

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

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук,
Щетинин Игорь Викторович

Москва – 2026

Общая характеристика работы

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 [1]. 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 [2]. 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 [3].

Использование методов порошкового инжекционного формования позволяет повысить коэффициент использования материала с 95 до 98 % и изготавливать постоянные магниты малых размеров и сложной формы в крупносерийном масштабе [4, 5]. В свою очередь, аддитивные технологии открывают возможность получения уникальных изделий сложной конфигурации в единичном и мелкосерийном производстве [6, 7]. 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 KC25ДЦ-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 CIM-технологии.

2. Определены режимы получения порошков гексаферрита стронция по опытно-промышленной технологии, обеспечивающие производство сырья для методов CIM-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 PIM-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 KC25ДЦ-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 PIM-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 KC25ДЦ-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 текстурированию 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 сплав Sm-Co-Fe-Cu-Zr) и стабильность свойств на всех этапах ПИМ-процесса.

Апробация результатов и публикации

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.

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

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.

Основное содержание работы

Во **введении** приводится обоснование актуальности проведения данной диссертационной работы. Сформулированы цели и задачи диссертационного исследования положения, выносимые на защиту. Продемонстрированы научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы. Рассмотрены виды магнитотвердых материалов, процессы формирования микроструктуры и свойств гексаферрита стронция и сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr, выбранных в качестве объектов исследования. Проведен анализ особенностей применения методов PIM-технологий и аддитивного производства для получения магнитотвердых материалов с малыми размерами и сложной конфигурацией.

Вторая глава посвящена описанию материалов и методов исследования.

Порошок гексаферрита стронция синтезировали в лабораторном масштабе методом механоактивации в планетарной мельнице «Активатор-2S» с использованием изопропилового спирта в качестве среды помола. Для перехода к полупромышленной технологии гематит и карбонат стронция смешивали в турбулентном смесителе (27 об/мин, не менее 10 ч), после чего проводили ферритизацию в муфельной печи в интервале температур от 1000 °С до 1200 °С. Тонкий помол осуществляли от 10 до 40 ч в планетарной шаровой мельнице АТР4/1-ВН в среде изопропилового спирта при скорости вращения стаканов от 200 до 400 об/мин.

Сплавы системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr получали методом вакуумной индукционной плавки в печи Baltzers в корундовом тигле, разливку осуществляли в водоохлаждаемую изложницу. Слитки дробили в щековой и конусной инерционной дробилках в потоке азота до достижения размера частиц от 0,3 до 0,4 мм. Порошки заданного состава были получены с использованием двух методов: материал из слитка № 1 подвергли помолу в вибрационной шаровой мельнице в среде изопропилового спирта, для получения порошка из слитка № 2 использовали струйный помол в атмосфере азота.

Исходное сырье для PIM-технологии (рисунок 1) – гранулят готовили на основе трёхкомпонентного связующего: парафин – первичное связующее, полиамид – вторичное, стеариновая кислота – поверхностно-активное вещество. Для гексаферрита стронция содержание связки составляло 11 % масс., смешивание сначала проводили вручную, а затем на грануляторе Coregion при 140 °С. Смешивание порошков Sm-Co-Fe-Cu-Zr со связующим в количестве 8 % масс. выполняли на грануляторе CFine в атмосфере аргона для предотвращения окисления. Также на основе порошков редкоземельных МТМ был приготовлен гранулят на основе полиоксиметилена, полиэтилена высокого давления и стеариновой кислоты (8 % масс.) с целью апробации каталитического дебиндинга.

«Зелёные» детали из гранулята гексаферрита стронция получали литьём под давлением на термопластавтомате MicroPower (давление впрыска 900 атм, температура расплава 140 °С) в пресс-форме, обеспечивающей получение образцов размерами 10×10×5 мм. Для сплава Sm-Co-Fe-Cu-Zr термопластавтомат MicroPower и установку SZ-800A magnetic (давление 750 атм, температура расплава 140 °С) для получения анизотропных магнитов, обеспечивающей компактирование гранулята в магнитном поле величиной 2 Тл.

Удаление первичного связующего (парафина) проводили раствором методом с использованием ацетона, гексана и перхлорэтилена при различных температурах до 40 °С в течение от 24 до 170 ч. Полученные «коричневые» детали подвергали термическому удалению вторичного связующего (полиамида) в вакууме и в восстановительной атмосфере водорода с нагревом до 500 °С со скоростью от 15 °С/ч до

30 °С/ч. Каталитический дебиндинг гранулята на основе полиоксиметилена осуществляли в печи Cremer в парах азотной кислоты при 110 °С.

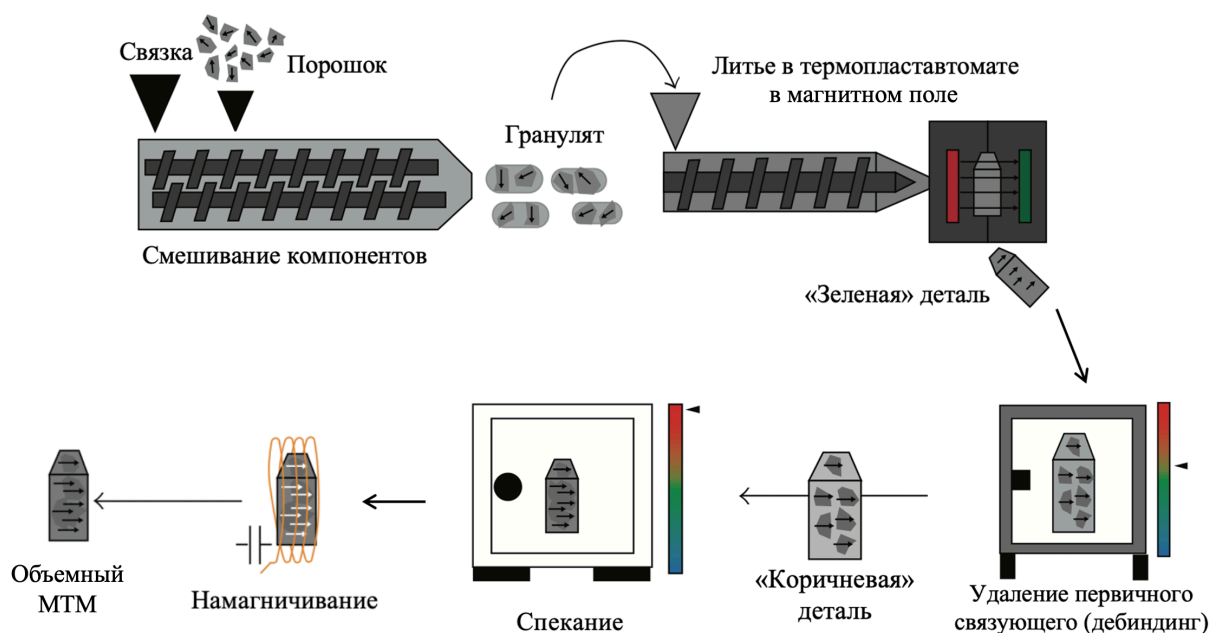


Рисунок 1 – Схема изготовления объемных образцов МТМ методом Powder Injection Molding

Удаление вторичного связующего «коричневых» заготовок из гексаферрита стронция выполняли в муфельной печи с последующим спеканием при от 1200 °С до 1220 °С в течение 4 ч в окислительной атмосфере. Для сплава Sm-Co-Fe-Cu-Zr термический дебиндинг и последующее спекание проводили в вакуумных печах НПП МосЗЭТО КБ12, SIMUWU и в водородной печи Термионик ТЗ 1800 при температурах от 1185 °С до 1215 °С по одно-, двух- и трёхступенчатым режимам. После спекания образцы подвергали термообработке включающий этапы: закалки в гелии от температуры 1180 °С, отжига при 860 °С в течение 16 ч и медленного охлаждения до 400 °С со скоростью 0,7 °С/мин.

Для изготовления магнитов методом стереолитографии (рисунок 2) использовали порошок гексаферрита стронция с медианным размером частиц 3,4 мкм, полученный по полупромышленной технологии.

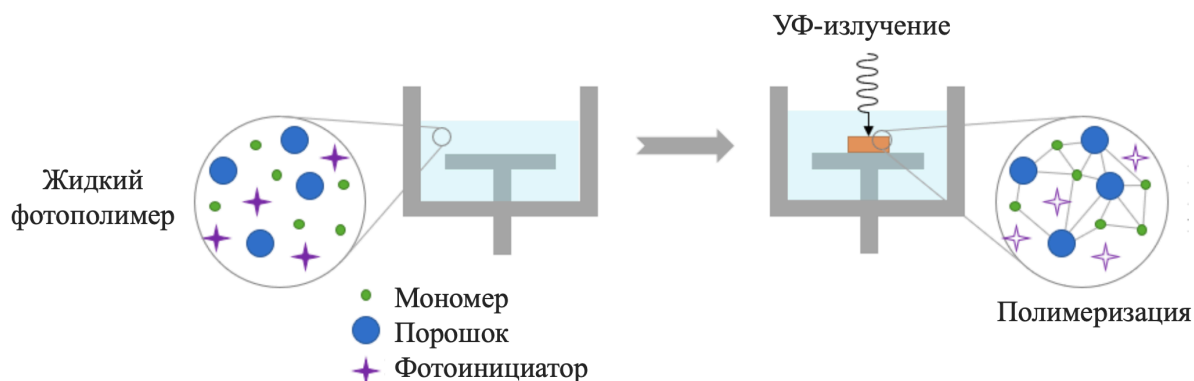


Рисунок 2 – Схема изготовления объемных образцов МТМ методом стереолитографии

Фотополимерные суспензии готовили на основе следующих мономеров: гександиолдиакрилата HDDA, триметилпропана триакрилата ТМТРА, полиэтиленгликоль диакрилата PEG700DA, а также фотоинициаторов 2,4,6-триметилбензоил-дифенилфосфиноксида ТРО, этил (2,4,6-триметилбензоил) фенилфосфината ТРО-L и бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксида ВАРО. Печать изделий простой (призмы) и сложной конфигурации (объемные изделия с отверстиями, структура типа «пчелиные соты») вели на DLP-принтере Autodesk Ember с длиной волны 405 нм при времени экспозиции от 6 до 8 с и толщине слоя от 90 до 120 мкм.

Для исследования гранулометрического состава исходных порошков гексаферрита стронция и сплава Sm-Co-Fe-Cu-Zr применяли метод лазерной дифракции на анализаторе частиц Analysette 22 MicroTec. Томографию «зеленых» заготовок проводили на установке Phoenix Vitomix фирмы «General Electronic». Плотность спечённых образцов определяли методом гидростатического взвешивания на весах «ОНАУС». Для микроструктурных исследований образцы заливали в эпоксидную смолу с помощью вакуумного импрегнатора Poly'Vac, затем шлифовали на установке Struers TegraPol-5 с использованием наждачной бумаги различной зернистости и полировали до зеркального блеска с применением алмазных суспензий размером 1 и 3 мкм. Металлографический анализ проводили на световом микроскопе прямого типа Olympus BX53 в светлом поле. Химический состав материалов контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на установке Agilent Technologies 700 Series ICP-OES, а содержание углерода в спечённых и термообработанных магнитах измеряли на анализаторе серы и углерода EMIА-920V2 компании «HORIBA». Микроструктуру и локальный элементный состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 F FEG 250, оснащённом приставкой энергодисперсионного рентгеновского анализа EDAX Octane Elect. Фазовый состав и параметры тонкой кристаллической структуры исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4 с монохроматизированным $\text{CoK}\alpha$ -излучением. Для измерения магнитных гистерезисных характеристик порошковых композиций использовали вибрационный магнитометр VSM-250 фирмы LDJ, позволяющий определять удельную намагниченность насыщения, удельную остаточную намагниченность и коэрцитивную силу по намагниченности. Остаточную индукцию, коэрцитивную силу по индукции и максимальное энергетическое произведение объёмных магнитотвердых материалов измеряли на гистерезисграфе АМТ-4.

В третьей главе на примере лабораторной технологии получения порошка гексаферрита стронция отработаны основные этапы метода Ceramic Injection Molding (СІМ): приготовление гранулята, литьё под давлением, растворное удаление первичного связующего, термическое удаление вторичного связующего, совмещенное со спеканием. Методами рентгенофазового и гранулометрического анализов подтверждено, что исходный порошок $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ является однофазным, а средний размер частиц составляет 3,6 мкм. Ввиду применения ручного метода введения связки в керамический порошок гранулят на основе трёхкомпонентного связующего (парафин, полиамид, стеариновая кислота) показал неравномерное распределение частиц, что привело к наследованию «зелёными» деталями микродефектов в виде зон, обеднённых порошком (рисунок 3).

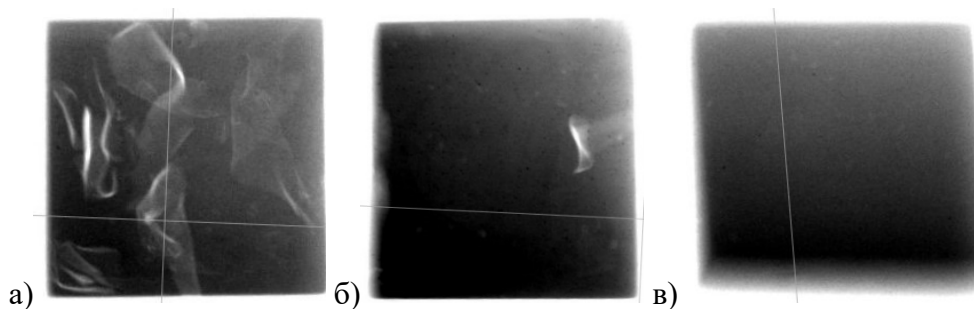


Рисунок 3 – Результат томографии «зеленых» деталей на основе гексаферрита стронция: с дефектами (а, б), без дефектов (в)

Минимизация содержания макродефектов при литье «зеленых деталей» проведена путем варьирования температуры в материальном цилиндре термопластавтомата: площадь дефектов для данного типа гранулята на уровне 0,7 % достигается при температуре 140 °С (рисунок 4).

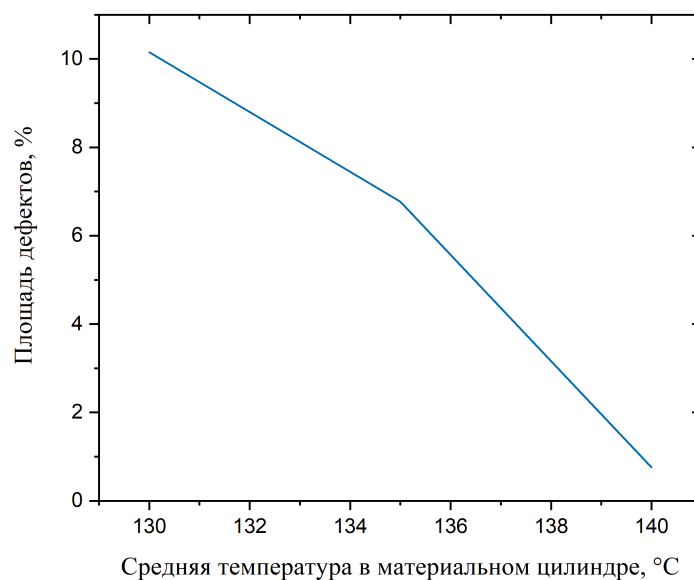


Рисунок 4 – Зависимость площади дефектов «зеленых» деталей от средней температуры в материальном цилиндре термопластавтомата

В процессе отработки параметров дебиндинга установлено, что наиболее эффективным растворителем для удаления парафина является ацетон: выдержка в течение 48 ч при 40 °С позволяет полностью удалить первичное связующее, в то время как гексан и перхлорэтилен взаимодействуют с компонентами связующего и ведут к их распуханию и короблению, а ацетон при комнатной температуре не обеспечивает полное удаление парафина даже при выдержке более 170 ч (рисунок 5).

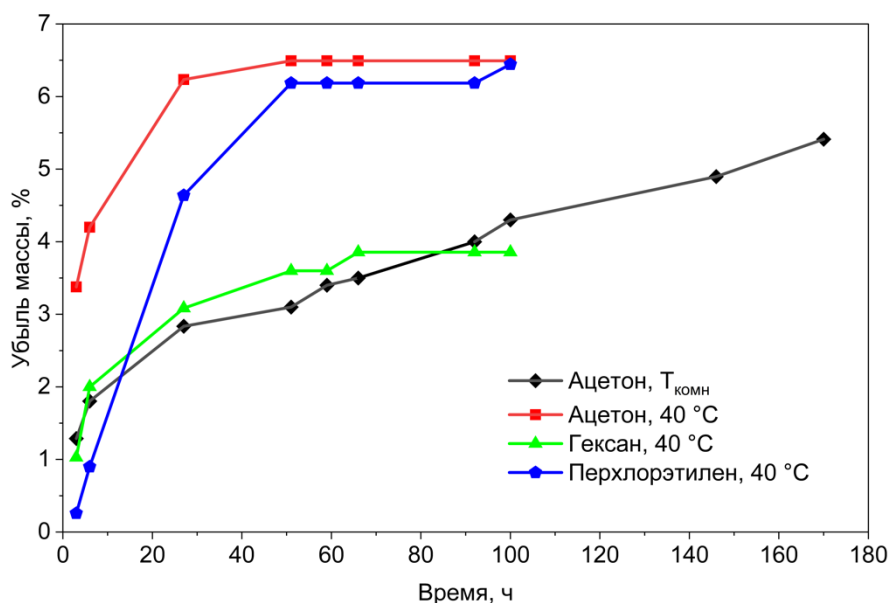


Рисунок 5 – Изменение массы «зеленых» деталей на основе гексаферрита стронция в процессе дебиндинга от времени выдержки в различных растворителях

Термическое удаление связующего без предварительной растворной стадии вызывает растрескивание образцов ввиду интенсивного выхода продуктов разложения парафина, ввиду чего для дальнейшего исследования предложен комбинированный режим: растворный дебиндинг в ацетоне при 40 °С с последующим термическим удалением полиамида при медленном нагреве до 500 °С и последующем спеканием. По данному режиму получены образцы магнитотвердых материалов на основе гексаферрита стронция с отсутствием макродефектов и допустимым содержанием остаточного углерода на уровне 0,014 % масс. Плотность образцов после спекания при 1200 °С в течение 2 ч составила 4,1 г/см³, что соответствует 82 % от теоретического значения и обусловлено неравномерной упаковкой частиц в грануляте и наследованием локальных зон, обеднённых порошком, в последующих промежуточных изделиях, которые по мере удаления связующего трансформировались в поры. Вследствие этого магнитные свойства достигли лишь 70 % от требований ГОСТ: остаточная индукция составила 0,13 Тл, коэрцитивная сила по индукции – 87,8 кА/м.

Для отработки полупромышленной технологии получения порошка гексаферрита стронция, пригодного для использования в качестве сырья для технологий СИМ и стереолитографии, проведён поиск оптимальных режимов ферритизации и тонкого помола. Установлено, что ферритизация при температуре 1200 °С независимо от времени выдержки (от 0,5 до 15 ч) обеспечивает формирование однофазного материала на основе SrFe₁₂O₁₉, тогда как обработка при температуре от 1000 °С до 1100 °С не обеспечивает полноты протекания твердофазной реакции, вследствие чего в продукте сохраняются оксиды Fe₂O₃ и SrO. Методом тонкого помола в планетарной шаровой мельнице получена линейка порошков с контролируемым гранулометрическим составом в диапазоне d₅₀ от 3,4 до 19,4 мкм: порошки с d₅₀, входящим в интервал от 5 до 20 мкм пригодны для СИМ-технологии, а наиболее дисперсный порошок со средним размером частиц 3,4 мкм – для стереолитографии. Для определения фактора, свидетельствующего о возможности применения порошков для создания анизотропных постоянных магнитов и выбора режима тонкого помола, проведена оценка дифрактограмм полученных материалов, снятых в поле постоянного магнита. Высокие значения полюсной плотности P₀₀₁ (до 8,6) достигнуты при скорости помола 200 об/мин.

Использование указанных режимов позволило наработать материал по полупромышленной технологии в количестве 5 кг, достаточном для приготовления гранулята на промышленной установке Corelion. В отличие от метода ручного смешивания связки и порошка, полученного по лабораторной технологии, применение данной установки обеспечило равномерное распределение частиц в объеме фидстока и изготовление качественных «зелёных» деталей. После удаления связующего по отработанному режиму и спекания при 1200 °С в течение 4 ч плотность магнитов составила 4,6 г/см³. Это позволило повысить магнитные свойства до 85 % от требований ГОСТ: остаточная индукция 0,16 Тл, коэрцитивная сила по индукции 103,8 кА/м, максимальное энергетическое произведение 5,0 кДж/м³, что подтверждает эффективность предложенного типа связующего и технологии для получения объемных МТМ.

В четвертой главе исследована возможность получения объемных изделий на основе порошка гексаферрита стронция методом стереолитографии. Составы потенциальных суспензий на основе порошка гексаферрита стронция для отработки процессов фотополимеризации приведены в таблице 1.

Таблица 1 – 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

Установлено, что суспензии Sr-01 и Sr-02 обладают высокой вязкостью и неоднородностью, а также не способны к фотополимеризации ни при мягком (405 нм), ни при мощном (360 нм) УФ-облучении. Полимеризация прошла только с использованием суспензии Sr-03, содержащей полиэтиленгликоль диакрилат и фотоинициатор BAPO.

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 (таблица 2).

Таблица 2 – 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
Объемная доля, %	4,1	94,9	1,0

С использованием суспензии Sr-04 методом SLA-печати получены композитные материалы на основе гексаферрита стронция простой и сложной конфигурации (рисунок 6).

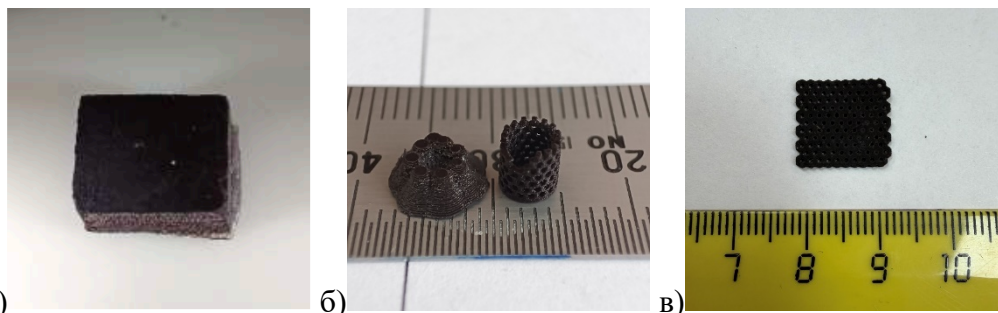


Рисунок 6 – «Зеленые» детали на основе гексаферрита стронция, полученные методом стереолитографии с использованием суспензии состава Sr-04: простой геометрии (а), сложной геометрии (б, в)

Микроструктурный анализ «зелёных» деталей (рисунок 7) выявил выраженную неоднородность распределения частиц гексаферрита стронция, обусловленную гравитационной сегрегацией и поглощением УФ-излучения МТМ. Частицы концентрируются в нижней части каждого слоя толщиной 90 мкм, формируя чередующиеся уплотнённые и обеднённые зоны.

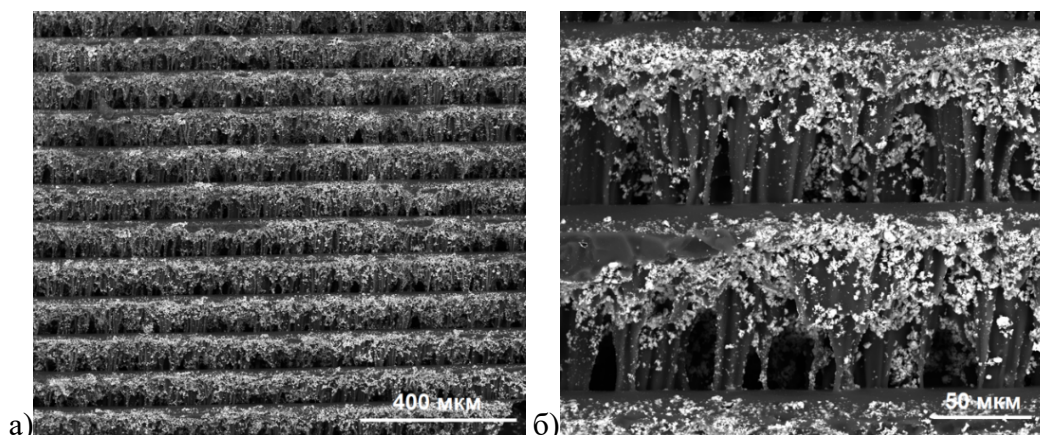


Рисунок 7 – Микроструктура «зеленой» детали образца постоянного магнита в форме параллелепипеда на основе гексаферрита стронция, полученного методом SLA

Демонстрационный образец в форме пластины с отверстиями (рисунок 8) подтвердил возможность формования заданной архитектуры методом стереолитографии.

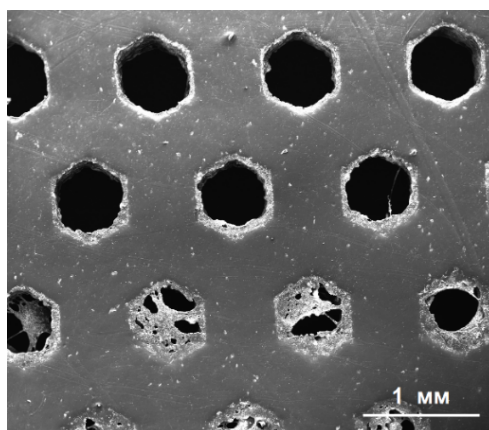


Рисунок 8 – Микроструктура «зеленой» детали образца постоянного магнита в форме пластины с отверстиями на основе гексаферрита стронция, полученного методом SLA

Элементное картирование изделия сложной конфигурации в форме пластины с отверстиями диаметром 500 мкм (рисунок 9) подтвердило, что углерод (маркер распределения фотополимера) минимален в зонах скопления феррита у краёв отверстий и возрастает к центральным областям. Такая структура не позволяет получить монолитный образец: при удалении связующего и спекании образцы расслаиваются, формируется высокопористая хрупкая структура без межчастичных контактов.

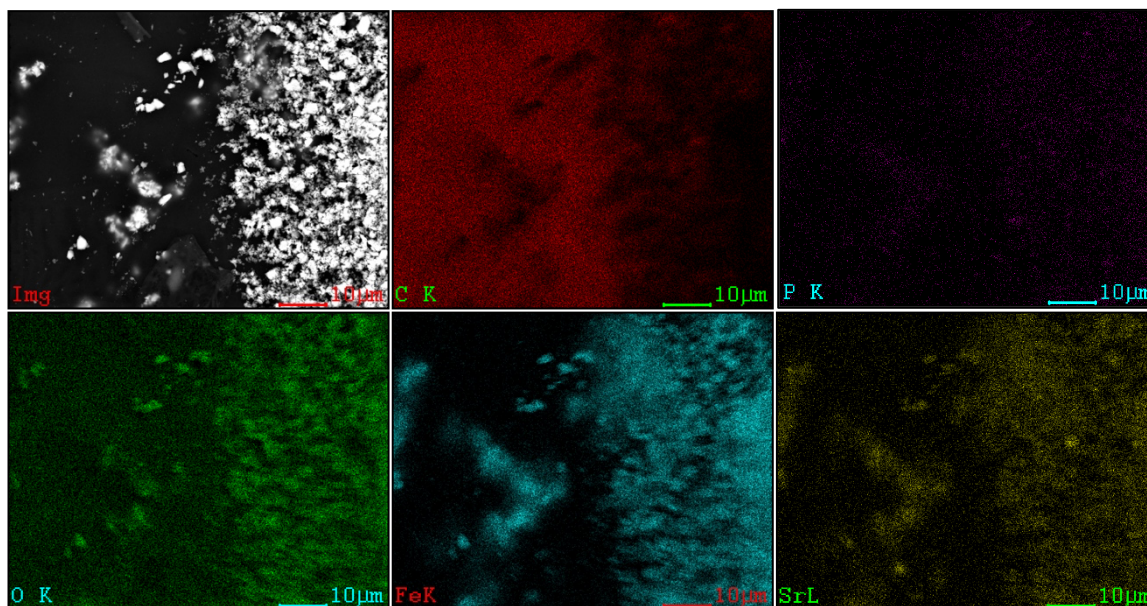


Рисунок 9 – Микроскопическое изображение анализируемого участка и карты распределения элементов в теле «зеленой» детали образца постоянного магнита в форме пластины с отверстиями на основе гексаферрита стронция, полученного методом SLA

Несмотря на сложность создания фотополимеров с увеличенным содержанием порошка МТМ метод стереолитографии демонстрирует потенциал для создания композитов сложной конфигурации, в которых полимерная матрица служит каркасом, а частицы феррита обеспечивают магнитные свойства, пропорциональные их объёмной доле. Для достижения однородной микроструктуры необходима разработка стратегий коррекции экспозиции в зависимости от локальной толщины слоя, а дальнейшая оптимизация должна быть направлена на управление распределением магнитной фазы.

В пятой главе приведены результаты исследования возможности получения объемных магнитотвердых материалов на основе сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr методом МІМ-технологии с использованием порошка, изготовленного вибрационным помолотом. Гранулометрический анализ показал, что средний размер частиц составляет 27,4 мкм, что превышает типичный для МІМ диапазон от 5 до 20 мкм. Однако, установлено, что данное значение обусловлено формированием агломератов, фиксируемых методом лазерной дифракции, тогда как фактический размер индивидуальных частиц, подтверждённый СЭМ, находится в интервале от 2 до 10 мкм.

На основе апробированной на порошках гексаферрита стронция рецептуры приготовлен гранулят с трёхкомпонентным связующим (парафин, полиамид, стеариновая кислота) и порошком редкоземельного МТМ. Микроструктурный анализ гранулята подтвердил высокую степень однородности исходного сырья: частицы равномерно распределены в полимерной матрице без сегрегации и образования агломератов. Методом инъекционного формования из полученного гранулята отлиты «зелёные» детали, характеризующиеся отсутствием литейных дефектов, микроструктура которых (рисунок 10, а) также отличается однородностью распределения частиц в объеме промежуточного изделия. Растворным удалением парафина в ацетоне по отработанному в рамках экспериментов, описанных в третьей главе, режиму изготовлены «коричневые» детали (рисунок 10, б).

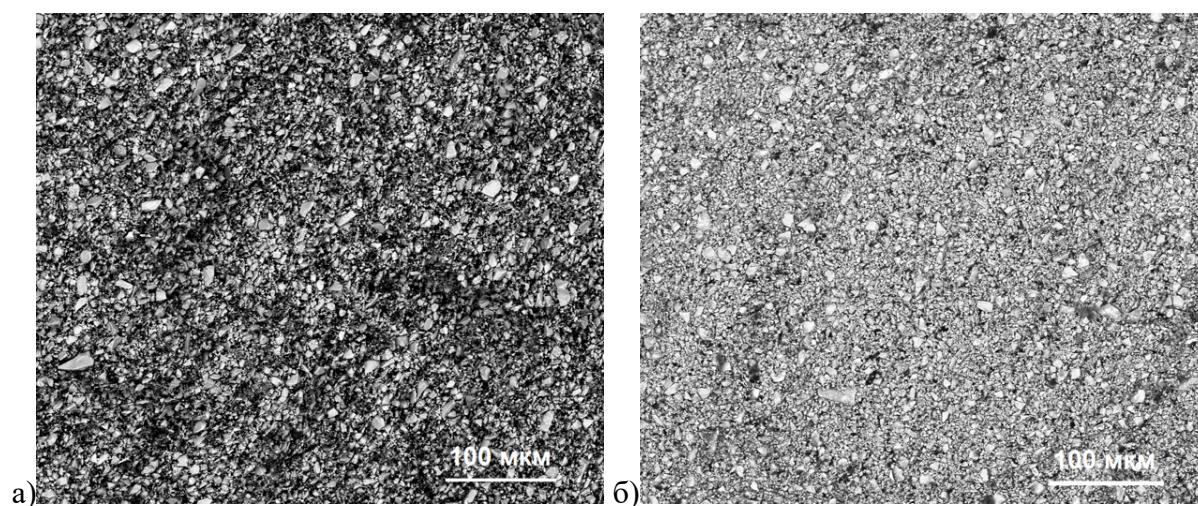


Рисунок 10 – Изображение микроструктуры «зеленой» (а) и «коричневой» (б) деталей на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, полученного методом вибрационного помола

В ходе эксперимента по отработке возможности применения связующего на основе полиоксиметилена (ПОМ) и полиэтилена высокого давления установлено, что за 8 ч в парах азотной кислоты потеря массы составляет лишь 2,9 % (40 % от расчётного значения), а дальнейшая выдержка не приводит к увеличению степени удаления связующего. После дебиндинга визуально наблюдается отслоение поверхностного слоя (рисунок 11, б). Рентгенофлуоресцентный анализ выявил снижение содержания кобальта и железа на поверхности, что указывает на окисление металлов в кислотной среде. Качественными реакциями нитратов металлов не обнаружено, следовательно, блокировка процесса вызвана формированием сплошного слоя оксидов или нелетучих продуктов, экранирующих полимерную матрицу и останавливающих деполимеризацию ПОМ. На основании этого сделан вывод о невозможности использования связующего, удаление которого осуществляется методом каталитического дебиндинга, для сплавов системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

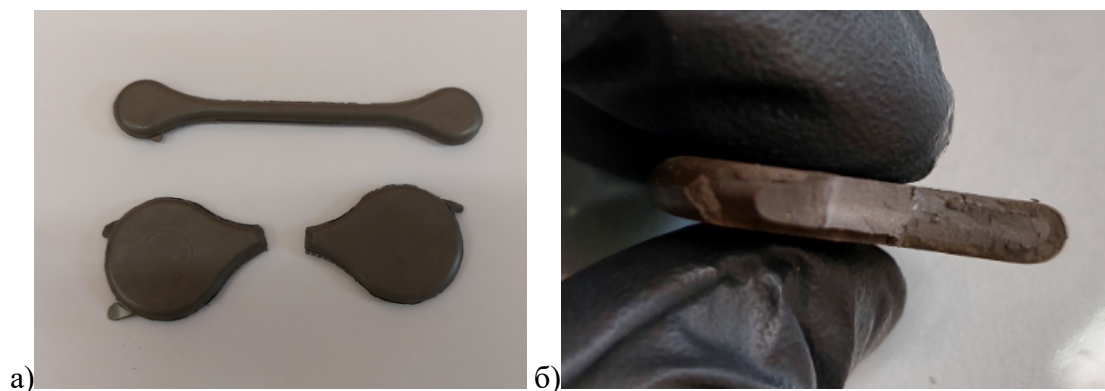


Рисунок 11 – Внешний вид «зеленых» (а) и «коричневой» деталей (б) образцов магнитотвердого материала, полученных методом МІМ из гранулята на основе ПОМ, ПВД и порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, полученного методом вибрационного помола

Для гранулята на основе парафина и полиамида исследована зависимость плотности спечённых материалов от параметров термического удаления вторичного связующего и спекания в вакууме (таблица 3). Показано, что увеличение температуры спекания с 1200 °С до 1210 °С повышает плотность до 7,8 г/см³ (95 % от нижнего порога ГОСТ), тогда как снижение скорости нагрева с 30 °С/ч до 15 °С/ч не оказывает заметного влияния на свойства конечных изделий.

Таблица 3 – Плотность магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, полученного 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

Микроструктура образца с наибольшей плотностью (рисунок 12) характеризуется средним размером зерна на уровне 10 мкм и наличием четырёх морфологических составляющих.

Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 13, таблица 4) 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 SmCo₅ 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.

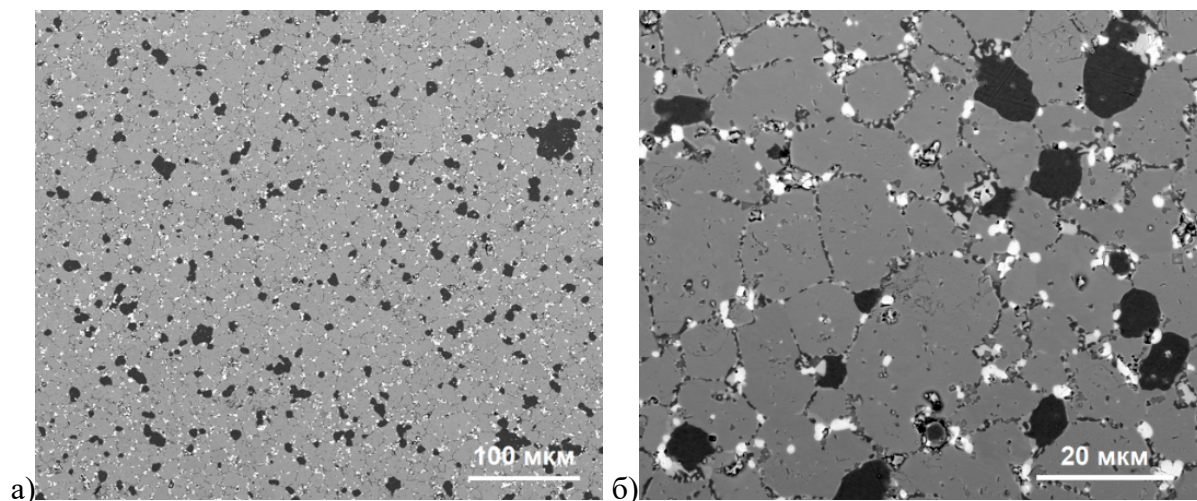


Рисунок 12 – Микроструктура объемного магнитотвердого материала, полученного методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом вибрационного помола

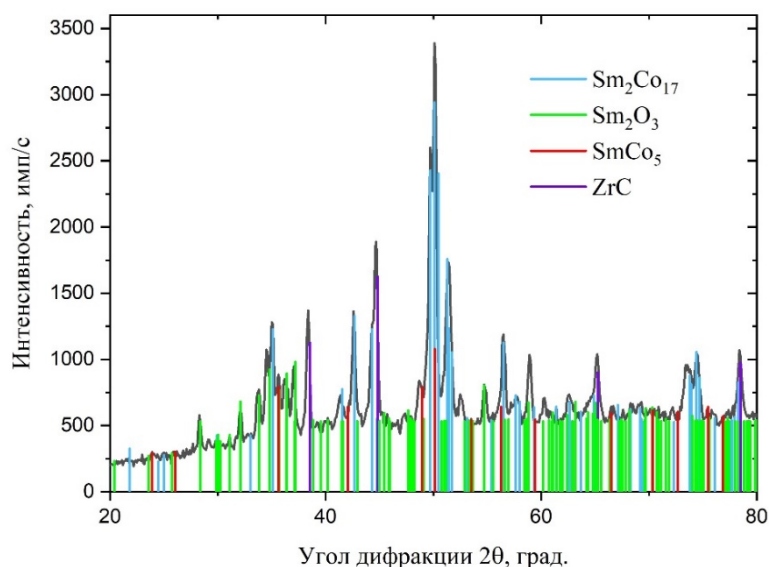


Рисунок 13 – Дифрактограмма объемного магнитотвердого материала, полученного методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №1, изготовленного методом вибрационного помола

Таблица 4 – 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

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.

Во второй части пятой главы процессы получения образцов МТМ методом МІМ-технологии осуществлены с использованием порошка сплава Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, полученного методом струйного помола, со средним размером частиц 7,2 мкм. На основе этого порошка по установленной рецептуре приготовлен гранулят с трёхкомпонентным связующим, что позволило изготовить промежуточные «зеленые» и «коричневые» детали без дефектов литья (рисунок 14).

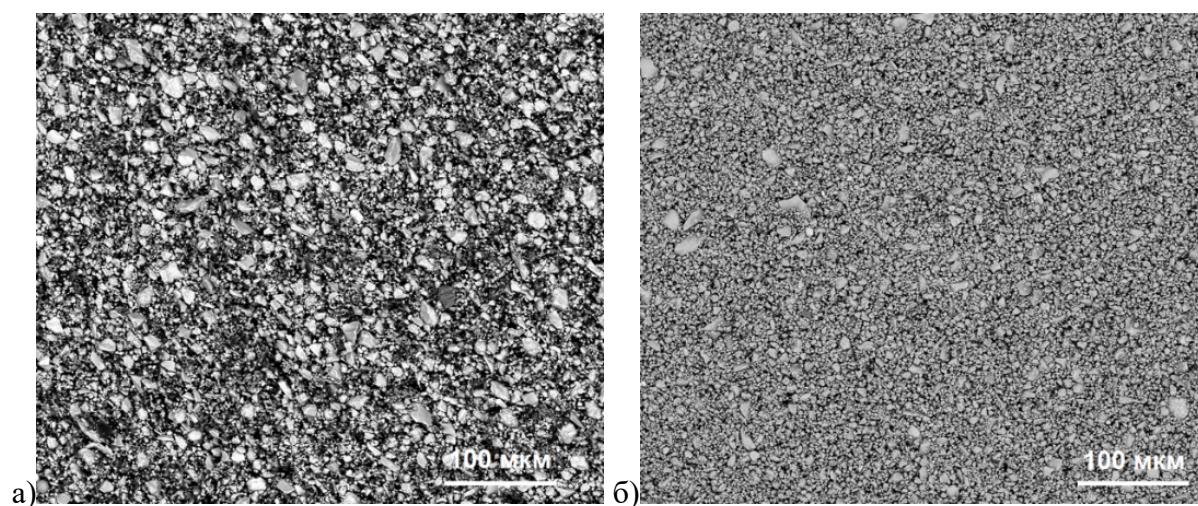


Рисунок 14 – Изображение микроструктуры «зеленой» (а) и «коричневой» (б) деталей, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Исследовано влияние режимов удаления вторичного связующего в глубоком вакууме (10^{-5} мм.рт.ст.) с последующим спеканием в инертной атмосфере аргона на плотность материалов (таблица 5).

Таблица 5 – Плотность магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, полученного 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

Установлено, что одностадийное спекание при 1210 °С в течение 4 ч даёт плотность 7,9 г/см³, двухступенчатое – 8,0 г/см³, а введение трех промежуточных стадий обеспечивает достижение плотности близкой к требованиям ГОСТ – 8,1 г/см³. Однако, данный образец также является многофазным, что требует пересмотра стратегии дебиндинга и спекания в сторону использования восстановительной атмосферы (рисунок 15, таблица 6),

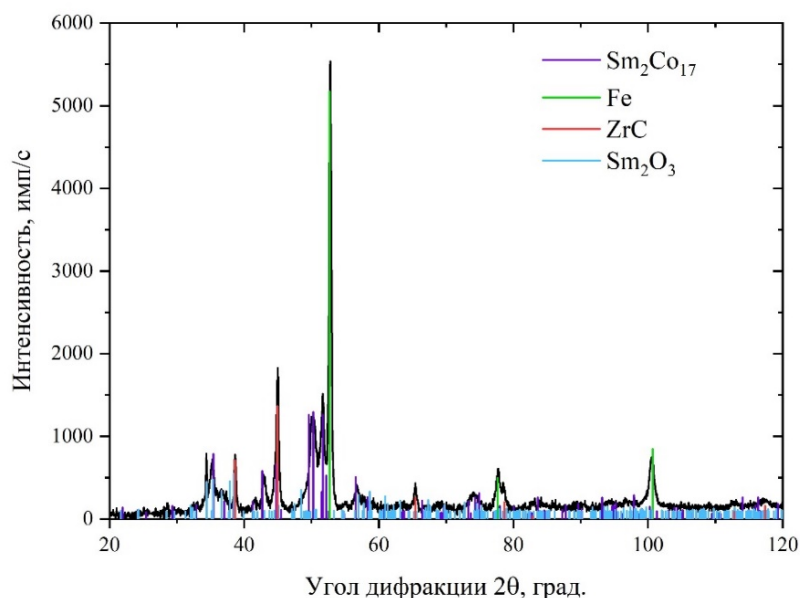


Рисунок 15 – Дифрактограмма образца магнитотвердого материала, полученного методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, полученного методом вибрационного помола

Таблица 6 – 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

Эффективность использования восстановительной атмосферы водорода на этапах удаления вторичного связующего и спекания, подтверждается результатами контроля плотности (таблица 7). Наибольший эффект достигнут также при реализации процесса трёхступенчатого спекания, что объясняется активацией последовательных диффузионных механизмов и минимизацией закрытой пористости.

Таблица 7 – Плотность магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, полученного 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

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 и термообработки характеризуются низким содержанием пор, что достигнуто за счет ранее подтвердившего свою эффективность режима трехступенчатого спекания (рисунок 16). По сравнению с объемными МТМ, прошедшими дебиндинг в вакууме, данные образцы отличаются меньшим содержанием примесных фаз.

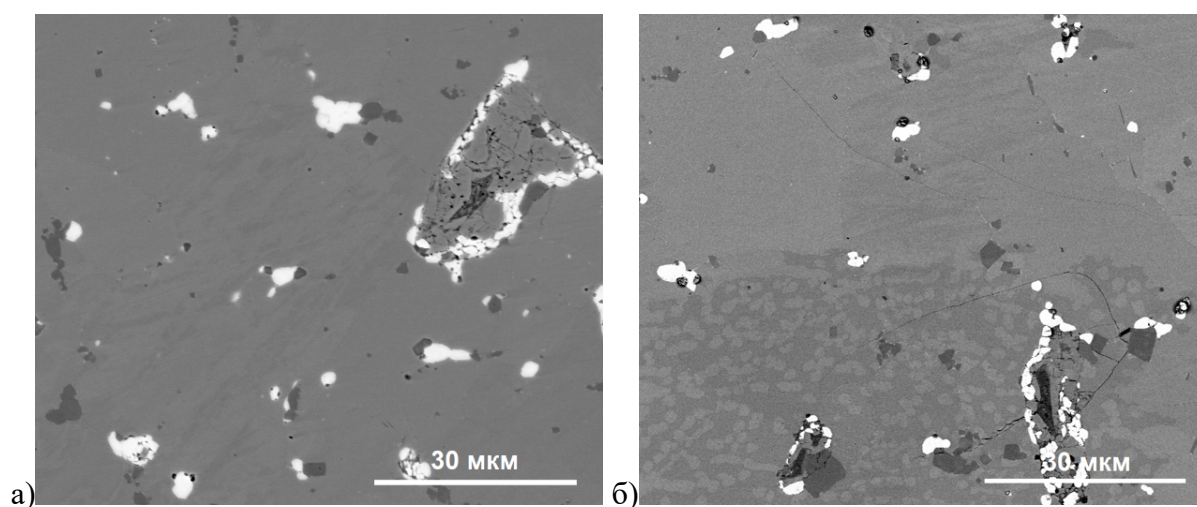


Рисунок 16 – Микроструктура изотропного (а, б) и анизотропного (в, г) объемных магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

В ходе исследования фазового состава (рисунок 17, таблица 8), установлено, что 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. [8].

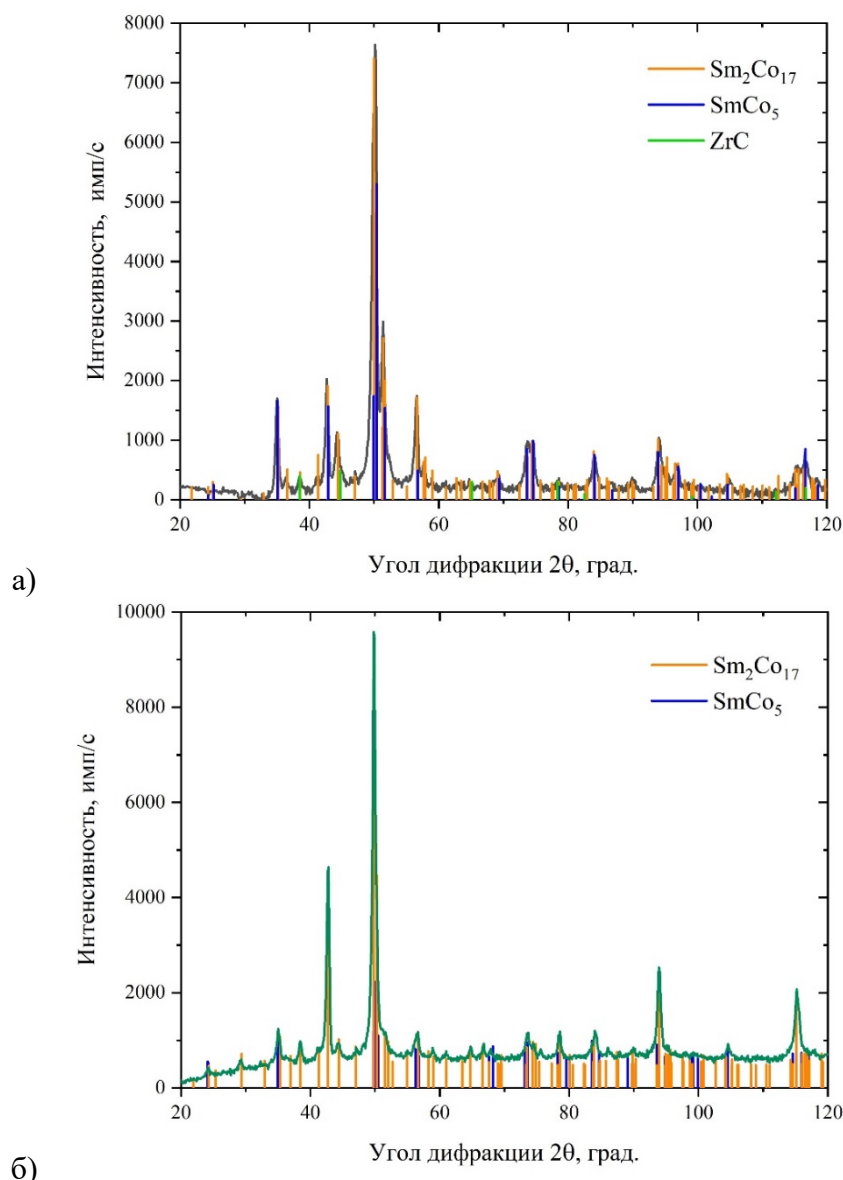


Рисунок 17 – Дифрактограммы изотропного (а) и анизотропного (б) объемных магнитотвердых материалов, полученных методом МИМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, изготовленного методом струйного помола

Таблица 8 – 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

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.

21

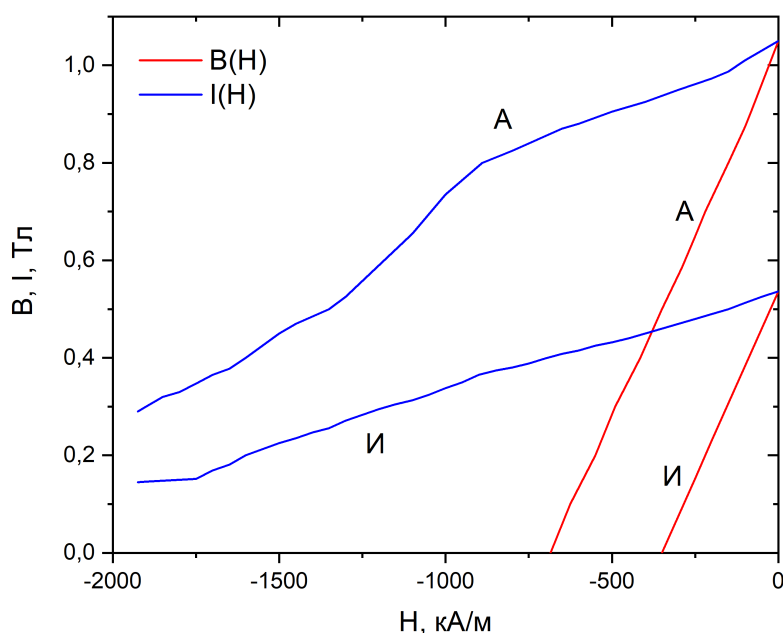


Рисунок 19 – Кривые размагничивания изотропного (И) и анизотропного (А) объемных магнитотвердых материалов, полученных методом МІМ из гранулята на основе порошка сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr №2, полученного методом струйного помола

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 гомогенности распределения порошков в объеме «зеленой» детали.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны и экспериментально верифицированы составы связующих для получения объемных изделий из порошков магнитотвердых материалов ключевыми методами РІМ-технологий и аддитивного производства. Для РІМ-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 СИМ-технологии и стереолитографии. Формирование однофазного состояния с высокой способностью к текстурированию ($P_{001} = 8,6$) для получения анизотропных магнитов происходит в процессе

ферритизации при 1200 °С и времени выдержки не менее 0,5 ч и тонком помоле в среде изопропилового спирта при скорости вращения 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 °С 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: $\rho = 4,6 \text{ г/см}^3$, $B_r = 0,16 \text{ Тл}$, $H_{CB} = 103,8 \text{ кА/м}$, $(BH)_{\text{max}} = 5,0 \text{ кДж/м}^3$ для гексаферрита стронция и $\rho = 8,3 \text{ г/см}^3$, $B_r = 1,01 \text{ Тл}$, $H_{CB} = 687,4 \text{ кА/м}$, $(BH)_{\text{max}} = 176,5 \text{ кДж/м}^3$ для сплава системы Sm-Co-Fe-Cu-Zr.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Chernyshev B.D., Schetinin I.V. Production of strontium hexaferrite permanent magnets by the CIM technology // Metallurgist. – 2025. – V. 68. – P. 1914-1922. – https://doi.org/10.52351/00260827_2024_12_93.

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. – <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. – <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.139228>

4. Synthesis, structure and properties of nanoparticles based on $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ (R = Er, 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. – <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. – <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.

Список использованных источников

1. 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.

2. Сергеев, В.В. Магнитотвердые материалы / В.В. Сергеев, Т.И. Булыгина – М.: Энергия, 1980. – 224 с.

3. 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.

4. Пархоменко А.В., Амосов А.П., Самборук А.Р. Научноёмкая технология инжекционного порошкового формования металлических изделий (МІМ-технология) // Научноёмкие технологии в машиностроении. – 2012. – № 12.

5. German, R.M. Injection Molding of Metals and Ceramics / R.M. German, A. Bose – Princeton: Metal Powder Industry, 1996. – 413 p.

6. 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.

7. 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.

8. Tian J., Zhang S., Qu X. Effects of oxygen and carbon on the magnetic properties and micro-structure of Sm₂Co₁₇ permanent magnets // Rare Metals. – 2007. – V. 26. – № 4. – P. 299-304.