, атмосфере инертных газов или восстановительной среде. Для рассматриваемых материалов температурный режим спекания в среде аргона устанавливается в диапазоне от 1200 °С до 1240 °С. При термообработке в вакууме наблюдается интенсивная десорбция газообразных включений из объема прессовки, при этом с целью предотвращения снижения содержания самария рекомендуется вести обработку в вакууме только до температуры не более 500 °С. Процесс должен протекать в режиме автоматически регулируемого высокого динамического вакуума. Система контроля отслеживает уровень разрежения в рабочей камере: если уровень вакуума снижается,

автоматика уменьшает скорость нагрева или полностью останавливает его. Повышение температуры возобновляется лишь после того, как вакуум возвращается к заданной норме.

С целью уменьшения кислорода, и как следствие, предотвращения образования окислов, негативно влияющих на уровень магнитотвердых свойств конечного изделия, используют восстановительную среду водорода. При этом необходимо применять специализированные установки нагрева, позволяющие работать с данным газом, обладающим высокой теплоемкостью по сравнению с аргоном и обеспечивающие требуемый уровень безопасности процесса.

После этапа спекания необходимо провести термообработку, включающую закалку, гомогенизационный отжиг и политермический отпуск, для создания оптимальной структуры. Ключевым условием получения высоких магнитотвердых характеристик является сохранение пересыщенного твёрдого раствора на основе ромбоэдрической фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ перед изотермическим отпуском. Образование стабильных фаз на стадии охлаждения после спекания приводит к неконтролируемому росту неравновесных выделений, что ухудшает однородность ячеистой структуры и снижает коэрцитивную силу. Чтобы этого избежать, сначала проводят закалку при температуре на 40°C ниже точки спекания, что позволяет зафиксировать пересыщенный твёрдый раствор на основе ромбоэдрической фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Затем в процессе отпуска формируются ячеистая и ламельные структуры и выделения зернограничной фазы SmCo_5 . Окончательная морфология вторичных фаз и, следовательно, предельные магнитные свойства задаются на этапе изотермического распада пересыщенного раствора на стабильные фазы [129, 130].

На заключительных этапах для получения целевых изделий применяют методы механической обработки материалов, такие как резка и шлифовка. После достижения заданной геометрии постоянные магниты направляются на операции намагничивания и контроля функциональных характеристик, после которых они могут устанавливаться в изделия.

1.5.2 Аддитивные технологии

Требования к постоянным магнитам и магнитным системам стремительно растут в направлении увеличения сложности геометрических форм, миниатюризации и создания многокомпонентных магнитных систем. Потенциал традиционных технологий (литья и порошковой металлургии) в значительной мере реализован: они уже не позволяют эффективно изготавливать детали со сложной геометрией, внутренними пустотами или градиентным распределением свойств. Эти барьеры стимулируют поиск альтернативных

подходов, среди которых аддитивные технологии (АТ) представляют собой ключевое направление, сочетающее возможности формирования сложной геометрии и управления свойствами изделий на основе магнитотвердых материалов, что позволяет создавать изделия, изготовление которых ранее было невозможным или экономически нецелесообразным.

В отличие от классических субтрактивных методов, основанных на удалении материала путем механической обработки, аддитивные технологии позволяют создавать изделия сложной пространственной конфигурации посредством послойного синтеза на основе цифровых 3D-моделей с высоким коэффициентом использования материала. В настоящее время наблюдается прогресс в промышленном внедрении данных методов: успешно освоено производство титановых медицинских имплантов с контролируемой пористостью и изделий из нержавеющей стали, которые находят свое применение в автомобильной и авиационной отраслях [131].

Однако широкомасштабное внедрение АТ сдерживается необходимостью оптимизации множества взаимосвязанных параметров: мощности источника энергии, скорости сканирования, толщины слоя, стратегии построения, постобработки и прочих параметров, а внедрение методов 3D-печати зависит не только от обеспечения воспроизводимости механических и функциональных свойств и проведения множества испытаний, получаемых по данным технологиям изделий, но и необходимости аттестации методик на государственном уровне и подготовки соответствующей нормативно-технической документации.

1.5.2.1 Селективное лазерное плавление

В области постоянных магнитов перспективные результаты демонстрирует технология селективного лазерного сплавления (СЛС), обозначаемая в зарубежных источниках аббревиатурой SLM, принцип работы которой основан на последовательном сплавлении слоев порошкового материала с помощью лазерного излучения и дальнейшего нанесения новых слоев. Принципиальная схема работы установок СЛС-печати приведена на рисунке 12.

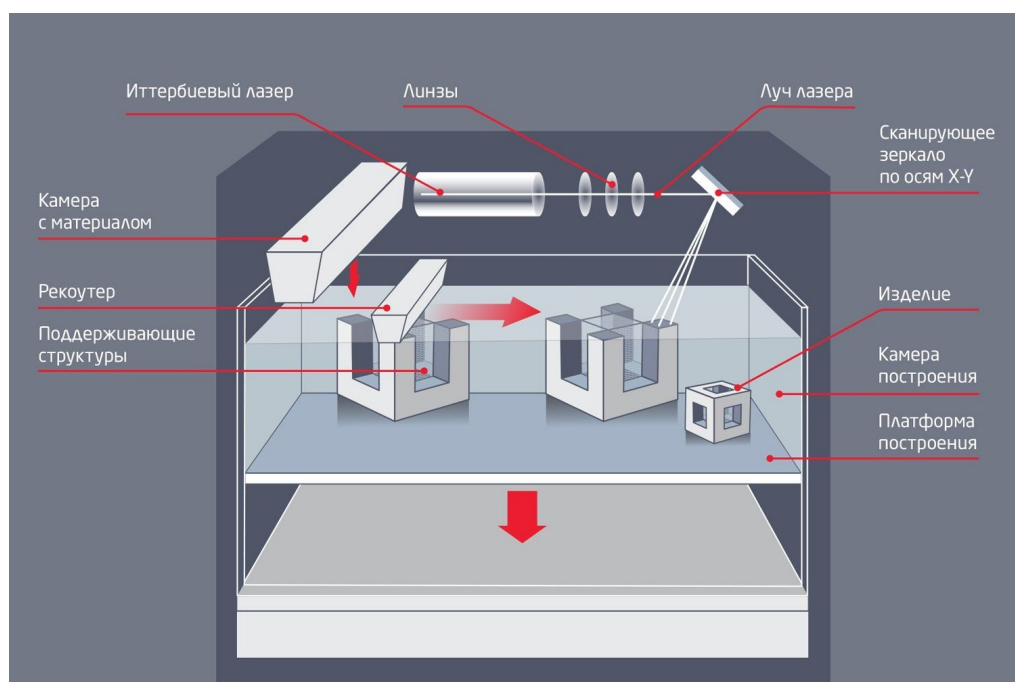


Рисунок 12 – Схема процесса селективного лазерного сплавления [132]

В ряде исследований сообщается об успешном изготовлении магнитов на основе сплавов системы Fe-Cr-Co. В частности, работы А.С. Жукова и его коллег демонстрируют последовательное развитие технологии и углубленное понимание процессов, происходящих в материале при аддитивном производстве. В более раннем исследовании 2022 года была доказана принципиальная возможность получения постоянных магнитов из сплава марки 25X15KA методом СЛС. Установлено, что в напечатанных образцах микроструктура формируется в условиях экстремально высоких скоростей нагрева и охлаждения: до 10^2 °C/с и 10^4 °C/с соответственно. Это способствовало достижению магнитных свойств, конкурентоспособных с литыми аналогами: коэрцитивная сила $H_{CB} = 45,7$ кА/м превысила данный показатель, который устанавливается требованиями ГОСТ 24897-81 [133] на материалы данной марки (41,9 кА/м), в то время как остаточная индукция $B_r = 1,14$ Тл и максимальная энергия $(BH)_{max} = 32,2$ кДж/м³ оказались несколько ниже. Авторы выдвинули гипотезу, что на формирование магнитных свойств в условиях быстрого термического цикла СЛС-процесса значительное влияние оказывают не только диффузионные процессы, но и квантовые эффекты, связанные с перекрытием электронных орбиталей [134].

В последующей работе [135] фокус сместился на оптимизацию полного технологического цикла и исследование эксплуатационной стабильности магнитов. Были разработаны режимы газовой атомизации, обеспечивающие высокий выход (до 90 %) сферического порошка фракции от 20 до 80 мкм, пригодного для применения в качестве исходного сырья в большинстве аддитивных методах. Используя оптимизированные

параметры печати: лазерная мощность 190 Вт, скорость сканирования 700 мм/с, были изготовлены не только контрольные образцы, но и изделия сложной конфигурации – кольцевой магнит с диаметральной текстурой. Магнитные свойства всех образцов стабильно соответствовали требованиям ГОСТ 24897-81 для сплава 25X15КА, а ключевым преимуществом напечатанных магнитов стало отсутствие внутренних дефектов в виде усадочных раковин и включений, характерных для литых аналогов.

Таким образом, серия исследований подтвердила, что технология СЛС является не только жизнеспособной, но и перспективной для производства высококачественных постоянных магнитов из сплава Fe-Cr-Co со стабильными эксплуатационными характеристиками, обеспечивая при этом свободу дизайна изделий на основе МТМ и отсутствие внутренних дефектов.

При этом важным технологическим аспектом является различие в формировании высококоэрцитивного состояния различных типов МТМ. Для сплавов системы Fe-Cr-Co сформировать высококоэрцитивное состояние, которое отвечает за достижение требуемых гистерезисных свойств, возможно на этапе термической обработки после печати. Это достигается путем проведения закалки на α -твердый раствор и последующей серии отжигов при температуре его спинодального распада на включения α_1 -фазы, обогащенные железом и кобальтом, и парамагнитную α_2 -фазу, которая в данном случае выступает в виде матрицы, изолирующей ферромагнитные наноразмерные включения [136].

Таким образом, особенности формирования высококоэрцитивного состояния МТМ системы Fe-Cr-Co не требуют применения внешнего магнитного поля для формирования текстуры на этапе изготовления объемных образцов магнитов, и печать становится возможной на коммерческих СЛС-установках, которые уже сейчас успешно применяются для изготовления изделий на основе титана или нержавеющей сталей, за исключением необходимости подбора определенных параметров лазерного воздействия, которые позволяют сформировать конкретный размер зерна и обеспечить низкую пористость конечного продукта.

Совершенно иная ситуация возникает при попытке печати высококоэрцитивных редкоземельных магнитов на основе сплавов систем Sm-Co-Fe-Cu-Zr и Nd-Fe-B. Первой фундаментальной проблемой является получение сферических порошков с низким содержанием кислорода, поскольку высокая химическая активность редкоземельных элементов приводит к образованию оксидов редкоземельных элементов, которые ведут к деградации магнитных свойств.

Параллельно развитию методов атомизации и сфероидизации целесообразно разрабатывать подходы, которые позволят оптимизировать режимы печати из порошков

осколочной формы. Применение такого сырья для печати постоянных магнитов на основе сплава системы Nd-Fe-B, не содержащих дорогостоящие тяжелые редкоземельные элементы, такие как тербий и диспрозий, рассмотрено в работе [17]. Ключевой проблемой, которая ограничивает практическое применение напечатанных магнитов и которую удалось решить, стало значительное повышение уровня гистерезисных свойств. Для отработки режимов лазерного сплавления в слое порошка использована смесь двух материалов: 80 % масс. магнитотвердого порошка MQP-B на основе сплава системы Nd-Fe-B и 20 % масс. легкоплавкого эвтектического сплава состава $(\text{Pr}_{0,5}\text{Nd}_{0,5})_{70}(\text{Cu}_{0,25}\text{Co}_{0,75})_{30}$. Данный сплав выполнял двойную функцию: он служил связующим веществом, которое соединяет частицы магнитного материала, и одновременно осуществляет инфильтрацию границ зерен для повышения коэрцитивности (рисунок 13).

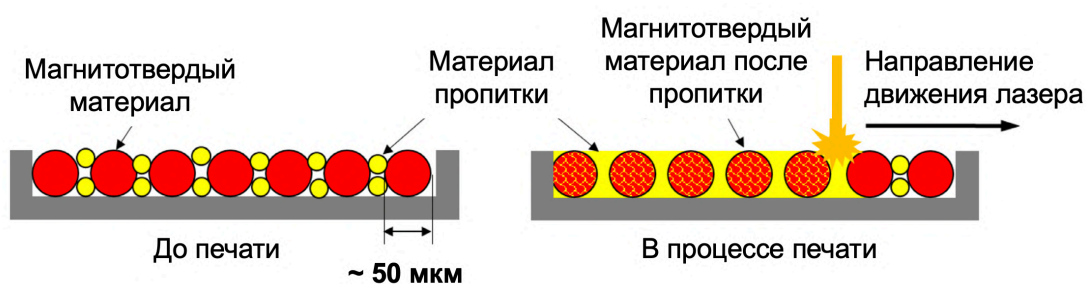


Рисунок 13 – Получение высококоэрцитивных постоянных магнитов Nd-Fe-B методом селективного лазерного плавления [17]

В ходе одноэтапного процесса печати осуществлялось плавление сплава эвтектического состава и его проникновение между частицами основной магнитной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Это привело не только к получению образца с минимальной остаточной пористостью, но и к ослаблению обменного взаимодействия между соседними зернами, которое в обычных условиях способствует размагничиванию. В результате был достигнут рекордный уровень коэрцитивной силы для напечатанных магнитов, не содержащих дорогостоящие РЗМ, который составил 1,6 Тл.

Также в исследовании рассмотрено влияние типа исходного сырья на магнитные свойства. Доказано, что нанокристаллический магнитотвердый материал со средним размером зерна 25 нм демонстрирует более высокие магнитные свойства по сравнению с микrokристаллическим материалом, прошедшим отжиг при температуре 1000 °С, для которого средний размер зерна равен 450 нм. Это объясняется тем, что в крупнозернистых магнитах остаются широкие области неизолированной основной фазы, через которые доменная стенка может свободно перемещаться. При формировании зерен размерами нескольких десятков нанометров парамагнитная фаза эффективно их изолирует, что меняет

процесс перемангничивания – он происходит путем независимого вращения вектора намагниченности в каждом зерне. Фундаментальный анализ процессов перемангничивания подтверждает, что ключевым механизмом улучшения свойств является уменьшение межзеренного обменного взаимодействия. Это открывает путь к проектированию магнитных систем, где можно локально управлять магнитными свойствами, создавая, например, системы с минимальным полем рассеяния.

Пример применения метода СЛС для печати магнитов на основе редкоземельного сплава Sm-Co-Fe-Cu-Zr представлен в работе [137]. В качестве исходных порошков использованы частицы неправильной формы с гранулометрическим составом, находящимся в интервале от 23 до 61 мкм. Для проведения процесса печати образцов постоянных магнитов использовали специальную установку с лазером длиной волны 1070 нм и максимальной мощностью 1000 Вт, работающую в защитной атмосфере аргона.

Несмотря на далекую от сферической форму частиц порошка, процесс нанесения слоев и лазерного сплавления был успешно реализован и получены образцы размерами 4×4×2 мм. Для формирования структуры, обеспечивающей магнитные свойства, была проведена классическая для данного состава термическая обработка, включающая гомогенизацию при температуре 1185 °С в течение 5 ч с последующей закалкой, изотермическое старение при 845 °С в течение 16 ч и медленное охлаждение. Для сравнения свойств и микроструктуры также был изготовлен изотропный магнит по классической технологии порошковой металлургии. Плотность напечатанного магнита и образца сравнения составила 8,41 и 8,45 г/см³ соответственно.

Металлографический анализ напечатанных и термообработанных образцов показал наличие крупных вытянутых зерен размером в несколько сотен микрометров, которые были сформированы в результате направленной кристаллизации, что является характерной чертой СЛС-процесса, в отличие от равноосных зерен со средним размером на уровне 100 мкм у эталона. Таким образом, применение методов аддитивной печати позволило сформировать частичную текстуру вдоль оси построения в объеме магнита.

Сравнение магнитных свойств показало, что после отжига коэрцитивная сила напечатанного магнита составила 2,77 Тл, что сравнимо с эталонным спеченным магнитом, для которого этот параметр составил 3,15 Тл. При этом благодаря наличию текстуры остаточная намагниченность магнита, полученного методом СЛС, составила 0,78 Тл, что на 24 % выше, чем у изотропного аналога. Соответственно, максимальная магнитная энергия $(BH)_{\max}$ для эталона оказалась ниже (71,5 кДж/м³), в то время как наличие текстуры привело к увеличению данного показателя до 109,4 кДж/м³, что подтверждает принципиальную

возможность создания образцов ПМ на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr с низкой степенью текстуры методами аддитивных технологий.

Однако, более сложной задачей для аддитивных методов становится печать анизотропных магнитов. Методы выстраивания порошков по направлению приложения поля, которые характерны для традиционного прессования, применяемого в порошковой металлургии, трудно реализовать в СЛС-процессе, поскольку постоянное магнитное поле будет искажать траекторию движения электронов в системе сканирования электронно-лучевой пушки или влиять на лазерное излучение. Перспективным решением может стать импульсный режим текстурирования с последовательным выполнением операций:

- 1) ориентация частиц в магнитном поле;
- 2) фиксация текстуры лазерным спеканием;
- 3) нанесение нового порошкового слоя.

Необходимым условием масштабирования рассматриваемого циклического процесса до уровня серийного изготовления ПМ с высокой производительностью выступает создание специализированного аппаратного и программного обеспечения. Ключевая задача такой разработки – обеспечить синхронную работу сканатора и электромагнитной системы для создания текстуры в каждом слое порошка.

1.5.2.2 Стереолитография

Несмотря на то, что селективное лазерное сплавление является широко известным аддитивным методом, его применение для производства магнитных изделий ограничено высокой стоимостью оборудования, порошков и постобработки. Поэтому наряду с SLM перспективными считаются также экструзионные технологии и стереолитография – два из семи основных методов аддитивного производства [138, 139].

Эволюция аддитивных методов привела к разработке более точных технологий, среди которых стереолитография (SLA) занимает особое место благодаря высокому качеству печати ввиду малой толщины слоя построения детали. Усовершенствованной разновидностью стереолитографии выступает технология Digital Light Processing (DLP). В отличие от классического SLA, где отверждение жидкой фотополимерной композиции осуществляется лазерным лучом (длина волны от 355 до 405 нм), сканирующим по заданной траектории и послойно формирующим объёмную деталь, в DLP полимеризация происходит сразу по всей площади слоя с использованием трафаретов, подготовленных в соответствующем программном обеспечении – слайсере. Это обеспечивает одновременное

отверждение каждого слоя и, как следствие, существенно повышает производительность процесса.

Точность позиционирования лазера составляет не менее 25 мкм при толщине слоя от 25 до 100 мкм, а время экспонирования каждого слоя варьируется от 1 до 30 секунд в зависимости от оптических свойств исходного сырья и мощности излучателя. Технологическая схема процесса полимеризации суспензий лазером, работающим в ультрафиолетовом диапазоне приведена на рисунке 14.

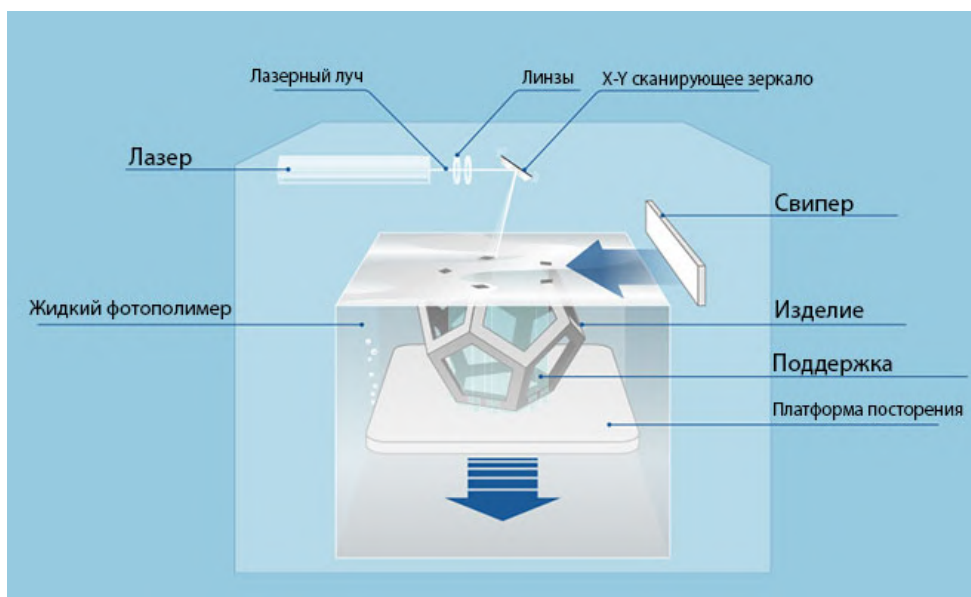


Рисунок 14 – Схема процесса стереолитографии [140]

В настоящее время метод стереолитографии успешно применяется не только для полимеров, но и для формирования изделий из функциональной керамики. В исследовании [141] демонстрируется возможность использования DLP-печати для создания сложноструктурированных изделий из прозрачного сцинтилляционного материала – церий-активированного алюминий-галлиевого граната гадолиния-иттрия GYAGG:Ce. Ключевым достижением данной работы является разработка стабильных фотополимеризуемых суспензий на основе изоборнилакрилата и трифункциональных сшивающих агентов, которые позволяют повысить содержание керамического наполнителя до 35 % об. при обеспечении текучести фотополимера и полного удаления органики при термообработке на воздухе. Последующее спекание при температурах до 1720 °C позволило получить полупрозрачную керамику с разрешением структурных элементов около 200 мкм и высокими сцинтилляционными характеристиками (световой выход ~40 фотонов/кэВ). Данный подход открывает путь к изготовлению детекторов ионизирующего излучения со сложной архитектурой.

Значительный прогресс в области фотополимеризуемых керамических систем демонстрируется в работах по стереолитографии ферритов. В частности, успешное получение Mn-Zn ферритовых керамических компонентов с использованием высоконаполненных суспензий (до 58 % об.) подтверждает принципиальную возможность печати магнитной керамики методом SLA [142]. Авторы данной работы преодолели фундаментальную проблему сильного поглощения УФ-излучения магнитными частицами за счет оптимизации параметров сканирования, в частности применения многократного сканирования одного слоя (от 6 до 8 проходов) для достижения необходимой степени полимеризации. Были установлены количественные зависимости между шириной и глубиной полимеризованной линии, а также оптимизированы параметры печати: скорость сканирования 2500 мм/с, шаг сканирования 2 мкм и мощность лазера 180 мВт. После печати проводилось многостадийное удаление органических компонентов в аргоне и спекание при 1200 °С в течение 90 мин, что позволило получить детали с плотностью 4,04 г/см³ и намагничённостью насыщения 58,6 emu/g. Микроструктурный анализ показал формирование плотной мелкозернистой структуры без макроскопических дефектов.

В отличие от относительно оптически прозрачных гранатовых систем и успешно напечатанных Mn-Zn ферритов, задача DLP-печати для такого материала, как гексаферрит стронция, является существенно более сложной и недостаточно освещенной в научной литературе. Это связано с оптическими свойствами данного материала: гексаферрит представляет собой непрозрачный тёмный порошок, обладающий исключительно сильным поглощением в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Интенсивное рассеяние и поглощение излучения с длиной волны 405 нм, стандартной для DLP-принтеров, создаёт значительные препятствия для обеспечения достаточной глубины полимеризации и равномерного отверждения по всему слою суспензии, наполненной порошком данного материала. Даже в случае Mn-Zn феррита, обладающего меньшим поглощением, потребовалось применение специальных методик многократного сканирования для достижения приемлемой глубины полимеризации. Для гексаферрита стронция, с его ещё более выраженными оптическими потерями, эта проблема усугубляется на порядок. Таким образом, разработка стабильных фотополимеризуемых суспензий на основе гексаферрита стронция, обеспечивающих как высокое содержание магнитного наполнителя, так и удовлетворительное проникновение УФ-излучения для формирования прочных зеленых тел, представляет собой нетривиальную научно-технологическую задачу. Её решение потребует комплексной оптимизации дисперсности порошка, реологического состава, концентрации фотоинициатора, а также, возможно, применения специальных спектрально-адаптированных фотоинициаторов или модификации источника излучения, выходящей за

рамки стандартных подходов, успешно примененных для гранатов и ферритов на основе марганца и цинка.

1.5.2.3 Методы экструзии филаментов и паст, наполненных металлическими и керамическими порошками

Метод послойного наплавления (Fused Deposition Modeling, FDM) представляет собой широко распространенный аддитивный процесс, основанный на термическом плавлении и координатном позиционировании печатной головки 3D-принтера, подающей быстроотверждаемый расплав полимерного материала. Принцип работы установки заключается в послойном построении модели за счет направленной экструзии термопластичного материала через разогретое сопло, диаметр которого обычно составляет от 0,2 до 0,8 мм. Формирование каждого слоя осуществляется за счет перемещения экструдера в горизонтальной плоскости XY с одновременным выдавливанием расплава, после чего рабочая платформа опускается на заданную величину, соответствующую толщине слоя, обычно находящейся в диапазоне от 0,05 до 0,30 мм (рисунок 15) [140]. Ключевым технологическим параметром является температурный режим нагрева сопла, варьирующийся в интервале от 190 °С до 280 °С, что обеспечивает оптимальную реологическую вязкость материала для стабильной экструзии и адгезии между слоями.

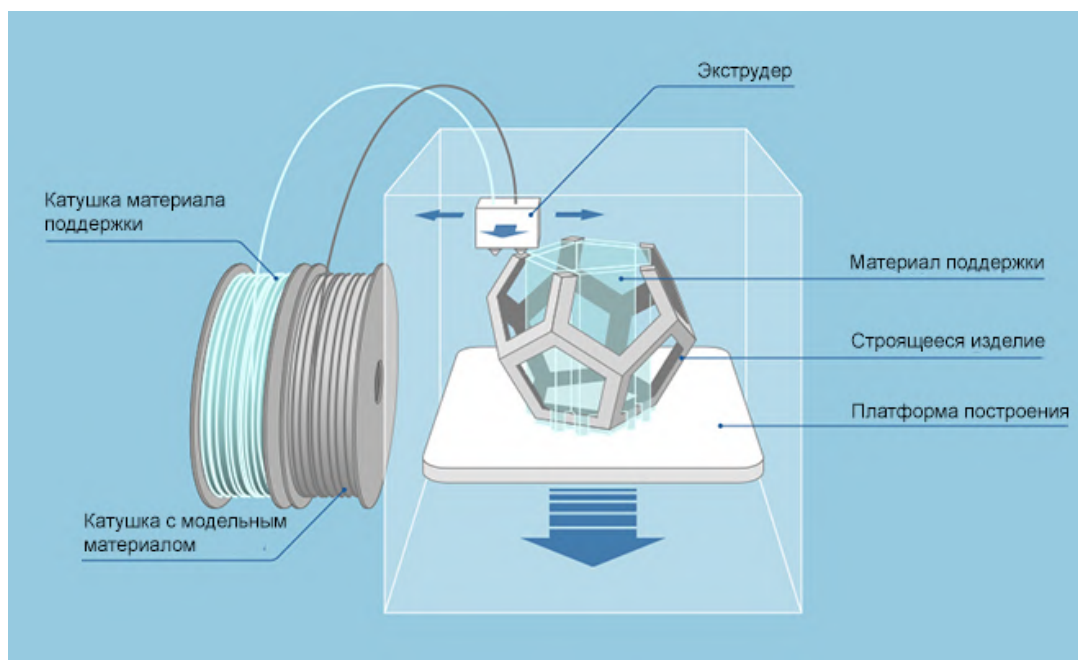


Рисунок 15 – Схема процесса FDM-печати [140]

Современный рынок материалов для аддитивного производства характеризуется активным развитием линейки композитных филаментов, наполненных дисперсными

порошками различной природы, что существенно расширяет функциональные возможности метода послойного наплавления. Коммерчески доступные материалы, включающие металлические порошки бронзы и нержавеющей стали в ассортименте компаний ColorFabb и Proto-pasta, керамические наполнители на основе оксида алюминия в серии LAY-Ceramic, а также волоконные композиты, армированные углеродным или стеклянным волокном, такие как Markforged Onyx и BASF Ultrafuse CF, позволяют не только имитировать внешние характеристики соответствующих материалов, но и целенаправленно модифицировать механические и функциональные свойства создаваемых изделий.

Результаты изготовления филамента, наполненного порошками гексаферрита стронция, и отработки режимов печати изделий из него приведены в работе [143]. В качестве термопластичного связующего, выступающего матрицей для магнитного порошка, использован полифениленсульфид (PPS), который обладает высокой температурой плавления – 280 °С. Для получения филамента диаметром 2,75 мм был использован порошок гексаферрита стронция с бимодальным распределением частиц с пиками в интервалах от 200 до 500 нм и от 1 до 5 мкм. Максимальное количество основного магнитотвердого материала составило 70 % масс., что эквивалентно 37,8 % об. Повышение уровня наполнителя до 90 % масс. не только привело к формированию хрупких филаментов, которые ломаются в процессе использования, что является недопустимым фактором для изготовления изделий как в промышленных, так и в условиях домашней печати, но и не позволило создать изделия с уровнем плотности близким к теоретическому ввиду повышенного образования дефектов в виде пор. Печать образцов производилась на принтере Hage 140L при температуре сопла диаметром 0,4 мм 335 °С.

При этом важнейшим аспектом данной работы стало изучение возможности формирования магнитной текстуры в процессе печати. Для этого применялась платформа с установленным под ней постоянным магнитом на основе МТМ системы Nd-Fe-B, создававшим внешнее магнитное поле, параллельное оси Z принтера (рисунок 16). Изотропный магнит, выступающий в качестве образца сравнения в данном исследовании, был напечатан на стеклянной подложке в отсутствии внешнего магнитного поля.

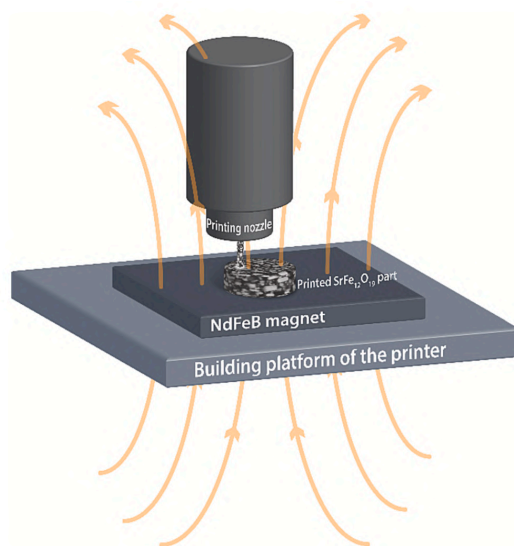


Рисунок 16 – Схема печати методом экструзии материала в магнитном поле [143]

Сравнительный анализ микроструктуры и магнитных свойств показал различие между изотропным и анизотропным образцами. Установлено, что использование неодимового магнита позволило изменять ориентацию частиц гексаферрита стронция в расплаве при температуре 335 °С, что подтверждается фотографиями микроструктуры с преимущественной ориентацией пластинчатых частиц гексаферрита вдоль направления поля по всей высоте 4-миллиметрового образца. Наличие текстуры напрямую отразилось на магнитных характеристиках: несмотря на то, что коэрцитивная сила обоих образцов находится на сопоставимом уровне 294,4 кА/м, остаточная намагниченность возросла с 23,9 етл/г для изотропного магнита до 39,7 етл/г для текстурированного, что соответствует увеличению на 61 %.

В группу аддитивных технологий, основанных на экструзии материала, входит не только широко распространенный метод FDM-печати, использующий в качестве сырья филаменты на основе термопластичных материалов, но и перспективное направление, связанное с послойным формованием керамических паст. Для отработки параметров данного процесса в рамках научных работ применяется установка PotterBot Micro 8 (рисунок 17), на которой ранее была успешно апробирована печать высокотемпературных сверхпроводников на основе керамики Y-Ba-Cu-O и материалов из оксида алюминия [144].



Рисунок 17 – Принтер экструзионной 3D-печати керамических паст
PotterBot Micro 8 [144]

Развитие данной методики для создания объемных ферритовых магнитов описано в исследовании, посвященном получению гексаферритов бария и стронция [16]. В качестве исходного сырья использованы порошки карбоната бария, стронция и оксида железа, взятые в стехиометрическом соотношении. Основной стадией подготовки материала стал тонкий помол смеси в планетарной мельнице, что позволило снизить размер частиц до 100 нм. Измельченные порошки диспергировали в водном растворе с добавлением поливинилового спирта в качестве связующего, полиэтиленгликоля как пластификатора и диспергатора, формируя пасту с высоким содержанием твердой фазы на уровне 73,4 % масс., которая, согласно реологическим исследованиям, обеспечивает стабильную экструзию через сопло диаметром 400 мкм.

Процесс печати осуществлялся слой за слоем с высотой 0,6 мм при скорости движения экструдера 5 мм/с. После сушки на воздухе полученные заготовки подвергались термической обработке в температурном интервале от 1050 °С до 1250 °С для удаления органики и формирования требуемого фазового состава. Микроструктурный анализ показал, что размер зерен в спеченных образцах увеличивался с ростом температуры отжига от 0,3 до 2 мкм. Оптимальным режимом стал отжиг при температуре 1150 °С, при котором удалось достичь уровня коэрцитивной силы от 320 до 480 кА/м. Намагниченность насыщения объемного магнитотвердого материала составила 72 ед/г, приближаясь к

теоретическому пределу, а максимальное энергетическое произведение – 20 кДж/м^3 , что объясняется формированием мелкозернистой микроструктуры с размерами зерен, близкими к размеру однодоменности.

Таким образом, метод экструзионной печати керамических паст и филаментов, высоконаполненных порошками магнитотвердых материалов открывает путь к созданию постоянных магнитов со сложной архитектурой и высокими гистерезисными характеристиками. Однако, оба метода требуют тщательного подбора исходного сырья, представляющего собой композиционный материал на основе органических компонентов и керамического или металлического порошка, а также оптимизации параметров печати для достижения требуемой плотности и распределения частиц магнитного порошка в объеме изделия.

1.5.3 PIM-технология

Современные аддитивные технологии, безусловно, открывают уникальные возможности для создания магнитных систем со сложной пространственной архитектурой. Однако существующие методы трёхмерной печати постоянных магнитов находятся на ранней стадии разработки и пока не позволяют достичь характеристик, сравнимых с коммерческими аналогами, полученными классическими методами. Существенным ограничением также является сложность организации крупносерийного производства, что делает аддитивные технологии рентабельными преимущественно для изготовления единичных прототипов или специализированных изделий малой серии.

Указанные технологические ограничения обуславливают актуальность поиска альтернативных процессов, способных сочетать гибкость аддитивного производства в части создания изделий с высокой сложностью конфигурации с производительностью и высокими функциональными характеристиками, которые характерны для технологии порошковой металлургии. Перспективным решением данной задачи является внедрение технологий Powder Injection Molding (PIM-технологий), в основе работы которых лежат процессы литья под давлением полимеров высоконаполненных металлическими и керамическими порошками.

PIM-технологии не входят в стандартный перечень аддитивных процессов, однако по своему принципу они близки к методу Binder Jetting. Данный класс АТ ориентирован на печать металлических и керамических изделий, а его разновидность, используемая для получения песчано-полимерных форм, демонстрирует высокую эффективность при

крупносерийном производстве деталей сложной геометрии. Это выводит Binder Jetting в число наиболее коммерчески успешных аддитивных технологий.

Сравнительный анализ процесса аддитивного производства Binder Jetting и методов РИМ позволяет выявить не только сходство различных технологических переделов, но и общую терминологию. В частности, это касается промежуточных изделий, которые производятся данными методами. Для их обозначения применяются термины «green body», что переводится как «зеленая заготовка/тело» и «brown body» – «коричневая заготовка/тело». Данные термины, укоренившиеся в технической литературе, изначально отражали визуальные характеристики промежуточных продуктов обработки, обусловленные составом и объемной долей применяемого связующего.

Фундаментальное различие между рассматриваемыми методами заключается в типах материалов связующего. В технологии Binder Jetting преимущественно применяется полимерный клеевой состав, тогда как в РИМ-процессе используется многокомпонентная полимерная матрица, содержащая компоненты основного первичного связующего, вторичное связующее, пластификаторы и поверхностно-активные добавки в строго регламентированных пропорциях [145]. Именно состав связующей системы определяет последующие стадии обработки промежуточных деталей – этап удаления органических компонентов и спекание, которые требуются для полного удаления связующего и создания объемных изделий на основе материалов используемых порошковых композиций, определяющих основные функциональные характеристики.

Применение данного подхода открывает возможности к созданию изделий сложной конфигурации без использования механической обработки, которые не уступают аналогам, полученным субтрактивными методами. Это определяет высокий коэффициент использования материала (КИМ), который для РИМ-технологий находится на уровне более 95 %. При этом данный метод отличается уникальными возможностями в части обеспечения стабильности воспроизведения геометрии изделий в условиях серийного производства. Технология демонстрирует исключительную экономическую эффективность при средних и крупных тиражах от 10 тысяч изделий, где себестоимость единицы продукции становится сопоставимой с традиционными методами массового производства [14].

Технология РИМ демонстрирует значительную гибкость в отношении материалов, из которых могут быть изготовлены изделия. В настоящее время серийно выпускается сырье для данного метода на основе нержавеющей сталей, титана для изготовления имплантатов и медицинских инструментов, керамики на основе оксидов циркония и алюминия, а также тяжелых вольфрамовых сплавов. При этом серийное производство изделий из ранее не

используемых в данном процессе материалов требует тщательной обработки каждой стадии технологического режима: от подготовки порошков до спекания.

PIM-технология состоит из четырех основных операций. Начальная стадия заключается в подготовке сырья на основе связующего и порошков заданного состава, за которой следует этап впрыска сырья при температуре его плавления в пресс-форму. Для формирования текстуры и создания анизотропных магнитов этап прессования в термопластавтомате проводится в магнитном поле, которое ориентирует частицы порошка в заданном направлении. Последующий этап нужен для удаления основной части связующего, полное удаление происходит на последнем этапе спекания. На рисунке 18 приведена технологическая схема процесса получения объемных магнитотвердых материалов методом PIM.

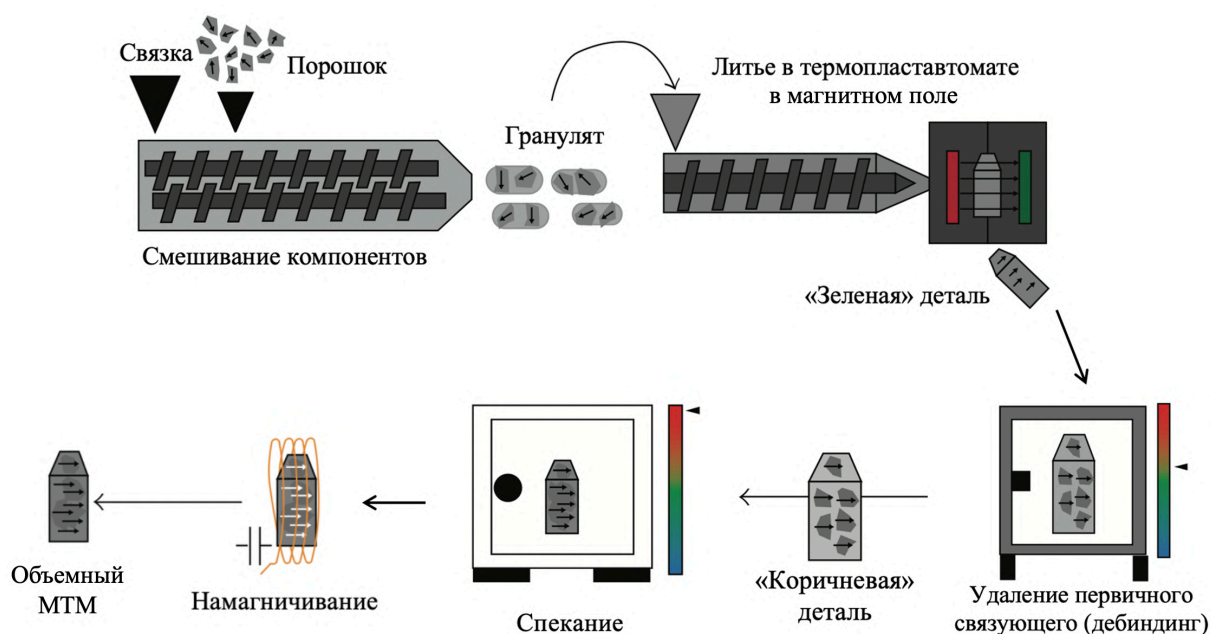


Рисунок 18 – Процесс изготовления постоянных магнитов методом Powder Injection Molding [146]

1.5.3.1 Выбор связующего и получение гранулята

В соответствии с данной схемой начальная стадия технологического процесса заключается в подготовке сырья, обозначаемого в международной терминологии как «feedstock», а в русскоязычных источниках определяемого термином «гранулят». Данный материал представляет собой систему, состоящую из частиц основного материала преимущественно сферической формы, находящихся в полимерной матрице, сформированной комбинацией термопластичных связующих компонентов [147].

Качество получаемого гранулята играет определяющую роль во всем последующем технологическом цикле РИМ-процесса, где оптимальный подбор гранулометрического состава порошка и реологических характеристик гранулята является основным критерием достижения воспроизводимости характеристик конечных изделий в серийном производстве.

В зависимости от используемого порошка РИМ-технология делится на два направления: СИМ и МИМ, которые расшифровываются как Ceramic Injection Molding и Metal Injection Molding и свидетельствуют о типе используемого материала, которыми выступают керамика и металлы/сплавы соответственно.

Одним из ключевых параметров порошковых материалов, оказывающих значительное влияние на качество изготовления деталей методом РИМ-технологий, является гранулометрический состав. Аналогично большинству аддитивных процессов, в данном методе отдается предпочтение сферическим порошкам, использование которых позволяет достичь оптимальных реологических характеристик расплава гранулята при его заливке в пресс-форму термопластавтомата. Основным способом получения таких порошков является метод газовой атомизации.

Оптимальным диапазоном распределения частиц по размерам для методов РИМ является интервал от 5 до 20 мкм, что обусловлено требованиями к равномерному заполнению тонких форм с толщиной стенки от 0,5 до 2 мм, минимизации усадки при спекании и производства изделий с плотностью более 95 % от теоретической [148]. Достижение заданных гранулометрических характеристик порошков обеспечивается применением методов сепарации, включая воздушную классификацию и использование вибросит [149].

Ключевой принцип подбора связующего для РИМ-технологии – это обеспечение поэтапного удаления его компонентов, например, при разных температурах или в различных растворителях. При этом компоненты связки не должны вступать в химическое взаимодействие с частицами порошка, а также должны обеспечивать требуемую реологию при температуре компактирования в термопластавтомате и стабильную геометрию изделий при спекании. Для достижения этих целей в промышленности чаще всего применяют многокомпонентные системы на основе полиэтилена высокого давления (ПВД), полиоксиметилена (ПОМ), парафина, метилцеллюлозы или полиакриламида. Дополнительно в состав вводят поверхностно-активные вещества (например, стеариновую или олеиновую кислоту), которые улучшают смачивание и распределение металлических частиц в объеме фидстока, способствуя формированию равномерной полимерной оболочки вокруг каждой частицы.

Первым этапом приготовления связующего выступает сушка органических компонентов и навеска. Далее подготовленные материалы подаются в смеситель (миксер или аттритор). В процессе перемешивания, при необходимости, в смесь вводят поверхностно-активные вещества. Полученный материал перемещают в гранулятор, куда дозированно подаётся также металлический или керамический порошок. При нагреве и вращении шнеков гранулятора формируется однородная композиция, продавливаемая через фильеры.

В зависимости от целевого метода, одну и ту же смесь превращают в разные типы сырья. Для FDM-печати её вытягивают в нить и сматывают в катушки, формируя филамент. При подготовке материала для РИМ-технологии на выходе из экструдера с помощью встроенных режущих устройств нить нарезают на цилиндрические гранулы длиной от 2 до 4 мм. Образующиеся гранулы охлаждаются в процессе падения и попадают в приёмный бункер. Далее при инъекционном прессовании на термопластавтомате (ТПА) фидсток используется для получения первых промежуточных «зеленых» деталей.

В рецептуре гранулята используют три органических компонента, причём каждый из них имеет своё технологическое назначение. Основной компонент первичного связующего обеспечивает сохранение формы «зеленой» детали после прессования и определяет возможность качественного литья гранулята в пресс-форму, после получения прессовки он должен разлагаться в процессе выдержки в растворителе и/или выгорания при низких температурах. Компонент вторичного связующего формирует жесткий каркас «коричневой» детали и характеризуется более высокой температурой разложения или стойкостью в определённой среде, что способствует удержанию частиц порошка в процессе и после удаления первичного компонента связующего. Третий компонент представляет собой поверхностно-активные вещества, которые улучшают взаимодействие порошка с органической матрицей и выполняют смазочную функцию, снижая риск коробления изделия при выдавливании из пресс-формы.

В ходе разработки систем связующего рассматривался широкий спектр материалов, среди которых особое распространение получили термопласты, такие как парафин, полиэтилены высокого и низкого давления и полистирол. Для улучшения технологических характеристик гранулятов подобно легированию сплавов, связующие систематически модифицируют дополнительными добавками, в том числе ПАВами в количестве от 0,5 до 1 % масс., что существенно повышает прочность «коричневых» деталей. Кроме того, их содержание в фидстоке позволяет корректировать реологию расплава при его компактировании в термопластавтомате и влияет на параметры изготовления последующих промежуточных деталей [150].

Рост числа патентных разработок в сфере гранулятов для метода РИМ отражает динамичное развитие данного направления, обусловленное разнообразием используемых компонентов связующего. Тем не менее, такие ведущие компании, как BASF и GKN Sinter Metals, уже сформировали оптимальные рецептуры фидстоков, которые определяют стандарты в данной области. При изготовлении гранулятов компоненты смешиваются равномерно, чтобы обеспечить не только гомогенность в объеме исходного материала, но и в «зелёной» детали. При этом должно выполняться основное требование – первичный компонент должен удаляться в условиях, которые влияют на целостность вторичного компонента связующего, позволяя ему выполнять роль каркаса «коричневой» детали и обеспечивать возможность её транспортировки для проведения последующего этапа спекания.

Для производства продукции высокого качества на этапе изготовления сырья важно точно соблюдать пропорции компонентов связующего. Обычно доля вторичного компонента составляет от 26 до 32 % масс., основное содержание в системе занимает первичный компонент и не более 2 % масс. отводится для введения ПАВов.

В РИМ-технологии двухкомпонентные связующие, хотя и обеспечивают приемлемую реологию гранулята, приводят к высокому проценту брака из-за склонности промежуточных заготовок к деформации. Дополнительным недостатком является длительность операций удаления полимерной основы, которая может достигать до 100 часов и более, что резко снижает производительность. Примеры таких двухкомпонентных составов описаны в патентах [151] (парафин в комбинации с синтетическим полиэтиленовым воском) и [152] (смесь термопластичных смол – полиэтилена или полипропилена с воском, который может быть как синтетическим, так и натуральным, включая пчелиный). Альтернативным подходом служат многокомпонентные связующие [153], содержащие поливиниловый спирт, этенилэтаноат и полистирол. Для их удаления применяют соляную кислоту; в рецептуру также вводят поверхностно-активные вещества и пластификаторы.

Каталитический механизм удаления полиоксиметилена (ПОМ, известного также как полиацеталь) позволяет формировать в «коричневых» заготовках открытую пористость, что необходимо для контролируемой усадки при спекании. Сам полимер обладает высокой механической прочностью и термической стабильностью, его температура плавления составляет около 180 °С. ПОМ используют для производства гранулятов в смеси с полиэтиленом, полипропиленом или поливиниловым спиртом. Для улучшения смачиваемости частиц порошка и адгезии к полимерной матрице в композиции на основе

ПОМ часто вводят стеариновую кислоту. На базе этого полимера фирма BASF создала и запатентовала гранулят, выпускаемый под торговой маркой Catamold [154].

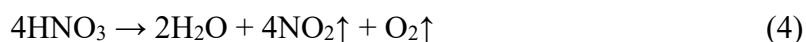
Связующее на основе полиоксиметилена характеризуется наличием в молекулах полимера повторяющихся углерод-кислородных связей. Под воздействием температуры порядка 120 °С происходит процесс деполимеризации полиоксиметилена с образованием газообразного формальдегида (мономер):



Процесс деполимеризации протекает с высокой скоростью при данной температуре с образованием газообразного формальдегида. Молекулы формальдегида способны легко диффундировать между частицами порошка, не разрушая пористую структуру коричневой детали [155]. При этом вторичное связующее, имеющее более высокую температуру плавления, сохраняется и препятствует пластической деформации заготовок, что особенно важно для изделий, требующих соблюдения точных допусков.

Процесс удаления полиоксиметилена можно интенсифицировать, если вести процесс деполимеризации в окислительной среде, источником которой при температуре 110 °С являются пары азотной кислоты.

Азотная кислота в процессе каталитического удаления связующего разлагается с выделением оксида азота (IV) и кислорода:



Механизм реакции паров азотной кислоты с компонентами смеси является сложным химическим процессом, реакция вероятнее всего будет протекать либо с образованием оксидов, где в качестве окислителя будет выступать оксида азота (IV) или кислород, либо с образованием солей (нитратов). Ввиду повышенной активности порошки основных МТМ систем Sm-Co-Fe-Cu-Zr и Nd-Fe-B могут вступать в реакцию с потенциальными растворителями в процессе каталитического удаления связующего, а также окисляться в ходе термического разложения связующего. На текущий момент в научно-технической литературе не зафиксировано систематических исследований, направленных на изучение возможности применения связующего на основе полиоксиметилена для получения постоянных магнитов из порошков магнитотвердых сплавов на основе редкоземельных металлов. В связи с этим в рамках настоящей работы также представляется необходимым экспериментально определить принципиальную возможность использования связующего

на основе полиоксиметилена, удаление которого проводится каталитическим методом в парах азотной кислоты при нагреве до температур порядка 140 °С, для работы с МТМ системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

К перспективным направлениям разработки фидстоков на основе высокоактивных МТМ относится применение связующих, удаление которых осуществляется методами, не подразумевающими контакта частиц порошка с воздухом или парами азотной кислоты при повышенных температурах, так как это ведет к окислению исходного материала. В настоящее время выполнен ряд исследований, направленных на подбор состава органических компонентов для приготовления гранулятов на основе порошков магнитотвердых материалов системы Nd-Fe-B.

Одним из ранних подходов стала разработка фидстока на основе водного раствора метилцеллюлозы, предложенная О. Yamashita в работе [156]: порошок сплава Nd-Fe-B смешивали со связующим при температуре 10 °С, после чего полученную смесь подавали в предварительно нагретую до 80 °С пресс-форму. Данное исследование стало одной из первых попыток создания текстуры в промежуточных деталях за счет проведения этапе компактирования в магнитном поле напряжённостью 1,35 МА/м. Уменьшение вероятности окисления «зеленой» детали реализовано через вакуумную сушку и проведения стадии термического удаления связующего в восстановительной атмосфере при 200 °С в течение 30 мин позволили удалить более 80 % масс. углерода, входящего в состав связующего. Несмотря на довольно высокие остаточные уровни кислорода (0,9 % масс.) и углерода (0,08 % масс.) в спечённом материале, анизотропный магнит, полученный МІМ-методом с использованием водного раствора, содержащего 2 % масс. метилцеллюлозы, достиг коэрцитивной силы 1100 кА/м и максимального энергетического произведения 287,2 кДж/м³. Однако, данный тип связующего не был использован в дальнейших работах, что может быть связано с высокой склонностью к окислению порошков Nd-Fe-B в водных растворах [157].

В первых работах, посвященных развитию РІМ-технологий для изготовления магнитов Nd-Fe-B, сообщается об использовании однокомпонентных связующих. В 1998 году в работе [158] из гранулята на основе порошка МТМ и парафинового воска были получены неодимовые магниты с коэрцитивной силой 353 кА/м с низким содержанием остаточных углерода и кислорода на уровне 0,09 и 0,39 % масс. соответственно. В дальнейшей работе [159] авторы сравнили 16 различных фидстоков, состоящих из 50 % об. порошка и 50 % об. однокомпонентного связующего. Подтверждено, что эффективность удаления углерода сильно зависит от атмосферы проведения термической обработки. Воздух, гелий, аргон и азот дают остаточное содержание углерода в пределах от 0,08 до

0,63 % масс. Замена на водород резко снижает этот показатель: до 0,046 % масс. для стеариновой кислоты и до 0,12 % масс. для парафинового воска. При этом в исследовании не сообщается об уровне магнитных свойств, так как целью работы было сравнение степени загрязнения объемных изделий на финальной стадии процесса. Установлено, что низкомолекулярные воски и полимеры, разлагающиеся за счёт испарения и цепной деполимеризации, оставляют меньше остаточного углерода, чем полимеры, разрушающиеся по механизму случайной деполимеризации: содержание углерода линейно возрастало с логарифмическим увеличением молекулярной массы используемых связующих.

Несмотря на это в последних исследованиях сообщается об использовании в качестве основного компонента связующего полиолефинов в комбинации с парафином [160-163]. Использование такой системы позволяет вести процесс удаления первичного связующего при относительно низких температурах в интервале от 120 °С до 140 °С, что снижает риск окисления высокоактивных редкоземельных порошков, однако полиолефины разлагаются по механизму случайной деполимеризации, что приводит к образованию значительного количества остаточного углерода на уровне от 0,1 до 0,5 % масс. Согласно данным исследования М.А. Carvalho [164], у ПМ системы Nd-Fe-B, полученных методом РИМ, плотность составила 6,23 г/см³, а уровень загрязнения углеродом от 0,10 до 0,15 % масс. Для сравнения, образцы, изготовленные по традиционной технологии порошковой металлургии, имели плотность 7,02 г/см³ и содержание углерода не более 0,06 % масс. Авторы связывают деградацию магнитных свойств в первом случае именно с фактором наличия повышенного содержания примесей. Для подтверждения этого были выполнены эксперименты по целенаправленному введению различных углеродсодержащих добавок в магниты, изготавливаемые по классической технологии. Установлено, что природа взаимодействия порошка Nd-Fe-B с продуктами разложения полимерного связующего в процессе реализации этапов РИМ-технологии отличается от механизма твердофазной реакции с графитом: при одинаковом остаточном содержании углерода добавка на основе графита оказывала меньшее влияние на магнитные характеристики, чем продукты после неполного удаления органического связующего.

Определение эффективных материалов, которые могут быть использованы в качестве основного компонента связующего, проведено Hartwig Т. в работе по исследованию влияния состава фидстоков на уровень остаточного углерода в магнитах после спекания [162]. В данном исследовании грануляты изготовлены на основе порошка сплава (Nd,Dy)_{14,35}Fe_{79,4}B_{6,14} со средним размером частиц 4,6 мкм, полиэтилена (вторичный компонент связующего), полиоксиметилена и воско-полимерного первичного связующего.

Подготовка исходного сырья для РИМ-технологии проведена путем смешивания компонентов при 120 °С в инертной атмосфере аргона с воско-полимерным связующим и при 170 °С – со связующим на основе полиоксиметилена, содержание порошка варьировалось от 58 до 60 % об. Полученные фидстоки перерабатывали литъём под давлением, в том числе во внешнем магнитном поле для получения анизотропных магнитов. После литья проводили удаление первичного компонента связующего в гексане, затем термическое удаление в водороде до 500 °С с последующими спеканием и термообработкой. При работе со связующим на основе полиоксиметилена авторы столкнулись с принципиальной проблемой: при температуре литья 170 °С гранулят начинал быстро разлагаться, что не позволило получить образцы заданной геометрии. Кроме того, как было показано О. Yamashita, при температурах выше 100 °С окисление порошка Nd-Fe-B резко интенсифицируется. Следовательно, связующее не должно содержать кислород, а процесс формования следует вести при минимально возможных температурах. Композиция на основе воска, в отличие от полиоксиметилена, пригодна для переработки уже при температурах порядка 100 °С, что позволяет избежать окисления. При этом уменьшение доли полимерной основы даже на 2 % об. привело к снижению степени загрязнения спечённого магнита углеродом: 0,056 % масс. для образцов с содержанием порошка МТМ 60 % об. и 0,073 % масс. для образцов с 58 % об., что подтверждает необходимость оптимизации соотношения компонентов гранулята.

Трёхкомпонентная система на основе парафинового воска, линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и стеариновой кислоты исследована в работе [165]. В ходе экспериментов авторы статьи варьировали содержание компонентов при фиксированной загрузке порошка 55 % об. для оценки реологических свойств (таблица 2).

Таблица 2 – Состав органического связующего в гранулятах на основе МТМ состава (Nd, Pr, Ce, Dy)_{32,3}(Fe, Co, Al, Cu, Ga, Zr)_{65,5}B

№ гранулята	ЛПЭНП, % об.	Парафиновый воск, % об.	Стеариновая кислота, % об.
А	52,5	41,25	6,25
Б	45,0	47,50	7,50
В	37,5	53,75	8,75
Г	35,0	60,00	5,00

Выявлено, что увеличение доли ЛПЭНП повышает вязкость и механическую прочность отливок, но ведет к снижению текучести; рост содержания парафинового воска снижает вязкость и позволяет понизить содержание остаточного углерода, так как он удаляется на первом этапе в среде растворителя, однако делает «зелёные» детали более

хрупкими и неудобными для транспортировки; стеариновая кислота благодаря низкой молекулярной массе позволяет наиболее эффективно снижать вязкость. Все исследованные составы проявляли псевдопластичное течение с вязкостью менее 1000 Па·с при температуре 160 °С и скорости сдвига 1000 с⁻¹, что соответствует требованиям к сырью для МІМ-технологии.

Сравнение плотности спечённых образцов показало, что составы А, Б и В имеют близкие значения, при этом наибольшая плотность достигнута для гранулята В с максимальным содержанием стеариновой кислоты, которая улучшает смачивание частиц и стабилизирует дисперсию (таблица 3). Однако избыток стеариновой кислоты чрезмерно снижает вязкость, усложняя работу с данным типом сырья.

Таблица 3 – Характеристики спеченных магнитов, полученных из гранулятов на основе МТМ состава (Nd, Pr, Ce, Dy)_{32,3}(Fe, Co, Al, Cu, Ga, Zr)_{65,5}B

№ гранулята	Плотность, г/см ³	Содержание кислорода, % масс.	Содержание углерода, % масс.	B _r , Тл	H _{см} , кА/м	(BH) _{max} , кДж/м ³
А	6,83	0,6097	0,1356	0,57	356,6	47,8
Б	6,85	0,4468	0,2012	0,59	744,6	55,7
В	6,94	0,5121	0,1949	0,59	461,4	47,8
Г	6,61	0,4966	0,1165	0,54	499,3	39,8

Все фидстоки показали допустимый уровень содержания примесных элементов, но гранулят Б отличался наименьшим содержанием кислорода и наибольшим – углерода. При этом гистерезисные свойства изделий, полученных на его основе, оказались наиболее высокими. Самые низкие свойства были у изделий из гранулята А, что связано с наибольшим содержанием кислорода и что подтверждает приоритетную роль кислорода в деградации магнитных характеристик при изготовлении магнитов методом РІМ-технологии. По совокупности результатов гранулят Б определен оптимальным и на его основе проведена оптимизация загрузки порошка. Повышение содержания магнитотвердого материала с 55 до 57 и 58 % об. привело к росту плотности. Наилучшие характеристики достигнуты при 58 % об.: плотность 7,54 г/см³, остаточная индукция 0,6 Тл, коэрцитивная сила 744,6 кА/м.

Большинство исследований, направленных на отработку технологических режимов получения постоянных магнитов методом МІМ-технологии, выполняется в научно-исследовательских центрах и университетах Центральной Европы. При этом отработка технологических процессов ведётся не только на лабораторном, но и на опытно-промышленном уровне. Компания MIMplus, являющаяся признанным лидером в области производства редкоземельных магнитов методом МІМ-технологий, достигла серийного

выпуска неодимовых и цериевых магнитов. В противоположность этому, для системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr открытые публикации практически не содержат сведений ни о рецептурах фидстоков, ни о технологических параметрах их переработки. Разработка соответствующих процессов для самарий-кобальтовых магнитов находится в стадии активных исследований и к настоящему времени не завершена. Вероятно, что это связано со спецификой применения данных магнитов: благодаря высокой термической стабильности они используются в специализированном оборудовании, что обуславливает необходимость соблюдения режима коммерческой тайны при проведении соответствующих разработок. Вследствие этого на сегодняшний день в доступной литературе имеется только одна публикация, непосредственно посвящённая данной тематике: в работе [166] метод МММ рассматривается как перспективная альтернатива классической технологии порошковой металлургии, однако ключевой проблемой является окисление порошка на стадии смешения со связующим в интервале от 100 °С до 150 °С.

Для защиты от окисления авторы применили поверхностную обработку порошка со средним размером частиц от 3 до 6 мкм путём 12-ти часовой выдержки в растворах ацетона с силаном КН-550, полиметилметакрилатом (ПММА) и стеариновой кислотой. Связующее было приготовлено с использованием основного первичного компонента – парафинового воска. Режим термической обработки образцов включал спекание при 1220 °С в течение 1 ч, затем гомогенизационный отжиг при 1175 °С, изотермическую выдержку при 850 °С (8 ч) и снижение температуры до 400 °С со скоростью 0,7 °С/мин.

Методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа установлено, что наилучшую защиту от окисления при нагреве обеспечивает обработка силаном, причём с ростом концентрации силана масса образца увеличивается меньше, что свидетельствует об улучшении стойкости порошка к окислению. Структурная формула силановых аппретирующих агентов – $Y-R-SiX_3$, где X – легко гидролизующаяся алкоксигруппа, Y – органофункциональная группа, способная реагировать с органическими компонентами связующего. При обработке порошка сплава на основе самария в растворе силана после гидролиза образует силанол. Гидроксильная группа силанола формирует водородную связь на поверхности частиц порошка. При дальнейшем гидролизе водородная связь переходит в ковалентную. Структурная формула ковалентной связи – $Si-O-M$, где M обозначает поверхность частицы. При нагреве порошка гидролизат конденсируется и олигомеризуется, образуя на поверхности частиц сетчатую плёнку. Благодаря этому порошок изолируется от воздуха, и реакция окисления подавляется [167, 168].

Экспериментально установлено, что стойкость к окислению порошков, обработанных в растворах на основе стеариновой кислоты и ПММА является высокой в

первые 20 мин – прирост не превышает 0,1 % масс. благодаря изоляции частиц органической плёнкой. Однако при дальнейшем нагреве органика испаряется, и окисление ускоряется. Поскольку стадия смешения порошка со связующим занимает от 20 до 60 мин и наибольший риск окисления приходится на её начало, данный метод обработки порошков для МІМ-технологии является целесообразным. Тем не менее, обработка ПММА ведет к снижению текучести и повышает вязкость порошка, что является неблагоприятным фактором для осуществления основной стадии литья гранулята в технологической схеме процесса МІМ. В отличие от этого, обработка стеариновой кислотой не влияет на технологичность, поскольку стеариновая кислота является необходимым компонентом связующего. По данным дифференциально-термического анализа температура начала окисления порошка, обработанного стеариновой кислотой, практически такая же, как после обработки силаном, что дополнительно подтверждает эффективность данного компонента. Однако, как показали дальнейшие эксперименты, обработка силаном приводит к загрязнению кремнием и ухудшению спекаемости, тогда как стеариновая кислота разлагается при спекании, не оставляя значительного количества углерода. Контроль магнитных свойств и плотности образцов (таблица 4), полученных на основе разных типов гранулятов, также подтвердил эффективность использования стеариновой кислоты, что соответствует низкому содержанию кислорода на уровне 0,33 % масс. и сопоставимо с уровнем кислорода в коммерчески выпускаемых магнитах.

Таблица 4 – Характеристики спеченных магнитов, полученных из гранулятов на основе парафинового воска различных составов на основе МТМ системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

№ гранулята	Вторичный компонент связующего	Плотность, г/см ³	Содержание кислорода, % масс.	V _r , Тл	H _{см} , кА/м	(BH) _{max} , кДж/м ³
1	Силан КН-550 с содержанием 1 % масс.	7,42	0,55	0,71	1614	98
2	Силан КН-550 с содержанием 5 % масс.	7,19	0,55	0,67	955	76
3	ПММА	Низкая текучесть не позволяет изготовить «зеленую» деталь				
4	Стеариновая кислота	9,19	0,33	1,03	1616	186
Образец, полученный по классической технологии порошковой металлургии		8,21	0,02-0,35	1,01	1990	193

Таким образом, проведённый аналитический обзор литературных источников показал, что перспективным методом защиты порошков системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr от окисления в процессе получения магнитов на их основе методом МИМ-технологии наиболее эффективным компонентом связующего является стеариновая кислота. Ее использование в сочетании со связующим на основе парафинового воска позволяет получать спечённые магниты с высоким уровнем магнитных свойств. Вместе с тем в доступной научно-технической литературе отсутствуют систематические сведения о режимах удаления связующего и точных рецептурах гранулятов для указанного класса магнитотвердых материалов, что обуславливает актуальность проведения экспериментальных исследований, направленных на разработку составов фидстоков и отработку технологических параметров всех стадий процесса МИМ-технологии применительно к сплавам системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

Кроме того, важным параметром, определяющим реологию фидстока и качество конечных изделий, является форма частиц порошка. С точки зрения обеспечения текучести и высокой плотности упаковки при минимальной вязкости гранулята наилучшей формой частиц считается сферическая. Однако ввиду высокой сложности и стоимости получения сферических порошков сплавов на основе редкоземельных металлов, отработка режимов получения постоянных магнитов методом РИМ на начальных этапах целесообразно вести с использованием промышленных порошков неправильной формы.

Несмотря на кажущиеся недостатки, в приведенных выше работах подтверждена принципиальная возможность получения постоянных магнитов с высоким уровнем свойств именно с использованием осколочных порошков. Так, в работе [166] порошок Sm-Co-Fe-Cu-Zr для МИМ-технологии был получен методом помола в среде бензина для защиты от окисления. Кроме того, компания MIMplus в своем производственном цикле получает гранулят на основе порошков сплавов систем Nd-Fe-B и Ce-Fe-B осколочной формы, изготовленных методом водородного охрупчивания [169]. При этом возможно использование в качестве исходных материалов порошков, полученных методом рециклинга использованных магнитов, что способствует снижению негативного влияния на экологию при производстве ПМ.

Существенным преимуществом применения осколочных порошков является повышенная прочность «коричневых» деталей после удаления первичного связующего, что позволяет сохранить геометрию на последующих этапах. Основным недостатком при этом остается несколько пониженная плотность упаковки частиц и, как следствие, более высокая вязкость смеси по сравнению с системами на основе сферических порошков, а также

сложность создания развитой структуры открытых пор, влияющая на качество усадки и удаление вторичных компонентов связующего в процессе спекания.

1.5.3.2 Получение «зеленой» детали

Процесс компактирования расплавленного гранулята в термопластавтомате требует оптимального выбора температуры проведения процесса, при которой фидсток будет обладать требуемой текучестью в состоянии размягчения связующего, и давления прессования. Цель данного этапа состоит в том, чтобы равномерно расположить частицы порошкового материала в объеме связующего уже имеющую форму близкую к форме финального изделия. Неоднородность упаковки материала приведет к неравномерным изменениям линейных размеров изделия в процессе спекания, поэтому на второй стадии технологического процесса важно обеспечить получение промежуточной детали без дефектов литья.

Для большинства коммерчески выпускаемых гранулятов температурный диапазон находится в диапазоне от 100 °С до 180 °С. При этом температура сопла обычно поддерживается на более высоком уровне, в то время как пресс-форму также нагревают до температуры порядка 40 °С. Важно не перегреть сопло, так как это приводит к снижению вязкости материала и вытеканию расплава гранулята из сопла между циклами формования.

Величина давления, которое используется для впрыска расплава гранулята в подогретую пресс-форму термопластавтомата обычно составляет от 15 до 30 МПа, однако в ряде случаев сообщается о приложении повышенного давления величиной до 200 МПа. Применение избыточного давления оказывает незначительное влияние на плотность компакта, но может вызывать сепарацию связующего и его проникновение вдоль линии разъема пресс-формы, а также создает напряжения в области литниковой системы, приводя к деформации изделий.

Время заполнения пресс-формы расплавленным гранулятом в среднем составляет от 0,2 до 3 секунд, что обеспечивает быстрое и равномерное заполнение полости формы. Для того, чтобы расплав равномерно распределился по объему пресс-формы, повторяющей сложную конфигурацию потенциального изделия, требуется прикладывать давление также сразу после операции впрыска расплава. Время уплотнения и формирования «зеленой» детали находится в интервале от 2 до 60 секунд и зависит от конфигурации и габаритов изделия. Время охлаждения детали составляет от 18 до 45 секунд. Таким образом, минимальное время полного цикла получения «зеленой» детали составляет порядка 8 секунд, максимальное время – 6 минут [15].

На рисунке 19 представлены образцы продукции, изготавливаемой по РИМ-технологии, а в таблице 5 приведены режимы формования соответствующих «зелёных» заготовок.



Рисунок 19 – Примеры продукции, серийно выпускаемой методом РИМ-технологии [15]

Таблица 5 – Параметры режимов получения «зеленых» изделий методом РИМ-технологии [15]

Изделие	Предохранитель спускового крючка	Разъемный болт	Колесо турбокомпрессора	Резец
Порошок	Сталь	Сталь	Нитрид кремния	Оксид алюминия
Масса, г	40	55	70	100
Температура на выходе материального цилиндра, °С	180	130	140	110
Температура пресс-формы, °С	40	30	35	40
Скорость подачи расплава гранулята, об/мин	35	40	50	65
Время заполнения пресс-формы расплавом гранулята, с	0,6	0,5	0,4	0,3
Давление прессования, МПа	8	3	7	5
Продолжительность прессования, с	3	8	12	15

Для оптимизации параметров стадии формования «зеленых» деталей широко применяется компьютерное моделирование процесса заливки расплава гранулята в подогретую пресс-форму в специализированном программном обеспечении, которое позволяет прогнозировать возможные дефекты литья, например, недоливов или усадочных раковин, и минимизировать риск их возникновения.

1.5.3.3 Получение «коричневой» детали

После этапа литья гранулята и получения «зеленой» детали следует стадия получения следующей промежуточной детали – «коричневой». Она получается методом удаления первичного связующего, и в зарубежной литературе данный процесс носит название «дебиндинг», что дословно можно перевести как «удаление связки».

Данный этап необходим для того, чтобы получить изделие высокого качества на этапе спекания, так как наличие большого количества связующего во время финальной температурной обработки промежуточного изделия неизбежно приведет к деформации, растрескиванию и загрязнению конечного продукта. На стадии удаления связующего заготовка даёт усадку, достигающую примерно 30 % от первоначального объёма «зелёной» детали. Расчёт величины усадки ведётся по трём основным критериям: типу связующего, его объёмной доле и размерам конечного изделия. Эти же данные служат основой для проектирования пресс-форм термопластавтомата [15].

При нагреве связующее размягчается и теряет способность противостоять механическим и тепловым напряжениям. Однако при создании структуры открытых пор капиллярные силы препятствуют деформации. Поэтому удаление связующего – процесс, который необходимо проводить в несколько стадий для того, чтобы создать внутреннюю развитую структуру пор, а также сохранить форму детали.

Основными методами дебиндинга являются термический, растворный и каталитический. При этом в зависимости от типа используемого гранулята могут применяться комбинации данных подходов.

Термический дебиндинг заключается в нагреве «зелёной» детали с целью выжигания связующего. Процесс требует медленного повышения температуры (обычно со скоростью от 0,5 °C/мин до 1 °C/мин), чтобы предотвратить образование внутренних трещин и деформаций из-за неравномерного нагрева и выхода продуктов разложения первичного связующего. Температурные этапы обычно включают:

- подготовительный этап до 200 °C – удаление летучих веществ и пластификаторов, выдержка около нескольких часов;
- основной этап в интервале от 200 °C до 500 °C – разложение основных компонентов связующего с контролируемой атмосферой (инертной или восстановительной) для предотвращения окисления порошка и возникновения дефектов;
- завершающий этап – постепенное охлаждение с сохранением целостности пористой структуры.

Продолжительность процесса может находиться в широком диапазоне от 2 до 20 и более часов, что определяется множеством параметров, среди которых состав связующего, размер детали и технические условия работы оборудования. После удаления связующего деталь становится хрупкой, так как на этой стадии частицы порошка удерживаются только вторичным связующим, содержание которого всегда практически вдвое меньше, чем первичного. Поэтому завершающий этап термического дебиндинга часто совмещается со спеканием, чтобы избежать воздействия на «коричневые» детали при транспортировке.

Ранние методы дебиндинга были крайне медленными и занимали до 300 часов. Современные процессы позволяют сократить это время до 2 часов для определенных материалов и конфигураций изделий. Развитие научного понимания этапа удаления связки улучшило процесс. Например, возможно совместить термический дебиндинг с процессом спекания для изделий на основе гранулятов, связка которых основана на полимерах с цепями, содержащими кислород, которые легче разрушаются при термическом воздействии. При этом термообработка в окислительной атмосфере ускоряет удаление связующего, но для определённых материалов требуется применение инертных газов в качестве защитной атмосферы с целью предотвратить окисление основного порошка.

Удаление связующего раствором методом предполагает погружение «зеленой» детали в жидкий растворитель и ее выдержку, вследствие чего первичный компонент подвергается медленному растворению. Путем выдержки изделия в определённой среде формируется структура открытых пор, облегчающая дальнейшее удаление вторичного связующего с помощью термического дебиндинга. Часто применяются органические растворители, такие как ацетон, гексан, этиловый спирт. Также в настоящее время наблюдается тренд на переход к связующим, удаление которых осуществляется выдержкой в воде при температуре порядка 70 °C.

К преимуществам растворного метода относятся меньшие напряжения, возникающие в объеме промежуточного изделия, по сравнению с термическим методом удаления связки, а также снижение риска деформаций изделий. Растворное удаление связующего наиболее эффективно применять для изделий малой массы, так как увеличение размеров приведет к длительным выдержкам, чтобы растворитель удалил связку из центра детали.

Метод каталитического дебиндинга основан на воздействии паров кислот при умеренных температурах на «зеленую» деталь (рисунок 20). Этот метод ускоряет реакцию разрушения полимерных цепей связующего, обеспечивая быстрое и эффективное удаление с минимальным повреждением формы детали. Реализация данного подхода требует

применения специального оборудования в отличие от печей для термического дебиндинга и емкостей, в которые можно помещать растворитель и промежуточные детали.

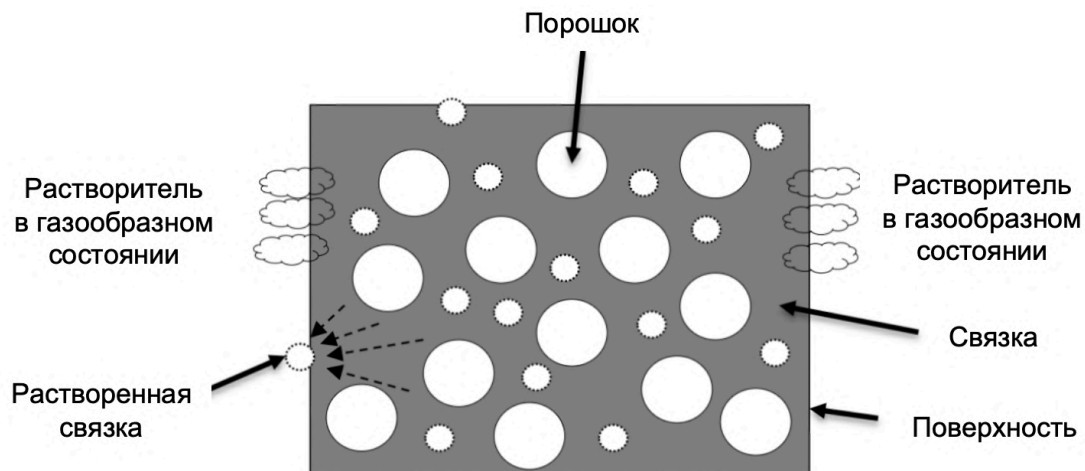


Рисунок 20 – Схема каталитического дебиндинга [170]

В процессе каталитического дебиндинга связующее удаляется за счет химического разложения в присутствии активных газовых компонентов. Это вызывает разрушение полимерной структуры связующего, что в свою очередь формирует открытые поровые каналы, через которые разложившиеся продукты и остатки связующего удаляются из детали. Капиллярные силы помогают удерживать форму детали, одновременно обеспечивая эффективное удаление растворённого и разрушенного связующего [171].

Комбинированный дебиндинг сочетает преимущества растворного и термического методов, когда сначала растворяется часть связующего в жидком растворителе, а оставшаяся часть удаляется термическим путем. Такой подход обеспечивает более полное и безопасное освобождение структуры детали от связующего, снижая риск дефектов и сокращая время обработки.

Все методы дебиндинга выбираются с учётом типа связующего, основного материала и требований к конечным свойствам компонента, позволяя оптимизировать процесс под конкретные материалы.

В исследовании [118] «коричневые» детали из порошка магнитотвердого материала 25Х15КА получали каталитическим методом, для чего «зелёные» заготовки выдерживали в парах азотной кислоты при 160 °С. Так как данный материал содержит 25 % масс. кобальта, он является химически устойчивым к парам азотной кислоты, и связку возможно удалять по режимам, которые являются актуальными для получения изделий из гранулятов высоконаполненных порошками нержавеющей сталей.

Контакт порошков сплавов на основе редкоземельных металлов с азотной кислотой нежелателен, так как возможно взаимодействие с основным материалом, что приведет к образованию соединений, отрицательно влияющих на гистерезисные характеристики изделий. Поэтому наиболее целесообразным является разработка гранулятов, связующее из которых возможно удалять методом растворного дебиндинга.

Пример применения растворного метода удаления связующего из «зеленых» деталей на основе порошка титана и связки, содержащей полиоксиметилен, как первичное связующее, и полипропилен – как вторичное, с использованием разбавленной азотной кислоты представлен в исследовании [172]. Определено, что оптимальными параметрами процесса являются температура растворителя 60 °С и концентрация азотной кислоты 5 моль/л, что позволяет полностью удалить ПОМ за 5 часов. Схема процесса растворного удаления связующего приведена на рисунке 21.

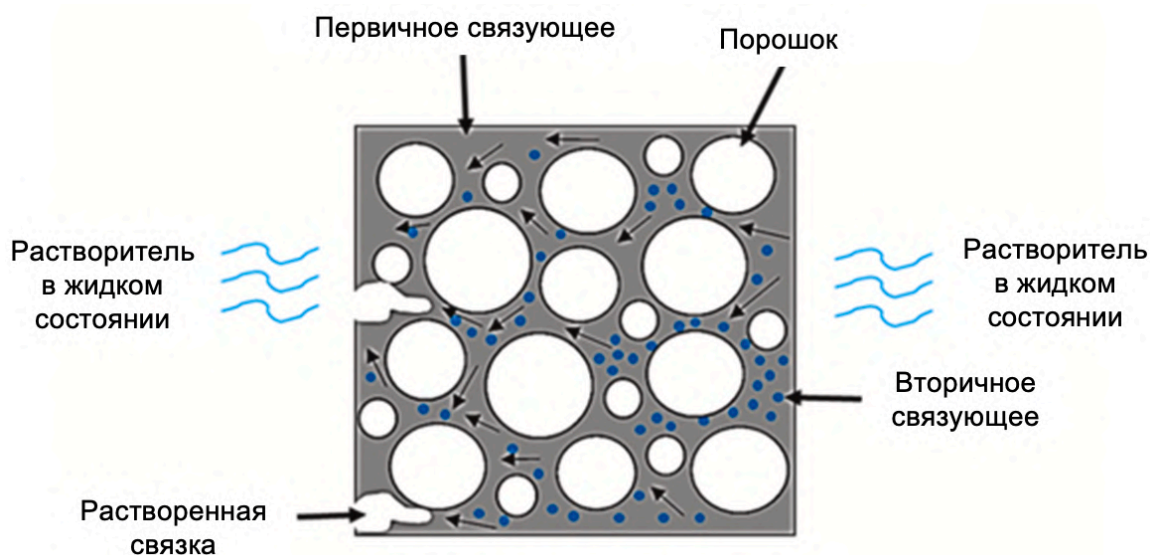


Рисунок 21 – Схема растворного метода удаления связующего из «зеленых» деталей [170]

Использование данного режима позволило получить после спекания изделия на основе титана требуемой геометрии и плотностью более 4,3 г/см³ с пределом прочности при растяжении 406 МПа.

В работе [170] в качестве растворителя использован гептан, который удаляет из промежуточной детали первичное связующее – парафин. 74 % масс. связки было удалено за 4 ч при 60 °С без образования дефектов в структуре «коричневой» детали. Установлено, что превышение температурного порога на 10 °С приводит к более интенсивному удалению связующего на начальном этапе и вызывает растрескивание образцов из-за теплового расширения компонентов и активного газовыделения.

Исследование [173] также подтверждает, что оптимальной температурой проведения растворного дебиндинга в гептане являются 60 °С. За 16 ч из «зеленой» детали, состоящей из многокомпонентной связующей системы на основе парафина, стеариновой кислоты и полиэтилена высокого давления, и порошков смеси оксидов алюминия и циркония, было удалено 41,5 % масс. связующего без образования дефектов. Повышение температуры в интервале от 65 °С до 70 °С также приводило к растрескиванию образцов. Удаление вторичного связующего, в роли которого выступал ПВД, проходило методом термического дебиндинга, режим которого был определён на основе данных термогравиметрического анализа, в интервале от 420 °С до 550 °С. Использование низких скоростей нагрева порядка 2 °С/мин и выдержки в течение 3 часов позволило удалить до 96,9 % масс. связующего и избежать образования дефектов, связанных с перепадом давлений и температур в объёме образца.

1.5.3.4 Спекание и постобработка

Спекание является заключительной операцией технологического цикла РИМ. Благодаря применению гранулята с гомогенным распределением частиц мелкой фракции достигается равномерная укладка материала, подобно процессу порошковой металлургии. Это даёт возможность нагреть «коричневую» деталь до температуры плавления и выдержать её в этих условиях, что в итоге обеспечивает высокий уровень плотности спечённого изделия.

Основной технологической проблемой на данной стадии является усадка изделий, величина которой определяется комплексом факторов: химическим составом связующих материалов, гранулометрическим составом порошка и режимами получения промежуточных изделий [174]. Следует отметить, что наличие анизотропии при укладке порошков может приводить к нарушению геометрической точности изделий, что является нетривиальной задачей и требует разработки компенсационных алгоритмов при проектировании пресс-форм.

Использование вакуумных печей для проведения спекания является эффективным для заготовок с минимальным содержанием органических компонентов. Наличие остаточных органических соединений в связующей системе препятствует их полному удалению, что может привести к изменению химического состава и деградации функциональных характеристик конечных изделий.

Для магнитотвердых материалов ключевой проблемой, возникающей в процессе спекания, является загрязнение состава углеродом, возникающее в процессе реакции

термического разложения органических связующих. В магнитах системы Fe-Cr-Co даже незначительное увеличение концентрации углерода до 0,04 % масс. провоцирует образование парамагнитных γ - и σ -фаз, что приводит к резкому снижению магнитных свойств изделия. При достижении содержания углерода на уровне 0,1 % масс. в редкоземельных магнитах на основе самария остаточная индукция, коэрцитивная сила и максимальное энергетическое произведение заметно уменьшаются с дальнейшим ростом концентрации углерода. Углерод связывает цирконий, образуя карбид циркония ZrC , что снижает объёмную долю ламеллярной фазы и фазы $Sm(Co,Cu)_5$ и приводит к увеличению размеров ячеистой микроструктуры. Пороговым значением является содержание углерода 0,43 % масс., превышение которого вызывает значительное снижение гистерезисных свойств из-за неоднородности ячеистой микроструктуры. При этом углерод незначительно влияет на фазу $Sm_2(Co,Fe)_{17}$, поэтому намагниченность насыщения может сохранять высокое значение [175, 176].

В случаях использования связующих систем на основе органических компонентов рекомендуется применять спекание в восстановительной атмосфере водорода. Данный подход обеспечивает эффективное удаление углеродсодержащих соединений за счет их гидрирования и последующего выведения в газовую фазу, что позволяет сохранить требуемый химический и фазовый состав магнитных материалов. Также использование водорода позволяет восстановить предельные оксиды самария, наличие которых в постоянных магнитах марки КС25ДЦ приводит к снижению функциональных свойств [177].

Формирование заданной микроструктуры и фазового состава, а также сохранение химического состава, являются критериями, определяющими магнитные гистерезисные свойства конечного продукта, и достигаются путем проведения термической обработки по установленным для конкретных марок ПМ режимам.

Таким образом, технологический цикл РИМ-технологии характеризуется высокой производительностью: формирование «зеленых» заготовок осуществляется в среднем от 8 до 60 секунд, а последующие операции удаления первичного связующего и спекания позволяют проводить одновременную обработку крупных партий промежуточных изделий. Современные производственные линии обеспечивают полную автоматизацию всех технологических переделов, при этом масштабирование производства реализуется в основном путем увеличения парка оборудования для дебиндинга и спекания.

Основным условием достижения высоких технико-экономических показателей является оптимизация параметров каждого технологического этапа, реализуемая методами компьютерного моделирования и экспериментальных исследований. Результатом

корректно проведенного спекания становится полное удаление органической матрицы, формирование плотной структуры и достижение требуемых функциональных характеристик изделий, что определяет метод РИМ как эффективную альтернативу традиционным методам изготовления постоянных магнитов, сочетая преимущества аддитивного производства с экономической эффективностью при выпуске крупнотоннажных партий серийных изделий малого размера и высокой сложности конфигурации.

1.6 Постановка цели и задач работы

В ходе анализа научно-технической литературы было установлено, что поиск новых методов производства постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr – это актуальная научная и производственная задача, решение которой позволит устранить необходимость механической обработки при создании изделий сложной конфигурации и малых размеров, возникающей при использовании классических методов порошковой металлургии, и повысить коэффициент использования материала при изготовлении как единичных, так серийных партий целевых изделий. Решением данной задачи является использование высокотехнологичных современных подходов, таких как РИМ-технологии и метод стереолитографии.

В связи с этим целью данной работы является разработка технологических основ получения объемных изделий из порошков магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методами РИМ-технологии и стереолитографии и установление влияния технологических параметров на структурное состояние и магнитные свойства.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- 1) провести анализ и выбор компонентов для подготовки гранулятов и фотополимеров, пригодных для получения изделий из порошков гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методами РИМ и стереолитографии;
- 2) определить закономерности влияния параметров ферритизации и механического измельчения на гранулометрический состав, фазовый состав и способность к текстурованию порошков гексаферрита стронция, предназначенных для использования в РИМ-технологии и стереолитографии;
- 3) исследовать влияние режимов литья под давлением и последующего удаления связующего (дебиндинга) на формирование структуры «зеленых» и «коричневых» деталей при получении магнитов методами РИМ;

4) установить влияние параметров спекания и термической обработки на плотность, фазовый состав, микроструктуру и магнитные гистерезисные свойства образцов, полученных методами CIM (гексаферрит стронция) и MIM (Sm-Co-Fe-Cu-Zr).

2 Материалы и методики исследований

2.1 Получение порошка гексаферрита стронция

На старте исследований образцы гексаферрита стронция получали механоактивацией в планетарной мельнице «Активатор-2S» в лабораторном масштабе. Данная установка оснащена тремя стаканами, в которые загружали шихтовые материалы и помольные тела. В качестве среды помола использован изопропиловый спирт. Полученный материал подвергли ферритизации при температуре 1200 °С в течение 1 ч на воздухе в муфельной печи. Суммарный вес наработанного гексаферрита стронция с помощью лабораторной установки, предназначенной для получения порошков в малых количествах, составил 200 г [178]. Такое количество материала являлось достаточным для анализа характеристик и исследования возможности его использования в качестве исходного сырья для методов РИМ и стереолитографии. Однако получение материала с помощью установки «Активатор-2S» в большем количестве является неэффективным. Поэтому в работе также была поставлена задача подбора режимов получения порошков гексаферрита стронция в укрупненном масштабе по полупромышленной технологии.

Первым этапом данного технологического процесса являлась подготовка шихтовых материалов. В качестве исходных компонентов использованы гематит и карбонат стронция, взятые в соответствие с уравнением реакции (2).

Для получения порошка гексаферрита стронция использован стронций углекислый ЧДА (ТУ 6-09-4165-84) и железо (III) окись ЧДА (ТУ 6-09-5346-87).

Смешивание шихтовых материалов выполнено с использованием турбулентного смесителя производства ООО «Техно-центр» (рисунок 22), который позволяет добиться равномерного распределения прекурсоров в смеси.

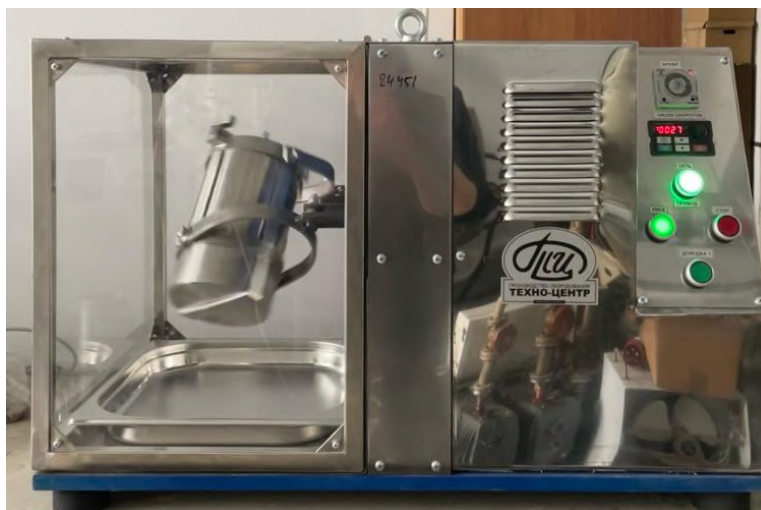


Рисунок 22 – Турбулентный смеситель производства ООО «Техно-центр»

Исходные материалы массой 400 г на одну загрузку смешивали с использованием данной установки в течение не менее 10 ч со скоростью вращения емкости с порошками 27 об/мин.

Последующим этапом являлось формирование целевой магнитотвердой фазы со стехиометрией $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, для чего порошки проходили стадию ферритизации. Для этого материал отжигали при температурах от 1000 °С до 1200 °С в корундовых тиглях, изготовленных компанией АО «Подольскогнеупор» (рисунок 23) в муфельной печи Bossert ПМВ-6400 (рисунок 24) [179, 180].



Рисунок 23 – Гематит и карбонат стронция в тигле до ферритизации



Рисунок 24 – Муфельная печь Bossert ПМВ-6400 для ферритизации и спекания гексаферрита стронция

Для реализации этапа тонкого помола применяли шаровую планетарную мельницу АТР4/1-ВН производства ООО «Техно-центр» (рисунок 25).



Рисунок 25 – Планетарная шаровая мельница АТР4/1-ВН производства ООО «Техно-центр»

Данная установка, которая требуется для обеспечения перехода от лабораторной к полупромышленной технологии получения порошка гексаферрита стронция, оснащена четырьмя размольными стаканами из нержавеющей стали, объем которых составляет 1 л. Масса загрузки составила 150 г на 1 стакан. В качестве размольных тел применяли стальные шары марки ШХ15 в соотношении 10:1 к массе порошка. Режим работы мельницы включал этапы работы и остановки, которые составили 30 и 40 мин соответственно. Скорость

вращения стаканов варьировалась от 200 до 400 об/мин. Суммарное время измельчения материала находилось в интервале от 10 до 20 ч [178, 180].

После проведения данного технологического этапа порошок отделяли от спирта, использующегося в качестве среды помола, с помощью бумажного фильтра, воронки Бюхнера и колбы Бунзена, к которой подключали пластинчато-роторный вакуумный насос Stegler 2VP-2 (рисунок 26). Использование данного комплекта оборудования для сепарации порошка и спирта позволило существенно сократить время подготовки сырья для получения образцов объемных магнитотвердых материалов [181]. Финальный этап сушки материала проводили в вакуумном сушильном шкафу Stegler VAC-52.



Рисунок 26 – Оборудование для фильтрации (а) и сушки (б) порошка гексаферрита стронция и спирта после тонкого помола

2.2 Получение порошка на основе сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

В начале работы была осуществлена серия плавов для получения слитков, химический состав которых отвечает требованиям ГОСТ 21559-76, регламентирующим характеристики постоянных магнитов марки КС25ДЦ. Полученные слитки служили основой для изготовления порошков сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

Получение исходного сплава осуществлялось методом вакуумной индукционной плавки, который позволяет существенно снизить угар самария, характеризующегося высокой летучестью и парциальным давлением собственных паров. Для реализации данного этапа использовали вакуумную индукционную печь Baltzers (рисунок 27).



Рисунок 27 – Вакуумная плавильная индукционная печь Baltzers

Для изготовления исходного сплава использовали заранее подготовленные и очищенные от примесей и загрязнений шихтовые материалы: кобальт марки К0, медь М1, сталь низкоуглеродистую шихтовую 10880, самарий СмМ-1 и цирконий йодидный, состав которых представлен в таблицах 6-10 [182].

Таблица 6 – Химический состав кобальта марки К0

Максимальное содержание контролируемых примесей, % масс.					
Co	C	Si	Mn	Ni	S
основа	0,005	0,001	0,0005	0,005	0,001
P	Fe	Al	Cu	As	P
0,0005	0,003	0,001	0,001	0,0005	0,0003
Mg	Zn	Sb	Bi	Sn	Cd
0,001	0,001	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003

Таблица 7 – Химический состав меди марки М1

Максимальное содержание контролируемых примесей, % масс.				
Cu	Fe	Ni	S	As
основа	0,005	0,002	0,004	0,002
Pb	Zn	O	Sb	Bi
0,005	0,004	0,05	0,002	0,001

Таблица 8 – Химический состав стали низкоуглеродистой шихтовой 10880

Максимальное содержание контролируемых примесей, % масс.						
Fe	C	Si	Mn	S	P	Cu
основа	0,035	0,3	0,3	0,03	0,02	0,3

Таблица 9 – Химический состав самария марки СММ-1

Максимальное содержание контролируемых примесей, % масс.						
Sm	La	Cu	Fe	Ca	Nd, Pr, Eu, Gd	Ta, Mo, Nb
основа	0,03	0,01	0,01	0,01	0,10	0,02

Таблица 10 – Химический состав циркония йодидного

Максимальное содержание контролируемых примесей, % масс.					
Zr	C	Si	Mn	Ni	Al
основа	0,008	0,008	0,001	0,01	0,005
Be	Fe	Ca	Cu	Cr	N
0,001	0,03	0,02	0,003	0,02	0,005
Hf	Mo	Pb	Ti	Li	Cd
0,05	0,005	0,005	0,005	0,0002	0,00005

Высокие температуры плавления основных шихтовых компонентов: ($T_{\text{пл}}$ железа = 1535 °C, $T_{\text{пл}}$ кобальта = 1494 °C) требуют нагреть расплав до температуры порядка 1650 °C, что влечет за собой необходимость тщательной подготовки печи. В процессе выплавки сплава заданного химического состава использована футеровка, состоящая из трех основных слоев: асбеста, смеси корунда зернистостью F-70 и электрокорунда зернистостью F-240 в соотношении 1:1 и натриевого жидкого стекла, а также тигля из спечённого корунда.

Для того, чтобы получить сплав заданного состава, в котором равномерно распределены все компоненты, а также предотвратить угар редкоземельного металла, сначала в тигель укладывали кобальт и железо. Самарий, медь и цирконий помещали в дозирующее устройство, с целью их подачи в уже подготовленный расплав. После загрузки шихты проводили вакуумирование камеры печи до остаточного вакуума и прогревали компоненты сплава, помещенные в тигель. Далее камеру печи заполняли инертным газом (аргоном), после чего осуществлялся нагрев шихты до состояния жидкой ванны (1650 °C), в которую вводили цирконий, медь и самарий. Готовый расплав разливали в водоохлаждаемую изложницу, в которой происходила кристаллизация слитка. Вся продолжительность плавки составила примерно 50 мин. Последующее охлаждение слитка и плавильной камеры длилось 1 ч. Слиток исследовательского сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr после выплавки представлен на рисунке 28.



Рисунок 28 – Слиток исследовательского сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

Химический состав изготовленных сплавов в сравнении с параметрами, устанавливаемыми требованиями ГОСТ 21559-76 на магниты марки КС25ДЦ, представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Химический состав исследовательских сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

КС25ДЦ	Массовая доля основных компонентов, %				
	Sm	Zr	Fe	Cu	Co
Слиток № 1	25,3	2,8	16,9	5,8	49,2
Слиток № 2	25,2	2,7	17,3	6,0	48,8
ГОСТ 21559-76	24,8-25,2	2,6-2,9	14,0-20,0	4,5-7,8	ост.

Для получения порошка слиток подвергали многоступенчатому измельчению. Первый этап дробления, который позволяет получить частицы с размерами менее 5 мм, выполнен с использованием щековой дробилки (рисунок 29). Принцип работы данной установки заключается в сжатии материала рабочими поверхностями, которые называются «щеками». Это ведет к возникновению больших напряжений сжатия и сдвига, разрушающих материал. С целью предотвращения окисления и возгорания активных порошков на основе РЗМ стадии измельчения ведутся при продувке инертным газом (азотом).



Рисунок 29 – Щековая (слева) и конусная инерционная дробилка (справа)

Далее следовала операция грубого помола в конусной инерционной дробилке, которая обеспечивает измельчения материала до размеров в интервале от 0,3 до 0,4 мм в зависимости от настройки установки. Для создания инертной атмосферы в рабочую зону также подведены шланги для обеспечения потока азота. Внешний вид порошка после двух стадий измельчения представлен на рисунке 30 [183].



Рисунок 30 – Порошок на основе сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr после грубого помола

Далее порошки магнитотвердого материала системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr получали с использованием двух методов тонкого помола.

Порошок, полученный после стадии грубого помола слитка № 1, подвергнут тонкому измельчению в шаровой вибрационной мельнице (рисунок 31, а). Работа мельницы основана на передаче высокочастотных колебаний от вибропривода к барабану с мелющими шарами и измельчаемым материалом. Вибрационное движение создаёт интенсивные соударения шаров между собой и со стенками барабана, генерируя значительные сдвиговые и ударные нагрузки. Процесс проводился в защитной среде изопропилового спирта для предотвращения окисления частиц порошка с использованием комбинированной загрузки мелющих тел различного диаметра – 6, 8 и 10 мм, что обеспечивает эффективное разрушение частиц за счёт сочетания ударного и истирающего воздействия (рисунок 31, б). Соотношение массы мелющих шаров к массе измельчаемого порошка составило 8:1 при загрузке 4 кг порошка.



Рисунок 31 – Вибрационная шаровая мельница (а) и мелющие тела из стали ШХ15 (б)

Вторая партия материала из слитка № 2 получена с использованием метода струйного помола (рисунок 32). Главная особенность состоит в способе дробления – процесс происходит при столкновении частиц между собой в псевдоожиженном (кипящем) слое, потоками воздуха или инертного газа высокого давления.

Процесс начинается с подачи предварительно измельченного материала в размольную камеру. В качестве диспергирующей среды применяется азот, обеспечивающий инертную атмосферу. Внутри размольной камеры частицы подвергаются интенсивному ускорению за счет энергии потока газа, выходящего из сопел. Механизмом измельчения является взаимное соударение частиц, движущихся с различными скоростями в создаваемом потоке. Центробежные силы удерживают более крупные частицы на периферии размольной камеры, в то время как более мелкие выходят с рабочим газом из

центра, к классификатору (сортировочному колесу), где они разделяются по размеру. После этого происходит сбор порошка в бункер конечного продукта. Частицы, размер которых превышает заданное значение, возвращаются в зону измельчения. Величина размера порошка регулируется скоростью оборотов сортировочного колеса, находящегося в размольной камере струйной мельницы. Для получения порошков заданного размера скорость вращения составила 3000 об/мин.

Завершающая стадия процесса включает газо-твердотельное разделение в системе рукавных фильтров, где осуществляется эффективное отделение порошка от технологического газа. Очищенный газ рециркулирует в систему, а готовый ультрадисперсный порошок направляется в герметичный приемный бункер. Данная технология позволяет получать материалы не только с контролируемым гранулометрическим составом, но и высокой степенью химической чистоты. Для этого в рабочей камере непрерывно контролируется содержание кислорода, не превышающее значения на уровне 2,5 ppm.



Рисунок 32 – Струйная мельница

Для передачи материала на последующий этап гранулирования порошки упаковывали в защитной атмосфере инертного газа (азота), что позволило обеспечить предотвращение окисления на этапе транспортировки.

2.3 Получение объемных магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция методом CIM-технологии

Для получения исходного материала (гранулята), который использовался в качестве сырья при прессовании «зеленой» заготовки на термопласт-автомате, порошковые композиции на основе гексаферрита стронция подвергали операции гранулирования, для

чего в него добавляли связку на основе парафина, полиамида и стеариновой кислоты в количестве 11 % масс.

Ввиду малого количества наработанного порошка гексаферрита стронция на первом этапе отработки процесса СИМ-технологии, который осуществлялся для определения ключевых параметров проведения технологических этапов при работе с данным типом связующего, приготовление гранулята было реализовано в режиме ручного смешивания компонентов. Для этого материал связующего нагревали до температуры плавления и вводили гексаферрит стронция при постоянном перемешивании. В дальнейшей работе связка в гранулах и керамический порошок системы Sr-Fe-O загружались в приемные бункеры гранулятора Corelion (рисунок 33). Далее органическое связующее нагревали до температуры 140 °С, при которой происходило смешивание порошка и органических компонентов, в результате чего формировалась смесь на основе связующего материала с равномерно распределённым в матрице порошком магнитотвердого материала. Подготовленная смесь продавливалась через фильеру экструдера и получалась нить, так называемый «филамент», применяющийся в методах аддитивных технологий, основанных на экструзии материала. В случае подготовки сырья для процесса СИМ на выходе из экструдера нить нарезалась на цилиндрические гранулы диаметром 2,5 мм и высотой 2,5 мм.



Рисунок 33 – Гранулятор Corelion

Компактирование гранулята для получения «зеленой» заготовки проводилось на термопласт-автомате MicroPower фирмы «Wittmann Battenfeld» (рисунок 34). Параметры получения «зеленых» деталей приведены в таблице 12.



Рисунок 34 – Термопласт-автомат MicroPower

Таблица 12 – Параметры компактирования гранулята для получения «зеленых» деталей на основе гексаферрита стронция

Давление впрыска расплава гранулята, атм	Объемная скорость впрыска, см ³ /с	Температура в зоне впрыска расплава гранулята, °С	Распределение температуры в материальном цилиндре, °С	Температура подогрева пресс- формы, °С
900	5	140	130-140	50

Для компактирования гранулята была выбрана пресс-форма, представленная на рисунке 35. Данная пресс-форма позволяет изготавливать образцы призматической формы с размерами 10×10×5 мм, которая является оптимальной для отработки режимов получения конечных изделий и их применения для производства целевых продуктов в серийном масштабе. Конфигурация «зеленых» деталей на основе ферритной керамики приведена на рисунке 36 [180].

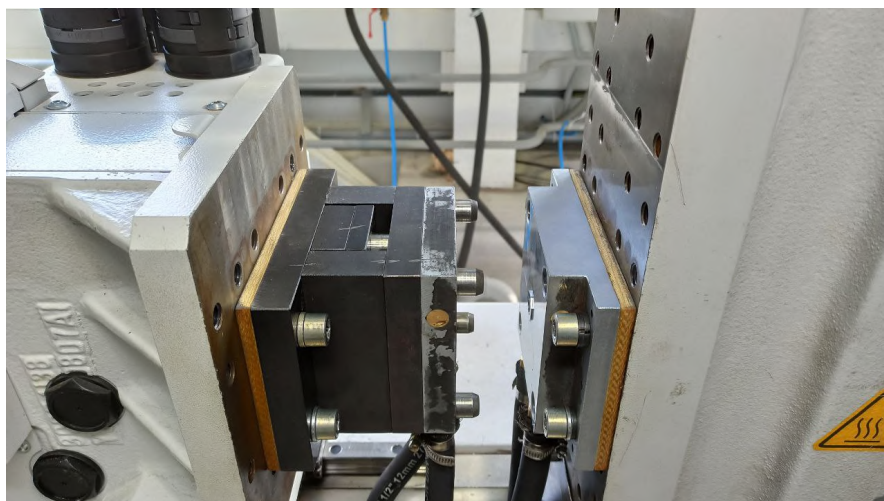


Рисунок 35 – Пресс-форма, установленная на термопласт-автомате

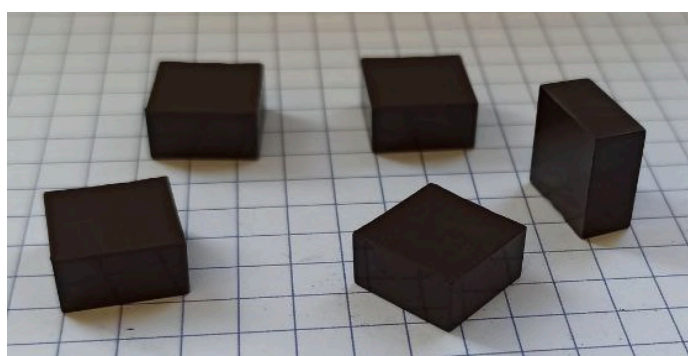


Рисунок 36 – «Зеленые» детали на основе гексаферрита стронция, полученные методом СИМ-технологии

При проектировании пресс-форм для отливки «зелёных» заготовок обязательно учитывают последующую усадку, чтобы готовые изделия имели заданные размеры и отклонения. Для исследовательских образцов, получаемых с использованием этой оснастки, величина объёмной усадки зависит от массовой доли связующего в грануляте и достигает 42 %.

Контроль дефектов в «зелёных» деталях выполняли методом томографии на установке Phoenix Vitomix (General Electric) (рисунок 37). Исследуемый образец размещали на вращающемся столике внутри рабочей камеры, после чего проводили сканирование для обнаружения дефектов, определения их размеров и пространственного положения. Аппаратура позволяет анализировать крупногабаритные объекты и строить трёхмерные модели их внутренней структуры.



Рисунок 37 – Томограф Phoenix Vitomeix фирмы «General Electronic»

Связующее на основе парафина из «зеленой» заготовки удаляли методом растворного дебиндинга. Для этого образцы промежуточных деталей помещали в емкость с растворителем, а температуру среды контролировали путем выдержки герметичной емкости в сушильном шкафу. В качестве растворителей использовали ацетон высокой чистоты, перхлорэтилен и гексан (рисунок 38).

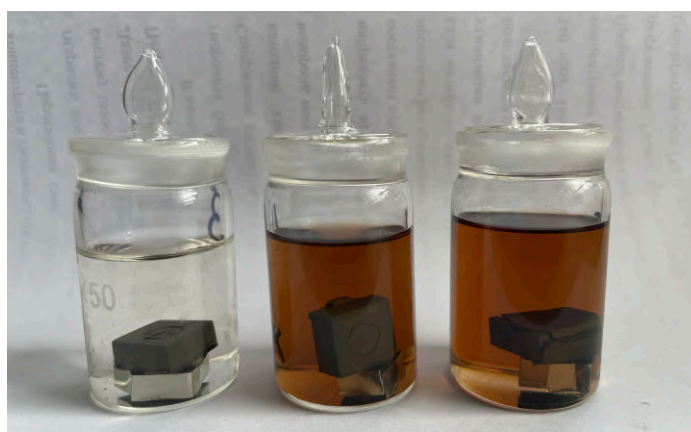


Рисунок 38 – Процесс дебиндинга «зеленых» деталей на основе гексаферрита стронция (слева направо представлены образцы, помещенные в среды: ацетон, гексан, перхлорэтилен)

После окончания цикла удаления связки получали «коричневые» детали, которые далее подвергали спеканию в печах Bossert ПМВ-6400 и Linn High HT-1800G при температуре 1200 °С. Образцы размещали на засыпке из глинозёма марки Г-00 для предотвращения их спекания с подложкой (рисунок 39).

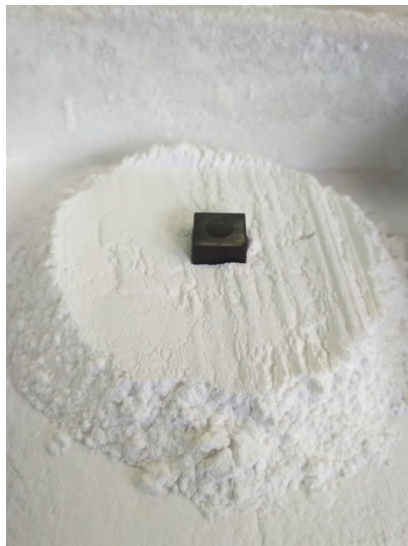


Рисунок 39 – Образец «коричневой» детали на основе порошка гексаферрита стронция, помещенный в засыпку глинозема марки Г-00

2.4 Получение объемных магнитотвердых материалов на основе порошков сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методом МІМ-технологии

Аналогично процессу СІМ-технологии первым этапом работы с порошком системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr являлось получение гранулята. В качестве материала связующего применялось органическое связующее на основе парафина, полиамида и стеариновой кислоты в количестве 8 % масс., режимы работы с которым были определены на предыдущем этапе работы в процессе исследования возможности получения магнитов на основе гексаферрита стронция.

Для оценки возможности реализации метода каталитического удаления связующего подготовлен гранулят на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr и связки на основе полиоксиметилена, полиэтилена высокого давления (ПВД) и стеариновой кислоты (8 % масс.) [184].

Ввиду высокой активности порошков магнитотвердых материалов, содержащих в своем составе редкоземельные элементы, применение гранулятора Coperion, осуществляющего смешивание компонентов на воздухе, являлось недопустимым. С целью предотвращения окисления материала данный этап был реализован с использованием гранулятора «CFine» (рисунок 40), который позволяет изготавливать сырье, обеспечивая

отсутствие контакта используемых порошков с воздухом за счет работы в атмосфере инертного газа – аргона. В ходе его применения также было получено исходное сырье, представленное в виде гранул диаметром и высотой в интервале от 2,5 до 3 мм.



Рисунок 40 – Система для смешивания порошка и связующего в атмосфере инертного газа (а) и гранулятор CFine (б)

Компактирование гранулята для получения «зеленых» деталей на основе порошков сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr проводилось с использованием двух установок и различных пресс-форм. На первой стадии процесс отработки получения изделий был реализован с применением термопласт-автомата MicroPower фирмы «Wittmann Battenfeld» и пресс-формы, которая применялась для получения образцов объемных МТМ на основе гексаферрита стронция (рисунки 34, 35). Для отработки режимов получения «зеленых» деталей укрупненных размеров (рисунок 41), использован термопласт-автомат SZ-800A magnetic компании «ZHANG JIA GANG SHEN ZHOU MACHINERY» (рисунок 42), обеспечивающий компактирование гранулята в магнитном поле с индукцией 1,8 Тл. Пресс-форма для изготовления деталей с размерами 25×25×10 мм представлена на рисунке 43. Для получения образцов промежуточных деталей применены технологические режимы компактирования гранулята, приведенные в таблице 13.

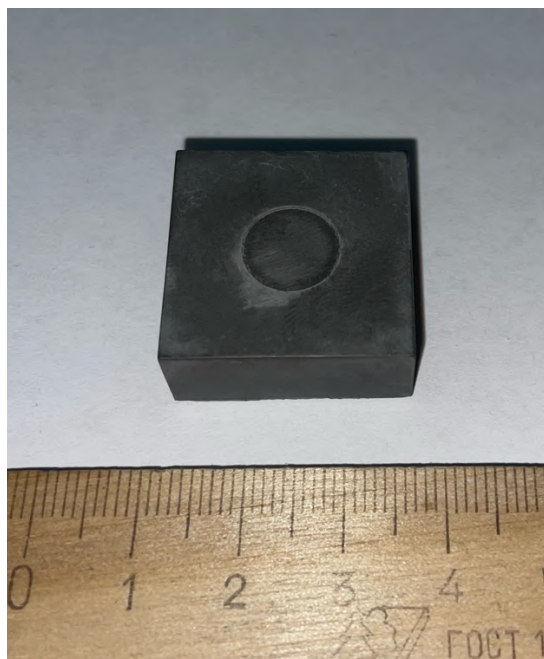


Рисунок 41 – Конфигурация «зеленой» детали на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученная методом МИМ-технологии



Рисунок 42 – Термопласт-автомат «SZ-800A magnetic» компании «ZHANG JIA GANG SHEN ZHOU MACHINERY»

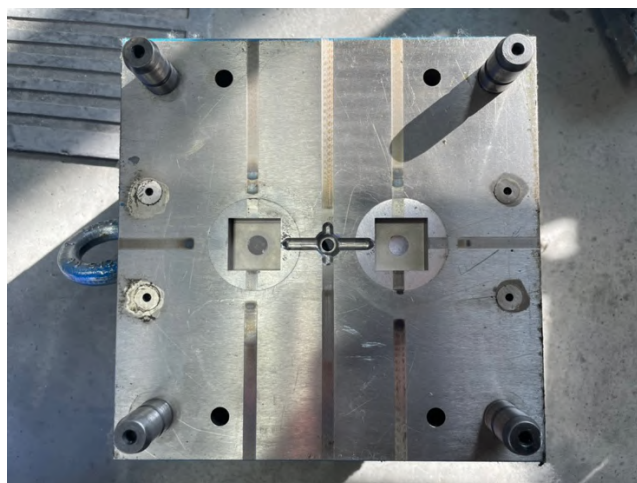


Рисунок 43 – Пресс-форма, установленная на термопласт-автомате SZ-800A magnetic

Таблица 13 – Параметры компактирования гранулята для получения «зеленых» деталей на основе сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

Давление впрыска расплава гранулята, атм	Объемная скорость впрыска, см ³ /с	Температура в зоне впрыска расплава гранулята, °С	Распределение температуры в материальном цилиндре, °С	Температура подогрева пресс- формы, °С
750	5	140	140-150	50

Связку на основе парафина удаляли методом растворного дебиндинга по режиму, отработанному на «зеленых» деталях высоконаполненных порошками гексаферрита стронция. Для этого образцы промежуточных деталей помещали в емкость с ацетоном высокой чистоты, поддерживая температуры среды – 40 °С в течение 48 ч.

Отработку возможности каталитического удаления связующего проводили в парах азотной кислоты при 110 °С в печи для дебиндинга фирмы «Cremer» (рисунок 44).



Рисунок 44 – Печь для дебиндинга фирмы «Cremer»

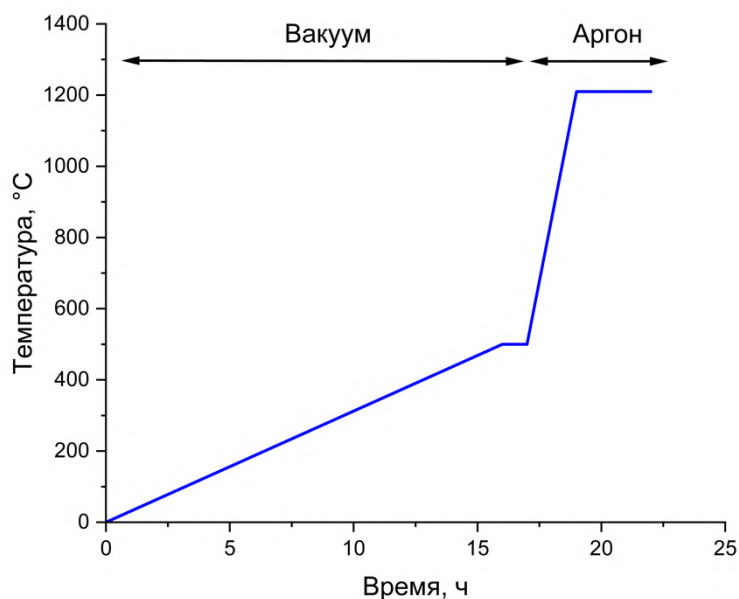
Для материалов серии КС25ДЦ температура спекания в среде инертного газа должна находиться в интервале от 1200 °С до 1215 °С. При использовании в качестве рабочей среды при спекании водорода следует учитывать его более высокую теплоёмкость по сравнению с аргоном, что требует применения специализированного оборудования и удлинения цикла нагрева для достижения полноценного восстановления заготовок. Вместе с тем использование водорода даёт важное преимущество перед применением защитной среды инертного газа – его рафинирующее действие, способствующее удалению примесей.

В связи с этим поиск эффективных режимов спекания «коричневых» заготовок для достижения установленного уровня плотности реализован с использованием вакуумных печей с возможностью наполнения рабочей камеры инертными газами НПП МосЗЭТО КБ12 и «SIMUWU», а также водородной печи Термионик ТЗ 1800 фирмы «Термионика» (рисунок 45).

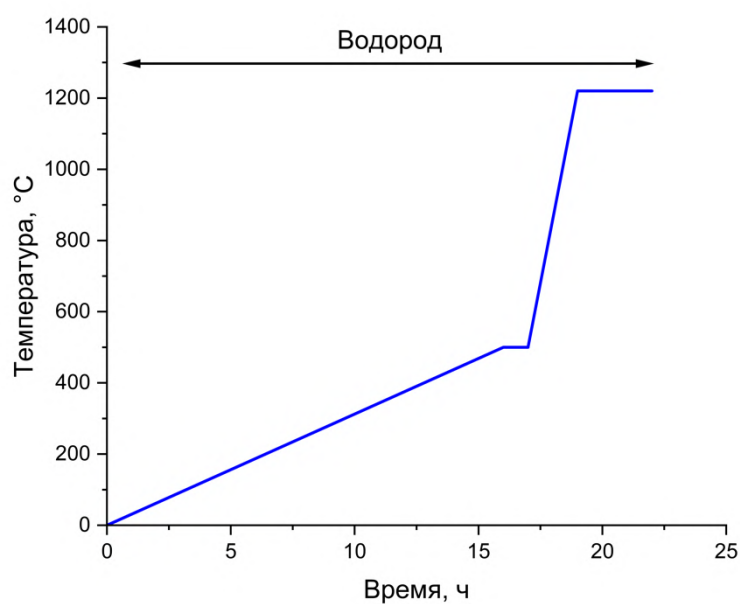


Рисунок 45 – Вакуумные печи НПП МосЗЭТО КБ12 (а), «SIMUWU» (б) и водородная печь Термионик Т3 1800 (в)

Метод МІМ отличается от классического подхода порошковой металлургии необходимостью удаления остаточного связующего на основе полиамида из «коричневых» деталей. Данный этап термического дебиндинга вторичного связующего возможно проводить последовательно со спеканием без извлечения образцов. Данная технологическая особенность определяет необходимость медленного нагрева образцов до температуры 500 °С со скоростью не выше 1 °С/мин в восстановительной атмосфере или вакууме. Это является обязательным условием для предотвращения загрязнения детали материалом вторичного связующего, которое ведет к формированию примесных карбидных фаз и деградации магнитных свойств. Выдержка при температурах спекания, которые находились в интервале от 1195 °С до 1210 °С, составила не более 5,5 ч. Стратегии реализации этапов термического удаления вторичного компонента связки и спекания приведены на рисунке 46.



а)



б)

Рисунок 46 – Схема процесса термического удаления связующего и спекания «коричневых» деталей на основе сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr в вакуумных (а) и водородной печах (б)

Для получения микроструктуры, обеспечивающей требуемые магнитные гистерезисные свойства постоянных магнитов марки КС25ДЦ, образцы подвергали термической обработке по режиму, представленному на рисунке 47. Сначала закалкой из области твёрдого раствора (температура на 40 °C ниже точки спекания) фиксировали фазу $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$, соответствующую состоянию высокотемпературного пересыщенного твердого раствора. Последующее медленное охлаждение инициирует распад пересыщенного

твердого раствора, в результате чего формируются ячеистая структура на основе фазы $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$ и ламельная – на основе $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{H}]$, а также по границам зерен выделяется фаза $\text{SmCo}_5[\text{H}]$.

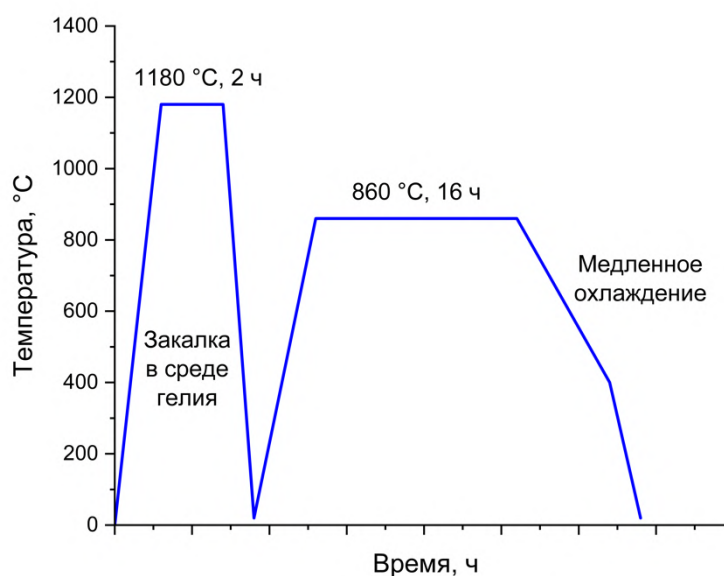


Рисунок 47 – Схема проведения термической обработки сплавов марки КС25ДЦ

Нагрев под закалку в гелии проводился в печи Термионик ТЗ 1800 производства компании «Термионика». Температура составляла 1180 °C, выдержка при данной температуре – 2 ч. Отжиг образцов проведен в инертной атмосфере аргона и включал нагрев до температуры 860 °C, выдержку при этой температуре в течение 16 ч. Далее образцы охлаждали с заданной температуры до 400 °C в течение 4 ч. После окончания режима остывание образцов до комнатной температуры проводилось вместе с печью.

2.5 Получение образцов объемных магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция методом стереолитографии

С целью исследования возможности использования метода стереолитографии для получения объемных магнитотвердых композитных материалов («зеленых» деталей) на основе порошка гексаферрита стронция, изготовленного по полупромышленной технологии, описанной в разделе 2.1 настоящей работы, на первом этапе были подготовлены три пробные суспензии с различным составом мономеров, фотоинициаторов и содержанием порошка. Состав данных суспензий представлен в таблице 14.

Таблица 14 – Состав суспензий для печати постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция методом стереолитографии

№	Состав суспензий и содержание компонентов					
	Мономер		Фотоинициатор		Гексаферрит стронция	
	Марка	% масс.	Марка	% масс.	% масс.	% об.
Sr-01	HDDA	48,5	TPO	0,5	51,0	17,0
Sr-02	TMTPA	16,5	TPO	0,8	16,0	3,7
	HDDA	65,9	TPO-L	0,8		
Sr-03	PEG700DA	79,4	BAPO	1,6	19,0	4,8

Для формирования суспензии, пригодной для стереолитографической печати, используются ключевые компоненты: мономеры и фотоинициаторы. В данном случае мономеры служат жидкой полимеризуемой основой композиции. Они образуют трёхмерную полимерную матрицу при облучении УФ-светом, фиксируя частицы порошка в заданной геометрии. Фотоинициаторы являются светочувствительными веществами, которые под действием УФ-излучения генерируют активные радикалы, инициирующие цепную реакцию полимеризации мономеров. От их типа и концентрации зависит скорость и глубина отверждения слоя, а также прочность «зелёного» тела.

Как видно из данной таблицы, суспензии изготавливались с использованием следующих мономеров: гександиолдиакрилата HDDA, триметилпропана триакрилата TMTPA, полиэтиленгликоль диакрилата PEG700DA, а также фотоинициаторов 2,4,6-триметилбензоил-дифенилфосфиноксида TPO, этил (2,4,6-триметилбензоил) фенилфосфината TPO-L и бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксида BAPO [182]. Порошок перед приготовлением суспензии марки Sr-02 просеивали через полиамидное сито с размером ячейки 40 мкм для устранения крупных агломератов и обеспечения высокой однородности дисперсной фазы в полимерной матрице.

Полученные материалы использовали для оценки возможности получения промежуточных заготовок методом SLA-печати. Полимеризацию под действием излучения в ультрафиолетовом диапазоне проводили с использованием настольного DLP-принтера Autodesk Ember с длиной волны 405 нм (рисунок 48).

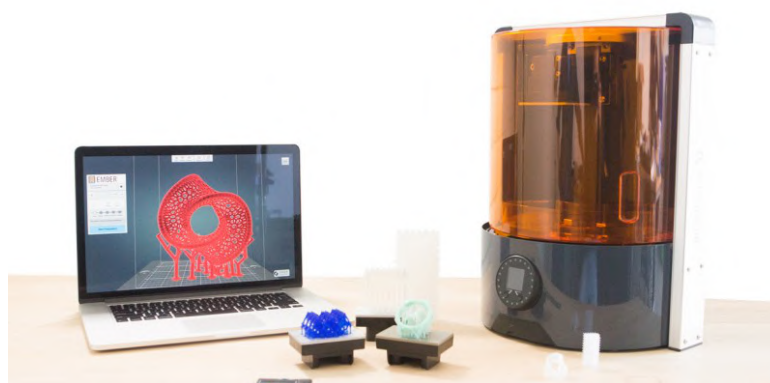


Рисунок 48 – DLP-принтер Autodesk Ember

Вторая стадия исследования включала подготовку фотоотверждаемой суспензии на основе гексаферрита стронция и изготовление композитных образцов методом стереолитографии с использованием состава близкого к составу Sr-03.

Для формирования суспензии Sr-04 также применялся порошок гексаферрита стронция, полученный по полупромышленной технологии. Материалы для суспензии включали полиэтиленгликоль диакрилат PEG700DA, обладающий высокой фоточувствительностью, а также фотоинициатор BAPO в количестве 1 % масс. от массы мономера. Концентрация порошка ограничивалась объёмной долей на уровне 4 %, выше которой полимеризация суспензии не происходила. Состав суспензии представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Состав суспензии Sr-04 для печати постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция методом стереолитографии

Доля компонента	Компонент		
	Порошок гексаферрита стронция	Мономер PEG700DA	Фотоинициатор BAPO
Массовая доля, %	16,5	82,7	0,8
Объёмная доля, %	4,1	94,9	1,0

Процесс 3D-печати вели также на настольном DLP-принтере Ember. Время экспозиции варьировалось в промежутке от 6 до 8 секунд, что обеспечивало толщину затвердевшего слоя от 90 до 120 мкм, подходящую для обработки крупноразмерных частиц суспензии.

Образцы напечатанных «зеленых» деталей подвергли спеканию в окислительной атмосфере в печи Bossert ПМВ-6400. Нагрев до температуры 500 °С выполнен за 16 ч, спекание проведено в течение 5 ч при температуре 1210 °С.

2.6 Методики, используемые для анализа экспериментальных образцов

Учитывая специфику изготавливаемых магнитотвердых материалов и технологии их получения, для анализа применялся комплекс специализированного измерительного и технологического оборудования.

2.6.1 Определение гранулометрического состава порошков

Важным параметром исходного сырья для технологий РИМ и аддитивного производства является размер частиц используемых порошков. Определение гранулометрического состава порошковых композиций на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr осуществляли с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 MicroTec (рисунок 49), который позволяет определять размер частиц, находящихся в интервале от 0,08 до 2000 мкм.



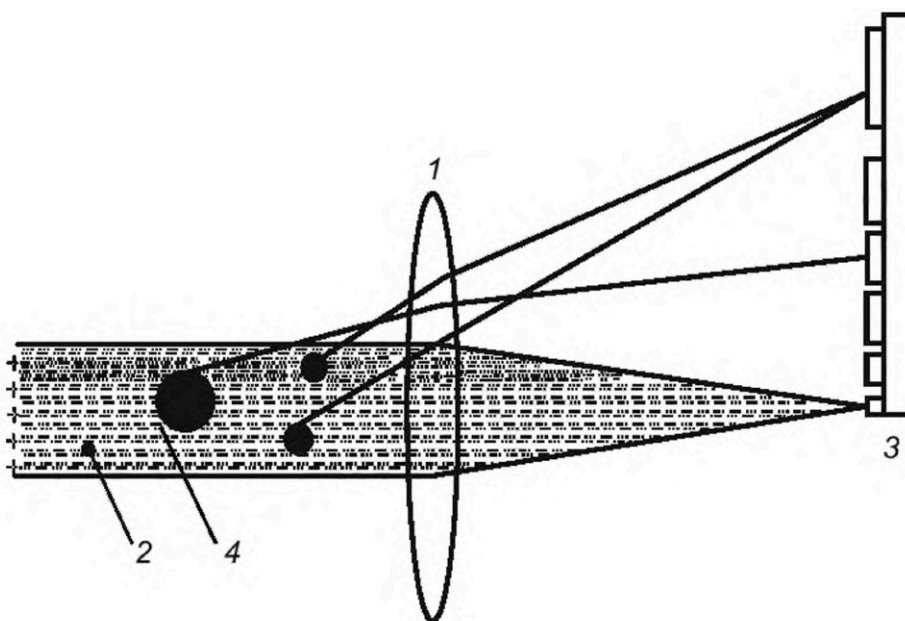
Рисунок 49 – Лазерный анализатор частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec

В основе работы данной установки лежит метод лазерной дифракции [185]. При взаимодействии лазерного пучка с частицами порошка происходит дифракционное рассеяние, угол отклонения которого зависит от размерных характеристик дисперсной фазы. Рассеянное излучение регистрируется многоканальным детектором, а последующая математическая обработка распределения интенсивности по элементам детекторной матрицы позволяет восстановить фракционный состав образца.

Характер рассеяния лазерного излучения определяется комплексом параметров: длиной волны источника, морфологией частиц (размер, форма) и их относительным показателем преломления относительно дисперсионной среды. Для систем с низкой концентрацией частиц принимается допущение о линейной суперпозиции сигналов,

согласно которому суммарная картина рассеяния эквивалентна аддитивному вкладу от каждой частицы.

Как показано на рисунке 50, рассеянное излучение собирается Фурье-линзой и регистрируется детектором в фокальной плоскости. Пространственное распределение интенсивности на детекторе линейно связано с угловым распределением рассеянного света, что позволяет перейти к обратной задаче. Расчёт распределения частиц по размерам выполняют численным инвертированием уравнений рассеяния (модель Ми или дифракция Фраунгофера). Выбор конкретной модели диктуется отношением размера частиц к длине волны излучения.



1 – преобразовательная линза Фурье; 2 – лазерный луч;
3 – детектор рассеянного света; 4 – частицы МПК

Рисунок 50 – Схематическое изображение оптической системы, используемой для измерений гранулометрического состава методом лазерной дифракции

Результаты гранулометрического анализа представляются в нескольких стандартизированных форматах для интерпретации данных. Первичные данные оформляются в виде таблиц, содержащих квантили распределения размеров частиц. В качестве обязательных параметров указываются значения d_{10} , d_{50} и d_{90} , соответствующие 10-му, 50-му (медианному) и 90-му процентилиям кумулятивного распределения.

Для визуализации структуры дисперсной системы используются графические представления. Гистограммы распределения отображают количественное содержание частиц в заданных размерных интервалах, что позволяет оценить модальные значения и полидисперсность системы. Интегральные (кумулятивные) кривые распределения,

построенные на основе тех же данных, демонстрируют накопленную долю частиц в зависимости от их размера.

В отчетах, получаемых в ходе анализа размеров порошков с помощью используемой установки и специализированного программного обеспечения, гистограммы и интегральные кривые часто указываются на совмещенных диаграммах, где гистограмма отражает дифференциальное распределение, а интегральная кривая – его кумулятивное представление. Такой подход обеспечивает комплексную визуальную оценку как локальных особенностей распределения (наличие нескольких мод, асимметрия), так и общих статистических характеристик дисперсной системы.

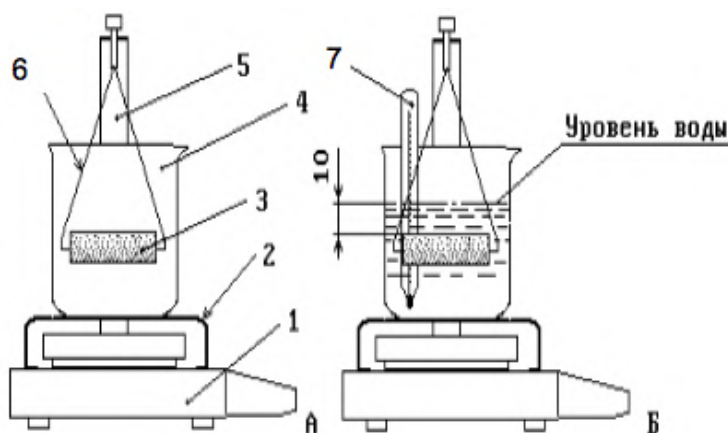
2.6.2 Измерение плотности полученных образцов

Измерение плотности исследуемых образцов, которые прошли стадию спекания, выполняют методом гидростатического взвешивания на весах «OHAUS» (рисунок 51). Метод гидростатического взвешивания широко применяется в различных отраслях и является одним из основных методов определения объема образцов и последующего определения плотности материалов. Весы оборудованы ветрозащитным боксом и антистатическим покрытием для устранения влияния внешних факторов на процесс взвешивания.



Рисунок 51 – Весы аналитические Ohaus PA413C

Сущность данной технологии состоит в определении массы образца в двух средах – на воздухе и в воде. Таким образом, гидростатический метод измерения плотности материала (рисунок 52) проводится в несколько этапов [186].



А – взвешивание образца на воздухе; Б – взвешивание образца в воде; 1 – электронные весы; 2 – подставка для стакана; 3 – взвешиваемый образец; 4 – химический стакан; 5 – кронштейн для подвески образца; 6 – нить с крючком; 7 – термометр

Рисунок 52 – Схема гидростатического взвешивания

Плотность изучаемого образца ρ определяют после его взвешивания в двух средах по формуле (5):

$$\rho = \frac{M_1 \cdot \rho_{\text{воды}}}{M_1 - M_2}, \quad (5)$$

где M_1 – масса образца, взвешенного в воздухе, г;

M_2 – масса образца, взвешенного в воде, г;

$\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды, г/см³.

Для начала необходимо установить кронштейн для подвески образца 5 на платформу электронных весов 1. Сверху между стойками кронштейна устанавливается подставка для стакана 2 следующим образом, она не должна соприкасаться с кронштейном и платформой весов. Аналогичным образом стакан 4 помещают на подставку 2. Далее нить с крючком 6 для подвески образца 3 укладывается на кронштейн.

Затем необходимо включить весы и обнулить их показания.

Следующим шагом является фиксация материала на кронштейне 5 посредством нити с крючком 6 с последующим взвешиванием образца для получения значения M_1 – массы в среде воздуха.

Далее происходит измерения массы в среде воды M_2 , для чего стакан заполняют дистиллированной водой и проводят измерение ее температуры при помощи термометра 7. Измерения проводили с учетом погрешности, которая составила 0,01 г/см³.

2.6.3 Оптическая микроскопия

Для оценки микроструктуры образцов постоянных магнитов и промежуточных деталей требуется подготовить шлифы. Комплекс оборудования для выполнения пробоподготовки приведен на рисунке 53.

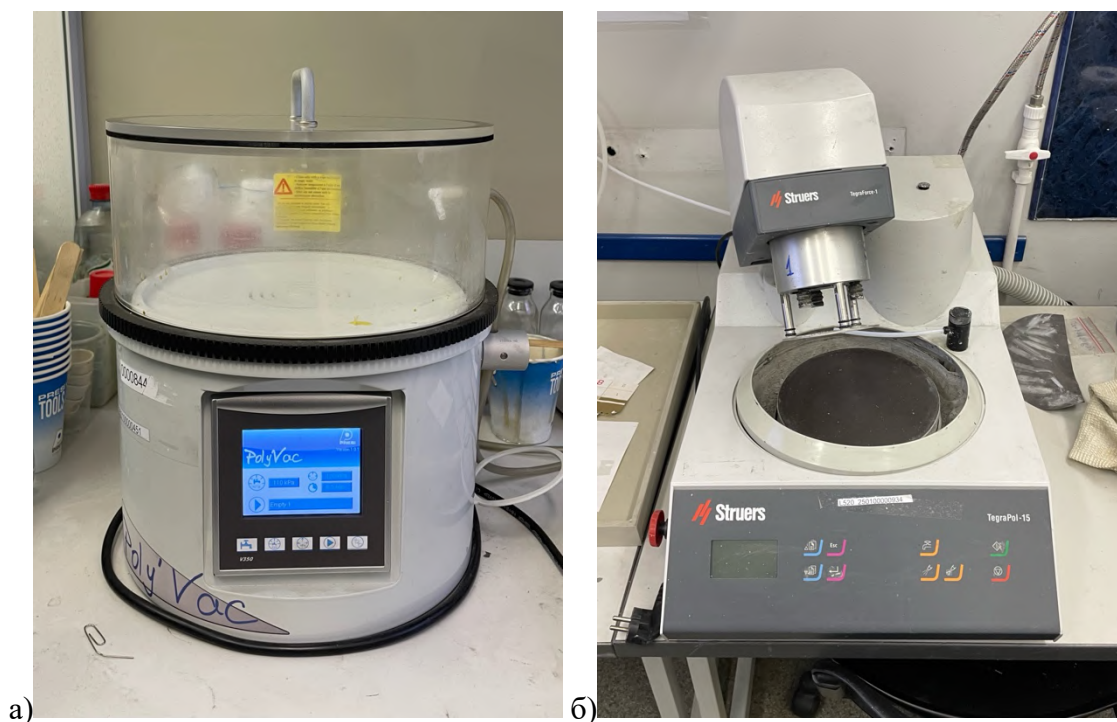


Рисунок 53 – Оборудование для пробоподготовки образцов: вакуумный импрегнатор Poly'Vac (а), шлифовальный полировальный станок Struers TegraPol-15 (б)

Полученные образцы были залиты в эпоксидную смолу с помощью вакуумного импрегнатора Poly'Vac. Далее выполняли операцию шлифовки на установке Struers TegraPol-15 с применением наждачной бумаги разной зернистости. Следующим шагом являлась полировка образцов, которая необходима для уменьшения неровностей на поверхности образца. Данный этап осуществляли до момента формирования зеркально-гладкой поверхности материала. Процесс полировки также проводился на шлифовальном станке с использованием специальных суспензий, содержащих алмазные частицы размерами 1 и 3 мкм.

После тщательной подготовки поверхности шлифов металлографические исследования образцов постоянных магнитов, полученных методами РИМ и аддитивных

технологий, выполняли на световом микроскопе прямого типа Olympus BX53 светлом поле (рисунок 54).



Рисунок 54 – Световой микроскоп Olympus BX53

2.6.4 Анализ химического и примесного состава

Анализ химического состава полученных материалов для подтверждения соответствия требованиям нормативно-технической документации выполнен с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на установке Agilent Technologies 700 Series ICP-OES (рисунок 55).

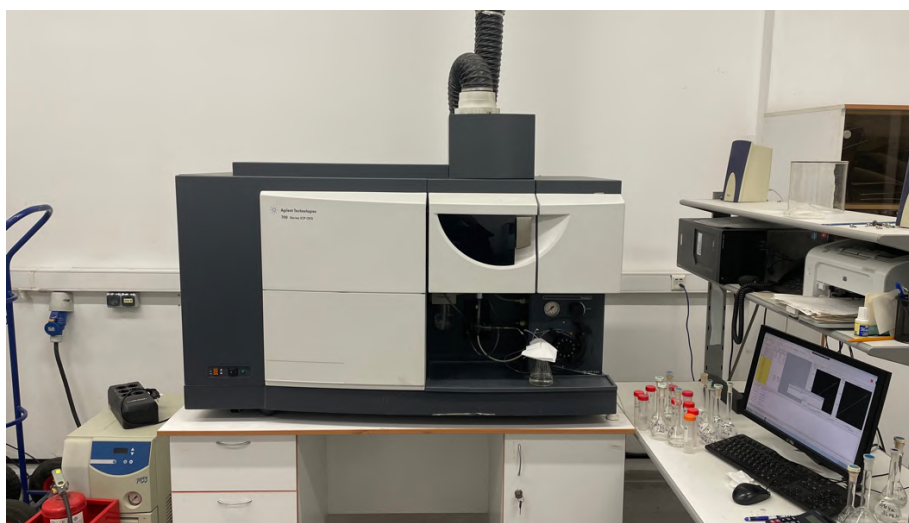


Рисунок 55 – Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Agilent Technologies 700 Series ICP-OES

Контроль содержания углерода, в объемных образцах магнитотвердых материалов после спекания и термообработки определяли с использованием анализатора серы и углерода EMIA-920V2 компании «HORIBA» (рисунок 56).



Рисунок 56 – Анализатор серы и углерода EMIA-920V2 компании «HORIBA»

2.6.5 Сканирующая электронная микроскопия

Анализ микроструктуры образцов и картирование элементного состава было проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI quanta 200 F Feg 250, оснащенный дополнительной приставкой энергодисперсионного рентгеновского анализа EDAX Octane Elect (рисунок 57).

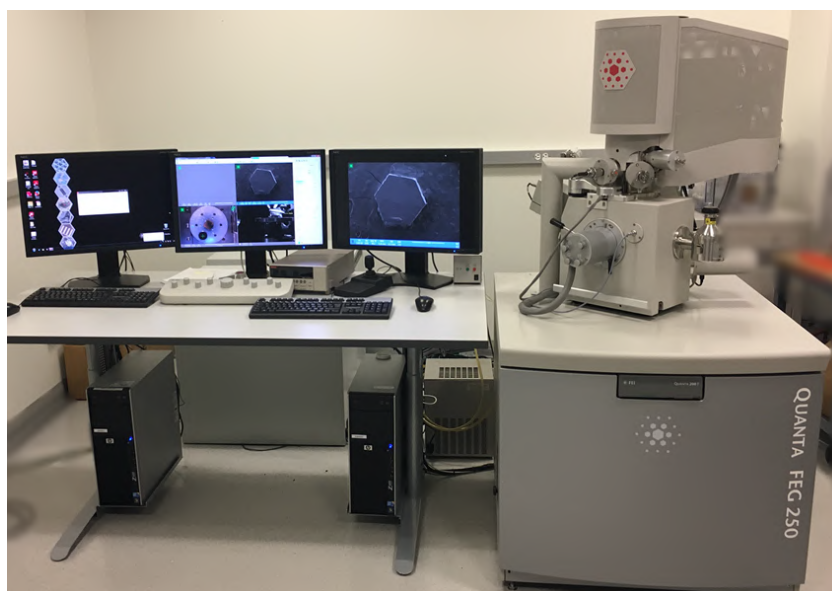


Рисунок 57 – Сканирующий электронный микроскоп FEI quanta 200 F Feg 250

2.6.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования микроструктурных особенностей магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr в высококоэрцитивном состоянии использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализ выполнялся на микроскопе JEM-2000FX II (компания «JEOL»), представленном на рисунке 58.



Рисунок 58 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2000FX II «JEOL»

2.6.7 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Контроль фазового состава проводился методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Для проведения РСА в работе использовался дифрактометр ДРОН-4 (рисунок 59). Учитывая сложный вид дифрактограмм изучаемых материалов, для анализа параметров тонкой кристаллической структуры и возможного наличия текстуры съемки проводятся с использованием монохроматизированного $\text{CoK}\alpha$ излучения. В качестве монохроматора применяется монокристалл графита, что позволит резко снизить уровень фона на дифрактограммах.



Рисунок 59 – Дифрактометр ДРОН-4

Обработка и анализ полученных данных проводятся с использованием специализированного пакета программ PDXL (Rigaku) и базы данных PDF-2. Количественный фазовый анализ выполняется с использованием метода Ритвельда.

Благодаря использованию этого оборудования получают важную информацию о фазовом составе в исследуемом материале.

Дифрактометр проводит регистрацию излучения в режиме шагового сканирования. При этом в дифрактометре источник и счетчик последовательно (по «шагам») поворачивается вокруг оси от заданного угла $2\theta_n$ на «шаг» $\Delta 2\theta$ и измеряет на этом угле число попадающих в него за время τ квантов. Затем от угла $2\theta_n + \Delta 2\theta$ счетчик вновь поворачивается на тот же «шаг» и снова регистрирует количество квантов за то же время. Так происходит до тех пор, пока не будет пройден заданный угловой интервал от $2\theta_n$ до $2\theta_k$. Полученная информация в виде количества квантов N заносится в память компьютера, управляющего работой дифрактометра.

На рисунке 60 представлены профили дифракционных линий, из которых состоит экспериментальный спектр. Основными характеристиками линии является ее угловое положение (2θ), интегральная интенсивность, интегральная ширина.

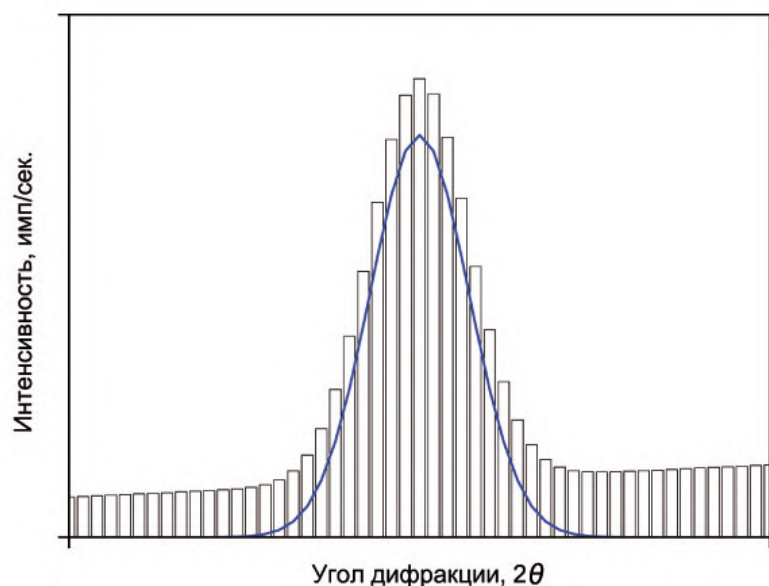


Рисунок 60 – Вид экспериментального спектра и дифракционная линия, полученная обработкой результатов с вычетом фона

Интегральная интенсивность определяется выражением (6):

$$I_{\text{int}} = \sum_{j=1}^n I(2\theta_j) \cdot \Delta\theta, \quad (6)$$

где I_{int} – интегральная интенсивность;

2θ – угол сканирования;

$I(2\theta)$ – экспериментальная интенсивность с учетом вычета фона;

$\Delta\theta$ – половина шага сканирования;

j – номер шага сканирования;

n – количество шагов сканирования.

Интегральная ширина рассчитывается с использованием формулы (7):

$$B = \frac{I_{\text{int}}}{I_{\text{max}}} = \frac{\sum_{j=1}^n I(2\theta_j) \cdot \Delta\theta}{I_{\text{max}}}, \quad (7)$$

где B – интегральная ширина;

2θ – угол сканирования;

$I(2\theta)$ – экспериментальная интенсивность с учетом вычета фона;

I_{max} – максимальная интенсивность с учетом вычета фона.

Центр тяжести линии вычисляется при помощи выражения (8):

$$2\theta_{\text{ц. т.}} = \frac{\sum_{j=1}^n I(2\theta_j) \cdot 2\theta_j}{\sum_{j=1}^n I(2\theta_j)}, \quad (8)$$

где $2\theta_{\text{ц. т.}}$ – центр тяжести дифракционной линии;

2θ – угол сканирования;

$I(2\theta)$ – экспериментальная интенсивность с учетом вычета фона.

Полученное значение центра тяжести используют для вычисления межплоскостного расстояния по формуле Вульфа-Брэгга (9) [187]:

$$2 \cdot d_{\text{HKL}} \cdot \sin\theta = \lambda, \quad (9)$$

где λ – длина волны излучения;

θ – угол дифракции;

H, K, L – индексы отражения порядка n, равные произведению индекса отражения на индексы семейства плоскостей (hkl) n·h, n·k, n·l соответственно;

d_{HKL} – межплоскостное расстояние между отражающими плоскостями порядка n.

Проведение количественного анализа в пакете программ PDXL проходит на основании того, что интегральная интенсивность линии прямо пропорциональна объемной доле фазы, присутствующей в образце.

2.6.8 Измерение магнитных свойств

Для исследования магнитотвердых характеристик порошковых композиций был использован вибрационный магнитометр VSM-250 фирмы LDJ (рисунок 61).

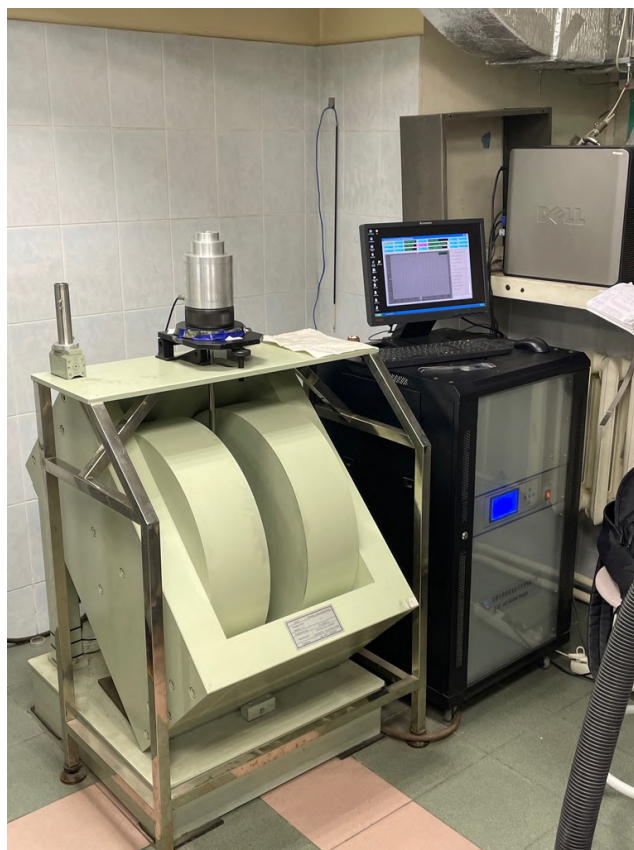


Рисунок 61 – Вибромагнетометр VSM-250 фирмы LDJ

Принцип действия прибора основан на индукционном методе измерения магнитного момента. Образец, закрепленный на штоке, совершает высокочастотные колебания посредством электромеханического возбудителя, генерируя в измерительных катушках электродвижущую силу, пропорциональную величине магнитного момента.

Конструктивно система реализована следующим образом: ось механических колебаний ориентирована параллельно плоскости измерительных катушек, в то время как вектор магнитного момента образца поддерживается перпендикулярным к этой плоскости. Измерительные катушки размещены в зазоре электромагнита, создающего внешнее магнитное поле. Для повышения чувствительности измерения катушки на каждом полюсе соединены встречно, а образованные пары – последовательно, что обеспечивает усиление полезного сигнала при компенсации фоновых помех.

Величина индуцируемой ЭДС определяется потокоцеплением между образцом и измерительной системой, что вводит зависимость сигнала не только от магнитного момента, но и от геометрических параметров образца и конфигурации катушек. Данная особенность требует проведения калибровки системы с использованием эталонных образцов известного магнитного момента перед выполнением измерений исследуемых материалов.

Калибровку вибрационного магнитометра VSM 250 выполняли с использованием аттестованного эталонного образца – никелевого шарика, входящего в стандартную комплектацию прибора. Постоянная калибровки k определялась расчётным методом по формуле (10):

$$k = \sigma_e \times m / M_e, \quad (10)$$

где σ_e – удельная намагниченность никелевого шарика, Тл·м³/кг;

m – масса эталонного образца, г;

M_e – магнитный момент никелевого шарика, Тл·м³.

Рассчитанное значение калибровочной постоянной перед каждой серией измерений вносилось в программное меню прибора для коррекции первичных данных.

Измерения проводились на порошковых образцах массой от 15 до 40 мг. Навеску порошка готовили с использованием весов высокой точности «ОНАУС», обеспечивающих погрешность измерений массы на уровне 0,1 мг.

Для получения корректных результатов анализа магнитных характеристик порошковых образцов с помощью вибрационного магнитометра важно обеспечить отсутствие движения и переориентации частиц внутри кюветы при изменении направления и величины внешнего магнитного поля. Для фиксации порошкообразного материала после помещения навески в измерительную цилиндрическую кювету из меди материал заливали расплавленным парафином. При затвердевании парафин образовывал монолитную матрицу, которая надёжно фиксировала частицы в исходном случайно-ориентированном состоянии. Данный подход исключал возможность перемещения частиц под действием магнитного поля, обеспечивая корректность и воспроизводимость результатов измерений.

В результате измерений регистрировались петли магнитного гистерезиса, по которым определялись следующие параметры: удельная намагниченность насыщения σ_s , удельная остаточная намагниченность σ_r и коэрцитивная сила по намагниченности H_{cJ} .

Значения остаточной индукции B_r , коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ образцов постоянных магнитов измеряли на гистерезисграфе АМТ-4 (рисунок 62).



Рисунок 62 – Гистерезисграф АМТ-4

Определение статических магнитных параметров: магнитного потока и напряженности магнитного поля основано на совместных измерениях магнитного потока (магнитной индукции) исследуемого образца и напряжённости намагничивающего поля. Таким образом, получается набор точек, для которых характерны свои значения, и проводится построение основной кривой намагничивания и петель гистерезиса, представляющих зависимости магнитной индукции образца от напряжённости намагничивающего поля $B(H)$.

Индукционно-непрерывный метод заключается в непрерывном измерении приращенного магнитного потока образца при непрерывном медленном его перемагничивании. Этому методу присуща погрешность, обусловленная динамическими процессами перемагничивания образца. Она зависит от параметров образца, определяющих инерционность процесса перемагничивания, а также от скорости изменения напряжённости намагничивающего поля, которую и выбирают из условия допускаемой динамической погрешности.

При изменении магнитного потока (индукции) в образце, в измерительной катушке, нанесенной вокруг образца, возникает электродвижущая сила (ЭДС), которая пропорциональна изменению магнитного потока и рассчитывается с использованием формулы (11):

$$e = W \cdot \frac{-d\Phi}{dt} = -W \cdot S \cdot \frac{dB}{dt}, \quad (11)$$

где e – ЭДС, наводимая в катушке, В;

W – число витков измерительной катушки, шт.;

$d\Phi/dt$ – изменение магнитного потока, Вб/с;

S – площадь поперечного сечения образца, м^2 ;

dB/dt – изменение магнитной индукции, Тл/с .

Интегрированием уравнения (11) получим следующее выражение для расчёта индукции (12):

$$B = \frac{1}{w} \cdot S \int_0^t e dt, \quad (12)$$

где B – магнитная индукция, Тл .

Из формулы (12) следует, что путем интегрирования возникающей в измерительной обмотке образца ЭДС определяется измеряемая величина магнитной индукции.

Эффект Холла используется для измерения напряжённости магнитного поля. Таким образом, при помощи датчика Холла, расположенного в зазоре близко к поверхности образца, можно получить выходное значение напряжения датчика и определить величину напряжённости магнитного поля по формуле (13):

$$H = \frac{v_x}{\gamma \cdot I} = k \cdot v_x, \quad (13)$$

где H – напряжённость магнитного поля, А/м ;

v_x – выходное напряжение датчика Холла, В ;

I – ток питания датчика, А ;

γ – чувствительность датчика, $(\text{В} \cdot \text{м})/\text{А}^2$;

k – коэффициент преобразования, $\text{А}/(\text{м} \cdot \text{В})$.

Напряжённость магнитного поля пропорциональна выходному напряжению датчика Холла, следовательно, измеряемую величину напряжённости магнитного поля можно определить путем непосредственного измерения выходного напряжения датчика Холла. Этот принцип реализован в блоке измерения магнитного поля.

Для получения оптимального числа измеряемых точек определяемой зависимости регистрация их осуществляется через равные интервалы приращения магнитного потока образца.

3 Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция, полученных методом СІМ-технологии

3.1 Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция, полученного по лабораторной технологии, методом СІМ-технологии

На начальной стадии исследования по лабораторной технологии с использованием планетарной шаровой мельницы и муфельной печи керамическим методом был получен порошок гексаферрита стронция. Первичный анализ синтезированного материала проведен методом рентгенофазового анализа. Дифрактограмма (рисунок 63) демонстрирует наличие рефлексов, соответствующих целевой фазе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$), и отсутствие пиков, характерных для таких фаз как Fe_2O_3 или SrO .

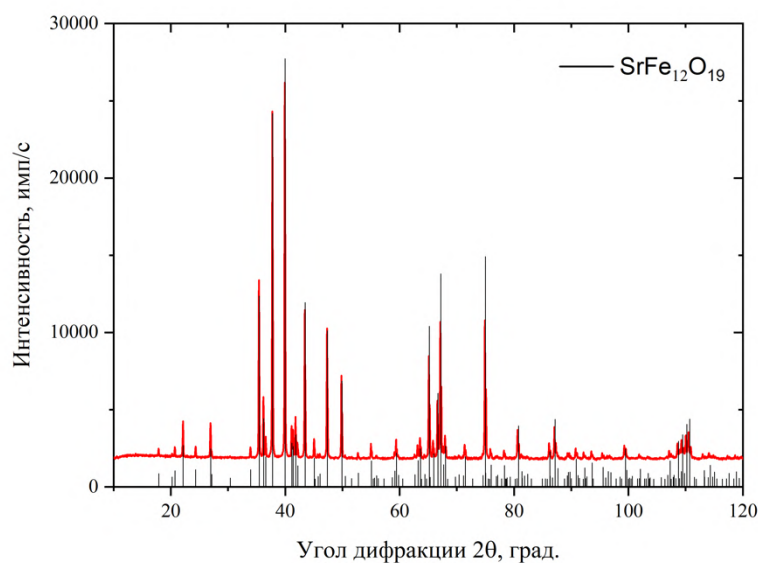


Рисунок 63 – Дифрактограмма порошка гексаферрита стронция, полученного по лабораторной технологии (2θ измеряется в $^\circ$)

С целью контроля распределения частиц порошка гексаферрита стронция по размерам проведен гранулометрический анализ. Методом лазерной дифракции установлено, что материал характеризуется средним размером частиц 3,6 мкм (рисунок 64).

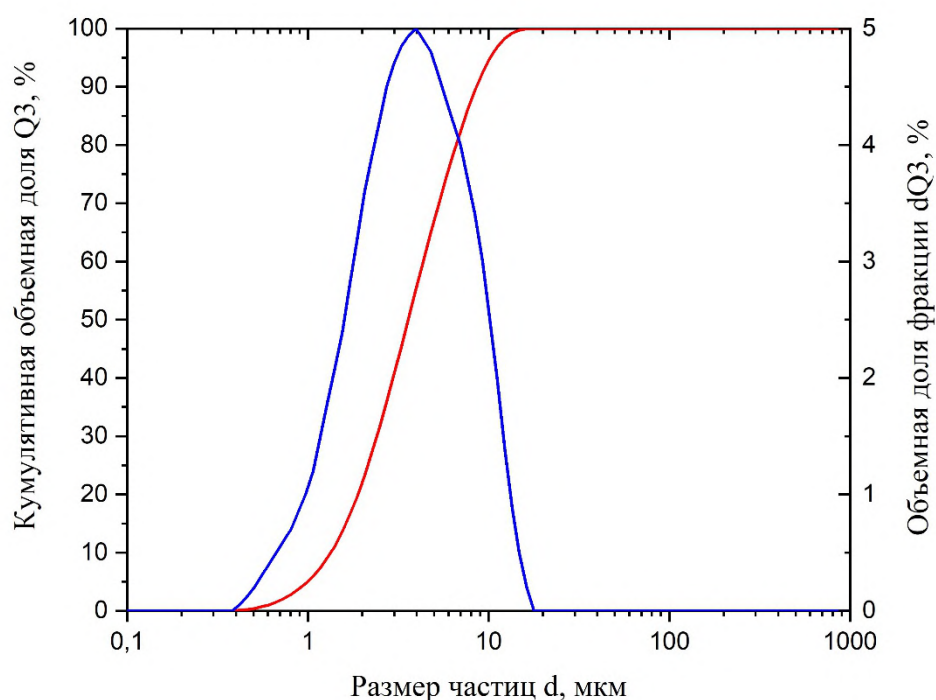


Рисунок 64 – Гистограмма распределения по размерам частиц порошка гексаферрита стронция, полученного по лабораторной технологии

Плотность конечных изделий, полученных методом СИМ, напрямую зависит от дисперсности исходного порошкового материала, размер частиц которого не должен превышать 20 мкм. Следовательно, применение высокодисперсных фракций является основополагающим критерием для достижения требуемых характеристик спеченной керамики. Таким образом, по результатам гранулометрического анализа порошок гексаферрита стронция обладает размером частиц соответствующим технологическим требованиям для приготовления высококачественного сырья – гранулята для получения «зеленых» деталей методом СИМ.

На рисунке 65 представлено изображение микроструктуры гранулята на основе порошка, полученного по лабораторной технологии, и органического связующего на основе парафина, полиамида и стеариновой кислоты. Количественный состав гранулята представлен в таблице 16.

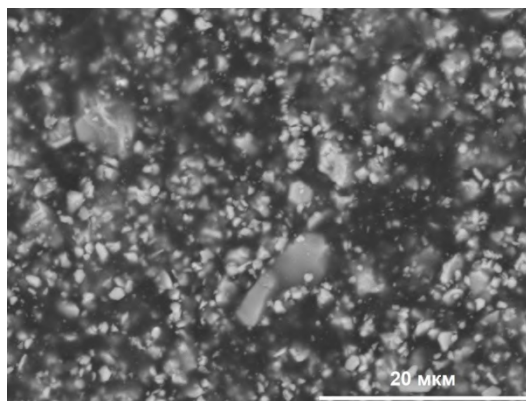


Рисунок 65 – Изображение микроструктуры гранулята на основе порошка гексаферрита стронция, полученного по лабораторной технологии

Таблица 16 – Состав гранулята на основе порошка гексаферрита стронция

Компонент	Гексаферрит стронция	Парафин	Полиамид	Стеариновая кислота
Содержание, % масс.	89,0	6,6	3,9	0,5

Высокий контраст между светлыми частицами ферритной керамики и тёмным фоном матрицы на основе органического связующего обусловлен значительной разницей в средних атомных номерах компонентов, что является характерным для композиционных систем данного типа. Также на снимке наблюдаются протяжённые области, обеднённые частицами порошка гексаферрита стронция, что свидетельствует о низкой степени однородности гранулята. Образование подобных дефектов микроструктуры напрямую связано с применяемым методом ручного смешивания исходных компонентов, который не позволяет достичь равномерного распределения порошка в вязкой полимерной матрице. Данный технологический фактор ограничивает достижение оптимальной упаковки частиц и может оказывать влияние на плотность конечных изделий после спекания, а также приводить к дефектам в виде крупных пор. Однако ввиду малого количества материала, наработанного по лабораторной технологии, использование такого сырья позволило изготовить «зеленые» детали, которые необходимы для оценки возможности применения органического связующего на основе парафина и полиамида в качестве матричного материала при производстве изделий методом СИМ-технологии.

Результаты томографии «зеленых» деталей, изготовленных методом СИМ, представлены на рисунке 66.

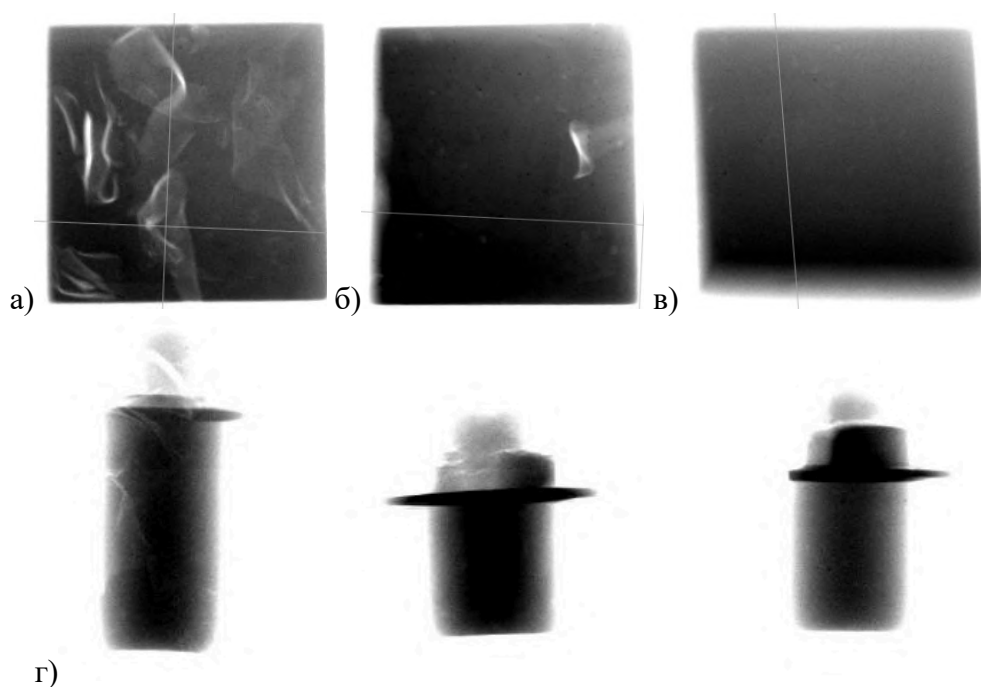


Рисунок 66 – Результат томографии «зеленых» деталей на основе гексаферрита стронция: с дефектами (а, б), без дефектов (в), литников (г)

Для отработки технологии литья «зелёных» заготовок экспериментально опробовали несколько режимов подачи расплава гранулята в подготовленную пресс-форму. Зависимость площади дефектов промежуточных заготовок (рисунок 66, а-в) от температуры, до которой был произведен нагрев гранулята в материальном цилиндре термопластавтомата, приведена на рисунке 67.

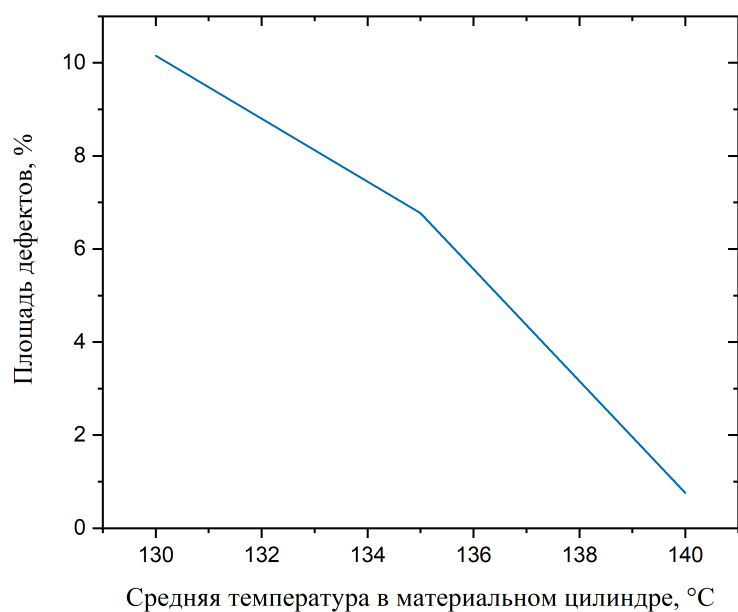


Рисунок 67 – Зависимость площади дефектов «зеленых» деталей от средней температуры в материальном цилиндре термопластавтомата

Как можно видеть на рисунке 66 а, б образцы содержат дефекты в виде усадочных раковин и внутренних пор, связанные с неполным заполнением пресс-формы расплавом гранулята. Это подтверждается зависимостью, приведенной на рисунке 67, которая свидетельствует о недостаточной температуре нагрева исходного материала для обеспечения требуемой текучести органического связующего. Минимальное содержание дефектов наблюдается в образце, приведенном на рисунке 66, в, который был изготовлен из гранулята, предварительно нагретого до температуры 140 °С [184].

Из-за ограниченного объёма наработанного порошка и образцов на его основе для отработки режимов удаления связки использовали литники, которые неизбежно образуются при заливке гранулята в пресс-форму (рисунок 66, г). Образцы промежуточных заготовок с наименьшей пористостью (рисунок 66, в) являлись пригодными для дальнейшего использования и получения на финальной стадии СИМ-процесса качественного изделия. На рисунке 68 показана микроструктура такой «зелёной» детали, которая, согласно результатам томографии, была отнесена к категории образцов не имеющих макродефектов.

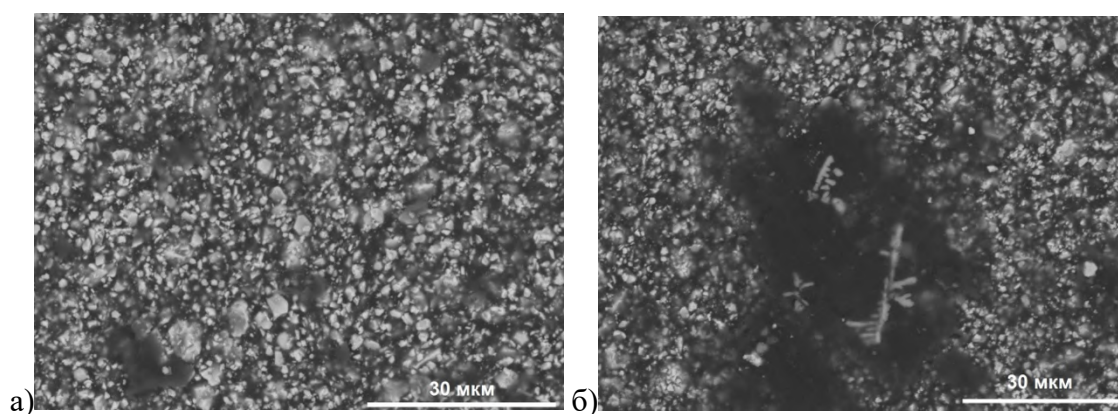


Рисунок 68 – Микроструктура «зеленой» детали, полученной методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по лабораторной технологии

Крупные локальные участки (протяжённостью более 30 мкм), в которых частицы порошка гексаферрита стронция отсутствуют, представляют собой серьёзный технологический дефект. При последующем удалении первичного связующего (парафина) эти зоны трансформируются в крупные поры, что не только снижает плотность конечного изделия, но и провоцирует коробление и растрескивание заготовок в процессе усадки. Подобная дефектная структура наследуется «зелёной» деталью от используемого сырья – гранулята: несмотря на общую равномерность распределения частиц, в объемном материале после литья также сохраняются обеднённые порошком области [186].

В процессе подбора среды и параметров удаления первичного связующего – парафина из «зеленых» деталей на основе гексаферрита стронция была получена зависимость изменения массы «зеленой» детали от времени выдержки в растворителе (рисунок 69).

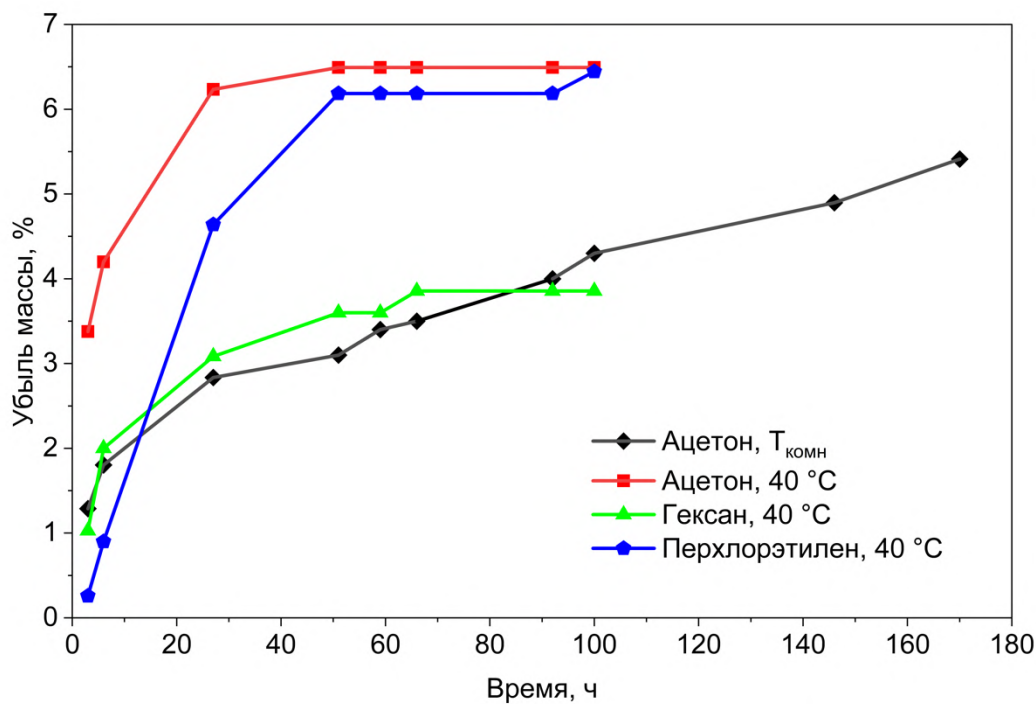


Рисунок 69 – Изменение массы «зеленых» деталей на основе гексаферрита стронция в процессе удаления первичного связующего от времени выдержки в различных растворителях

В сравнении с результатами работ, посвященных исследованию эффективных режимов дебиндинга связок на основе парафина, использование гексана не привело к положительному результату: выдержка в течение 100 ч позволила удалить только 4 % масс. связки. Кроме того, растворитель вступал в активное взаимодействие с деталью, что привело к формированию белого налета на деталях (рисунок 70). Несмотря на высокий процент удаленного материала при использовании в качестве растворителя перхлорэтилена наблюдался эффект распухания образцов, что приводило к их неизбежному короблению. В отличие от этих растворителей, ацетон продемонстрировал лучшую растворимость парафина при отсутствии негативного воздействия на конфигурацию деталей. Однако, образцы, прошедшие стадию дебиндинга в ацетоне при комнатной температуре, содержали первичный биндер на уровне от 1 до 2 % масс. даже после 170 ч выдержки. На основании проведенного исследования установлено, что процесс взаимодействия «зеленой» детали и растворителя должен проходить при повышенной температуре порядка 40 °C в ацетоне –

данный режим позволяет удалить максимальное количество парафина и обеспечить целостность промежуточной детали [188].



Рисунок 70 – Внешний вид «коричневых» деталей на основе гексаферрита стронция после дебиндинга при 40 °С (слева направо: образцы после дебиндинга в ацетоне, гексане, перхлорэтилене)

Микроструктура «коричневой» детали, которая была получена из «зеленой» с использованием режима, соответствующего выдержке в ацетоне при температуре 40 °С, показана на рисунке 71.

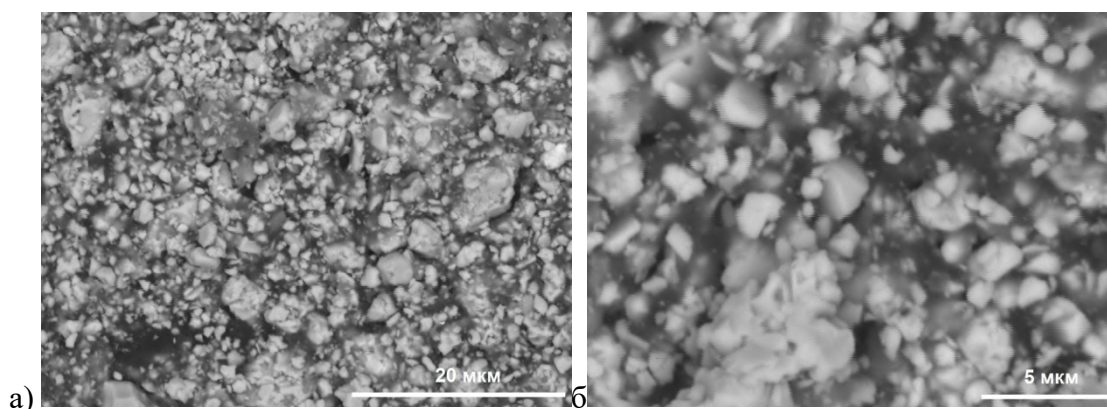


Рисунок 71 – Микроструктура «коричневой» детали, полученная методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по лабораторной технологии

После удаления парафина в «коричневой» заготовке сохраняется полиамид (вторичное связующее). Он располагается преимущественно в промежутках между частицами основного МТМ, выполняя функцию каркаса объёмного изделия на данной стадии процесса. Благодаря этому, во-первых, поддерживается геометрическая форма будущего изделия, а во-вторых, появляется возможность безопасно транспортировать промежуточные детали в печь для последующего термического удаления полиамида и спекания. Как следствие, микроструктура «коричневой» детали отличается меньшим

содержанием органики и более плотной упаковкой частиц порошка по сравнению с исходной «зелёной» заготовкой.

На образце «зеленой» детали, который прошел стадию термического дебиндинга вместо растворного, микроструктура не была исследована, так как наличие в образцах после данной обработки повышенного количества дефектов в виде трещин (рисунок 72), образованных в результате интенсивного выгорания материалов связки, свидетельствует об отсутствии возможности получения изделия требуемого качества на финальной стадии процесса.

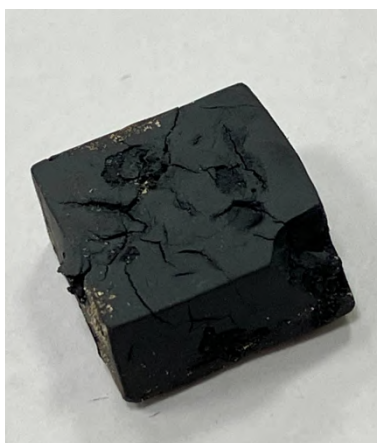


Рисунок 72 – Внешний вид «коричневой» детали образца магнитотвердого материала, полученной методом СИМ после термического удаления связующего

Поскольку проведённое термическое удаление обоих компонентов связующего привело к разрушению образца, для дальнейшего спекания был применён режим, сочетающий стадию термического удаления вторичного связующего со скоростью нагрева 30 °С/ч до температуры 500 °С и последующую стадию спекания с выдержкой при 1200 °С в течение 2 часов. С целью оценить влияние температуры удаления парафина на конечную форму изделия после спекания осуществляли термообработку «коричневых» заготовок, полученных двумя способами: растворением в ацетоне при комнатной температуре и при 40 °С. Получены объемные магнитотвердые образцы размерами 10×10×5 мм, что свидетельствует о принципиальной пригодности обоих режимов (рисунок 73).

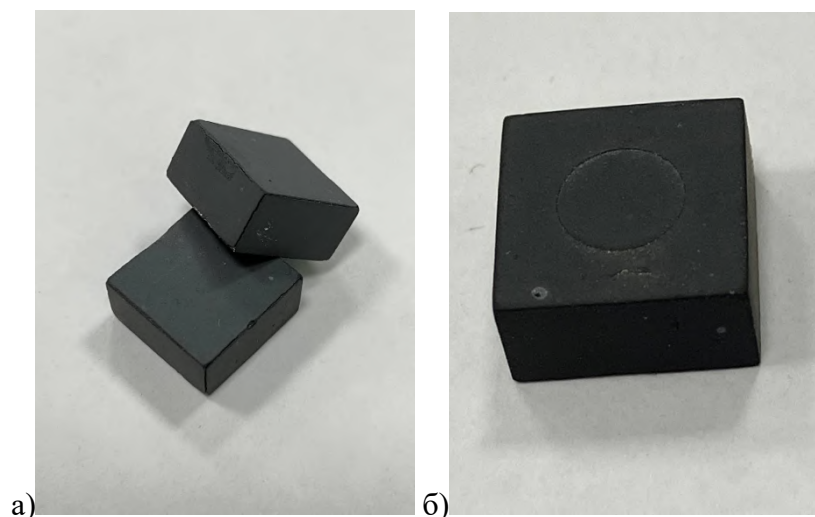


Рисунок 73 – Внешний вид объемных магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция, прошедших стадию удаления первичного связующего растворным методом в ацетоне при комнатной температуре (а) и при нагреве до 40 °С (б), после спекания

Однако, установлено, что после спекания в образцах, предварительно прошедших стадию удаления связующего в ацетоне без нагрева, были образованы трещины по граням. Это связано с неполным удалением связки на предыдущей стадии, что привело к интенсивному выходу оставшегося парафина и полиамида с сопутствующим растрескиванием, что сопоставимо с результатом, полученным в ходе отработки термического дебиндинга. Достижение максимальной степени удаления первичного связующего с использованием ацетона и нагрева до 40 °С позволило получить образец без дефектов макроструктуры. Это подтверждают результаты томографии спечённого магнита на основе гексаферрита стронция, представленные на рисунке 74.

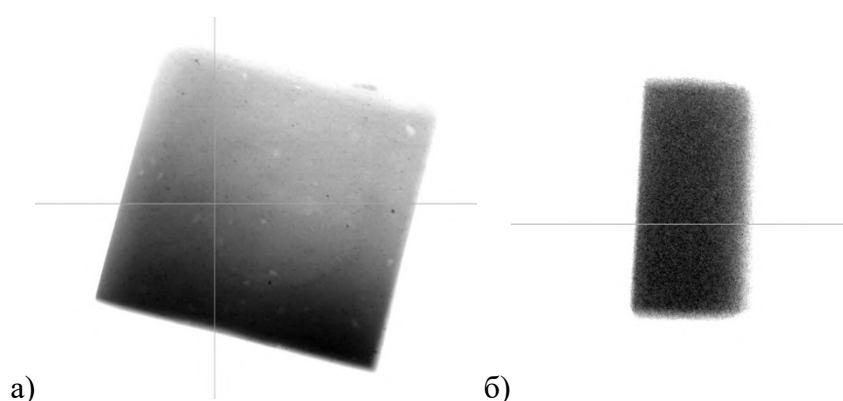


Рисунок 74 – Результат томографии объемного магнитотвердого материала на основе гексаферрита стронция, полученного по лабораторной технологии, после стадий удаления связующего растворным методом в ацетоне при нагреве до 40 °С и спекания: фронтальный вид (а) и вид сбоку (б)

Объемные образцы МТМ на основе гексаферрита стронция, полученного по лабораторной технологии, после спекания достигли плотности 4,1 г/см³, что соответствует

82 % от теоретической. Столь невысокое значение объясняется использованием ручного смешивания компонентов на начальном этапе и должно быть улучшено при изменении технологии подготовки исходного сырья за счет устранения низкой степени распределения порошка в органической матрице.

Остаточное содержание углерода в объемном МТМ составило 0,014 % масс., что доказывает: предложенная рецептура связующего на основе парафина и полиамида, а также, отработанные режимы удаления первичного и вторичного компонентов связки и спекания позволяют получать методом СИМ изделия с контролируемым химическим составом и заданной геометрией.

Магнитные свойства объемных МТМ на основе гексаферрита стронция приведены в таблице 17, петля магнитного гистерезиса представлена на рисунке 75.

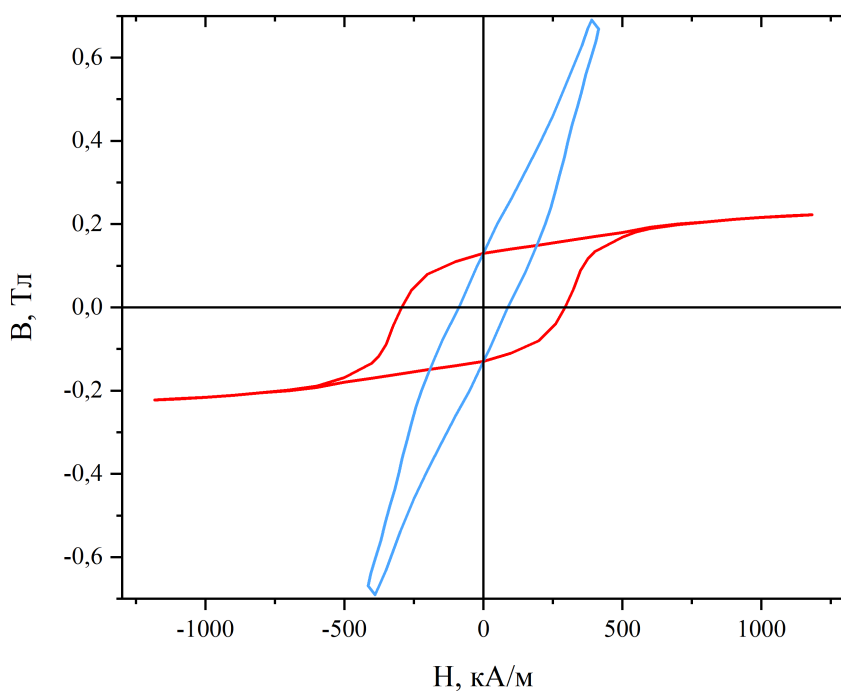


Рисунок 75 – Петля магнитного гистерезиса объемного магнитотвердого материала, полученного методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по лабораторной технологии

Таблица 17 – Магнитные параметры объемного магнитотвердого материала, полученного методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по лабораторной технологии

Образец	B_r , Тл	$H_{св}$, кА/м	$H_{см}$, кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
Образец, полученный методом СИМ-технологии	$0,13 \pm 0,02$	$87,8 \pm 0,5$	$293,9 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,1$
6БИ240 (ГОСТ 24063-80)	0,19	125	240	6

Анализ магнитотвердых характеристик показал, что у полученных объёмных МТМ на основе гексаферрита стронция коэрцитивная сила по намагниченности выше нормативных требований для аналогов, которыми выступают изотропные ферриты бария марки 6БИ240. В то же время остаточная индукция и коэрцитивная сила по индукции не превышают 70 % от стандартных значений [180].

Повышенная пористость образцов, установленная при микроструктурном анализе (рисунок 76), служит основной причиной снижения их магнитных свойств.

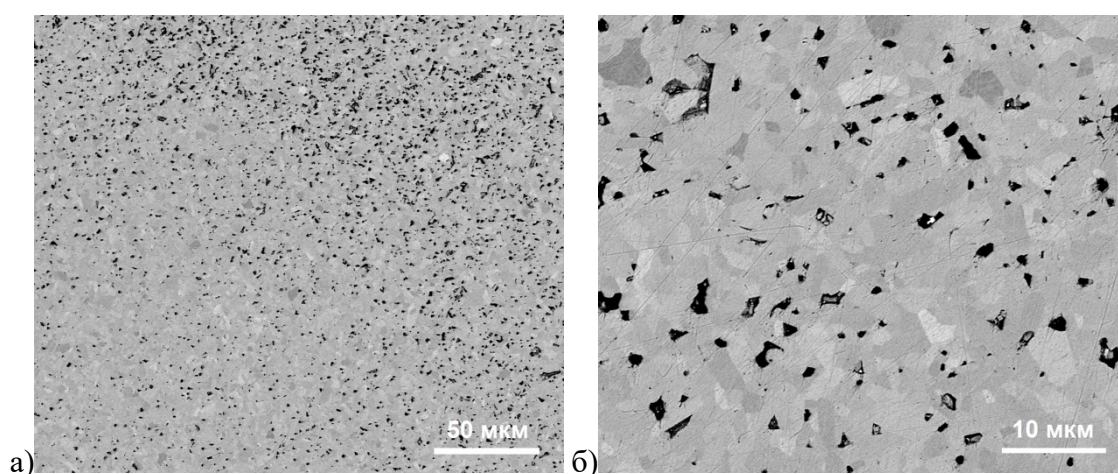


Рисунок 76 – Микроструктура объемного магнитотвердого материала, полученного методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по лабораторной технологии

На снимках со сканирующего электронного микроскопа видно, что конечное изделие характеризуется средними размерами зерна на уровне 4 мкм и высоким содержанием пор размерами порядка 2 мкм, которые сформировались в структуре ввиду использования метода ручного смешивания исходных компонентов для изготовления гранулята. Данный факт подтверждает необходимость обеспечения требуемой массы загрузки порошка для использования промышленного оборудования и подготовки фидстока высокого качества, в

который будет характеризоваться равномерным распределением материала в объеме связки и отсутствием дефектов в виде участков с повышенным содержанием органических компонентов.

В процессе исследования фазового состава (рисунок 77) в спечённом образце гексаферрита стронция идентифицировано две фазы: основную преобладающую фазу $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (95 % об.) и примесную фазу Fe_2O_3 (5 % об.). Присутствие оксида железа служит дополнительным отрицательным фактором, снижающим магнитные свойства материала помимо влияния повышенной пористости [188].

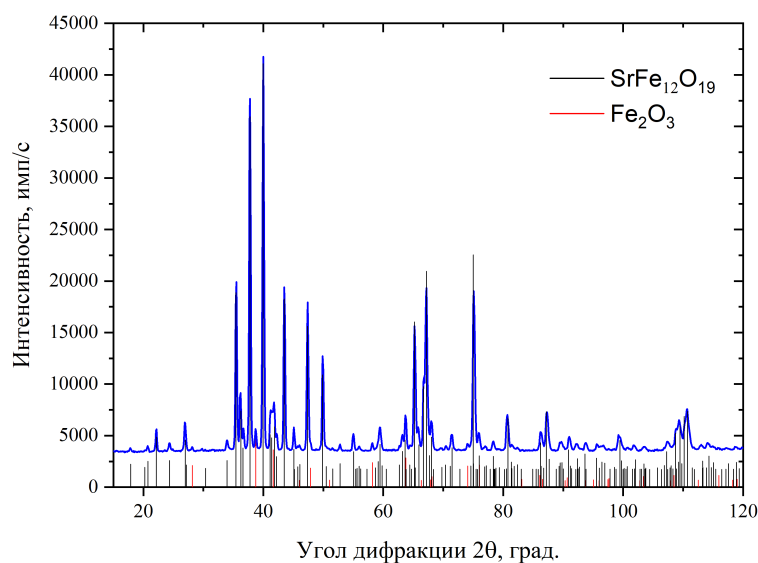


Рисунок 77 – Дифрактограмма объемного магнитотвердого материала, полученного методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по лабораторной технологии

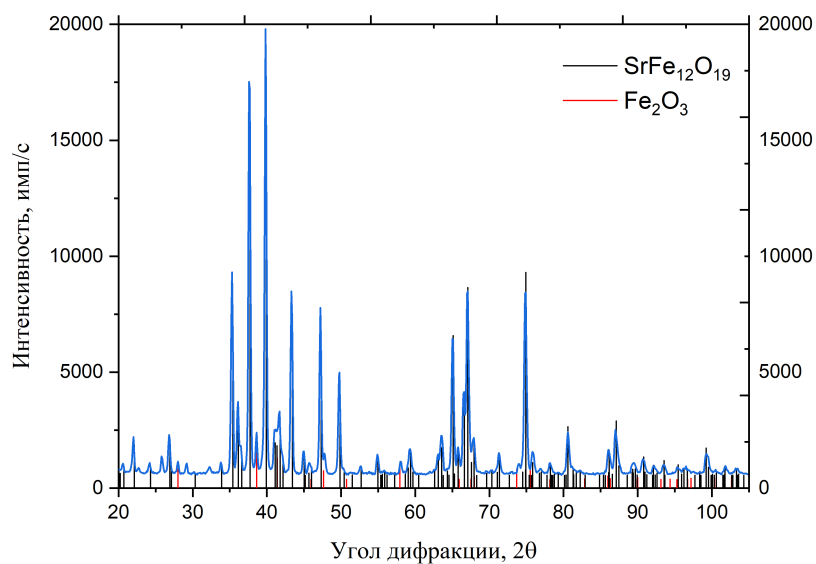
3.2 Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция, полученного по полупромышленной технологии, методом СИМ-технологии

Чтобы получить порошок гексаферрита стронция, пригодный для использования как в технологии литьевого формования гранулятов, высоконаполненных порошками керамики, так и в аддитивных процессах, требовалось перейти от лабораторной технологии к полупромышленной, способной обеспечить необходимое количество нарабатываемого материала. Для этого проведена серия опытов, направленная на определение эффективных режимов синтеза порошка гексаферрита стронция.

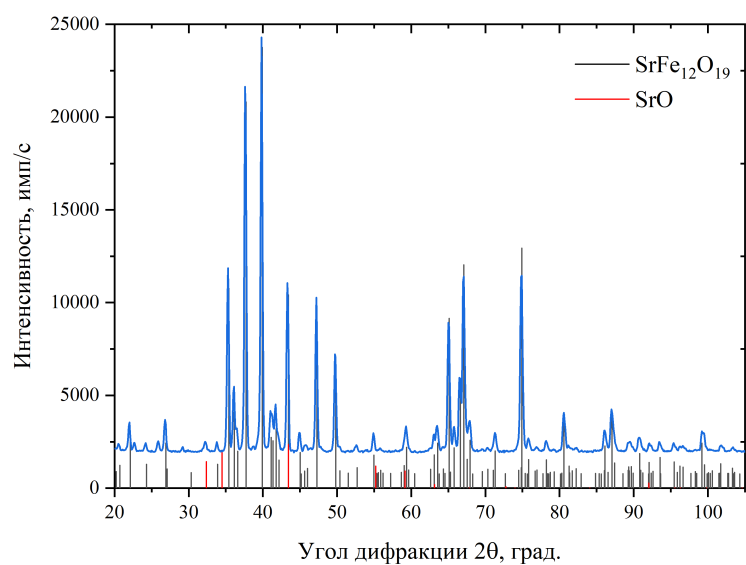
На первом этапе готовили шихту из прекурсоров на основе карбоната стронция и гематита, проводили смешивание компонентов в турбулентном для достижения

равномерного распределения компонентов и подвергали ферритизации. Температурно-временные параметры варьировали в следующем диапазоне: провели две изотермические выдержки при 1000 и 1100 °С (по 5 ч каждая) и серию экспериментов при 1200 °С с продолжительностью от 0,5 до 15 ч.

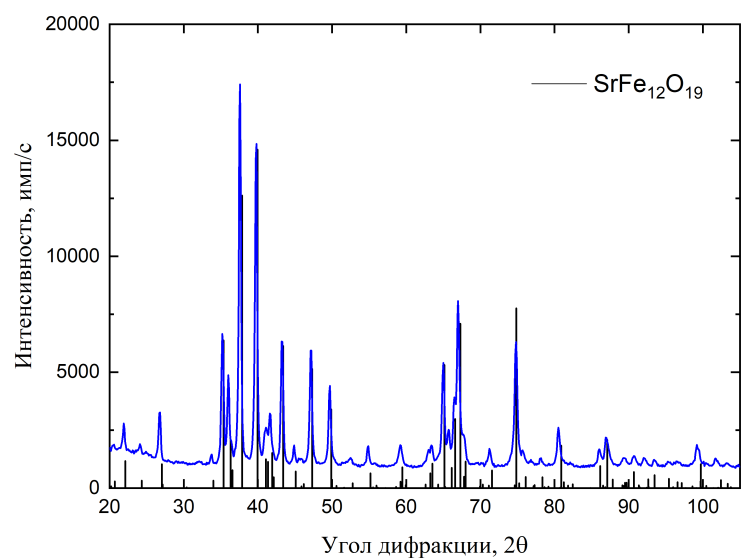
Установлено, что образцы, прошедшие стадию ферритизации при температуре 1200 °С, вне зависимости от времени выдержки являлись однофазными, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рисунок 78). Образцы, прошедшие термическую обработку при температурах 1000 °С и 1100 °С содержали помимо целевой фазы оксиды железа Fe_2O_3 и стронция SrO в количестве 5 и 3 % масс. соответственно.



а)



б)



в)

Рисунок 78 – Дифрактограмма образцов порошковых композиций на основе гексаферрита стронция, прошедших ферритизацию в течение 5 ч при температурах 1000 °C (а), 1100 °C (б) и 1200 °C (в)

С ростом продолжительности изотермической выдержки при температуре ферритизации наблюдалась эволюция микроструктуры: укрупнение кристаллитов и огрубление их морфологии. Это приводило к усилению спекания частиц и формированию более крупных агломератов.

Микроструктура однофазных образцов, полученных при температуре 1200 °С и различном времени высокотемпературной обработки, исследована методами сканирующей электронной микроскопии. Полученные СЭМ-изображения, иллюстрирующие рост кристаллитов в зависимости от продолжительности синтеза, представлены на рисунке 79.

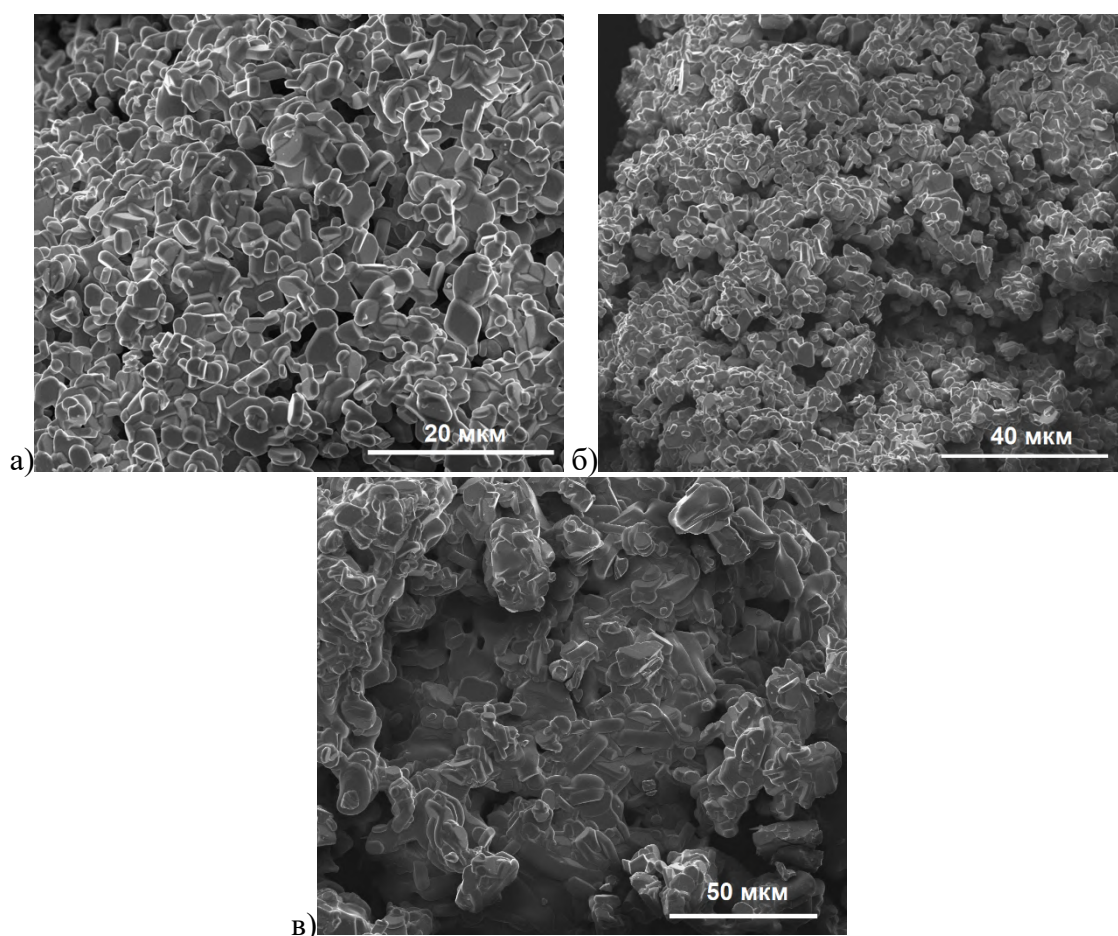


Рисунок 79 – Микроструктура гексаферрита стронция после ферритизации в течение 3 (а), 5 (б) и 15 ч (в) при температуре 1200 °С

Крупный размер частиц исключает возможность прямого применения полученного порошка в процессах литьевого формования керамики. Таким образом, следующим обязательным этапом стала операция тонкого помола в планетарной шаровой мельнице, причём загрузка размольной камеры была увеличена по сравнению с лабораторными режимами. Апробированные режимы тонкого помола представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Режимы измельчения порошка гексаферрита стронция, полученного по полупромышленной технологии с использованием планетарной шаровой мельницы

№ образца	Режим ферритизации		Режим тонкого помола		
	Температура, °С	Время выдержки, ч	Соотношение массы загрузки порошка и помольных тел	Скорость вращения, об/мин	Время измельчения, ч
1	1000	5	01:10	400	10
2	1100	5	01:10	400	10
3	1200	0,5	01:10	400	10
4	1200	1	01:10	400	10
5	1200	2	01:10	400	10
6	1200	3	01:10	400	10
7	1200	5	01:10	200	10
8	1200	5	01:10	250	10
9	1200	5	01:10	300	10
10	1200	5	01:10	400	20
11	1200	15	01:10	400	20

Влияние параметров измельчения порошка на фазовый состав и магнитные свойства представлено в таблице 19.

Таблица 19 – Фазовый состав и магнитные свойства порошков гексаферрита стронция, полученного по полупромышленной технологии с использованием планетарной шаровой мельницы

№ образца	Фазовый состав			Магнитные свойства		
	Содержание MTM фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, % масс.	Примесные фазы	Содержание примесной фазы, % масс.	σ_s , $\text{Am}^2/\text{kg} = \text{emu/g}$	σ_r , $\text{Am}^2/\text{kg} = \text{emu/g}$	jH_c , кА/м
1	95	Fe_2O_3	5	70,51	35,03	204,4
2	100	-	0	67,94	34,32	291,2
3	100	-	0	69,23	36,66	327,5
4	100	-	0	70,44	36,04	296,4
5	100	-	0	69,7	35,82	299,8
6	100	-	0	64,56	34,01	293,6
7	100	-	0	69,71	36,63	310,6
8	100	-	0	70,34	37,15	303,9
9	100	-	0	70,58	35,63	272,7
10	100	-	0	68,59	34,72	298,5
11	100	-	0	69,81	36,07	306,8

Здесь видно, что двухфазным является только образец порошка гексаферрита стронция №1, который был измельчен после ферритизации при наименьшей температуре, равной 1000 °С. При этом содержание оксидной фазы Fe_2O_3 в порошке после тонкого также

осталось на уровне 5 % масс. по сравнению с составом данного материала до измельчения. Образец №2, в котором изначально присутствовал непрореагировавший оксид стронция, перешел в однофазное состояние в процессе данной обработки. Энергия механического воздействия обеспечила интенсивное диспергирование и контактирование реагентов, что привело к завершению твердофазной реакции синтеза, которое не произошло на стадии термической обработки шихты.

Магнитные свойства большинства синтезированных образцов близки между собой. Значения удельной намагниченности насыщения и удельной остаточной намагниченности у однофазных образцов демонстрируют незначительный разброс, а коэрцитивная сила находится в интервале от 272,2 до 327,5 кА/м [180, 188]. Исключением является образец №1, в котором наблюдается снижение коэрцитивной силы. Это отклонение напрямую связано с присутствием в его составе примесной оксидной фазы, которая нарушает однородность магнитной структуры.

Результаты изменения размера частиц порошка гексаферрита стронция от условий измельчений представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Гранулометрический состав порошков гексаферрита стронция, полученного по полупромышленной технологии с использованием планетарной шаровой мельницы

№ образца	d10, мкм	d50, мкм	d90, мкм
1	8,8	19,4	34,2
2	6,1	17,4	31,2
3	0,7	4,6	18,2
4	1,9	7,0	17,2
5	2,0	8,0	17,4
6	5,6	14,3	25,4
7	5,9	12,2	23,5
8	3,3	10,9	20,5
9	4,7	12,1	22,6
10	1,0	5,5	19,2
11	0,5	3,4	9,7

Основываясь на данных гранулометрического анализа, порошки характеризуются следующим медианным размером частиц: образцы №1 и №2 представлены частицами со средним размером 19,4 и 17,4 мкм соответственно, тогда как остальные материалы демонстрируют значительное уменьшение дисперсности, варьирующееся от 3,4 до 14,3 мкм. Сравнение образцов №7 и №10 свидетельствует о том, что увеличение времени помола с 10 до 20 часов приводит к существенному снижению медианного размера частиц с 12,2 до 5,5 мкм, что подтверждает эффективность увеличения длительности процесса измельчения в планетарной шаровой мельнице для получения тонкодисперсных порошков.

Порошки №3-11, обладающие средним размером частиц менее 15,0 мкм, полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к сырью для технологии СИМ и аддитивных процессов. Для метода стереолитографии, требующего высокой точности и гладкой поверхности слоя, перспективны наиболее дисперсные порошки, такие как образец №11 с $d_{50} = 3,4$ мкм. Таким образом, корректируя параметры помола, можно целенаправленно получать порошки с заданным гранулометрическим составом, которые могут применяться в качестве исходного сырья для различных методов получения объёмных образцов на основе ферритной керамики.

Анализ гранулометрического состава позволил количественно оценить изменение дисперсности порошков, однако для понимания трансформации морфологии частиц необходим микроструктурный анализ. Микроструктура порошков после тонкого помола (образцы №7, №10 и №11) была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Соответствующие СЭМ-изображения приведены на рисунке 80.

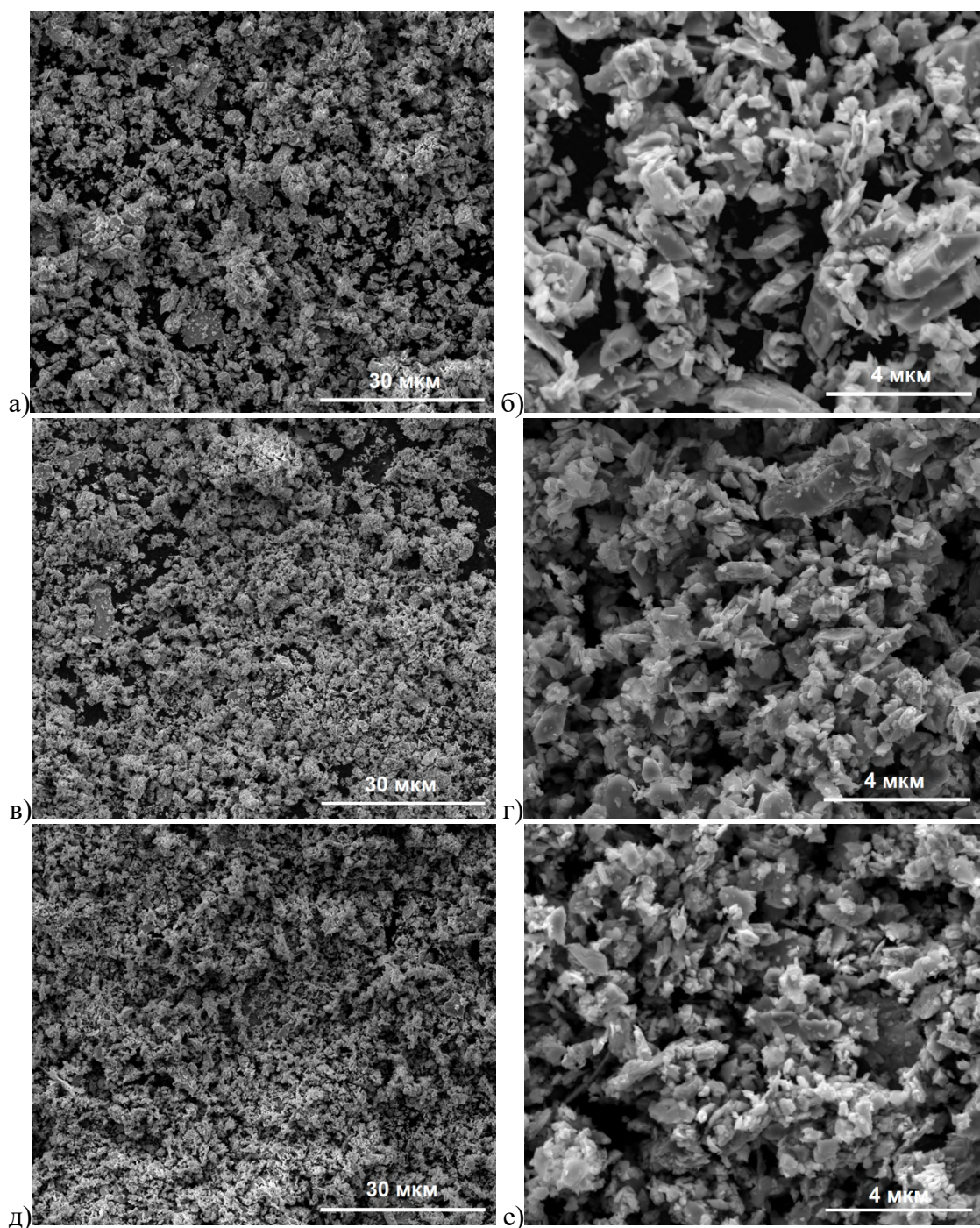


Рисунок 80 – Микроструктура порошков гексаферрита стронция №7 (а, б), №10 (в, г), №11 (д, е), полученных по полупромышленной технологии с использованием планетарной шаровой мельницы

Критический размер однодоменного состояния для гексаферрита стронция составляет 500 нм, ввиду чего формирование в процессе размол кристаллитов размером менее 1 мкм является благоприятным фактором, способствующим получению высоких магнитных характеристик порошка [188]. Осколочная форма частиц МТМ на основе гексаферрита стронция обусловлена процессами механического измельчения на стадии помола с использованием стальных мелющих шаров марки ШХ-15 при измельчении. При этом наблюдается уменьшение частиц, полученных в ходе помола в течение 20 ч при

сравнении с образцом, прошедшим данную стадию за 10 ч. При этом дальнейшее увеличение длительности обработки способствует переходу частиц в наноразмерный диапазон [178, 179].

Для оценки фактора, определяющего возможность применения исследуемых порошков для создания анизотропных объемных магнитотвердых материалов и выбора наиболее эффективных режима тонкого помола, проведен анализ дифрактограмм полученных материалов, снятых в поле постоянного магнита системы Nd-Fe-B. В таблице 21 представлена полюсная плотность при наведении текстуры внешним магнитным полем в процессе рентгенофазового анализа порошков на основе гексаферрита стронция.

Таблица 21 – Полюсная плотность при наведении текстуры внешним полем постоянного магнита в процессе рентгенофазового анализа порошков на основе гексаферрита стронция

№ образца	P ₀₀₁
3	1,45
4	1,45
5	1,60
6	0,95
7	8,60
8	6,20
9	4,00
10	1,70
11	1,55

Как видно из данной таблицы изменение соотношения интенсивностей дифракционных пиков, свидетельствующее о способности полученного порошка к текстурованию в магнитном поле, зависит от скорости измельчения материала. При скоростях 400 об/мин текстура в материале отсутствует, что свидетельствует об отсутствии возможности их использования для производства анизотропных объемных магнитотвердых материалов. Снижение интенсивности измельчения порошка позволяет повысить степень текстуры. При этом порошок с со средним размером частиц 12,9 мкм удовлетворяет требованиям к сырью для СИМ-технологий, ввиду чего для дальнейшей работы выбран материал №7, прошедший стадии ферритизации при температуре 1200 °С в течение 5 ч и тонкого помола со скоростью 200 об/мин в течение 10 ч [188, 189]. Для изготовления сырья, пригодного для метода стереолитографии, использован порошок №11, который характеризуется наименьшим размером частиц, необходимым для создания равномерных слоев толщиной менее 100 мкм при печати [182].

На рисунке 81 представлено изображение микроструктуры гранулята, полученного на основе порошка гексаферрита стронция №7 и связующего на основе парафина,

полиамида и стеариновой кислоты, возможность применения которого была подтверждена в предыдущей главе.

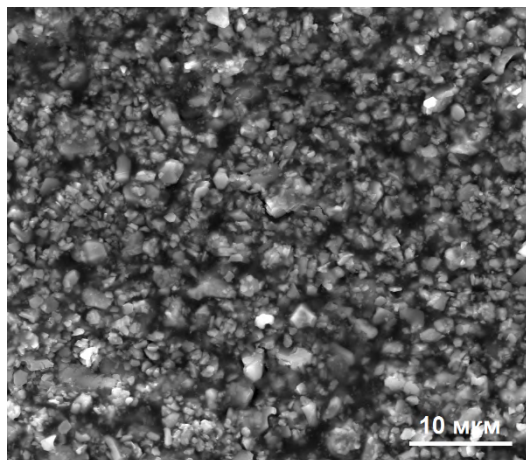


Рисунок 81 – Изображение микроструктуры гранулята на основе порошка гексаферрита стронция, полученного по полупромышленной технологии

Гранулят, полученный на промышленном грануляторе Coregon с использованием порошка, изготовленного в требуемом количестве по полупромышленной технологии, обладает высокой однородностью микроструктуры, что позволило изготовить на его основе «зеленые» детали высокого качества (рисунок 82).

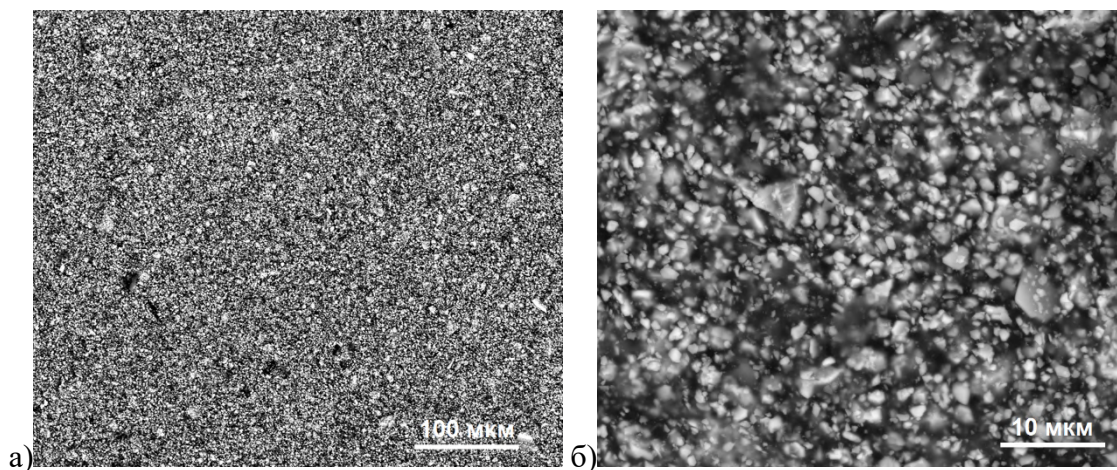


Рисунок 82 – Микроструктура «зеленой» детали образца магнитотвердого материала, полученная методом СІМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по полупромышленной технологии

Структура образца «зеленой» детали на основе порошка магнитотвердого материала №7 отличается высокой равномерностью распределения частиц гексаферрита стронция в органической матрице по сравнению с образцом, полученным с использованием лабораторной технологии. Однако, на рисунке 82, а наблюдаются участки диаметром менее 7 мкм, в которых снижена концентрация порошка, что связано с его склонностью к

образованию агломератов, а также осколочной форме частиц. Даже низкое содержание указанных локальных дефектов способно привести к снижению плотности и функциональных свойств магнитотвердого материала, но их малые размеры позволят обеспечить равномерную усадку в процессе удаления связующего и спекания для получения заданной геометрии образцов.

Микроструктура «коричневой» детали, полученной по режиму, предложенному в предыдущей главе, представлена на рисунке 83.

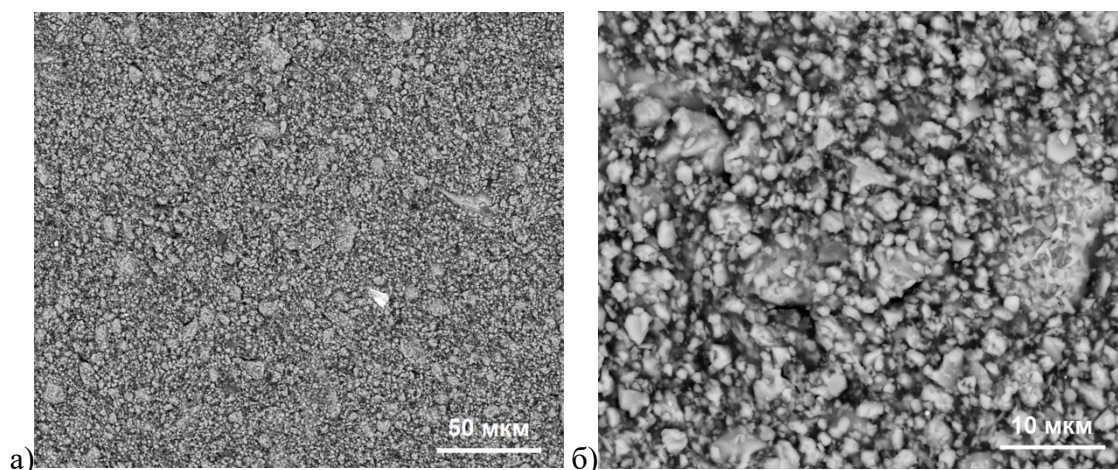


Рисунок 83 – Микроструктура «коричневой» детали образца магнитотвердого материала, полученная методом СІМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по полупромышленной технологии

Согласно данным элементного анализа (рисунок 84), наибольшая концентрация углерода в теле «коричневой» детали наблюдается в зонах между частицами порошка гексаферрита стронция. Это связано с наличием в структуре образца вторичного связующего, выступающего в роле каркаса данной промежуточной детали.

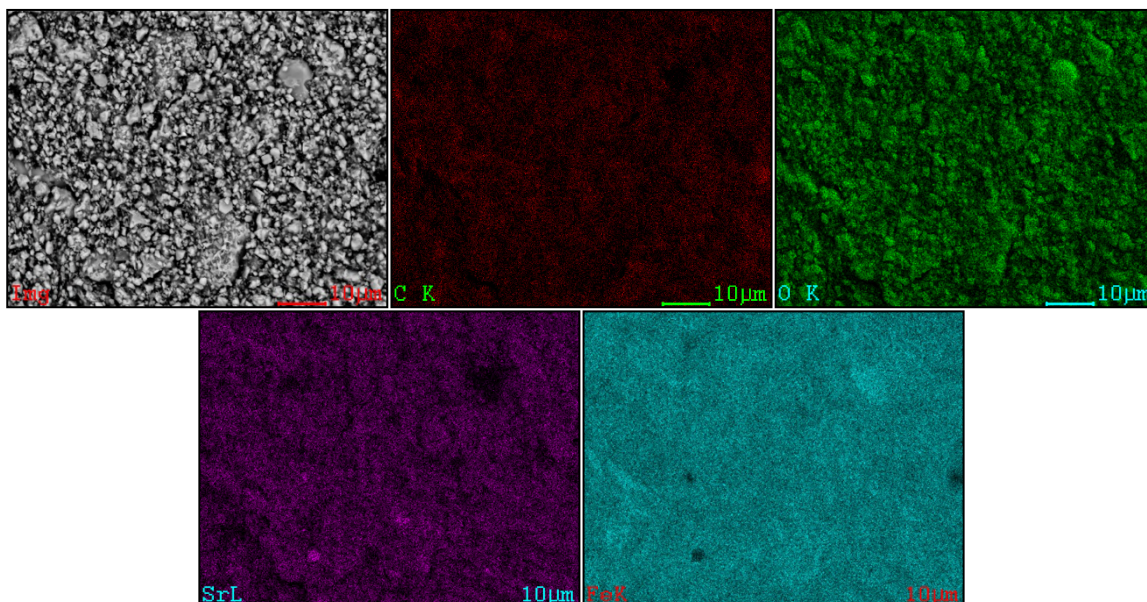


Рисунок 84 –Микроскопическое изображение анализируемого участка и карты распределения элементов в теле «коричневой» детали образца магнитотвердого материала, полученного методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по полупромышленной технологии

Проблема повышенной пористости, негативно влияющей на плотность и магнитные свойства, частично решена за счет использования промышленного гранулятора и достаточного количества порошка гексаферрита стронция, полученного по полупромышленной технологии суммарной массой более 5 кг.

Плотность объемного магнитотвердого материала, изготовленного из гранулята на основе порошка №7, после термического удаления связующего и спекания при температуре 1200 °С в течение 4 ч, составила 4,6 г/см³, что эквивалентно 92 % от теоретического значения плотности. Указанное значение подтверждается результатами контроля микроструктуры данного образца (рисунок 85).

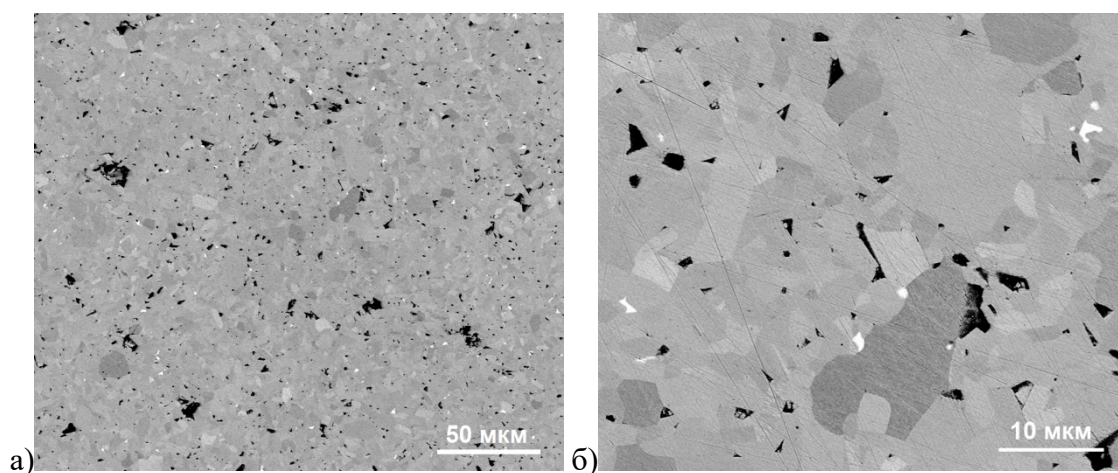


Рисунок 85 – Микроструктура объемного магнитотвердого материала, полученного методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по полупромышленной технологии

Установлено, что образец магнитотвердого материала, изготовленного методом СИМ-технологии, является однофазными, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 86).

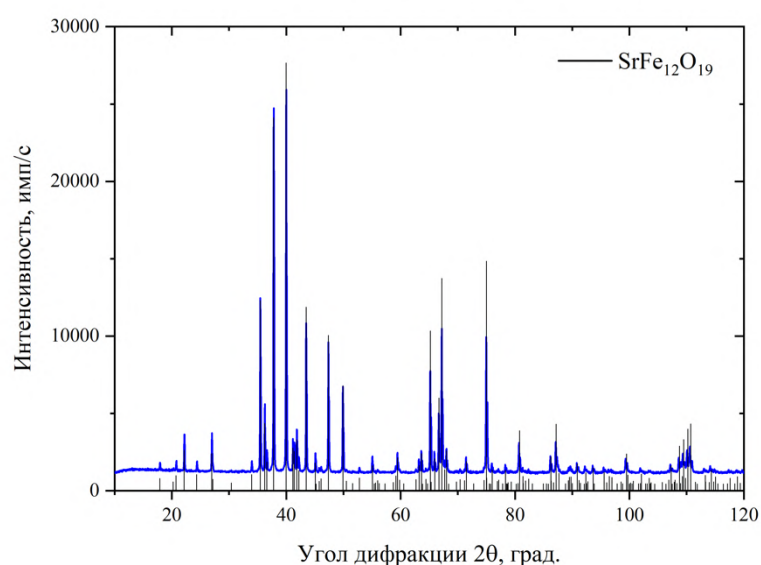


Рисунок 86 – Дифрактограмма объемного магнитотвердого материала, полученного методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по полупромышленной технологии

Увеличение плотности и отсутствие примесных фаз привели к повышению магнитных свойств образца магнитотвердого материала на основе гексаферрита стронция (рисунок 87, таблица 22).

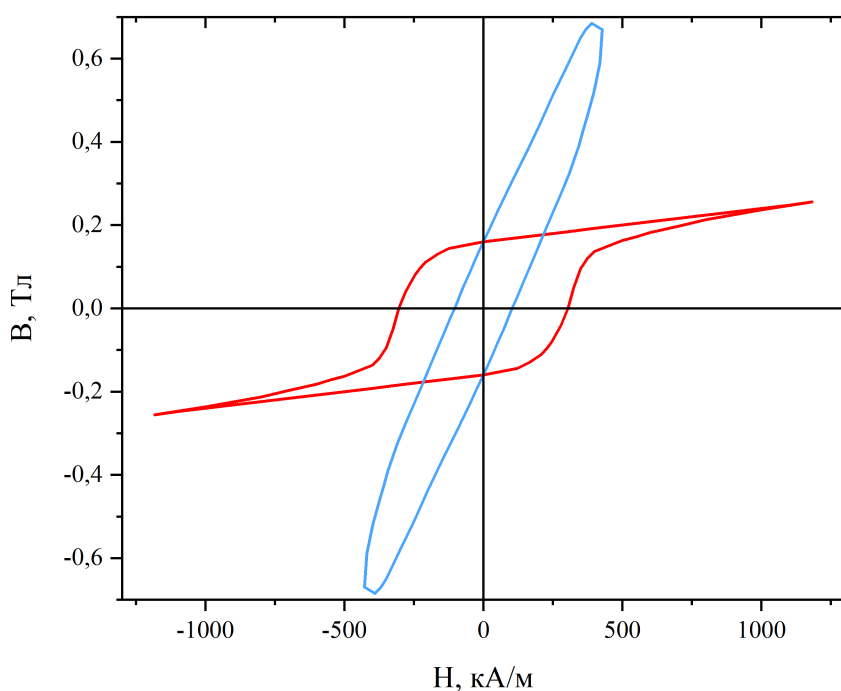


Рисунок 87 – Петля магнитного гистерезиса объемного магнитотвердого материала, полученного методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по полупромышленной технологии

Таблица 22 – Магнитные параметры объемного магнитотвердого материала, полученного методом СИМ из гранулята на основе гексаферрита стронция, изготовленного по полупромышленной технологии

Образец	B_r , Тл	H_{CB} , кА/м	H_{CM} , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
Изотропный	$0,16 \pm 0,02$	$103,8 \pm 0,5$	$305,2 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,1$
6БИ240 (ГОСТ 24063-80)	0,19	125	240	6

Рост максимального энергетического произведения обусловлен тем, что остаточная индукция и коэрцитивная сила по индукции достигли 85 % от нормативных показателей. Чтобы выйти на уровень свойств, характерный для серийных изотропных магнитов марки 6БИ240 на основе бариевого гексаферрита, необходимо сократить длительность спекания и подавления роста зерна. Также существенный вклад в качество конечного изделия может быть внесен за счет использования околосферических и сферических порошков с целью предотвращения образования агломератов и локальных неоднородностей распределения исходных компонентов в сырье и промежуточных деталях.

Заключение по главе 3

Подтверждена принципиальная возможность реализации полного технологического цикла получения объемных магнитотвердых изделий заданной конфигурации на основе гексаферрита стронция методом CIM-технологии. Ключевым результатом работы стала успешная апробация связующего растворного типа на основе парафина, полиамида и стеариновой кислоты, позволившая отработать весь комплекс технологических переделов – от изготовления гранулята до получения спеченного изделия. Принципиальным преимуществом выбранной системы является возможность удаления первичного компонента – парафина методом растворного дебиндинга, что исключает необходимость высокотемпературной обработки на начальных стадиях.

Экспериментально определены параметры удаления парафина из «зеленых» деталей: обработка в ацетоне при температуре 40 °С позволяет удалить до 6,5 % масс. связующего. Последующее термическое удаление вторичного компонента связующего – полиамида при контролируемом нагреве со скоростью 30 °С/ч до температуры 500 °С и спекание при 1200 °С обеспечили получение объемных магнитотвердых материалов заданной геометрии.

Данное исследование имеет принципиальное методическое значение, поскольку апробированный тип связующего и режимы его удаления могут быть применены для получения магнитотвердых материалов на основе редкоземельных металлов, в том числе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, для которых использование термического удаления первичного компонента связующего невозможно ввиду высокой склонности редкоземельных компонентов к окислению.

На втором этапе исследования осуществлен переход к полупромышленной технологии получения порошков гексаферрита стронция, пригодных для использования в методах порошкового инъекционного формования и стереолитографии. В результате систематического варьирования параметров ферритизации и последующего тонкого помола установлены режимы, обеспечивающие формирование однофазных порошков с гранулометрическим составом, определяющим их пригодность для применения в качестве сырья для методов CIM и SLA.

На основании комплексного анализа фазового состава, магнитных характеристик и способности к текстурированию в магнитном поле для получения магнитотвердых материалов методом CIM выбран порошок, прошедший ферритизацию при температуре 1200 °С и измельчении со скоростью 200 об/мин. Для стереолитографии отобран наиболее дисперсный порошок с минимальным размером частиц, обеспечивающий формирование слоев размерами от 90 до 120 мкм в процессе печати.

Использование исходного материала в количестве более 5 кг, наработанного по полупромышленной технологии, позволило улучшить распределение частиц в грануляте и, как следствие, снизить пористость спеченных изделий, достигая плотности на уровне 92 % от теоретического значения. Магнитотвердые свойства спеченных образцов составили 85 % от нормативных требований, что подтверждает эффективность предложенного технологического подхода, однако требует дальнейшей доработки с целью оптимизации параметров спекания и применения порошков с улучшенной морфологией для минимизации локальных дефектов, влияющих на плотность.

4 Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция полученных методом стереолитографии

Анализа возможности фотополимеризации пробных суспензий, состав которых приведен в таблице 14, проведен с использованием порошка гексаферрита стронция №11, который характеризовался наименьшим медианным размером частиц. Суспензии Sr-01 и Sr-02 являлись вязкими, что сказывалось на их низкой текучести. Также суспензия Sr-02 на основе порошка, прошедшего предварительную стадию просева через сито с размером ячейки 40 мкм, являлась неоднородной. При использовании данных суспензий полимеризация не осуществлялась как под источником мягкого УФ-излучения с длиной волны 405 нм на принтере Ember, так и под довольно мощным излучением с длиной волны 360 нм.

Установлено, что полимеризация возможна только при использовании суспензии Sr-03, в состав которой вошли полиэтиленгликоль диакрилат PEG700DA и бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксид ВАРО. С ее применением была проведена пробная 3D-печать слоем 100 мкм и получены образцы «зеленых» деталей на основе гексаферрита стронция сложной геометрии (рисунок 88) [182].

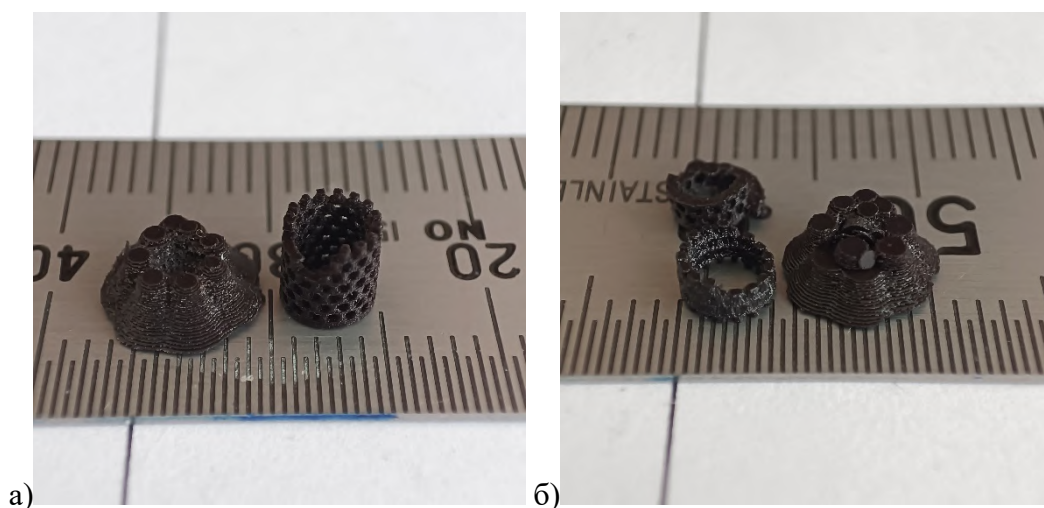


Рисунок 88 – «Зеленые» детали на основе гексаферрита стронция, полученные методом стереолитографии с использованием суспензии состава Sr-03

Ввиду высокой хрупкости полученных образцов вторая стадия исследования включала подготовку фотоотверждаемой суспензии на основе меньшего количества гексаферрита стронция с использованием состава близкого к составу Sr-03,

представленного в таблице 15. На основе суспензии Sr-04 были изготовлены образцов призматической формы размерами 3×4×5 мм (рисунок 89).

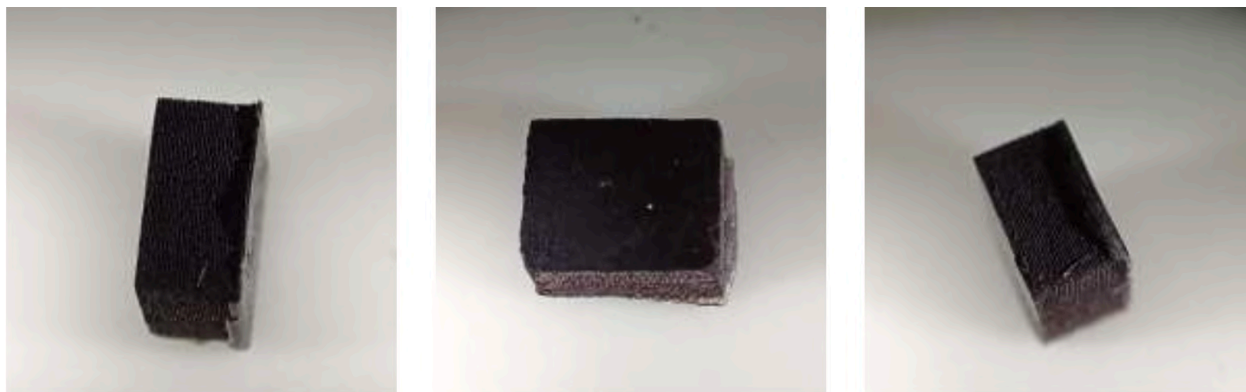


Рисунок 89 – «Зеленые» детали на основе гексаферрита стронция простой геометрии, полученные методом стереолитографии с использованием суспензии состава Sr-04

Микроструктура «зеленой» детали образца, полученного методом SLA-печати представлена на рисунке 90 [182].

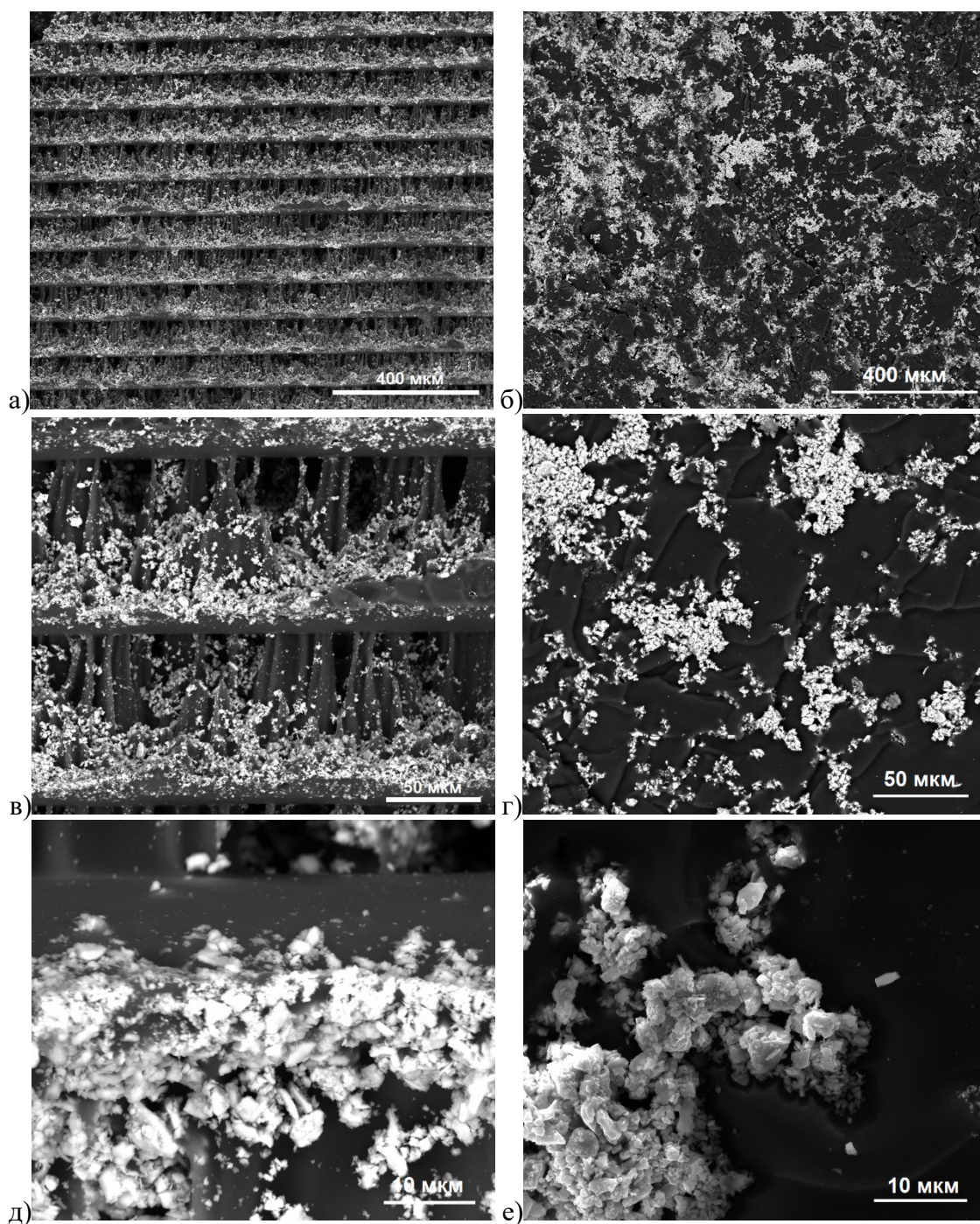


Рисунок 90 – Микроструктура «зеленой» детали на основе гексаферрита стронция, полученного методом SLA: в продольном (а, в, д) и поперечном (б, д, е) направлениях

На изображениях наблюдается неоднородность распределения частиц магнитотвердого материала в полимерной матрице, которая обусловлена гравитационной сегрегацией: частицы гексаферрита стронция концентрируются в нижней части слоя толщиной 90 мкм, формируя чередующиеся уплотненные и обедненные магнитотвердым материалом зоны. На поверхности образца дисперсная фаза распределена неравномерно, присутствуют протяжённые агломераты и области, обеднённые порошком ферритной керамики. Это подтверждается результатами картирования элементного состава,

представленного на рисунке 91 фотополимерная матрица представлена элементами С, Р, О, что отчетливо прослеживается при съемке карты с продольного направления печати. Места локализации порошка гексаферрита стронция определяются по элементам, входящих в его химический состав.

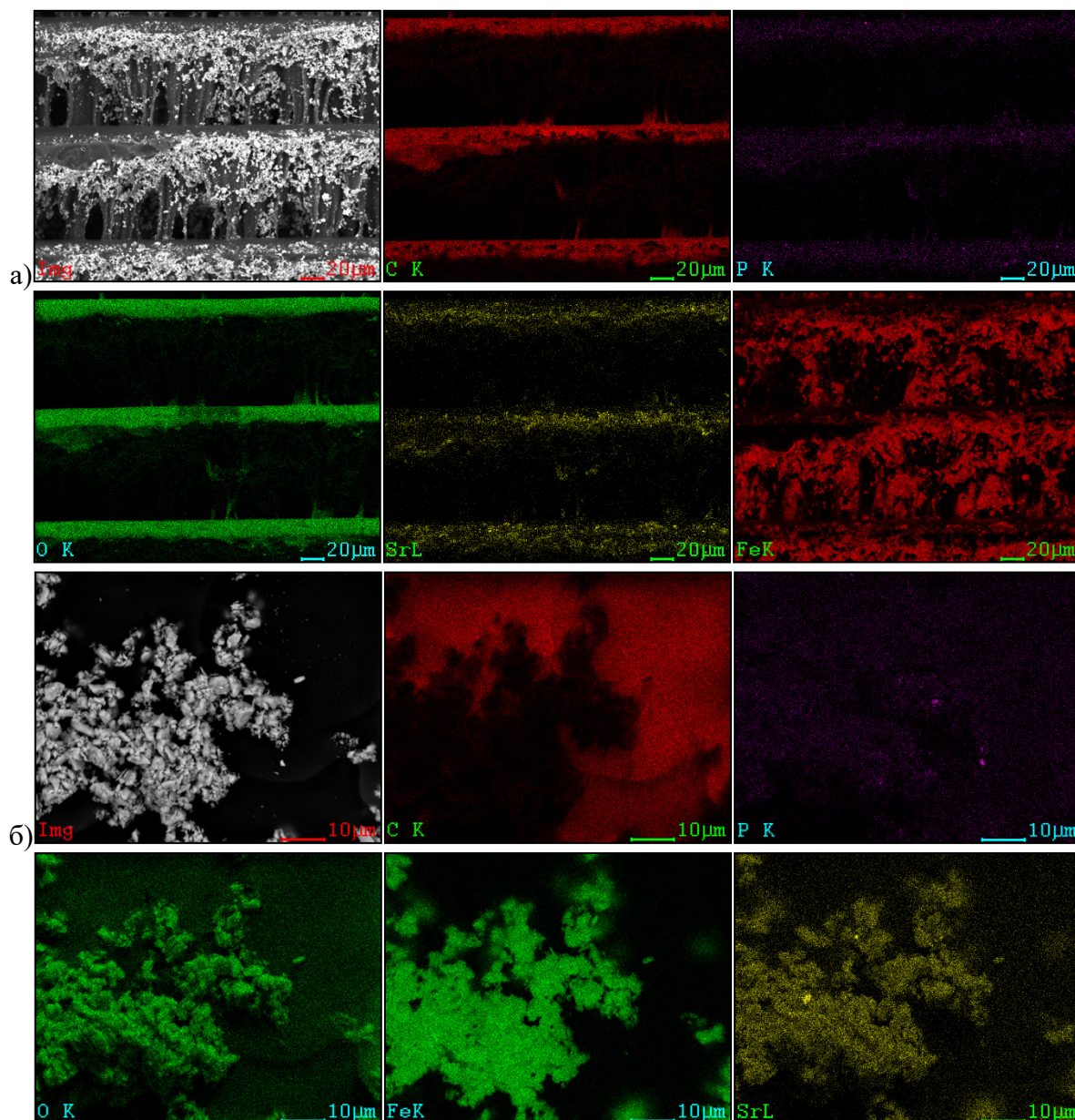


Рисунок 91 – Микроскопическое изображение анализируемого участка и карты распределения элементов в теле «зеленой» детали на основе гексаферрита стронция, полученного методом SLA: в продольном (а) и поперечном (б) направлениях

Формирование в «зеленой» детали соответствующей структуры не позволит получить постоянный магнит, так как на стадии удаления связующего в объёме изделия сформируются не заполненные порошком макрополости в повышенном количестве. При последующем спекании это приведет не к образованию монолитной керамики, а к формированию высокопористой, хрупкой структуры с разрывом контактов между

частицами. Фактически, вместо процесса спекания между плотно упакованными частицами произойдет лишь незначительное поверхностное спекание в зонах локальных контактов, а основой материала останутся крупные поры, что полностью исключает достижение требуемых магнитных и механических свойств. Это подтверждено результатами термической обработки, включающей стадию термического удаления связующего и спекания. Несмотря на длительный цикл термического дебиндинга наблюдалось расслоение образцов после спекания, что не позволило выполнить контроль микроструктуры и функциональных свойств.

Несмотря на выявленную низкую эффективность используемого подхода аддитивной печати для создания постоянных магнитов, полученные результаты указывают на другое возможное применение данной технологии. Метод стереолитографии позволяет создавать композиционные изделия со сложной пространственной конфигурацией, где полимерная матрица выполняет роль каркаса, а частицы магнитотвердого материала обеспечивают формирование магнитных свойств. В такой системе магнитные гистерезисные характеристики прямо пропорциональны объемной доле магнитной фазы, что открывает возможность проектирования изделий сложной конфигурации, обладающих уровнем функциональных свойств, зависящим от содержания порошка гексаферрита стронция.

В рамках настоящей работы в качестве демонстрации успешно изготовлен прототип образца сложной конфигурации в форме пластины с отверстиями диаметром 500 мкм, подтверждающий возможность формования изделий заданной архитектуры из суспензий высоконаполненных порошками гексаферрита стронция. Внешний вид образца магнитотвердого материала сложной геометрии (планарная модель в виде «пчелиных сот») приведен на рисунке 92.

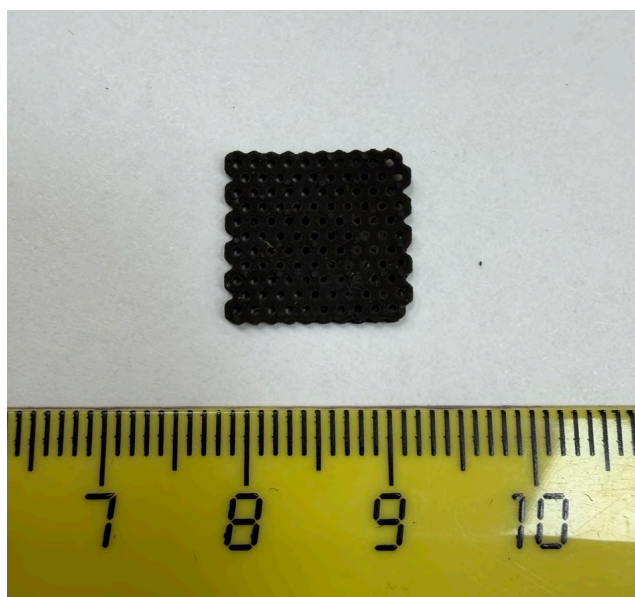


Рисунок 92 – «Зеленая» детали на основе гексаферрита стронция сложной геометрии, полученная методом стереолитографии с использованием суспензии состава Sr-04

Микроструктура данного образца и карта распределения элементов представлены на рисунках 93 и 94 соответственно.

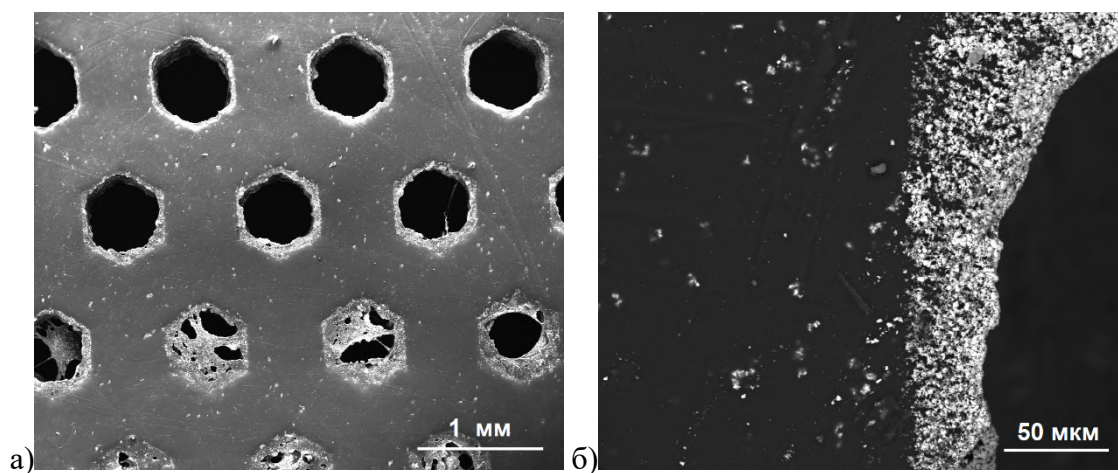


Рисунок 93 – Микроструктура «зеленой» детали на основе гексаферрита стронция в форме пластины с отверстиями, полученного методом SLA

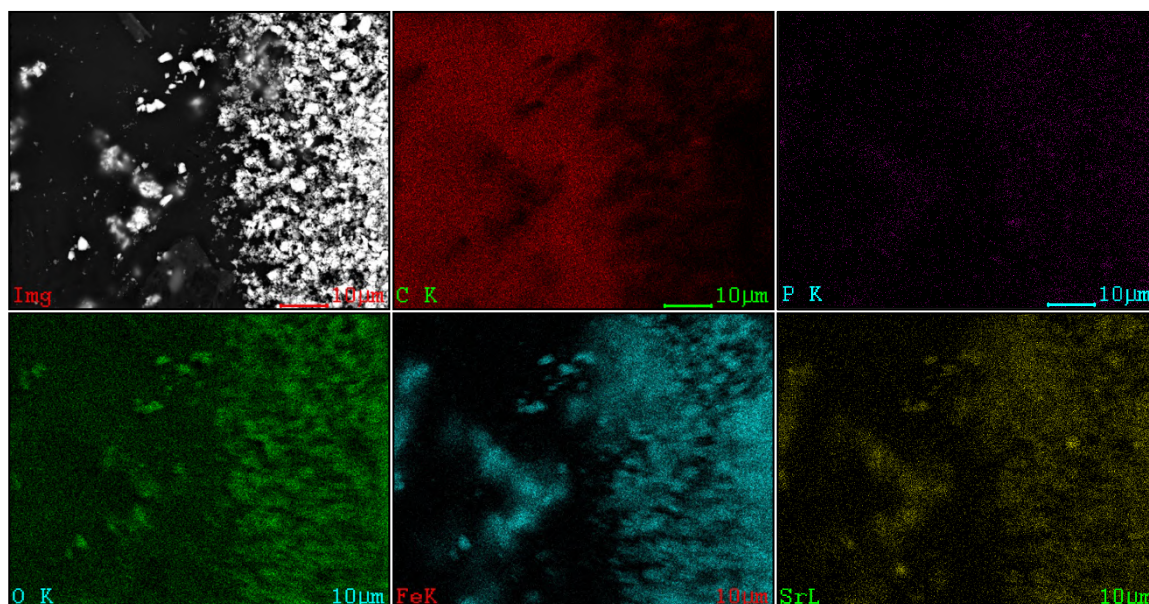


Рисунок 94 – Микроскопическое изображение анализируемого участка и карты распределения элементов в теле «зеленой» детали на основе гексаферрита стронция в форме пластины с отверстиями, полученного методом SLA

Микроструктурный и элементный анализ изделия, полученного методом стереолитографии, выявил неоднородность распределения керамической фазы по сечению, коррелирующую с геометрией изделия. Наблюдается выраженная концентрация частиц гексаферрита стронция в зонах, прилегающих к границам внутренних отверстий, в то время как центральные области детали характеризуются меньшим содержанием порошка магнитотвердого материала.

Данный эффект подтверждается результатами элементного картирования. Распределение углерода, являющегося маркером фотополимерного связующего, демонстрирует обратную зависимость: содержание углерода минимально в зонах максимальной концентрации керамического порошка у краёв отверстий и возрастает по направлению к сплошным зонам. Это объясняется тем, что в центральных областях, обладающих установленной толщиной, равной толщине слоя печати, скорость полимеризации снижается из-за поглощения и рассеяния ультрафиолетового излучения частицами гексаферрита стронция, что позволяет жидкой фазе связующего частично мигрировать.

Наблюдаемый градиент является прямым следствием неравномерной кинетики фотополимеризации, возникающей в результате печати изделий со сложной геометрией из суспензии на основе керамики, обладающей высоким светорассеянием. Для достижения однородной микроструктуры в изделиях со сложной конфигурацией необходима разработка стратегий экспонирования с коррекцией излучения в зависимости от локальной толщины слоя для выравнивания градиента полимеризации по всему объёму изделия.

При условии пересмотра целевых показателей с постоянных магнитов на магнитополимерные композиты, разработанный процесс может стать основой для аддитивного производства магнитных систем сложной архитектуры с заданным уровнем магнитных свойств. Дальнейшая оптимизация будет направлена на управление распределением магнитной фазы в объёме полимерной матрицы для достижения предсказуемых функциональных характеристик.

Заключение по главе 4

Эксперимент по спеканию образцов «зеленых» деталей, полученных методом стереолитографии подтвердил необходимость наполнения фотополимера большим количеством порошка гексаферрита стронция для получения монолитного образца постоянного магнита: во время спекания, совмещенного с циклом термического удаления связующего, органика выгорала с интенсивным выходом продуктов реакции, что привело к расслоению образца преимущественно в направлении оси печати. Это обусловлено не только большим количеством используемой связки, но и неравномерным распределением порошка в теле изделия.

Таким образом, применение технологии стереолитографии в отличие от метода СІМ не позволяет изготавливать постоянные магниты в соответствии с требованиями нормативно-технической документации, но открывает возможности получения композитов на основе магнитотвердого материала с высокой сложностью геометрической формы.

5 Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ-технологии из порошка сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr

5.1 Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ-технологии из порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, изготовленного методом вибрационного помола

Гранулометрический анализ порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученного методом вибрационного помола, (рисунок 95) показал, что изготовленный материал характеризуется средним размером частиц 27,4 мкм [182].

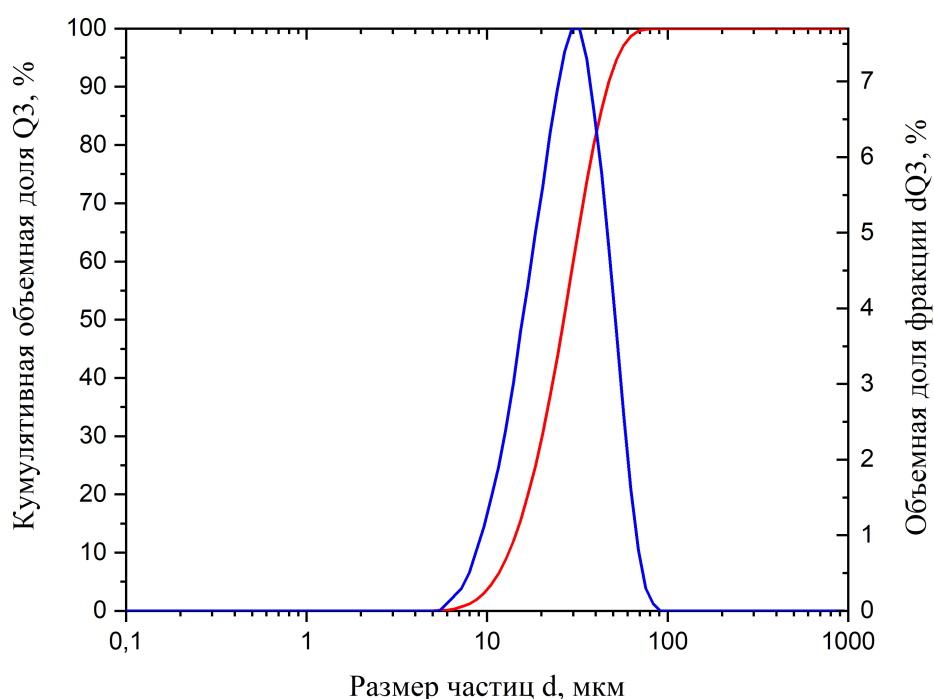


Рисунок 95 – Гранулометрический состав порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, полученного методом вибрационного помола

Данное значение, превышающее типичный диапазон среднего размера порошка для МІМ-технологии (от 5 до 20 мкм), обусловлено высокой склонностью дисперсных частиц к формированию прочных агломератов, которые регистрируются методом лазерной дифракции. Однако, как следует из литературных данных и подтверждается результатами контроля микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии, сам процесс вибрационного помола позволяет получать частицы с размером, входящим в рекомендованный интервал значений.

СЭМ-изображения гранулята с многокомпонентным связующим, состав которого был выбран на основе ранее апробированных систем, и включал парафин, полиамид и стеариновую кислоту, приведены на рисунке 96. Массовое содержание компонентов в исходном сырье приведено в таблице 23.

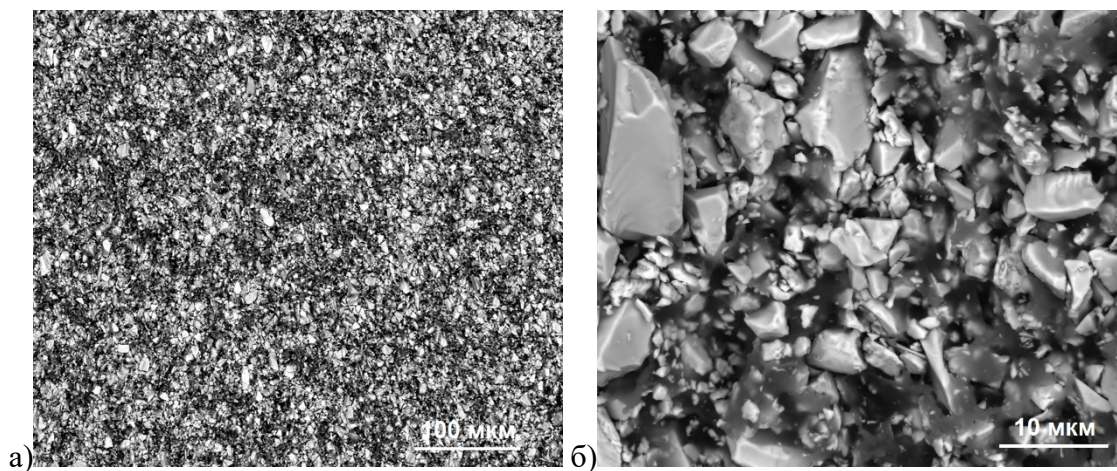


Рисунок 96 – Изображение микроструктуры гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, полученного методом вибрационного помола

Таблица 23 – Состав гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1

Компонент	Порошок сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr	Парафин	Полиамид	Стеариновая кислота
Содержание, % масс.	91,0	5,4	3,2	0,4

Исследование микроструктуры полученного гранулята методом сканирующей электронной микроскопии подтвердило достижение высокой степени гомогенности смеси: металлические частицы равномерно распределены в полимерной матрице без признаков сегрегации или образования крупных агломератов. При этом фактический размер частиц находится в диапазоне от 2 до 10 мкм, что соответствует технологическим требованиям для сырья, используемого для получения изделий методом МИМ-технологии.

Однородная микроструктура полученного гранулята является определяющим условием для обеспечения стабильной реологии при литье и позволяет сделать вывод о возможности эффективного использования полученных порошка и гранулята на его основе для изготовления качественных «зеленых» деталей методом инъекционного формования, что также подтверждается результатами анализа микроструктуры данных изделий после литья (рисунок 97).

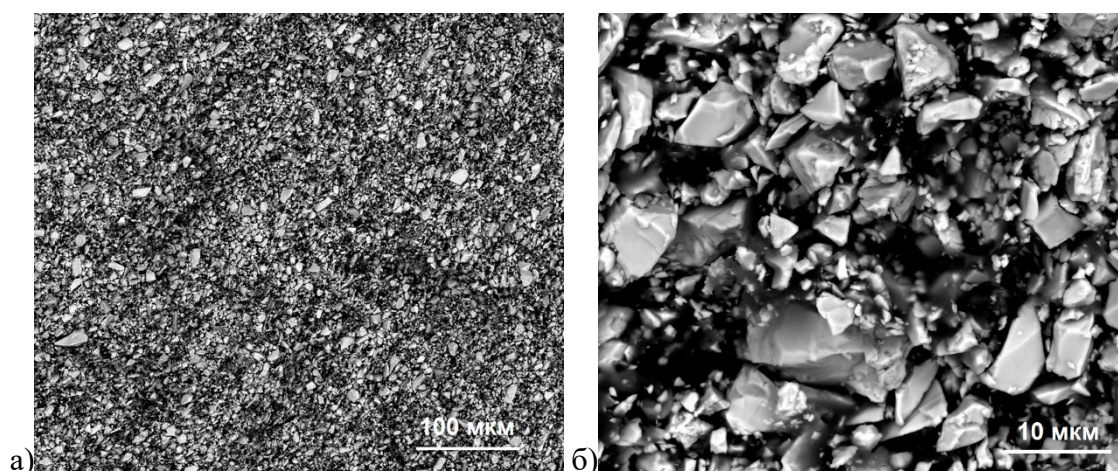


Рисунок 97 – Микроструктура «зеленой» детали, полученной методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом вибрационного помола

Строение первой промежуточной заготовки повторяет структуру исходного гранулята. При этом в объёме детали отсутствуют дефекты, вызванные неомогенным распределением порошка и связки.

Микроструктура «коричневой» детали, полученной в ходе удаления первичного связующего – парафина растворным методом с использованием ацетона, представлена на рисунке 98.

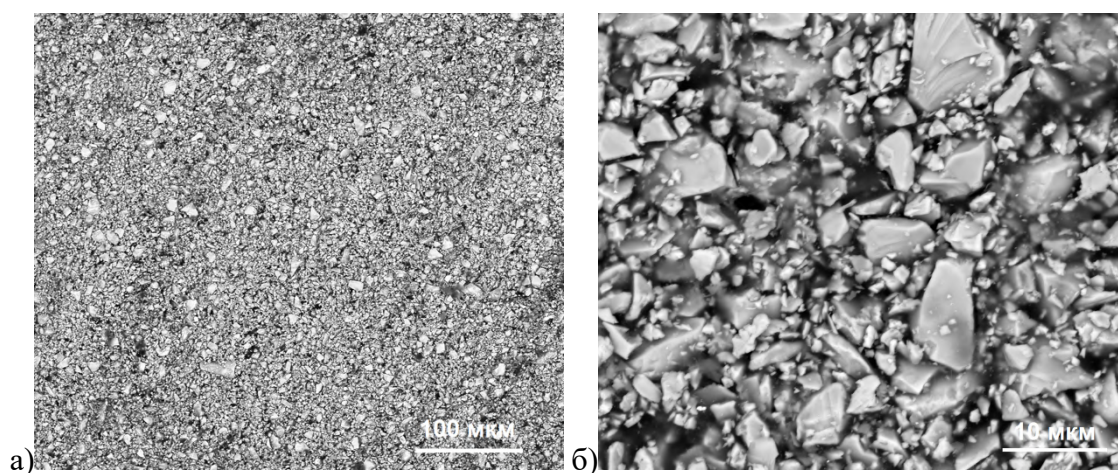


Рисунок 98 – Микроструктура «коричневой» детали, полученной методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом вибрационного помола

Внешний вид «зеленых» и «коричневых» деталей, полученных в ходе эксперимента по оценке возможности применения связующего на основе полиоксиметилена и полиэтилена высокого давления, приведен на рисунке 99.

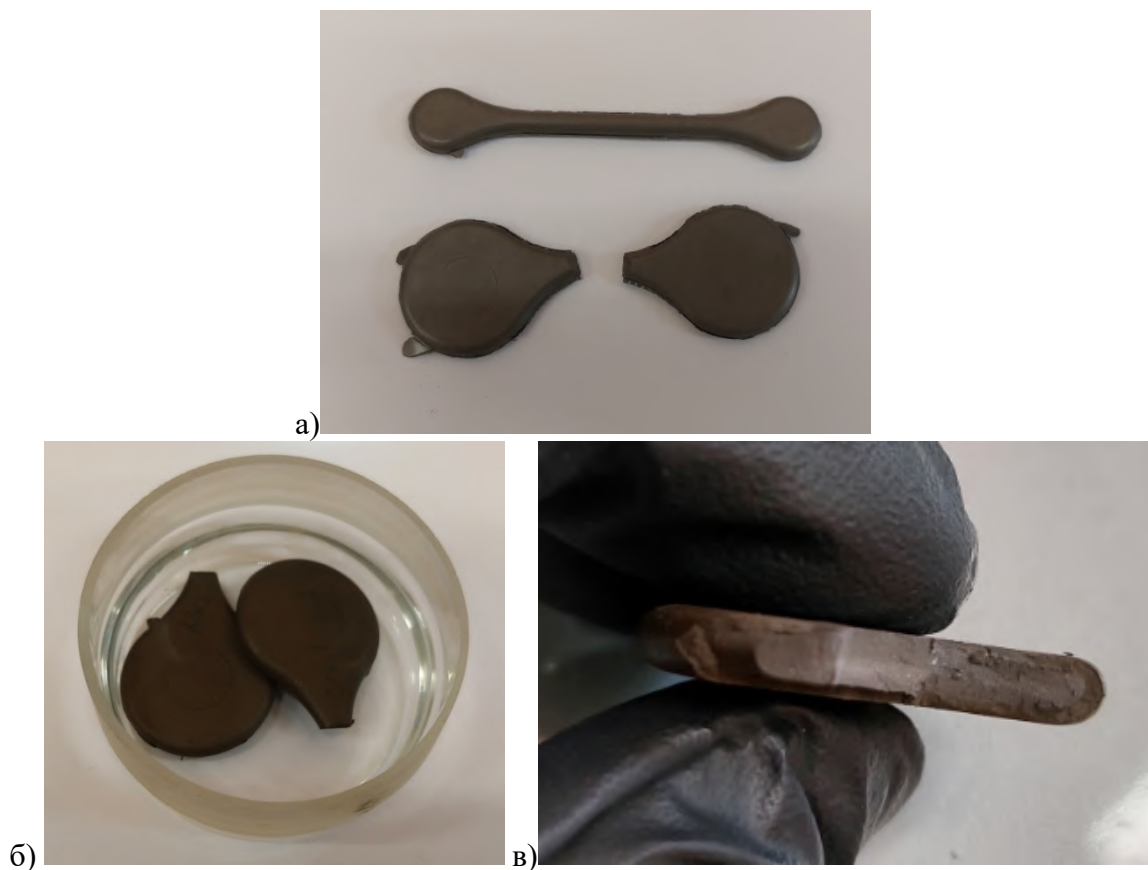


Рисунок 99 – Внешний вид «зеленых» (а) и «коричневых» деталей (б, в), полученных методом МИМ из гранулята на основе ПОМ, ПВД и порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом вибрационного помола

Удаление полиоксиметилена в парах азотной кислоты привело к изменению массы образцов всего на уровне 2,9 %, что соответствует только 40 % от расчётного значения. Увеличение времени выдержки не привело к росту потери массы, что свидетельствует о преждевременном прекращении процесса деполимеризации.

После дебиндинга «коричневых» деталей визуально наблюдалось отслоение поверхностного слоя (рисунок 99, в). Предположительно, этот слой, состоящий из непрореагировавшего полимера, продуктов его частичной деструкции или соединений, образованных в процессе реакции с порошком МТМ, образует физический барьер, препятствующий диффузии паров азотной кислоты к внутреннему объёму детали и выходу газообразных продуктов разложения [184].

Методом рентгенофлуоресцентного анализа поверхностного и центральных слоёв «коричневых» деталей выявлено снижение содержания кобальта и железа на поверхности образца. Это указывает на то, что в агрессивной кислотной среде происходит окисление металлических компонентов на поверхности, что может приводить к образованию плотных оксидных или солевых плёнок.

Для контроля возможности образования нитратов металлов образец выдерживали в кипящей дистиллированной воде в течение часа, после чего в полученном растворе провели качественные реакции, но данным методом не были обнаружены нитраты самария, кобальта, железа, меди и циркония. Таким образом, причиной блокировки процесса является не образование нитратов, а формирование на поверхности детали сплошного слоя оксидов или нелетучих продуктов взаимодействия металлов с кислотой. Этот слой экранирует полимерную матрицу и останавливает деполимеризацию полиоксиметилена в атмосфере паров азотной кислоты, в результате чего не удаётся завершить реакцию по всему объёму образца.

Согласно результатам экспериментальной работы, применение каталитического метода удаления связующего из гранулятов, содержащих полиоксиметилена, при получении магнитов из сплава Sm-Co-Fe-Cu-Zr является труднореализуемым в полном объеме заготовку, поскольку на начальной стадии процесса на поверхности детали протекают реакции окисления металлических компонентов. Образующийся при этом барьерный слой необратимо блокирует дальнейшую деполимеризацию полиоксиметилена и препятствует удалению связующего из внутренних областей заготовки.

Плотность магнитотвердых материалов, полученных из гранулята на основе парафина и полиамида, в зависимости от режимов удаления вторичного связующего и последующего спекания представлена в таблице 24.

Таблица 24 – Плотность объемных магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом вибрационного помола

ρ , г/см ³	Скорость нагрева на этапе удаления вторичного связующего, °С/ч	$T_{\text{спекания}}$, °С	$t_{\text{спекания}}$, ч
7,1	30	1200	2
7,3	15	1200	4
7,6	20	1205	4
7,8	15	1210	4
7,8	30	1210	4

На основании данных можно провести оценку зависимости плотности магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ, от скорости нагрева в интервале от комнатной температуры до 500 °С на стадии удаления вторичного связующего, а также параметров проведения спекания. Выявлена прямая корреляция между ростом температуры спекания и увеличением плотности: при 1200 °С значения составляют 85 % от нижнего

порога значений указанных в нормативно-технической документации, тогда как повышение температуры до 1210 °С позволяет достичь плотности 7,8 г/см³. Важно отметить, что снижение скорости нагрева на этапе удаления полиамида с 30 до 15 °С/ч не приводит к уменьшению плотности; напротив, при прочих равных условиях плотность сохраняется на уровне 95 %. Это указывает на то, что оба режима нагрева обеспечивают полное удаление полимерной матрицы. Таким образом, повышение температуры спекания до 1210 °С, не вызывающее расплавления или изменения геометрии образца, позволяет достичь максимально возможную в данных условиях плотность. Однако полученное значение 7,8 г/см³ не удовлетворяет требованиям ГОСТ 21559-76, которые устанавливают минимальную плотность для данного класса материалов на уровне 8,2 г/см³, что указывает на необходимость корректировки режимов получения образцов методом МИМ-технологии.

Микроструктура образца магнитотвердого материала после спекания и термообработки с наибольшей плотностью представлена на рисунке 100.

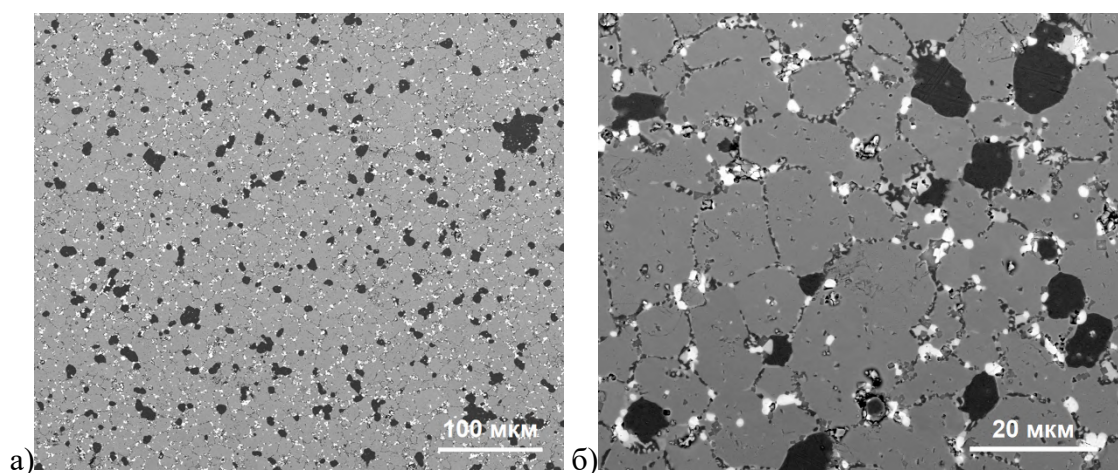


Рисунок 100 – Микроструктура объемного магнитотвердого материала, полученного методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом вибрационного помола

Данный образец характеризуется средним размером зерна в интервале от 7 до 18 мкм. В структуре отчетливо выделяются четыре различные структурные, что подтверждается результатами фазового анализа (рисунок 101, таблица 25).

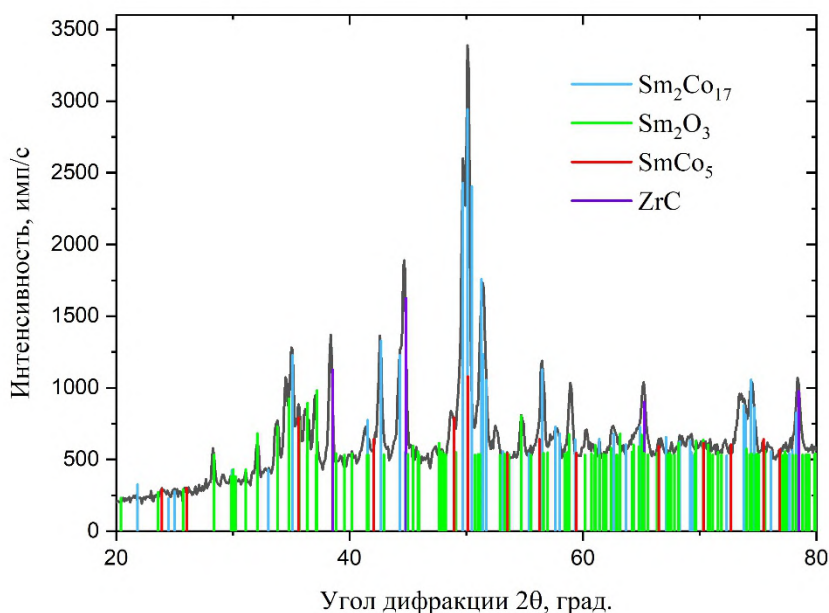


Рисунок 101 – Дифрактограмма объемного магнитотвердого материала, полученного методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом вибрационного помола

Таблица 25 – Фазовый состав объемного магнитотвердого материала, полученного методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом вибрационного помола

Фаза	Пространственная группа	Содержание, % об.
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	$R\bar{3}m$	73 ± 1
SmCo_5	$P6/mmm$	2 ± 1
Sm_2O_3	$C12/m1$	15 ± 1
ZrC	$Fm\bar{3}m$	10 ± 1

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии основных фаз со стехиометрией 2:17 и 1:5, характерных для сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, которые отвечают за формирование высококоэрцитивного состояния. Однако содержание зернограничной фазы SmCo_5 существенно мало по сравнению с фазой на основе карбида циркония ZrC , выделяющегося по границам зерен, что является следствием неполного удаления углеродосодержащего полимерного связующего в процессе дебиндинга: остаточный углерод в условиях нагрева до температуры спекания вступает в реакцию с цирконием, входящим в состав исходного сплава, с образованием термодинамически стабильного карбида.

Также зафиксировано окисление редкоземельного металла, сопровождавшееся формированием оксида Sm_2O_3 в количестве 15 % об., возможной причиной образования которого могло стать окисление используемого порошка на этапах измельчения и

транспортировки ввиду высокой склонности редкоземельных металлов к взаимодействию с кислородом. В связи с этим для минимизации содержания кислорода целесообразно применение порошка, полученного методом струйного помола в контролируемой атмосфере, обеспечивающей низкое содержание кислорода на всем технологическом цикле помола.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с использованием гранулята на основе парафина, полиамида, стеариновой кислоты и порошков сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr возможно изготовить изделия заданной конфигурации с плотностью не менее 95 % от значений, устанавливаемых требованиями ГОСТ 21559-76 на постоянные магниты марки КС25ДЦ. Однако для формирования магнитотвердых свойств необходимо предотвратить окисление материала и достичь полного удаления связующего из объема образцов до этапа напуска инертного газа и начала процесса спекания. Реализация данного условия может быть достигнута за счет применения восстановительной атмосферы на этапе удаления вторичного связующего, позволяющей связать остаточный углерод и удалить из объема материала, а также использования порошков, полученных методом струйного помола в условиях исключаяющих активное взаимодействие с кислородом.

5.2 Микроструктура и свойства магнитотвердых материалов, полученных методом ММ-технологии из порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, изготовленного методом струйного помола

В процессе анализа гранулометрического состава порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, полученного методом струйного помола, установлено, что материал характеризуется средним размером частиц 7,2 мкм (рисунок 102) [190].

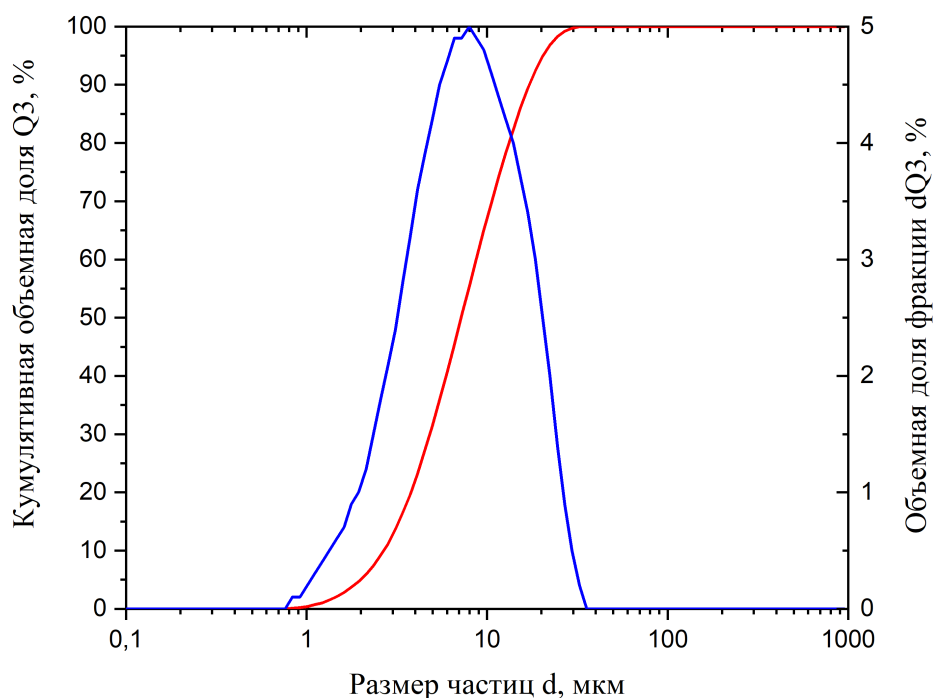


Рисунок 102 – Гранулометрический состав порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, полученного методом струйного помола

Микроструктура гранулята, изготовленного на основе полученного порошка с использованием той же рецептуры многокомпонентного связующего, что и для сплава №1, включающей парафин, полиамид и стеариновую кислоту, смешанных в идентичных массовых пропорциях (таблица 23) представлена на рисунке 103.

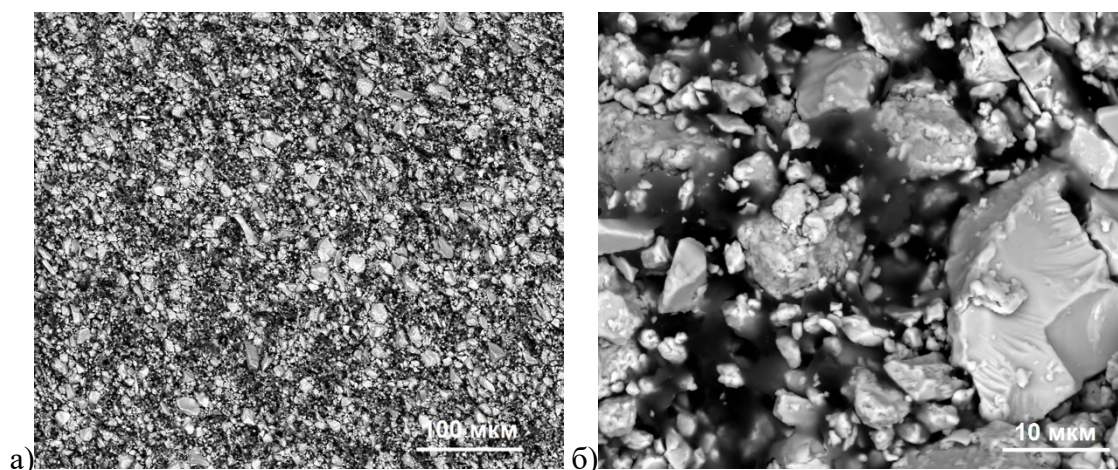


Рисунок 103 – Изображение микроструктуры гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, полученного методом струйного помола

Частицы со средним размером, входящим в интервал от 5 до 20 мкм отвечают технологическим требованиям для использования в качестве сырья для метода ММ, обеспечивая требуемую реологию смеси и равномерное распределения компонентов, что способствует достижению высокой плотности после спекания. Таким образом, применение

данного исходного материала позволяет обеспечить корректность сравнительной оценки влияния метода получения и характеристик порошка на проведение последующих стадий технологического процесса и гистерезисные свойства объемных магнитотвердых материалов.

Микроструктуры «зеленой» детали после отливки в термопласт-автомате и «коричневой» детали после удаления парафина в ацетоне при температуре 40 °С, представлены на рисунках 104 и 105.

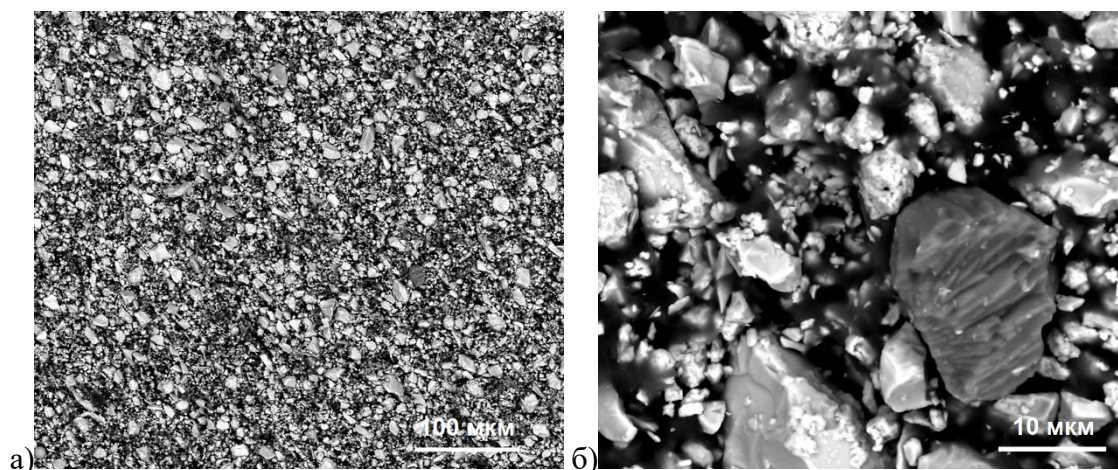


Рисунок 104 – Микроструктура «зеленой» детали, полученной методом MIM из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

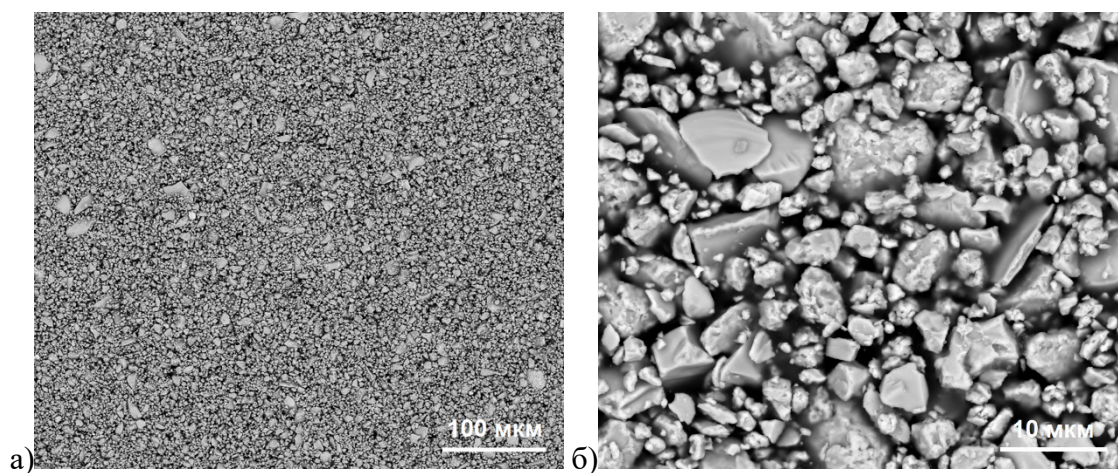


Рисунок 105 – Микроструктура «коричневой» детали, полученной методом MIM из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Равномерное распределение металлических частиц в полимерной матрице в объеме «зеленой» детали, а также сохранение целостности каркаса после дебиндинга подтверждают совместимость порошка, изготовленного методом струйного помола, с выбранной системой связующего. На снимках не наблюдается макроскопических дефектов,

таких как расслоения, трещины или крупные поры, что свидетельствует о корректно подобранных параметрах процесса инжекционного формования и последующего удаления первичного связующего.

С целью установления зависимости формирования характеристик объемных магнитотвердых материалов от методов подготовки исходного порошка был проведен эксперимент по удалению вторичного компонента связки в вакууме и последующему спеканию в инертной атмосфере аргона. Плотность магнитотвердых материалов в зависимости от использованных режимов представлена в таблице 26.

Таблица 26 – Плотность объемных магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

ρ , г/см ³	Скорость нагрева на этапе удаления вторичного связующего, °С/ч	$T_{\text{спекания}}$, °С	$t_{\text{спекания}}$, ч
7,7	30	1210	2
7,9	30	1210	4
8,0	30	1205	1
		1210	2
8,1	30	1195	0,5
		1205	1
		1210	4

Анализ результатов контроля плотности подтверждает, что применение многостадийного процесса спекания с плавным ступенчатым увеличением температуры является определяющим фактором повышения уровня плотности. Так, при одностадийном спекании при 1210 °С при увеличении времени выдержки от 2 до 4 ч плотность увеличилась с 7,7 до значения 7,9 г/см³, что свидетельствует о наличии зависимости между плотностью и качеством используемого порошка. Введение двухступенчатого режима с первой выдержкой при 1205 °С в течение 1 ч и последующей при 1210 °С в течение 2 ч позволило повысить плотность до 8,0 г/см³. Максимальное полученное значение плотности, близкое к нижнему порогу значений, устанавливаемых требованиями ГОСТ 21559-76 на постоянные магниты марки КС25ДЦ, достигнуто в процессе применения трёхступенчатого спекания по режиму, сочетающему нагрев до 1195 °С с выдержкой 0,5 ч, повышением температуры до 1205 °С и финальной стадией выдержки при 1210 °С в течение 4 ч. Данный результат демонстрирует, что постепенное, контролируемое увеличение температуры обеспечивает более полное протекание процессов уплотнения за счёт последовательной активации механизмов поверхностной и объёмной диффузии, минимизируя риск образования

закрытой пористости и способствуя достижению установленной для данного состава плотности.

Микроструктура образца магнитотвердого материала после спекания и термообработки с наибольшей плотностью представлена на рисунке 106.

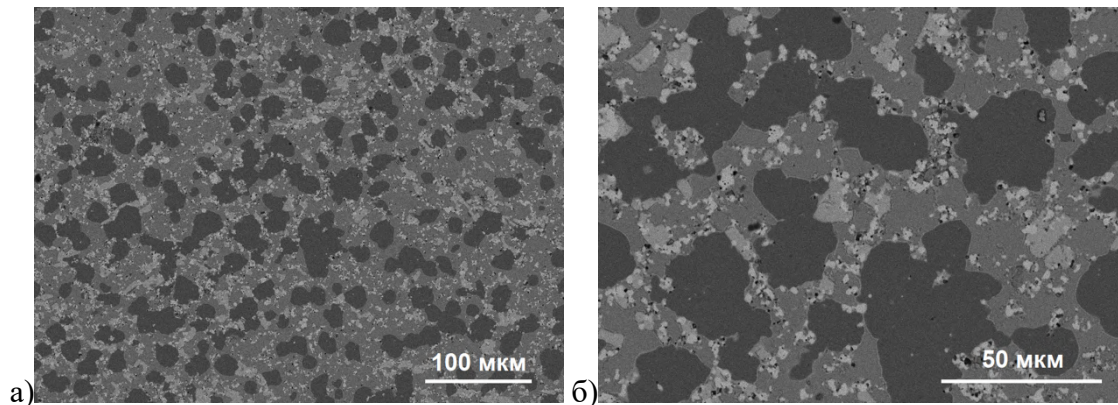


Рисунок 106 – Микроструктура объемного магнитотвердого материала, полученного методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Установлено, что образец, изготовленный методом МІМ-технологии, характеризуется низкой пористостью, что соответствует высокому значению достигнутой плотности. Однако, данный материал, также полученный из порошка, изготовленного методом струйного помола, обеспечивающего контроль содержания кислорода не выше 0,0003 % масс., также является многофазным, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 107, таблица 27).

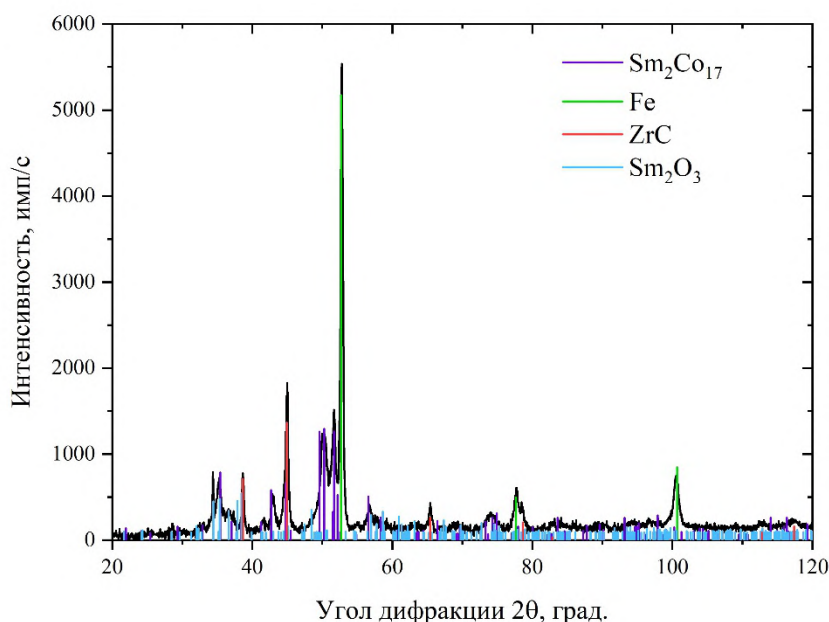


Рисунок 107 – Дифрактограмма объемного магнитотвердого материала, полученного методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Таблица 27 – Фазовый состав объемного магнитотвердого материала, полученного методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Фаза	Пространственная группа	Содержание, % об.
Fe	$Im\bar{3}m$	40 ± 1
Sm_2Co_{17}	$R\bar{3}m$	50 ± 1
Sm_2O_3	$C12/m1$	5 ± 1
ZrC	$Fm\bar{3}m$	5 ± 1

В образце доминирует целевая фаза Sm_2Co_{17} , что подтверждает принципиальную возможность сохранения основной структуры в условиях технологического цикла МИМ. Кроме того, использование метода струйного помола привело к снижению содержания оксида самария Sm_2O_3 в объеме образца, а проведение стадии дебиндинга в вакууме позволило удалить большее количество вторичного связующего, в результате чего наблюдается снижение содержания карбидной фазы в два раза по сравнению с предыдущим экспериментом.

С целью подтверждения наличия указанных фаз был проведен анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рисунок 108, таблица 28).

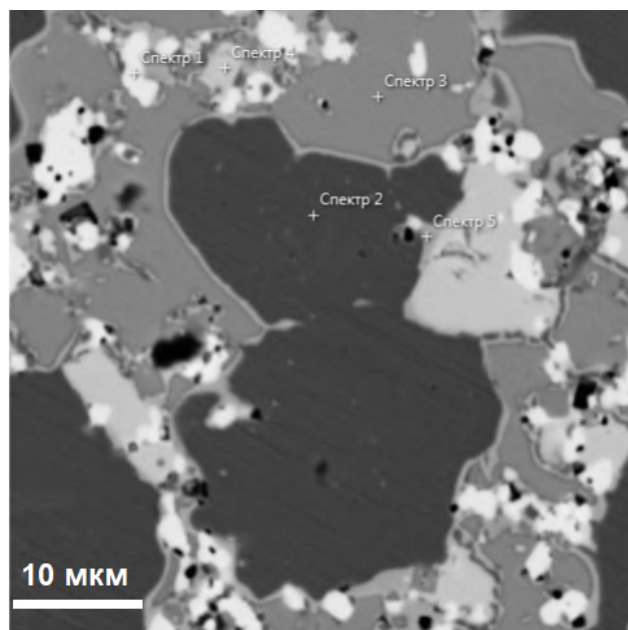


Рисунок 108 – Участок объемного магнитотвердого материала, полученного методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола, для контроля элементного состава

Таблица 28 – Локальный элементный состав объемного магнитотвердого материала, полученного методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

№ спектра	Содержание элемента, % масс.						
	Sm	Co	Fe	Cu	Zr	C	O
1	74,3	3,1	1,8	0,9	-	-	19,9
2	-	28,4	71,6	-	-	-	-
3	24,2	49,6	15,3	7,2	3,7	-	-
4	2,1	3,4	-	4,7	68,4	21,4	-
5	-	5,3	6,2	-	61,9	26,6	-

Данные энергодисперсионного анализа дополнительно подтверждают локальные вариации элементного состава, соответствующие определенным фазам. Так, спектр 3 отражает состав, близкий к основной фазе на основе самария и кобальта, которая обогащена железом и медью. Спектр 2 соответствует зоне твердого раствора на основе железа. Спектр 1, демонстрирующий повышенное содержание кислорода, соответствует области, где присутствуют продукты реакции самария со связующим, что привело к его интенсивному окислению, а спектры 4 и 5 с высоким содержанием циркония и углерода характерны для зон формирования карбида циркония.

Для минимизации содержания остаточного углерода в материале на финальной стадии МІМ-технологии удаление вторичного связующего и последующее спекание выполнено в атмосфере водорода. Данный подход основан на использовании восстановительной среды, способствующей более полному удалению углерода в связанном

состоянии, что ранее подтвердило свою эффективность при изготовлении магнитов марки 25X15КА методом МІМ-технологии. Режимы обработки «коричневых» деталей и плотность изделий приведены в таблицы 29.

Таблица 29 – Плотность объемных магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

ρ , г/см ³	Скорость нагрева на этапе удаления вторичного связующего, °С/ч	$T_{\text{спекания}}$, °С	$t_{\text{спекания}}$, ч
8,1	30	1210	4
8,2	30	1205	1
		1210	2
8,3	30	1195	0,5
		1205	1
		1210	4

На основании данных установлена зависимость плотности магнитотвердых материалов от среды термической обработки и режимов спекания. Применение многоступенчатого спекания с последовательным повышением температуры позволяет существенно повысить плотность конечных изделий. После 4-часового спекания при 1210 °С в один этап зафиксирована плотность 8,1 г/см³, что на 2,5 % выше, чем у образцов, прошедших аналогичную обработку в вакууме. Переход к двухстадийному режиму (предварительная выдержка при 1205 °С в течение 1 ч, затем нагрев до 1210 °С и выдержка 2 ч) позволил поднять плотность до 8,2 г/см³. Максимальное значение плотности 8,3 г/см³ достигнуто при трехступенчатом спекании, что соответствует требованиям ГОСТ 21559-76 и подтверждает эффективность многостадийного подхода, обеспечивающего более полное протекание диффузионных процессов и равномерное уплотнение материала.

Микроструктура образцов магнитотвердых материалов, которые были получены из «зеленых» деталей, изготовленных методом компактирования гранулята в термопластавтомате без и при наложении внешнего магнитного поля, после этапов спекания в восстановительной атмосфере по трехступенчатому режиму и термообработки приведены на рисунке 109.

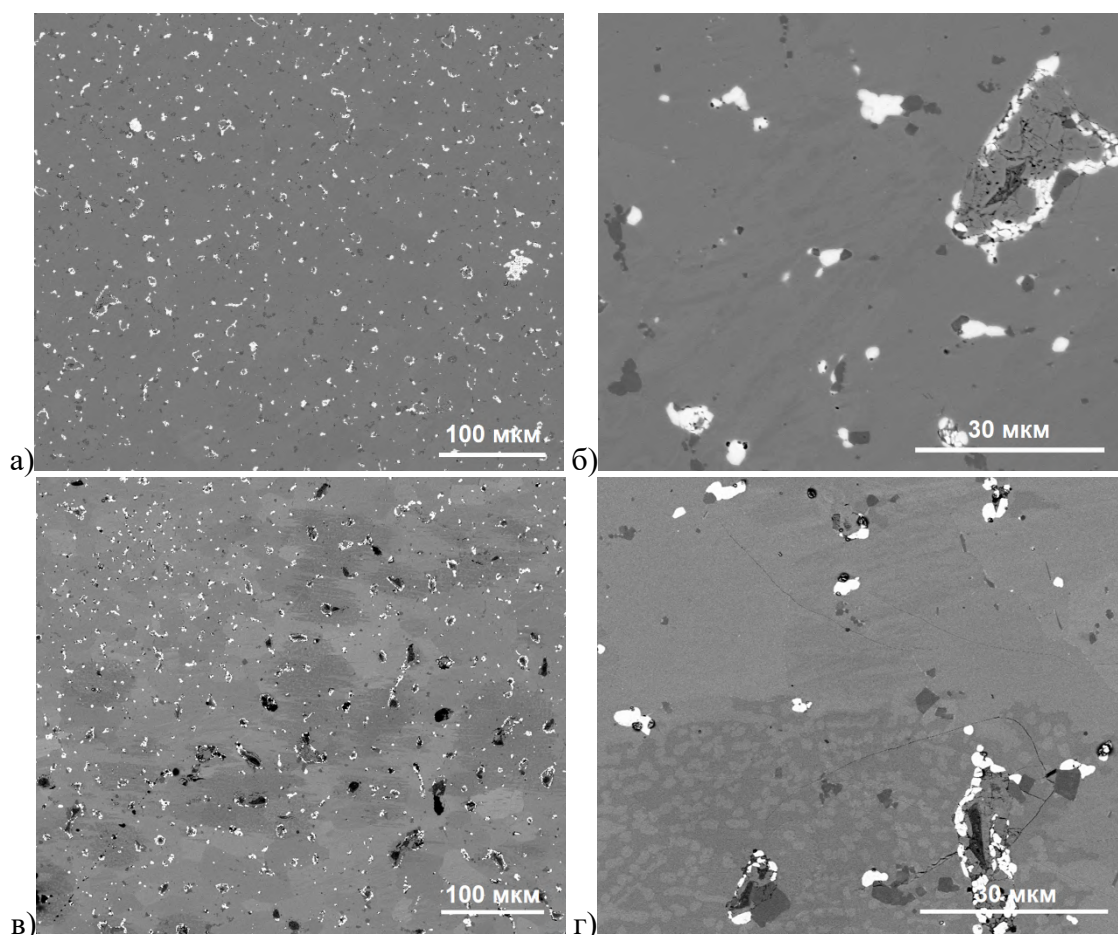


Рисунок 109 – Микроструктура изотропных (а, б) и анизотропных (в, г) объемных магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Для обоих образцов характерно низкое содержание пор, что достигнуто за счет ранее подтвердившего свою эффективность режима трехступенчатого спекания. По сравнению с объемными МТМ, прошедшими дебиндинг в вакууме, данные образцы отличаются меньшим содержанием примесных фаз. При этом на рисунке 108, г при длительной выдержке в процессе съемки методом СЭМ наблюдается формирование фазового контраста, выраженного наличием зерен размерами менее 1 мкм. Результаты контроля элементного состава структурных составляющих данных образцов приведены на рисунках 110, 111 и в таблицах 30, 31 соответственно.

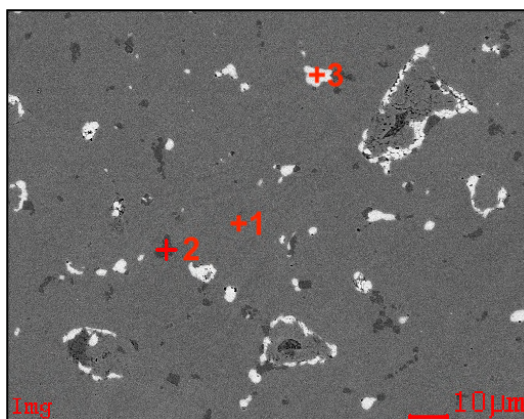


Рисунок 110 – Участок изотропного объемного магнитотвердого материала, полученного методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола, для контроля элементного состава

Таблица 30 – Локальный элементный состав изотропного объемного магнитотвердого материала, полученного методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

№ спектра	Содержание элемента, % масс.						
	Sm	Co	Fe	Cu	Zr	C	O
1	23,9	49,8	18,3	5,8	2,2	-	-
2	4,0	39,4	16,7	1,9	23,8	14,2	-
3	76,9	4,2	-	-	-	-	18,9

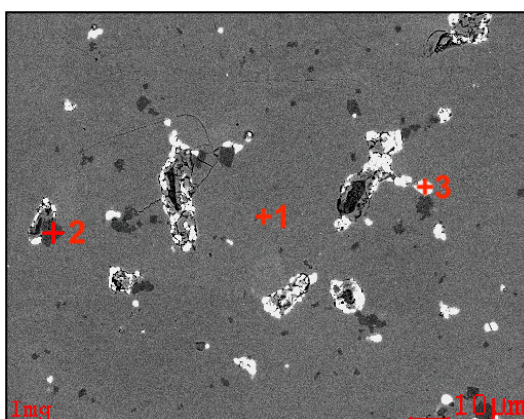


Рисунок 111 – Участок анизотропного объемного магнитотвердого материала, полученного методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола, для контроля элементного состава

Таблица 31 – Локальный элементный состав анизотропного образца магнитотвердого материала, полученного методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом струйного помола

№ спектра	Содержание элемента, % масс.						
	Sm	Co	Fe	Cu	Zr	C	O
1	25,0	49,2	17,7	6,2	1,9	-	-
2	4,1	39,8	16,9	2,0	23,5	13,7	-
3	79,2	1,6	-	-	-	-	19,2

Результаты энергодисперсионного анализа структурных составляющих демонстрируют близкий характер распределения элементов для изотропного и анизотропного образцов, полученных из порошка, изготовленного методом струйного помола. Основная фаза (спектр №1) по своему составу близка к номинальному содержанию элементов в магнитотвердом сплаве и характеризуется высокими концентрациями самария, кобальта и железа. В микроструктуре также наблюдаются темные включения (спектр №2), содержащие повышенное количество циркония и углерода. Кроме того, выявлены светлые включения (спектр №3), обогащенные самарием и кислородом, что свидетельствует о формировании оксида самария. Однако, в ходе исследования фазового состава (рисунок 112, таблица 32), установлено, что образцы характеризуются наличием основных фаз со стехиометрией 1:5 и 2:17, которые отвечают за формирование магнитотвердых характеристик. Также методом РФА не обнаружено присутствие ранее наблюдаемой примесной фазы оксида самария, что обусловлено ее низким содержанием в обоих образцах или формированием на поверхности шлифов в процессе пробоподготовки в результате окисления редкоземельного элемента.

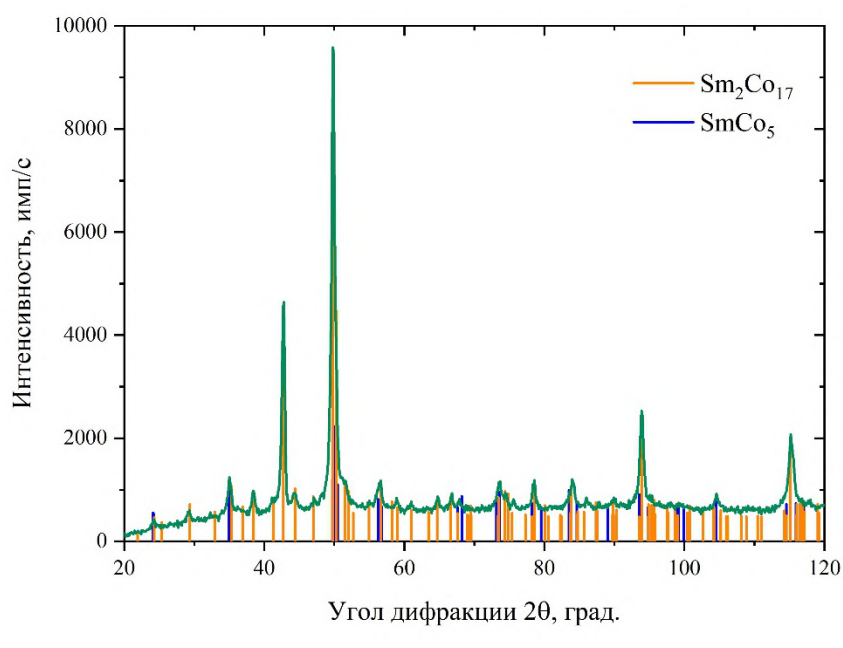
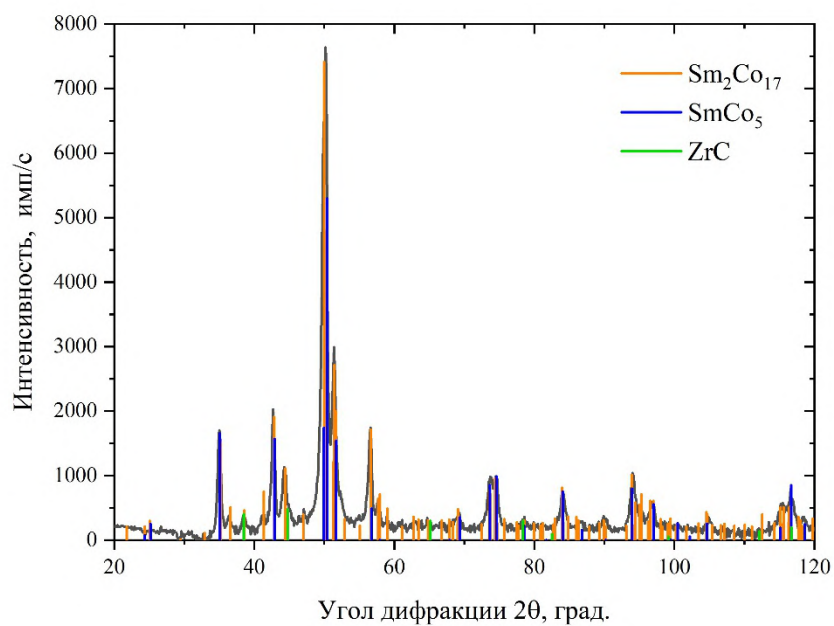


Рисунок 112 – Дифрактограммы изотропного (а) и анизотропного (б) объемных магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Таблица 32 – Фазовый состав изотропного и анизотропного объемных магнитотвердых материалов, полученного методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Образец	Тип фазы	Пространственная группа	Содержание, % об.
Изотропный	Sm ₂ Co ₁₇	R $\bar{3}$ m	78 ± 1
	SmCo ₅	P6/mmm	19 ± 1
	ZrC	Fm $\bar{3}$ m	3 ± 1
Анизотропный	Sm ₂ Co ₁₇	R $\bar{3}$ m	80 ± 1
	SmCo ₅	P6/mmm	20 ± 1

В обоих образцах наблюдается присутствие ключевых фаз со стехиометрией 2:17 и 1:5. При этом в анизотропном образце не была зафиксирована карбидная фаза, что обуславливается ее низким содержанием на уровне пороговых значений, детектируемых методом РФА. В изотропном образце объемного МТМ ее содержание не превышает 3 % об., что свидетельствует об эффективности использования восстановительной среды в процессах удаления вторичного связующего и спекания. При этом с помощью установки определения содержания углерода установлено, что его содержание в 4 раз ниже порогового значения для материалов данной системы: в изотропном образце оно составляет 0,12 % масс., а в анизотропном находится на уровне 0,10 % масс.

Даже при низком содержании карбидной и оксидной фаз, фиксируемых лишь методом сканирующей электронной микроскопии, проведение термообработки объёмных МТМ, полученных методом МИМ, обеспечило формирование высококоэрцитивного состояния. Это подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии анизотропного объемного магнитотвердого материала системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученного методом МИМ-технологии и прошедшего термообработку (рисунок 113).

Исследование микроструктуры проводили в плоскости, перпендикулярной направлению приложения магнитного поля при литье гранулята в термопластавтомате, что позволило чётко визуализировать ячеистую структуру, сформированную зернами фазы Sm₂Co₁₇[R], окруженными зернограницной фазой SmCo₅[H].

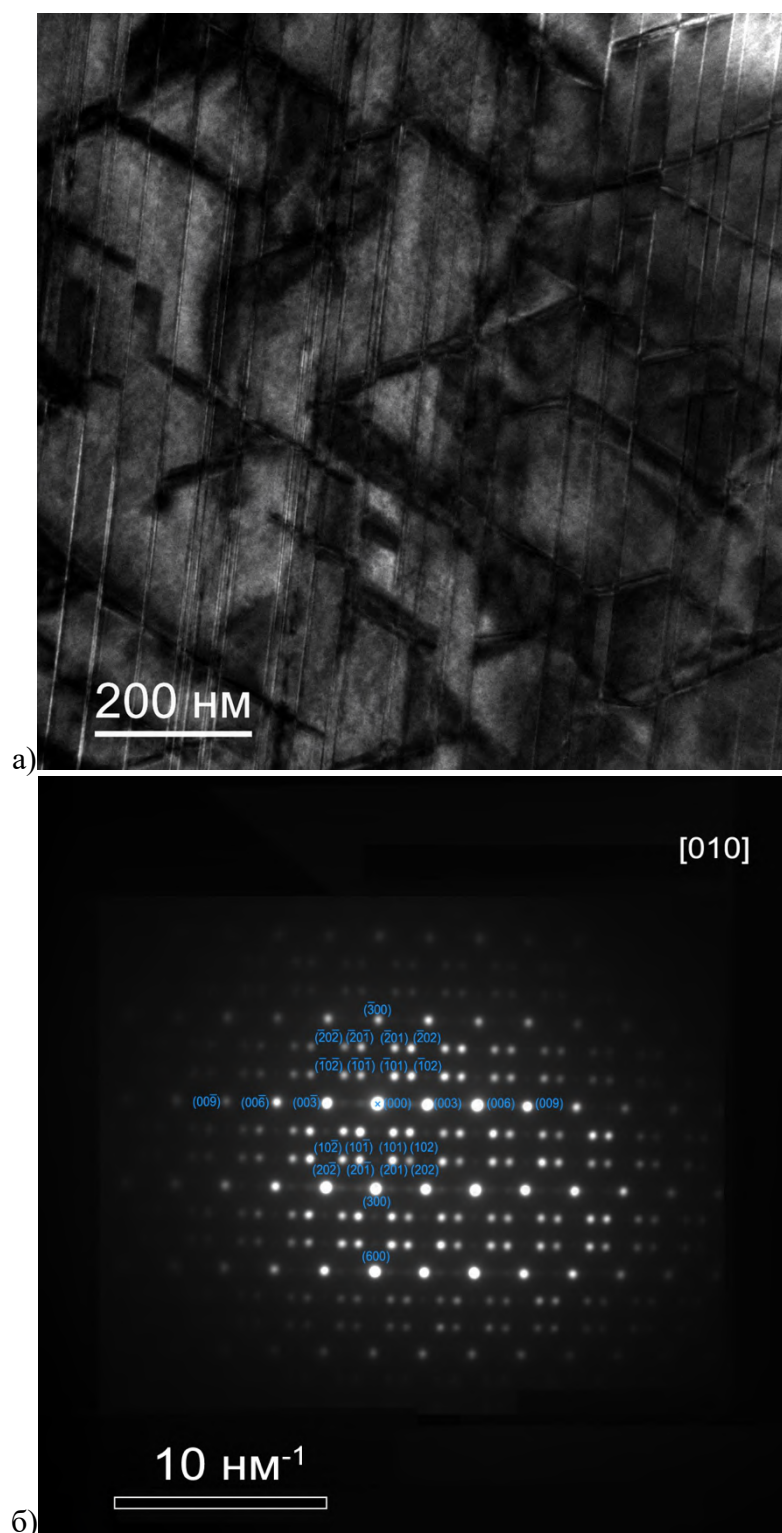


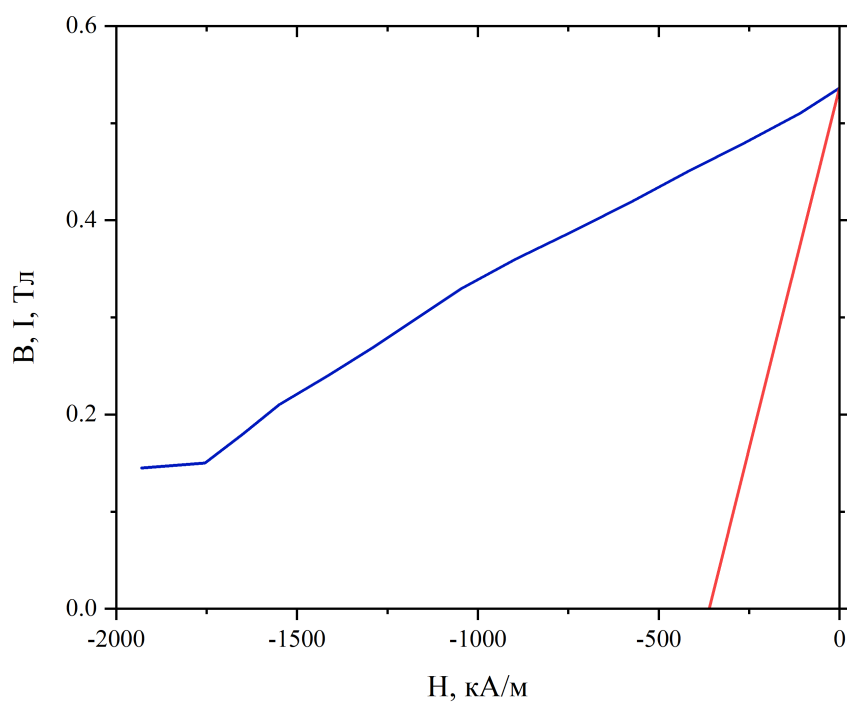
Рисунок 113 – Микроструктура (а) и дифракционная картина в обратном пространстве (б) анизотропного объемного магнитотвердого материала, полученного методом ММ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, полученные методом ПЭМ

Также в системе наблюдаются включения z-фазы, которые имеют вид протяжённых пластин толщиной в несколько атомных плоскостей. Ввиду когерентности кристаллической структуры z-фазы с основной ромбоэдрической фазой $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}[\text{R}]$, такие включения легко встраиваются в тело зерна. Наличие z-фазы подтверждается не только

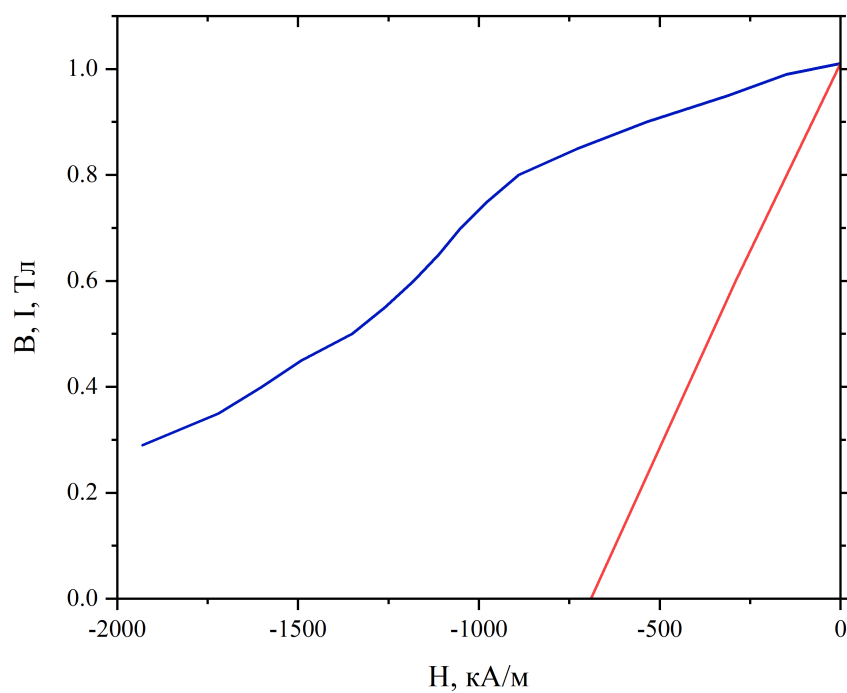
результатами анализа микроструктуры, но и дифракционной картиной, полученной вдоль оси зоны [010], на которой наблюдаются тяжёлые рефлексы (рисунок 113, б). Данное размытие характерно для тонких пластинчатых выделений, что соответствует морфологии данной фазы [183].

Таким образом, метод ПЭМ подтверждает, что объёмный МТМ, полученный методом МПМ, после проведения термообработки характеризуется наличием соответствующей структуры, обеспечивающей формирование высококоэрцитивного состояния.

Кривые размагничивания данных объёмных образцов МТМ приведены на рисунке 114, магнитотвёрдые свойства указаны в таблице 33.



а)



б)

Рисунок 114 – Кривые размагничивания изотропного (а) и анизотропного (б) образцов объемных магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Таблица 33 – Магнитные параметры объемных магнитотвердых материалов, полученных методом ММ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Образец	B_r , Тл	$H_{св}$, кА/м	$H_{см}$, кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
Изотропный	$0,54 \pm 0,02$	$366,5 \pm 0,5$	$1927,0 \pm 0,5$	$49,1 \pm 0,1$
Анизотропный	$1,01 \pm 0,02$	$687,4 \pm 0,5$	$1928,4 \pm 0,5$	$176,5 \pm 0,1$
КС25ДЦ-175 (ГОСТ 21559-76)	0,94	700	900	175

Анализ магнитных гистерезисных характеристик образцов показал, что использование метода ММ-технологии позволяет изготавливать как изотропные, так и анизотропные магнитотвердые материалы с высоким уровнем свойств. Для изотропного образца достигнуты магнитные параметры, соответствующие наблюдаемой микроструктуре и фазовому составу материала. При этом максимальное магнитное произведение для него не превышает 50 кДж/м³, что эквивалентно уровню свойств постоянных магнитов на основе гексаферрита бария и сплавов систем Fe-Cr-Co и Al-Ni-Co. Формирование текстуры в процессе литья под давлением при компаундировании гранулята в термопластавтомате обеспечило существенное повышение характеристик: остаточная индукция возросла до 1,01 Тл, коэрцитивная сила по индукции увеличилась до 687,4 кА/м, а максимальное энергетическое произведение достигло 176,5 кДж/м³ [190]. Полученные значения соответствуют требованиям ГОСТ 21559-76 на магниты марки КС25ДЦ-175.

Дальнейшее повышение магнитных свойств может быть достигнуто за счет использования порошков сферической формы, которые обеспечат более высокую текучесть гранулята в процессе инжекционного формования по сравнению с порошками осколочной формы и позволят уменьшить содержание связки в объеме гранулята. Это приведет к полному и равномерному заполнению пресс-формы, снижению вероятности образования дефектов и повышению однородности распределения порошков в объеме «зеленой» детали.

Кроме того, использование сферических частиц позволит повысить степень наведенной текстуры за счет снижения сопротивления вращения частиц в расплаве гранулята под действием внешнего магнитного поля по сравнению с частицами осколочной формы, склонными к механическому заклиниванию и агломерации, что обеспечит прирост коэрцитивной силы и максимального энергетического произведения магнитов.

Заключение по главе 5

В ходе данного этапа подтверждены технологические основы применения используемой рецептуры гранулята для получения магнитотвердых материалов на основе сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методом MIM-технологии. Гранулят на основе порошка с размерами частиц от 2 до 10 мкм продемонстрировал высокую степень гомогенизации, обеспечившую получение «зеленых» деталей с отсутствием макродефектов, а режимы удаления первичного связующего, отработанные ранее на порошках гексаферрита стронция, прошли успешную апробацию на «зеленых» деталях на основе редкоземельного металла.

Установлено, что удаление связующего из «коричневых» деталей со скоростью нагрева от 15 °С/ч до 30 °С/ч до температуры 500 °С и последующее спекание при 1210 °С в течение 4 ч обеспечивают сохранение заданной конфигурации и достижение плотности материалов на уровне от 95 до 99 % от требований ГОСТ 21559-76 к постоянным магнитам марки КС25ДЦ, при этом спекание проведенное в вакууме по сравнению с восстановительной средой не позволяет сформировать после термообработки заданную структуру ввиду повышенного содержания примесных элементов, наличие которых ведет к формированию карбидных и оксидных фаз.

Применение восстановительной среды в ходе удаления вторичного связующего и спекания позволило получить анизотропные объемные магнитотвердые материалы с параметрами, соответствующими требованиям ГОСТ 21559-76 на магниты марки КС25ДЦ-175, что подтверждают принципиальную возможность получения высококоэрцитивных постоянных магнитов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методом MIM-технологии.

Выводы

В ходе выполнения настоящей работы проведено комплексное исследование, направленное на разработку технологических основ получения объемных изделий из порошков магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методами PIM-технологии и стереолитографии. Выполнен анализ и обобщение литературных данных по современным магнитотвердым материалам и перспективным методам их получения. Экспериментально исследованы закономерности формирования микроструктуры, фазового состава и магнитных свойств на всех этапах технологического цикла – от подготовки исходных порошков и приготовления гранулятов и фотополимеров до получения объемных изделий. На основе проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны и экспериментально верифицированы составы связующих для получения объемных изделий из порошков магнитотвердых материалов ключевыми методами PIM-технологий и аддитивного производства. Для PIM-технологии предложена трехкомпонентная система на основе парафина (первичное связующее) и полиамида (вторичное связующее) с добавлением стеариновой кислоты в качестве ПАВ. Данный состав обеспечивает получение гранулята с равномерным распределением частиц и является универсальным: его эффективность подтверждена как для гексаферрита стронция, так и для многокомпонентных редкоземельных сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr. Для технологии стереолитографии обоснован выбор связки на основе полиэтиленгликоль диакрилата и фотоинициатора, позволяющий получать стабильные высоконаполненные суспензии с использованием мелкодисперсного порошка гексаферрита стронция ($d_{50} = 3,4$ мкм), что открывает возможность прецизионного изготовления изделий сложной формы.

2. Установлено влияние параметров подготовки порошков гексаферрита стронция и определены режимы измельчения с целью формирования гранулометрического состава частиц в интервале от 3,4 до 19,4 мкм, что позволяет целенаправленно подбирать дисперсность исходного материала под требования процессов CIM-технологии и стереолитографии. Формирование однофазного состояния с высокой способностью к текстурованию ($P_{001} = 8,6$) для получения анизотропных магнитов происходит в процессе ферритизации при 1200 °C и времени выдержки не менее 0,5 ч и тонком помоле в среде изопропилового спирта со скоростью 200 об/мин в течение 10 ч.

3. Исследованы и установлены режимы литья гранулятов под давлением, обеспечивающие высокое качество «зеленых» деталей ($S_{\text{дефектов}} = 0,4$ % от $S_{\text{образца}}$). Нагрев гранулята до температуры 140 °C позволяет добиться стабильной текучести расплава на

основе органической связки и порошков осколочной формы для минимизации макродефектов в виде усадочных раковин и внутренних пор.

4. Экспериментально апробированы режимы растворного удаления первичного связующего из «зеленых» деталей для формирования «коричневых» заготовок на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, пригодных для дальнейшего спекания. Наиболее эффективным способом является обработка в ацетоне при температуре 40 °С в течение 48 ч, которая обеспечивает полное удаление парафина из объема детали без нарушения ее целостности и геометрической формы.

5. Экспериментально определены режимы удаления вторичного связующего и спекания «коричневых» деталей, верифицирована возможность применения методов PIM-технологий для получения объемных изделий из порошков магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr с высокой сложностью конфигурации, малыми габаритами, коэффициентом использования материала не менее 95 %, плотностью и гистерезисными свойствами на уровне требований нормативной документации: $\rho = 4,6 \text{ г/см}^3$, $B_r = 0,16 \text{ Тл}$, $H_{CB} = 103,8 \text{ кА/м}$, $(BH)_{\max} = 5,0 \text{ кДж/м}^3$ для гексаферрита стронция и $\rho = 8,3 \text{ г/см}^3$, $B_r = 1,01 \text{ Тл}$, $H_{CB} = 687,4 \text{ кА/м}$, $(BH)_{\max} = 176,5 \text{ кДж/м}^3$ для сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Parker, R. J. Permanent magnets and their application / R. J. Parker, R. J. Studders – London: Wiley, 1962. – 406 p.
- 2 Furlani, E. P. Permanent magnets and their application / E. P. Furlani – NY: Academic Press, 2001. – 518 p.
- 3 Lacheisserie, É. T. Permanent magnets and their application / É. T. Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker – NY: Springer New York, 2005. – 518 p.
- 4 Wang H., et al. Small wind turbines and their potential for internet of things applications // iScience. – 2023. – V. 26. – № 9. – P. 107674.
- 5 Optimised Design of Permanent Magnet Assisted Synchronous Reluctance Machines for Household Appliances / Degano M., Murataliyev M., Wang S. et al. // IEEE Transactions on Energy Conversion. – 2021. – V. 36. – № 4. – P. 3084-3095.
- 6 Zablotskii V., Polyakova T. Permanent magnets in magnetic medicine: applications and advances // Magnetic Medicine. – 2025. – V. 1. – № 2. – P. 100024.
- 7 Axial-flux vs. radial-flux permanent-magnet synchronous generators for micro-wind turbine application / Pop A.A., Jurca F., Oprea C. et al. // 15th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE). – 2013. – Lille, France. – P. 1-10.
- 8 Li Y., Li Y., Wang Q. Modeling and Analysis of a Novel Contactless Magnetic Lock Equipped With Permanent Magnets for Aerospace Applications // IEEE/ASME Transactions on Mechatronics. – 2020. – V. 25. – № 2. – P. 977-984.
- 9 High reliability permanent magnet brushless motor drive for aircraft application / Villani M., Tursini M., Fabri G. et al. // IEEE Transactions on Industrial Electronics. – 2012. – V. 59. – № 5. – P. 2073-2081.
- 10 Rare earth permanent magnets for the green energy transition: Bottlenecks, current developments and cleaner production solutions / Ghorbani Y., Ilankoon I.M.S.K., Dushyantha N. et al. // Resources, Conservation and Recycling. – 2025. – V. 212. – P. 107966.
- 11 Нагайцев В.И., Сергеев С.В., Сизякин А.В. Эволюция требований к свойствам материалов постоянных магнитов для электрических машин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика. – 2021. – Т. 21. – № 1. – С. 99-108.
- 12 Сергеев, В.В. Магнитотвердые материалы / В.В. Сергеев, Т.И. Булыгина – М.: Энергия, 1980. – 224 с.
- 13 Recovery of Samarium from Waste SmCo Magnets via Selective Precipitation with Ammonium Bicarbonate: Optimization of Process Efficiency / Uysal E., Emil-Kaya E., Dursun H.N. et al. // Metals. – 2024. – V. 14. – № 12. – P. 1363.

- 14 Пархоменко А.В., Амосов А.П., Самборук А.Р. Научно-технологическая технология инжекционного порошкового формования металлических изделий (МІМ-технология) // Научно-технологические технологии в машиностроении. – 2012. – № 12.
- 15 German, R.M. Injection Molding of Metals and Ceramics / R.M. German, A. Bose – Princeton: Metal Powder Industry, 1996. – 413 p.
- 16 Net-shaped barium and strontium ferrites by 3D printing with enhanced magnetic performance from milled powders / Wei X., Liu Y., Zhao D. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 493. – P. 165664.
- 17 Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets / Volegov A.S., Andreev S.V., Selezneva N.V. et al. // Acta Materialia. – 2020. – V. 188. – P. 733-739.
- 18 Axial Flux Permanent magnet motor for Drone Application / Yadav M., Jandhyala K.L.K., Rajesh S. et al. // International Conference on Power Electronics Converters for Transportation and Energy Applications (PECTEA). – 2025. – Jatni, India. – P. 1-6.
- 19 McGinley J.V.M., Ristic M., Young I.R. A permanent MRI magnet for magic angle imaging having its field parallel to the poles // Journal of Magnetic Resonance. – 2016. – V. 271. – P. 60-67.
- 20 Shen M., Dovat L., Gijs M.A.M. Magnetic active-valve micropump actuated by a rotating magnetic assembly // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – V. 154. – № 1. – P. 52-58.
- 21 Modern electric machines and drives for wind power generation: A review of opportunities and challenges / Chen H., Zuo Y., Chau K.T. et al. // IET Renewable Power Generation. – 2021. – V. 15. – № 9. – P. 1864-1887.
- 22 Nasiri-Zarandi R., Ajamloo A.M., Abbaszadeh K. Design optimization of a transverse flux Halbach-array PM generator for direct drive wind turbines // IEEE Transactions on Energy Conversion. – 2020. – V. 35. – № 3. – P. 1485-1493.
- 23 Nobahari A., Vahedi A. Modified Halbach design for torque profile improvement in a permanent magnet synchronous motor dedicated to an electric city bus // IET Electric Power Applications. – 2022. – V. 16. – № 12. – P. 1410-1425.
- 24 Performance Optimization of a High-Speed Permanent Magnet Synchronous Motor Drive System for Formula Electric Vehicle Application / Ibrahim M., Järg O., Seppago R. et al. // Sensors. – 2025. – V. 25. – № 10. – P. 3156.
- 25 Nguyen T., Lee J.-Y., Lee J.-H. High power density axial-flux permanent magnet motor for electric bike application // IEEE Access. – 2023. – V. 11. – P. 61621-61629.
- 26 Кирякин А.А., Щетинин Е.В. Определение магнитных потерь в постоянных магнитах синхронной машины на основе расчета распределения электромагнитного поля в

- полюсах ротора // Вопросы электромеханики. Труды ВНИИЭМ. – 2022. – Т. 187. – № 2. – С. 9-16.
- 27 Song X., Fang J., Han B. High-precision rotor position detection for high-speed surface PMSM drive based on linear Hall-effect sensors // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2016. – V. 31. – № 7. – P. 4720-4731.
- 28 A novel slotless Halbach-array permanent-magnet brushless DC motor for spacecraft applications / Praveen R.P., Ravichandran M.H., Sadasivan Achari V.T. et al. // IEEE Transactions on Industrial Electronics. – 2012. – V. 59. – № 9. – P. 3553-3560.
- 29 Skolnik, M. I. Introduction to Radar Systems / M. I. Skolnik – Singapore: McGraw-Hill, 1980.
- 30 Лачынов Ш.Б., Винокуров Н.А., Ческидов В.Г. Разработка магнитной системы на постоянных магнитах для энергосберегающего источника синхротронного излучения // Сибирский физический журнал. – 2024. – V. 19. – № 3. – P. 57-63.
- 31 Energy-Saving Synchrotron Radiation Source on Permanent Magnets / Vinokurov N.A., Lachynov S.B., Nikiforov D.A. et al. // Instrum Exp Tech. – 2024. – V. 67. – № Suppl 2. – P. 250-254.
- 32 Hajima R., Matsuura F. Advanced optimization of permanent magnet wigglers using genetic algorithm // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1996. – V. 375. – № 1-3.
- 33 Honda K., Saitô S. On K. S. Magnet Steel // Physical Review. – 1920. – V. 16. – № 6. – P. 495.
- 34 Architecture and magnetism of alnico / Zhou L., Miller M.K., Lu P. et al. // Acta Materialia. – 2014. – V. 74. – P. 224-233.
- 35 ГОСТ 17809-72. Материалы магнитотвердые литые. – М.: ИПК Издательство стандартов. 2001.
- 36 Пат. 2,027,994 US. Magnet steel containing nickel and aluminum / Mishima T. – № 58,822; заявл. 20.01.1932; опубл. 14.01.1936.
- 37 Harris, V.G. Modern Ferrites, Volume 1: Basic Principles, Processing and Properties / V.G. Harris – Newark: John Wiley & Sons, Incorporated, 2022. – 498 p.
- 38 Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials / Sagawa M., Hirosawa S., Yamamoto H. et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1987. – V. 26. – № 6. – P. 785-800.
- 39 Pt, Co-Pt and Fe-Pt alloy nanoclusters encapsulated in virus capsids / Okuda M., Eloi J.-C., Ward Jones S.E. et al. // Nanotechnology. – 2016. – V. 27. – № 9. – P. 095605.
- 40 Jacobs I.S., Bean C.P. An Approach to Elongated Fine-Particle Magnets // Physical Review. – 1955. – V. 100. – P. 1060-1067.

- 41 Магнитные и структурные свойства нанопроволок Fe-Co, полученных методом матричного синтеза в порах трековых мембран / Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2017. – Т. 105. – № 5. – С. 297-304.
- 42 Falk R.B. A Current Review of Lodex Permanent Magnet Technology // Journal of Applied Physics. – 1966. – V. 37. – P. 1108-1112.
- 43 Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // Progress in Materials Science. – 2012. – V. 57. – № 7. – P. 1191-1334.
- 44 Mathews S.A., Rajan Babu D. Analysis of the role of M-type hexaferrite-based materials in electromagnetic interference shielding // Current Applied Physics. – 2021. – V. 29. – P. 39-53.
- 45 Dataintelo. Strontium Ferrites Market Research Report 2034. – URL: <https://dataintelo.com/report/global-strontium-ferrites-market> (дата обращения: 10.09.2026).
- 46 Synthesis and magnetic properties of conventional and microwave calcined barium hexaferrite powder / Kanagesan S., Jesurani S., Velmurugan R. et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2012. – № 23. – P. 635-639.
- 47 Yang Q., Zhang H., Liu Y. et al. Microstructure and magnetic properties of microwave sintered M-type barium ferrite for application in LTCC devices // Materials Letters. – 2009. – № 63. – P. 406-408.
- 48 Barium ferrite thick films for microwave applications / Capraro S., Chatelon J.P., Le Berre M. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V. 272-276. – P. 1805-1806.
- 49 Crystallographic properties of magnetron sputtered barium ferrite films / Capraro S., Le Berre M., Chatelon J.P. et al. // Materials Science & Engineering B. – 2004. – № 112. – P. 19-24.
- 50 Magnetic properties of hexagonal barium ferrite films on Pt/MgO(111) substrates annealed at different temperatures / Zheng H., Han M., Zheng L. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – № 413. – P. 25-29.
- 51 Growth of highly textured barium ferrite thin films on sapphire and their magnetic properties / Zhang W., Zhang W., Lu Z. et al. // Thin Solid Films. – 2012. – № 526. – P. 237-240.
- 52 Effect of Microwave Processing on Polycrystalline Hard Barium Hexaferrite / Geetanjali, Dube C., Kashyap S.C. et al. // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2011. – № 24. – P. 567-570.
- 53 Impedance spectroscopy analysis of BaFe₁₂O₁₉ M-type hexaferrite obtained by ceramic method / Almeida R.M., Paraguassu W., Pires D.S. et al. // Ceramics International. – 2009. – № 35. – P. 2443-2447.
- 54 Development for Practical High-Performance Ferrite Magnet Motors / Matsuo K., Matsushashi D., Fujihara H. et al. // Meiden Review. – 2016. – № 167. – P. 11-14.

- 55 Pulsed laser deposition of oriented barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) thin films / Liu X.H., Hong M.H., Song W.D. et al. // *Applied Physics A*. – 2004. – № 78. – P. 423-425.
- 56 Яковлев, Ю.М. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике / Ю.М. Яковлев, С.Ш. Генделев – М.: Советское радио, 1975. – 360 с.
- 57 ГОСТ 24063-80. Ферриты магнитотвердые. Марки и основные параметры. – М.: Издательство стандартов, 1986.
- 58 Crystal chemistry and properties of mixed ionic-electronic conductors / Manthiram A., Kim J.H., Kim Y.N. et al. // *J Electroceram.* – 2011. – V. 27. – P. 93-107.
- 59 Fossdal A., Einarsrud M.-A., Grande T. Phase equilibria in the pseudo-binary system $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – V. 177. – № 8. – P. 2933-2942.
- 60 A Family of New Cobalt-Base Permanent Magnet Materials / Strnat K., Hoffer G., Olson J. et al. // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – V. 38. – № 3. – P. 1001-1002.
- 61 Recent Progress in High-Performance $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Type Magnets / Ma T., Zhou X., Jia W. et al. // *Advanced Functional Materials*. – 2026. – V. 36. – № 22. – P. 2505248.
- 62 ГОСТ 21559-76. Материалы магнитотвердые спеченные. Марки, технические требования и методы контроля. – М.: Издательство стандартов, 1976.
- 63 Liu S. Sm-Co high-temperature permanent magnet materials // *Chinese Physics B*. – 2019. – V. 28. – № 1. – P. 017501.
- 64 Experimental investigation of the phase equilibria in Co-Fe-Sm system with special attention to the effect of Fe substitution in structure and magnetic properties of intermetallic phases / Fartushna I., Bajenova I., Shakirova J. et al. // *Intermetallics*. – 2022. – V. 143. – P. 107502.
- 65 Binary system Sm-Co: revision of the phase diagram in the Co rich field / Cataldo L., Lefèvre A., Ducret F. et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1996. – V. 241. – № 1-2. – P. 216-223.
- 66 Micromagnetic simulation of domain wall pinning and domain wall motion / Scholz W., Forster H., Suess D. et al. // *Computational Materials Science*. – 2002. – V. 25. – № 4. – P. 540-546.
- 67 Anisotropy and orbital moment in Sm-Co permanent magnets / Das B., Choudhary R., Skomski R. et al. // *Physical Review B*. – 2019. – V. 100. – P. 024419.
- 68 Micromagnetic simulation of the pinning and depinning process in permanent magnets / Scholz W., Schrefl T., Fidler J. et al. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2003. – V. 39. – № 5. – P. 2920-2922.
- 69 Kronmüller H., Goll D. Coercivity of 2:17 Based Permanent Magnets // *Journal of Iron and Steel Research, International*. – 2006. – V. 13. – № 1. – P. 39-47.

- 70 Hard Magnetic Properties and the Features of Nanostructure of High-Temperature Sm-Co-Fe-Cu-Zr Magnet with Abnormal Temperature Dependence of Coercivity / Golovnia O., Popov A., Mushnikov N. et al. // *Nanomaterials*. – 2023. – V. 13. – № 13. – P. 1899.
- 71 Formation of semi-coherent Zr-rich lamellar phase in 2:17-type Sm-Co-Fe-Cu-Zr magnets with high Fe content / Jia W., Song X., Liu Y. et al. // *Materialia*. – 2023. – V. 28. – P. 101755.
- 72 Liu J.F., Ding Y., Hadjipanayis G.C. Effect of iron on the high temperature magnetic properties and microstructure of $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ permanent magnets // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 85. – № 3. – P. 1670-1674.
- 73 Magnetic properties and microstructure of radially oriented $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ ring magnets / Tian J., Qu X., Zhang S. et al. // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. – № 30. – P. 5271-5274.
- 74 Investigation on microstructure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnets aged at high temperature / Feng H., Chen H., Guo Z.H. et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 109. – № 7. – P. 07A763.
- 75 Predicting the Curie temperature of Sm-Co-based alloys via data-driven strategy / Xu G., Cheng F., Lu H. et al. // *Acta Materialia*. – 2024. – V. 274. – P. 120026.
- 76 Retaining the Curie temperature of Ce substituted Nd-Fe-B nano-ribbons by Alnico elements substitution / Rehman S.U., Liu H., Zhong S. et al. // *Intermetallics*. – 2022. – V. 141. – P. 107428.
- 77 Guo Z.H., Pan W., Li W. $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ sintered magnets with a maximum operating temperature of 500 °C // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 303. – № 2. – P. 396-401.
- 78 Зеликман, А.Н. *Металлургия редких металлов* / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов – М.: *Металлургия*, 1991. – 432 с.
- 79 Magnetic properties of Ce doped M-type strontium hexaferrites synthesized by ceramic route / Rehman K.M.U., Riaz M., Liu X. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 474. – P. 83-89.
- 80 *Переработка и утилизация дисперсных материалов и твердых отходов: учебное пособие* / В.И. Назаров, Н.М. Рагозина, Д.А. Макаренков и др. – М.: *Альфа-М*, 2014.
- 81 Preparation of high-performance M-type strontium hexaferrites by ceramic method by optimizing the particle size of raw materials / Yu Z., Zhou N., Sun Y. et al. // *Solid State Sciences*. – 2023. – V. 144. – P. 107309.
- 82 Effect of Fe deficiency on the crystalline structure and magnetic properties of M-type strontium hexaferrite / Qin C., Sun Y., Li Z. et al. // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2023. – V. 16. – № 9. – P. 105092.

- 83 Bercoff P.G., Bertorello H.R. High-energy ball milling of Ba-hexaferrite/Fe magnetic composite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – V. 187. – № 2. – P. 169-176.
- 84 Magnetic properties of ball-milled $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles consolidated by Spark-Plasma Sintering / Stingaciu M., Topole M., McGuinness P. et al. // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 14112.
- 85 Phase composition and magnetic properties of SmCo_5/Fe nanocomposite powder prepared by cryomilling / Li B., An S., Li W. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2025. – V. 615. – P. 172790.
- 86 Nd-Fe-B particles with reduced oxygen content and enhanced magnetic properties prepared through reduction-diffusion and novel washing process / Galkin V., Kuchi R., Kim S. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2023. – V. 578. – P. 170832.
- 87 Preparation of Nd-Fe-B nanoparticles by surfactant-assisted ball milling technique / Yue M., Wang Y.P., Poudyal N. et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – № 7.
- 88 Структура и магнитные свойства порошка гексаферрита стронция после измельчения в воде и толуоле с последующим отжигом / Булатов Т.А., Кетов С.В., Менушенков В.П. и др. // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2013. – № 2. – С. 65-68.
- 89 Magnetic glass-ceramic containing fine ferrite crystals / Rezlescu N., Rezlescu L., Craus M.L. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – V. 196. – P. 463-464.
- 90 Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application / Bokov D., Jalil A.T., Chupradit S. et al. // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2021. – V. 2021. – P. 1-21.
- 91 Wong Y.C., Wang J., Teh G.B. Structural and Magnetic Studies of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by Sol-gel Method // *Procedia Engineering*. – 2014. – V. 76. – P. 45-52.
- 92 Synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by sol-gel method and its morphology and magnetic properties / Le Q.A., Nguyen V.H., Tran H.T.T. et al. // *Science and Technology Development Journal*. – 2016. – V. 19. – № 3. – P. 5-10.
- 93 Aguilar, V. G. Sol-Gel Method: Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties / V. G. Valverde – Norderstedt: Books on Demand, 2019. – 106 p.
- 94 Sol-gel infiltration of complex cellular indirect 3D printed alumina / Stumpf M., Travitzky N., Greil P. et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38. – № 10. – P. 3603-3609.

- 95 Optimizing Sol–Gel Infiltration and Processing Methods for the Fabrication of High-Quality Planar Titania Inverse Opals / Galusha J.W., Tsung C.-K., Stucky G.D. et al. // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – № 15. – P. 4925-4930.
- 96 Preparation of barium hexaferrite by a hydrothermal method: structure and magnetic properties / Barb D., Diamandescu L., Rusi A. et al. // *Journal of Materials Science*. – 1986. – V. 21. – P. 1118-1122.
- 97 Hydrothermal synthesis of pure BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoplates under high alkaline system / Zhao L., Lv X., Wei Y. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – № 332. – P. 44-47.
- 98 Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property / Yamauchi T., Tsukahara Y., Sakata T. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V. 321. – P. 8-11.
- 99 Davoodi A., Hashemi B., Yousefi M.H. Synthesis of coprecipitated strontium hexaferrite nanoparticles in the presence of polyvinyl alcohol // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – V. 323. – № 23. – P. 3054-3057.
- 100 Drmota A., Žnidaršič A., Košak A. Synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles prepared using co-precipitation method and microemulsion processing // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – V. 200. – P. 082005.
- 101 Synthesis of chemically coprecipitated hexagonal strontium-ferrite and its characterization / Kulkarni S., Shrotri J., Deshpande C.E. et al. // *Journal of Materials Science*. – 1989. – V. 24. – P. 3739-3744.
- 102 Kulkarni D.C., Puri V. Broad Band Absorbance of Barium Hexaferrite Thick Films in the 8-12 GHz Frequency Spectrum // *Electronic Materials Letters*. – 2011. – № 7. – P. 51-57.
- 103 Ataie A., Heshmati-Manesh S., Kazempour H. Synthesis of barium hexaferrite by the co-precipitation method using acetate precursor // *Journal of Materials Science*. – 2002. – V. 37. – P. 2125-2128.
- 104 Preparation and magnetic properties of barium hexaferrite nanoparticles produced by the citrate process / Hong W., Ding W., Jiang Y. et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – V. 80. – № 12. – P. 3258-3262.
- 105 Mishra S.K., Pathak L.C., Rao V. Synthesis of submicron Ba-hexaferrite powder by a self-propagating chemical decomposition process // *Materials Letters*. – 1997. – V. 32. – № 2-3. – P. 137-141.
- 106 Synthesis of nanocrystalline Ba(MnTi)_xFe_{12-2x}O₁₉ powders by the sol-gel combustion method in citrate acid-metal nitrates system (x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) / Hong Y.S., Ho C.M., Hsu

H.Y. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – V. 279. – № 2-3. – P. 401-410.

107 Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method / Castro S., Gayoso M., Rivas J. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1996. – V. 152. – № 1-2. – P. 61-69.

108 Panchal N.R., Jotania R.B. Heat treatment effects on dielectric properties of SrFe₁₂O₁₉ Hexaferrite prepared by an SHS route // 2011 IEEE International Vacuum Electronics Conference (IVEC). – 2011. – Bangalore, India. – P. 499-500.

109 Synthesis of strontium hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method and investigation of the effect of milling on morphology and magnetic properties / Shirmahd H., Aboutalebi M., Seyedein S.H. et al. // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – № 20 (Part A). – P. 38542-38549.

110 Materials Science Forum. – 2012. – V. 727-728. – P. 169-174.

111 Fabrication of SmCo₅ alloy via cobalt-induced calciothermic reduction and magnetic properties of its ribbon / Liu D., Niu F., Zhang X. et al. // Journal of Rare Earths. – 2021. – V. 39. – № 5. – P. 572-578.

112 Пат. CN114512324A. Preparation method of samarium cobalt magnet / Hangzhou Cijuli Technology Co ltd. – № CN202210121828.7; заявл. 09.02.2022; опубл. 17.05.2022.

113 Effect of (Sm,Pr)₂Co₇ phase on magnetic properties of high-performance (Sm,Pr)Co₅ magnet based on EBSD analysis and magnetic domain observation / Yang J., Zhang D., Zhu R. et al. // Materials Characterization. – 2021. – V. 181. – P. 111478.

114 Magnetic Properties of the Sm(Co_{0.45}Fe_{0.15}Cu_{0.40})₅ Alloy Prepared by Strip Casting / Lukin A.A., Kolchugina N.B., Koshkid'ko Yu.S. et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – V. 9. – P. 900-905.

115 Effect of Strip Casting on Microstructure and Magnetic Properties of 2:17 Type Sm-Co Sintered Magnets / Liu L., Liu Z., Chen R. et al. // IEEE Transactions on Magnetics. – 2014. – V. 50. – № 1. – P. 1-4.

116 Manufacturing Processes for Permanent Magnets: Part I–Sintering and Casting / Cui J., Ormerod J., Parker D. et al. // JOM. – 2022. – V. 74. – P. 1279-1295.

117 Comparison of roller-spreading and blade-spreading processes in powder-bed additive manufacturing by DEM simulations / Zhang J., Tan Y., Xiao X. et al. // Particuology. – 2022. – V. 66. – P. 48-58.

118 A Study of the Microstructure and Magnetic Properties of Fe – Cr – Co Alloys with Reduced Content of Co Obtained by the MIM Technology / Chernyshov B.D., Kamynin A.V., Khotulev E.S. et al. // Metal Science and Heat Treatment. – 2020. – V. 61. – P. 704-708.

- 119 The structure and magnetic parameters of the Fe-Cr-Co additive alloy / Zhukov A.S., Sozinov D.S., Ushanova E.A. et al. // Dynamics of Systems Mechanisms and Machines. – 2021. – V. 9. – № 2. – P. 3-9.
- 120 Fabrication of Powders of Alloy 25Kh15KA for Synthesizing Permanent Magnets by Selective Laser Melting / Gavrikov I.S., Chernyshev B.D., Kamynin A.V. et al. // Metal Science and Heat Treatment. – 2020. – V. 62. – P. 502-507.
- 121 Chen C.S., Chou L.S., Chou Y.H. Preparation of NdFeB Powders by Gas Atomization // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 2025. – V. 72. – № Supplement. – P. 15P-T1-01.
- 122 Magnetic Properties of NdFeB Alloys Obtained by Gas Atomization Technique / Sarriegui G., Martín J.M., Ipatov M. et al. // IEEE Transactions on Magnetics. – 2018. – V. 54. – № 11. – P. 1-5.
- 123 Novel composition of Nd-Fe-B gas atomized powder to produce compression bonded magnets / Perez-Arbulu J., Burgos N., Martin J.M. et al. // Advanced Powder Technology. – 2023. – V. 34. – № 11. – P. 104225.
- 124 Enhanced Coercivity of Low-Density Barium Hexaferrite Magnets from Paste-Injection Molding / Thongsamrit W., Jantaratana P., Charoensuk T. et al. // Magnetochemistry. – 2022. – V. 8. – № 4. – P. 46.
- 125 Influence of compaction pressure on magnetic characteristics, density, and hardness of barium hexaferrite / Kristiantoro T., Idayanti, Mada D. et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 620. – № 1. – P. 012106.
- 126 Пат. 1,911,524 DE. Process for the production of a permanent magnetic strontium ferrite / Cochardt A.W. – заявл. 07.03.1969; опубли. 09.10.1969.
- 127 Two-step sintering of M-type strontium ferrite with high coercivity / Du J., Zhou T., Lian L. et al. // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – № 6. – P. 6978-6984.
- 128 Greener processing of SrFe₁₂O₁₉ ceramic permanent magnets by two-step sintering / Guzmán Mínguez J.C., Fuertes V., Granados-Miralles C. et al. // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – P. 6774.
- 129 Structure of Alloys for (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z Permanent Magnets: First Level of Heterogeneity / Dormidontov A.G., Kolchugina N.B., Dormidontov N.A. et al. // Materials. – 2020. – V. 13. – № 17. – P. 3893.
- 130 Effects of magnetic field heat treatment on magnetic properties and microstructure of Sm₂Co₁₇-type sintered magnets / Liu L., Li Y., Yu N. et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 1005. – P. 175985.

- 131 Recent Advances in Additive Manufacturing: A Review of Current Developments and Future Directions / Ben Said L., Ayadi B., Alharbi S. et al. // *Machines*. – 2025. – V. 13. – № 9. – P. 813.
- 132 Revilla-León M., Ceballos L., Özcan M. Implant Prosthodontic Discrepancy of Complete-Arch Co-Cr Implant Frameworks Manufactured Through Selective Laser Melting Additive Manufacturing Technology Using a Coordinate Measuring Machine // *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*. – 2019. – V. 34. – № 3.
- 133 ГОСТ 24897-81. Материалы магнитотвердые деформируемые. – М.: Издательство стандартов, 1981.
- Изменение № 1 ГОСТ 24897-81 // ИУС. – 1985. № 9.
- Изменение № 2 ГОСТ 24897-81 // ИУС. – 1987. № 8.
- Изменение № 3 ГОСТ 24897-81 // ИУС. – 1989. № 8.
- 134 Zhukov A.S., Sozinov D.S. The structure and magnetic parameters of the Fe-Cr-Co additive alloy // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2022. – V. 2182. – № 1. – P. 012084.
- 135 Synthesis of 25Kh15K Permanent Magnets and Study of Their Properties in Service in Magnetic and Thermal Fields / Zhukov A.S., Bobyr V.V., Shakirov I.V. et al. // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2023. – V. 65. – № 5-6. – P. 298-303.
- 136 Effect of evolution of spinodal decomposition on microstructure and properties in multi-step aged FeCrCo alloy / Xiang Z., Zhang L., An B. et al. // *Materials Characterization*. – 2023. – V. 199. – P. 112764.
- 137 Additive Manufacturing of Permanent Magnets Based on $(\text{CoCuFeZr})_{17}\text{Sm}_2$ / Goll D., Trauter F., Braun P. et al. // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. – 2021. – V. 15. – № 10. – P. 2100294.
- 138 ГОСТ Р 57558-2025 (ИСО/АСТМ 52900:2021). Аддитивные технологии. Базовые принципы. Термины и определения. – М.: Российский институт стандартизации, 2025.
- 139 Arrillaga Tamez M.B., Taha I. A review of additive manufacturing technologies and markets for thermosetting resins and their potential for carbon fiber integration // *Additive Manufacturing*. – 2021. – V. 37. – P. 101748.
- 140 Punchuk M.A., Voznesenskaya T.V. Use of 3D printing in creating game miniature models: new technologies and perspectives in educational process // *Modern high technologies*. – 2021. – № 7. – P. 158-164.
- 141 Isobornyl acrylate-based photosensitive resins for high-resolution digital light processing 3D printing of garnet ceramics / Ermakova L.V., Sokolov P.S., Smyslova V.G. et al. // *Optical Materials*. – 2025. – V. 159. – P. 116559.

- 142 Preparation of Mn–Zn ferrite ceramic using stereolithography 3D printing technology / Hu Y., Zou B., Xing H. et al. // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – № 5. – P. 6923-6932.
- 143 Additive-manufactured anisotropic magnets for harsh environments / Podmiljšak B., Kobe S., Tomše T. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2023. – V. 586. – P. 171165.
- 144 Structural, magnetic, and thermal properties of 3D-printed porous Y–Ba–Cu–O superconductors / Pęczkowski P., Zhang Z., Zalecki R. et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – V. 44. – № 11. – P. 6477-6487.
- 145 Binder jetting additive manufacturing of 316L stainless-steel green parts with high strength and low binder content: Binder preparation and process optimization / Mao Y., Li J., Li W. et al. // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2021. – V. 291. – P. 117020.
- 146 Drummer D., Messingschlager S. Material Characterization of Strontium Ferrite Powders for Producing Sintered Magnets by Ceramic Injection Molding (MagnetPIM) // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2014. – V. 2014. – P. 651062.
- 147 ГОСТ Р 59650-2021. Литье под давлением полимерных материалов высоконаполненных металлическими или керамическими порошками (PIM-технология). Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2021.
- 148 Пат. 2593064 Российская Федерация, МПК С 22 С, В 22 F. Порошки на основе железа для инъекционного формования порошков / Ларссон А. – № 2013135473/02; заявл. 29.12.11; опубл. 27.07.16.
- 149 Yutaka A. Injection molding of metal and ceramics powder // *Bulletin of the Japan Institute of Metals*. – 1987. – № 26. – P. 473-480.
- 150 Развитие связующих веществ в гранулятах для МИМ-технологии / А.В. Пархоменко, А.Р. Самборук, С.В. Игнатов и др. // *Вестник Самарского государственного технического университета*. – 2013. – № 2. – С. 91-98.
- 151 Пат. 5,028,367 US, Int. Cl. C 04 B 3332. Two-stage fast debinding of injection molding powder compacts / T. We, R.M. German. – № 7/449,129; заявл. 08.12.89; опубл. 02.07.91.
- 152 Пат. 5,006,164 US, Int. Cl. B 22 F 1/00. Starting material for inject ion molding of metal powder / Y. Kiyota. – № 484,531; заявл. 26.02.90; опубл. 09.04.91.
- 153 Пат. 5,744,532 US, Int. Cl. C 08K 3/08; C 08K 3/10; C 08 L 31/00. Powder injection molding binder, powder injection molding composition and method for production of sintered member / Y. Kankawa, T. Nikaya. – № 406,557; заявл. 20.03.95; опубл. 28.04.98.
- 154 Пат. WO 2013/113880 A1, Int. Cl. C 08 L 59/00, C 08 L 59/02. Thermoplastic POM material / B.S.V. Bernstorff, L. Pottie. – № 12153583.5; заявл. 02.02.12; опубл. 08.0.13.
- 155 Берлин, А.А. Полиоксиметилены / А.А. Берлин, Р.Я. Дебердеев, Ю.В. Перухин и др. – М.: Наука, 2008. – 286 с.

- 156 Yamashita O. Magnetic Properties of Nd-Fe-B Magnets Prepared by Metal Injection Molding // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. – 1995. – V. 42. – № 9. – P. 1073-1078.
- 157 Current challenges in NdFeB permanent magnets manufacturing by Powder Injection Molding (PIM): A review / Crozier-Bioud T., Momeni V., Gonzalez-Gutierrez J. et al. // Materials Today Physics. – 2023. – V. 34. – P. 101082.
- 158 Properties of anisotropic Nd(Fe,Co)B type sintered magnets produced by powder injection moulding / Lee H., Lee W., Jeung W.Y. et al. // Powder Metallurgy. – 1998. – V. 41. – № 3. – P. 185-188.
- 159 Effect of binder and thermal debinding parameters on residual carbon in injection moulding of Nd(Fe,Co)B powder / Lee S.H., Choi J.W., Jeung W.Y. et al. // Powder Metallurgy. – 1999. – V. 42. – P. 41-44.
- 160 Lopes L.U., Hartwig T., Wendhausen P.A.P. Evaluation of Process Variables in the Alignment Factor of Nd-Fe-B Magnets Made by Metal Injection Molding // IEEE Transactions on Magnetics. – 2013. – V. 49. – № 8. – P. 4618-4621.
- 161 Investigation of the influence of carbon on the magnetic properties of powder injection molded NdFe-B magnet / Lopes L.U., Costa Santos E., Hartwig T. et al. // 2015 IEEE Magnetics Conference (INTERMAG). – 2015. – Beijing, China. – P. 1.
- 162 Metal Injection Molding (MIM) of NdFeB Magnets / Hartwig T., Lopes L., Wendhausen P. et al. // EPJ Web of Conferences. – 2014. – V. 75. – P. 04002.
- 163 Feasibility Study for Feedstock Recycling on PIM Nd-Fe-B Permanent Magnets / Lopes L.U., de Souza Lia Fook P.V., Owczarzak A. et al. // Materials Science Forum. – 2014. – V. 802. – P. 574-578.
- 164 Carvalho M.A., Lopes L.U., Luna W.H.D. et al. Sintered Anisotropic NdFeB Magnets Fabricated by Powder Injection Molding Approach // REPM12 - Processing and Properties. – 2012. – Nagasaki, Japan. – P. 31-34.
- 165 Binder System Composition on the Rheological and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Feedstocks for Metal Injection Molding / Momeni V., Luca S., Gonzalez-Gutierrez J. et al. // Applied Sciences. – 2024. – V. 14. – № 13. – P. 5638.
- 166 Antioxidation Study of Sm(Co, Cu, Fe, Zr)_z-Sintered Permanent Magnets by Metal Injection Molding / Zhang S., Tian J., Qu X. et al. // Journal of Rare Earths. – 2006. – V. 24. – № 5. – P. 569-573.
- 167 Palanivel V., Zhu D., Van Ooij W.J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys // Progress in Organic Coatings. – 2003. – V. 47. – № 3-4. – P. 384-392.

- 168 Xiao J., Otaigbe J. Polymer-bonded magnets I: Effect of surface modification and particle size on the improved oxidation and corrosion resistance of magnetic rare earth fillers // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – V. 309. – P. 100.
- 169 MIMplus. High-performance rare earth magnets in metal injection molding. – URL: <https://magnets.mimplus.com> (дата обращения: 10.09.2026).
- 170 Study of solvent debinding parameters for metal injection moulded 316L stainless steel / Hamidi M.F.F.A., Wan Harun W.S., Khalil N.Z. et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – V. 257. – № 1. – P. 012035.
- 171 Thavanayagam G., Swan J.E. Anew model for predicting the flow properties of Ti-6Al-4V-MIM feedstocks // *Powder Technology*. – 2022. – V. 401. – P. 117306.
- 172 Environmentally friendly solvent debinding technique of POM binder system for titanium injection molding / Lim K., Hayat M.D., Jena K.D. et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – V. 30. – P. 1037-1043.
- 173 Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts / Ani S.M., Muchtar A., Muhamad N. et al. // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 2. – P. 2819-2824.
- 174 Shrinkage prediction of MIM parts by finite element simulation / Ustyukhin A.S., Zelensky V.A., Milyaev I.M. et al. // *Int. J. Computational Materials Science and Surface Engineering*. – 2021. – V. 1942. – № 1. – P. 12041.
- 175 Behavior of residual carbon in $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ permanent magnets / Tian J., Zhang S., Qu X. et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 440. – № 1-2. – P. 89-93.
- 176 Tian J., Zhang S., Qu X. Effects of oxygen and carbon on the magnetic properties and micro-structure of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ permanent magnets // *Rare Metals*. – 2007. – V. 26. – № 4. – P. 299-304.
- 177 Effect of sintering in a hydrogen atmosphere on the density and coercivity of $(\text{Sm}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_z$ permanent magnets / Burkhanov G.S., Dormidontov N.A., Kolchugina N.B. et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 347. – P. 012023.
- 178 Synthesis, structure and properties of nanoparticles based on $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$) compounds / Vasileva E.S., Bordyuzhin I.G., Nizamov T.R. et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2023. – V. 585. – P. 171127.
- 179 Effect of magnetic hardening in hexagonal ferrites $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ / Savinykh E.A., Peskova O.L., Novikov A.I. et al. // *Materials Letters*. – 2025. – V. 401. – P. 139228.
- 180 Chernyshev B.D., Schetinin I.V. Production of strontium hexaferrite permanent magnets by the CIM technology // *Metallurgist*. – 2025. – V. 68. – P. 1914-1922.

- 181 Пат. 3,155,623 US. Method for making barium ferrite magnets / Erickson R.H., Boyk S. – № 218,577; заявл. 22.08.1962; опубл. 03.11.1964.
- 182 Chernyshev B.D., Schetinin I.V. Fabrication of Sm-Co-Fe-Cu-Zr and SrFe₁₂O₁₉ based permanent magnets by PIM- technology and stereolithography methods // Proceedings of the 28th International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets and Their Applications (REPM-2025). – 2025. – DOI: 10.48505/nims.5680.
- 183 Composition and operating properties of hard magnetic materials based on alloys of the Sm-Co-Cu-Fe-Zr system obtained with the use of recoverable resources / Shumkin S.S., Sitnov V.V., Kamynin A.V. et al. // Metal Science and Heat Treatment. – 2022. – V. 63. – № 9-10. – P. 479-485.
- 184 Разработка гранулятов на основе порошков магнитотвердого сплава системы Sm–Co для изготовления постоянных магнитов методом Powder Injection Molding / Чернышев Б.Д., Пастухов А.М., Чернышев Д.Л. и др. // Электронная техника, сер. 1, СВЧ-техника. – 2026. – № 1 (569). – С. 66-76.
- 185 ГОСТ Р 71903-2024. Аддитивные технологии. Композиции металлопорошковые. Определение гранулометрического состава методом лазерной дифракции. – М.: Российский институт стандартизации, 2025.
- 186 ГОСТ 20018-74 (СТ СЭВ 1253-78, ИСО 3369-75). Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986.
- 187 Иванов, А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков и др. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
- 188 Chernyshev B.D., Schetinin I.V. Formation of the microstructure and properties of strontium hexaferrite magnets using powder injection molding // Fine Chemical Technologies. – 2025. – V. 20. – № 3. – P. 264-275.
- 189 Чернышев Б.Д., Щетинин И.В. Исследование возможности получения постоянных магнитов на основе систем Fe-Cr-Co и Fe-Sr-O методами аддитивных технологий // Электронная техника, сер. 1, СВЧ-техника. – 2023. – № 3 (559). – С. 24-33.
- 190 Chernyshev B.D., Schetinin I.V. Microstructure and properties of Sm-Co-Fe-Cu-Zr permanent magnets obtained by PIM-technology // The International Congress on Rare Metals, Materials and Related Technologies – RAREMET-2026, Book of Abstracts (Moscow, May 20–22, 2026). – Moscow: GIREDMET, JSC, 2026. – P. 411-412.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ВНЕДРЕНИЯ



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ИСТОК» ИМЕНИ А.И.ШОКИНА»
(АО «НПП «Исток» им. Шокина»)

АКТ ВНЕДРЕНИЯ результатов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы Чернышева Богдана Дмитриевича на тему «Структура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученных методами PIM и аддитивных технологий», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности «2.6.17 Материаловедение», внедрены в производственный процесс изготовления постоянных магнитов марки КС25ДЦ-175 в соответствии с требованиями ГОСТ 21559-76 в НПК-10 АО «НПП «Исток» им. Шокина».

Режимы получения и состав гранулята, разработанные Чернышевым Б.Д., были успешно апробированы на порошках сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, производимых в рамках технологического процесса получения магнитов из сплава марки КС25ДЦ-175. Подтверждено, что «коричневые» детали подвергаются спеканию и термообработке на промышленном оборудовании НПК 10 АО «НПП «Исток» им. Шокина», что позволяет изготавливать постоянные магниты заданной конфигурации без применения механической обработки.

В настоящее время Чернышевым Б.Д. реализуется проект, направленный на разработку технологии получения постоянных магнитов сложной конфигурации по МПМ-технологии с повышенным уровнем магнитных свойств, удовлетворяющих требованиям к магнитам марки КС25ДЦ-240, для их применения в гражданской продукции. Ввиду высокой эффективности разрабатываемого процесса за счет получения магнита «размер в размер» и снижения нагрузки на парк механообрабатывающего оборудования для изготовления серийной номенклатуры магнитов, АО «НПП «Исток» им. Шокина» заинтересовано в развитии данного направления.

Начальник НПК-10, к.т.н.

С.С. Шумкин

Подпись начальника НПК-10
Шумкина Сергея Сергеевича
заверяю



Заместитель генерального директора –
Директор по научной работе, к.т.н.

С.В. Щербаков

Сергеев К.Л., НПК-10, Заместитель начальника НПК-10 по научной работе
60-67

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ



ГИРЕДМЕТ
РОСАТОМ

Организация АО «РОСАТОМ НАУКА»

**Акционерное общество
«Государственный научно-
исследовательский и проектный
институт редкометаллической
промышленности «Гиредмет»
имени Н.П. Сажина
(АО «Гиредмет» имени Н.П. Сажина)**

ул. Электродная, д. 2, стр. 1,
этаж 5, пом. VI, ком. 39, Москва, 111524
Телефон (495) 708-44-66
E-mail: info_giredmet@rosatom.ru
ОКПО 00198396, ОГРН 5087746203353
ИНН 7706699062, КПП 772001001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по науке и
инновациям
к.ф.-м.н. К.В. Ивановских
«_____» _____ 2026 г.



АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
Чернышева Богдана Дмитриевич

Комиссия в составе: председателя – заместителя директора по производству, Д.И. Васильева; членов комиссии: начальника лаборатории металлургических процессов, к.т.н. В.В. Санина; научного руководителя лаборатории металлургических процессов, к.ф.-м.н. С.А. Мельникова составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Б.Д. Чернышева на тему «Структура и свойства магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, полученных методами PIM и аддитивных технологий», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, приняты АО «Гиредмет» для использования при организации опытно-промышленного участка производства постоянных редкоземельных магнитов полного цикла – от сырья до конечного изделия.

Применение разработанных в диссертации технологических решений, в частности метода литья гранулятов высоконаполненных металлическими порошками (MIM-технологии), позволяет изготавливать постоянные магниты с формой, близкой к готовому изделию, что обеспечивает существенное снижение объема шлифотходов и повышение коэффициента использования дорогостоящих редкоземельных материалов.

Кроме того, полученные в работе технологические основы (подбор связующего, режимы удаления связки и спекания) будут использованы при отработке процессов изготовления постоянных магнитов на основе системы Nd-Fe-B.

Председатель комиссии:

Заместитель директора по производству

Члены комиссии:

Начальник лаборатории металлургических
процессов, к.т.н.

Научный руководитель лаборатории
металлургических процессов, к.ф.-м.н.

Д.И. Васильев

В.В. Санин

С.А. Мельников