

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

На правах рукописи

Бочканов Федор Юрьевич

Влияние электрического тока на фазообразование в реакционных тиглях
Fe-Sn и Nd-Zr-Fe-Co-Ti

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, доцент
Карпенков Дмитрий Юрьевич

Москва 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	9
1.1 Эффект электромиграции	9
1.1.1 Электромиграция в электронных проводниках	9
1.1.2 Эффективный заряд	14
1.1.3 Влияние электромиграции на механические свойства	15
1.1.4 Роль плотности электрического тока. Постоянный и переменный токи	20
1.1.5 Численные методы изучения влияния электрического тока	23
1.2 Комбинаторные методы анализа: высокопроизводительный поиск материалов	24
1.3 Метод реакционного тигля как метод комбинаторного анализа	26
1.4 Интерметаллические соединения Fe-Sn и их свойства	28
1.5 Интерметаллические соединения на основе Nd-Fe-Ti	30
1.6 Выводы по главе 1	32
Глава 2. Материалы и методы исследования	34
2.1 Метод реакционного тигля	34
2.2 Установка электротермической обработки	35
2.3 Методы исследования	36
2.4 Математическое моделирование. COMSOL Multiphysics	40
2.4.1 Моделирование уравнений	41
2.4.2 Начальные и граничные условия	43
2.5 Метод расчёта энтальпии многокомпонентных интерметаллических соединений	44
Глава 3. Исследование системы Fe-Sn модифицированным методом реакционного тигля	47
3.1 Без приложения электрического тока	47
3.2 Модифицированный метод реакционного тигля	55

3.3	Фазообразование при электротермической обработке в системе Fe-Sn	64
3.4	Выводы к главе 3	77
Глава 4. Исследование процессов фазообразования реакционного тигля в многокомпонентной системе Nd-Zr-Fe-Co-Ti		
		79
4.1	Импульсный режим электротермической обработки реакционного тигля	79
4.2	Электротермическая обработка системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti.....	82
4.3	Фазообразование в системе Nd-Fe-Ti в присутствии Zr и Co.....	94
4.3	Численный анализ энтальпий образования интерметаллических соединений	98
4.4	Магнитные свойства Nd ₃ Fe ₂₇ Ti ₂	104
4.4	Выводы по главе 4.....	106
Выводы		108
Список использованных источников		110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Поиск материалов – задача, не теряющая своей актуальности на протяжении всей человеческой истории. Со временем количество знаний о закономерностях и подходах к изучению и разработке ранее недоступных веществ позволило значительно продвинуть как отдельные области науки, так и создать новые ветви знаний (нанотехнологии, квантовые материалы и прочее). Новые материалы – это не просто ещё одна цепочка производства, но и в некоторых случаях совершенно иной взгляд на ранее труднодоступные технологии (атомная энергия, ядерная медицина, протезирование). Задача создания новых материалов – приоритетная задача прошлого, современного и будущего материаловедения.

Современной задачей, помимо самого поиска материалов, является и создание новых поисковых технологий и методов. Уже с древности известны многие закономерности в физических и химических свойствах от способов изготовления и обработки, требования к сырью и к инструментам изготовления. В современном виде эти знания достигли огромного масштаба и для их обработки и понимания требуются уже новые инструменты в виде вычислительных систем. Такие инструменты привели к созданию новых расчётных методов на основании поисковых алгоритмов, применении искусственного интеллекта, использовании баз данных и пр.

Однако следует помнить, что расчёт – это первый этап поиска нового материала. Дальнейшей задачей является экспериментальное подтверждение возможности синтеза такого вещества. В таких случаях применяются комбинаторные методы поиска материалов [1]. Эти методы сочетают в себе параллельный синтез и анализ структуры и свойств множества образцов, что эффективно сокращает затраты поисковой работы. Данная работа освещает один из таких методов.

Метод реакционного тигля [2] – это метод комбинаторного синтеза, изучения фазовых диаграмм и поиска новых материалов. С помощью этого метода можно получить изотермический срез фазовой диаграммы за один эксперимент, благодаря чему можно как определять условия синтеза, так и получать многокомпонентную систему для изучения. Первоначально основными системами для изучения были выбраны Fe-Nd и Co-Sm [3], Fe-Sn [4]. Однако для последней системы актуальна проблема «исчезнувших» фаз, связанная с невозможностью получить фазу Fe_5Sn_3 при изотермическом отжиге в реакционном тигле. Магнитные системы Fe-Nd и Co-Sm были выбраны, поскольку они имеют огромный потенциал применения в промышленности для создания как компонентов электронной техники, так и для применения в устройствах четвёртого энергоперехода (ветрогенераторы, электродвигатели и пр.).

В этом случае задачей ставится снижение содержания редкоземельных элементов, либо создание безредкоземельных магнитов. Однако получение таких материалов будет непременно связано с синтезом в неравновесных условиях.

В настоящее время в основном для улучшения материалов используются подходы, которые основаны на параметрах процесса, таких как температура, время, химический состав, а иногда и давление. Внешнее электрическое и магнитное поля - дополнительные фундаментальные переменные. В частности, приложение электрического тока влияет на кинетическое и термодинамическое равновесия в многокомпонентной системе [5].

Цель и задачи исследования

Целью работы является исследование влияния электрического тока высокой плотности в методе реакционного тигля на фазообразования и фазовое равновесие в многокомпонентных системах.

Для достижения цели были определены задачи:

- Разработать экспериментальную установку для электротермической обработки реакционного тигля с реализацией нескольких режимов электрического тока (постоянный, переменный, импульсный);
- Провести моделирование методом конечных элементов процесса электротермической обработки реакционного тигля в постоянном и импульсном режимах тока, оценить распределение силовых линий электрического поля, плотность электрического тока и градиент температуры в реакционном объеме;
- Изучить влияния электрического тока на процесс фазообразования в результате гетерофазной реакции в системе Fe-Sn;
- Теоретически и экспериментально исследовать процесс фазообразования при электротермической обработке реакционного тигля многокомпонентной системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti.

Научная новизна работы

1. Впервые экспериментально исследовано влияние трех режимов электрического тока высокой плотности (постоянного, переменного и импульсного) на процессы массопереноса в реакционном объеме тигля. На основании экспериментальных данных проведено моделирование методами конечных элементов процессов электромиграции.

2. Впервые выявлены закономерности кинетики процесса фазообразования под действием электрического тока высокой плотности в результате гетерофазной реакции для систем Fe-Sn и Nd-Zr-Fe-Co-Ti.

3. Используя разработанный метод расчёта энтальпии образования соединений, основанный на методике Миедемы, с учётом пространственной группы симметрии и модифицированный метод реакционного тигля определены концентрационные интервалы стабильности интерметаллических фаз в системе $(\text{Nd}_{1-x}\text{Zr}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{Ti}_z$.

4. Установлено, что выбор элементов для тела реакционного тигля должен определяться не только их температурой плавления, но и химической активностью, так как она влияет на конечный фазовый состав синтезируемых продуктов.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации заключается в расширении представлений о влиянии электрического тока высокой плотности на фазообразование в многокомпонентных системах.

В работе разработан модифицированный метод реакционного тигля в присутствии электрического тока высокой плотности для комбинаторного анализа многокомпонентных систем, исследованы влияния химического состава тигля, геометрии реакционного тигля, градиента температур и распределения силовых линий электрического поля в реакционном объеме на протекание реакции.

Все представленные результаты были достигнуты в процессе выполнения следующих научно-исследовательских работ: государственной программой поддержки «Приоритет 2030» в НИТУ МИСИС (номер проекта К2–2022–022), государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности на 2020–2022 гг. (проект 0718-2020-0037), гранта РФФИ № 20-33-90154 «Разработка высокоэнергетических постоянных магнитов на основе обменносвязанных фаз» и гранта РНФ «Разработка постоянных магнитов нового поколения на основе материалов с обменносвязанными фазами: исследование механизмов формирования высококоэрцитивного состояния, оптимизация технологического процесса производства» (проект №18-72-10161). Результаты исследований могут быть востребованы в курсах лекций по магнитным материалам в МГУ им. В.М. Ломоносова, НИТУ МИСИС, УрФУ, ТвГУ и других университетах.

Достоверность научных результатов подтверждается современными методами и оборудованием, частично разработанными автором. Результаты опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на конференциях, включены в отчёты проектов, подтверждая их высокую научную значимость. Метод реактивного тигля используется как метод комбинаторного анализа. Создана специальная установка для высокотемпературного отжига под действием электрического тока высокой плотности. Микроструктуру и элементный анализ исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа и приставкой для анализа дифракции отраженных электронов. Магнитная доменная структура изучалась методом магнитооптического эффекта

Керра микроскопом компании Evico Magnetics GmbH. В рамках экспериментальных исследований были измерены энтальпии образования соответствующих фаз. Моделирование тепловых и электрофизических явлений осуществлялось посредством специализированной вычислительной среды COMSOL Multiphysics. Значения энтальпий формировались расчётным путём, исходя из оригинальной авторской компьютерной программы, реализующей модификацию подхода Миедемы с учетом особенностей пространственных групп кристаллической решётки исследуемых соединений.

Научные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Экспериментально установлен сложный комплекс взаимосвязанных физико-химических процессов в реакционном объёме, включающий: i) взаимную диффузию компонентов с образованием интерметаллидов на границах раздела твёрдых фаз и на границе с расплавом; ii) растворение стенок тигля с последующим конвективным переносом интерметаллических включений в расплаве; iii) взаимодействие продуктов твёрдофазной реакции и расплавом с образованием интерметаллидов.

2. Влияние электрического тока на кинетику фазообразования в реакционном тигле в системе Fe-Sn способствует решению проблемы "исчезновения" фаз, возникающей при стабилизации фаз в присутствии других интерметаллических соединений, и обеспечивает возможность построения изотермического сечения равновесной фазовой диаграммы.

3. Достижение критической плотности электрического тока (порядка 10^8 А/м² и выше) оказывает влияние на изменение растворимости компонентов реакционной системы Nd-Fe-Ti и приводит к смещению фазового равновесия.

4. Учет пространственной симметрии кристаллической решетки, включая точечную группу симметрии, параметров решетки и позиции атомов замещения, при вычислении энтальпии образования в рамках полуэмпирического метода Миедемы позволяет существенно повысить точность предсказания термодинамических характеристик.

Апробация результатов

Достоверность результатов работы подтверждена выступлениями на международных и всероссийских научных конференциях:

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»; МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ. Тезисы II Международной конференции. Москва, 2021; XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах»; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»; СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ. Сборник материалов VIII всероссийской

научно-технической конференции. Махачкала, 2023; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»; 75-е Дни науки НИТУ «МИСиС»; 76-е Дни науки НИТУ «МИСиС»; XXIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФИЗИКЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, проиндексированных в базе данных Web of Science/Scopus, 6 тезисов докладов в сборниках трудов конференций и получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 122 наименований. Работа иллюстрирована 9 таблицами и 57 рисунками.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Эффект электромиграции

1.1.1 Электромиграция в электронных проводниках

Явление электромиграции (ЭМ) берёт своё начало в середине 20-го века, тогда в 1959 году была представлена первая публикация по данной тематике. С тех пор теоретические и экспериментальные работы публикуются всё в большем количестве. Изначально в таких работах наиболее важными материалами для исследования считали соединения Al и Cu. Из этих исследований было выдвинуто первое предположение, что движущей силой ЭМ является сила «электронного ветра». Но с последующим развитием производства размеры в микроэлектронике уменьшались вплоть до субмикронного уровня, что потребовало изучение и прочих движущих сил, которые могли оказывать куда более сильное влияние на процессы транспорта атомов. Всё более растущее количество экспериментов в области ЭМ приводит к лучшему пониманию физики процесса, выявляются новые движущие силы, взаимосвязи между параметрами эксплуатации и диффузии. Такой подробный анализ соседствует со значительным прогрессом в областях развития полупроводниковой промышленности и электрообработки для получения готовых материалов. Так изучение ЭМ приводит не только к улучшению надёжности электросхем, но и к созданию абсолютно новых комбинаторных методик анализа, синтеза и очистки материалов.

Электромиграция (ЭМ) – это явление переноса массы, когда проводник подвергается воздействию электрического тока высокой плотности. Для микроэлектроники это явление играет особо важную роль из-за малых площадей поперечного сечения соединений в устройствах. В таких случаях плотность тока во время процессов чрезвычайно высока, что приводит к значительному переносу массы. В результате этого в проводнике образуются отдельные участки накопления вакансий или атомов, появляются пустоты или холмики, что в дальнейшем приводит к увеличению сопротивления, а затем к обрыву или замыканию цепи. Вдобавок рост сопротивления приводит к росту температуры, которая ускоряет и процессы ЭМ.

Первая опубликованная работа по ЭМ была представлена Фиксом в 1959 году [6]. Чуть позже, в 1961 году, Хантингтон и его коллеги из Политехнического института Ренсселера внесли значительный вклад в понимание процессов разрушения при ЭМ [7] проведением исследований движения поверхностных трещин, вызванных электрическим током, в объёмных металлах.

Исходя из их наблюдений, термически активированный ион металла высвобождается из решётки, подвергаясь воздействию противоположных сил. Первая сила «прямая» и вторая сила «электронного ветра». «Прямая» сила – это сила, возникающая при приложении электрического поля и действующая на положительный ион металла в направлении противоположном потоку электронов. Сила «электронного ветра» – это сила, испытываемая ионом металла в направлении потока электронов из-за обмена импульсом между движущимися электронами и ионом.

Развитие микроэлектроники привело к дальнейшему уменьшению проводников и к росту плотности тока [8]. Электрон движется с очень высокой скоростью, и более высокий импульс передаётся ионам металла, когда плотность тока в проводнике выше. В результате более высокой передачи импульса иону доминирует сила «электронного ветра», которая вызывает заметный перенос массы в направлении потока электронов. Суммарная сила «прямой» и «электронного ветра» была использована в баллистической модели, разработанной Хантингтоном и Фиксом [6,7,9–11].

В конце 1960-х годов Блэк провёл серию экспериментов ЭМ на основе Al [12]. Он сформулировал полуэмпирическое уравнение (1) для медианного времени до отказа группы идентичных проводников, подвергнутых одинаковому напряжению, следующим образом:

$$t_{50} = Aj^{-2} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1)$$

где t_{50} – среднее время до отказа,

A – константа, содержащая фактор, включающий площадь поперечного сечения плёнки,

j – плотность тока в проводнике,

E_a – энергия активации,

k_B – постоянная Больцмана,

T – температура проводника.

Это уравнение известно как уравнение Блэка и широко используется в исследовании ЭМ. Таким образом было обнаружено, что деградация ЭМ следует зависимости типа Аррениуса от температуры. Было обнаружено, что распределение отказов для идентичной группы проводников, подвергшихся одинаковому напряжению, следует «логарифмически нормальному» распределению [12]. Вскоре после этой работы было сообщено, что диэлектрический слой поверх слоя Al может повысить надёжность (за счёт более высокой энергии активации) [13]. Позже также было обнаружено, что время протекания ЭМ ведёт себя как функция толщины слоя пассивации [14]. В 1976 году Блэк и его коллеги обнаружили, что перенос массы ЭМ прекращается, когда

длина проводника становится ниже определенного значения для заданного состояния напряжения ЭМ [15–17]. Длина проводника, ниже которой перенос массы ЭМ не наблюдается, называется критической длиной. Чтобы объяснить критическую длину в ЭМ, Блэк предложил использовать следующее понятие – «обратный поток» атомов, противоположный направлению потока электронов из-за наличия обратного напряжения при образовании пустот и холмиков. Это явление известно как «эффект Блэка» или «эффект короткой длины».

В различных экспериментах с ЭМ в проводнике в результате переноса массы пустоты и холмики наблюдались вблизи катода и анода соответственно. Таким образом, в 1970-х годах были широко определены два режима отказа из-за явления ЭМ, а именно увеличение сопротивления проводника или обрыв цепи из-за образования пустот и короткое замыкание из-за образования холмиков. Было установлено, что основные причины этих режимов отказа связаны с расхождением атомного потока в тройных точках. С вышеизложенным базовым пониманием ЭМ в технологии, исследовательская деятельность переместилась в сторону увеличения срока службы с непрерывным сокращением ширины линии интерконнектора. Было обнаружено, что сплав Al–Cu или Al–Si имеет лучший срок службы по сравнению с чистым Al [18,19], а Al с 0,5% Cu, как было обнаружено, имеет лучшее сопротивление ЭМ и обычно применяется в отрасли производства пластин, где используется Al. Аналогично, включение водорода в металлизацию во время обработки, как сообщалось, также полезно для увеличения срока службы интерконнектора [20].

Значительное улучшение производительности наблюдалось благодаря введению барьерного материала при азотировании, окислении различных слоёв в многослойной структуре [21–25]. Это улучшение является результатом того, что барьерный материал обеспечивает альтернативный путь тока после образования пустот в Al из-за ЭМ. Джоулев нагрев в высокоомном барьерном материале также может расплавить Al вокруг пустоты и устранить её, таким образом возобновив соединение. Самая надёжная металлизация на основе Al имеет энергию активации 0,6 эВ, с диффузией по границам зёрен. С легированием энергия активации была увеличена до 0,7 эВ [26]. Запрос на уменьшение электронных устройств привёл к обнаружению того, что металлизация на основе Al с малой площадью поперечного сечения не может удовлетворить требованиям из-за высокого электрического сопротивления. Была предложена медь, поскольку она имеет второе самое низкое удельное сопротивление после серебра, с учётом того, что серебро больше страдает от электрохимической миграции.

Первая модель ЭМ была предложена Хантингтоном и Фиксом [6,7] и известна как баллистическая модель. Модель была основана на процессе рассеяния электронов на дефектах и переносе импульса от рассеиваемых электронов к дефекту. Модель системы тогда описывается

через электронную плотность, плотность дефектов и время релаксации для учёта всех механизмов рассеяния. Считается, что электрон передаёт весь свой импульс при столкновении с дефектом. Это значит, что за время t_i электрон передаёт импульс на дефект. Тогда уравнение движущей силы будет иметь вид (2):

$$\vec{F}_w = \frac{-n_e e \tau}{n_e e \tau_i} \vec{E} = \frac{-n_e \rho_i}{n_e \rho} e \vec{E}, \quad (2)$$

где ρ и ρ_d – полное удельное сопротивление металлического соединения и вклад в удельное сопротивление дефектов,

n_d – плотность дефектов,

n_e – электронная плотность,

t_i – время релаксации электронов.

После анализа уравнения (2) становится очевидно, что сила «электронного ветра» обратно пропорциональна сопротивлению металлического соединения и прямо пропорциональна сопротивлению дефекта. Поэтому уменьшение силы ожидается с ростом температуры, а также с уменьшением плотности дефектов. Такое описание хорошо подходит для металлов с большим количеством свободных электронов[27], хоть и на практике значения силы остаются меньше теоретических. Баллистическая модель является лишь первым шагом в изучении ЭМ, а её излишнее упрощение обеспечивает множество неточностей и дальнейших вопросов. Модель применима только для приближения свободных электронов, а для ситуаций рассеивания на кластерах атомов или комплексах атом-вакансия не может быть использована и не может давать достоверный результат. Данную задачу, когда передача импульса должна проходить между дефектами и решёткой, попытался решить уже Босвье и коллектив соавторов[28]. Сила, оказываемая дефектом решётки на электроны, равна силе, действующей на дефект со стороны поляризованного распределения заряда в стационарном состоянии. Сила «электронного ветра» тогда определяется как уравнение (3)[29]

$$\vec{F}_w = \int n(\vec{r}) \left[\frac{-\partial V_b}{\partial \vec{R}_i} \right] d^3r \quad (3)$$

где $n(\vec{r})$ – фактическая электронная плотность в присутствии примеси и электрического поля,

V_b – потенциал дефекта, расположенного в $\vec{R}_i$.

Фактическая электронная плотность в приближении независимых частиц может быть получена путём заселения состояний рассеяния электронов $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$. Тогда, уравнение (4):

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \quad (4)$$

Вышеописанные уравнения являются отправной точкой всех расчётов силы «ветра» в металлах. Для вычисления силы «ветра» использовался формализм псевдопотенциала. Сорбелло [30] вычислил силу «ветра» на вакансиях и примесях практически для всех металлов, подчиняющихся модели свободных электронов, в рамках формализма псевдопотенциала. Подобный метод использовался Дженони и Хантингтоном [31] для изучения анизотропии эффективного зарядового числа (Z^*) в Zn, Cd, Mg и т. д. Их теоретические и экспериментальные результаты находились в разумном согласии. Однако несмотря на согласие между теорией и экспериментом, ситуация все ещё была неудовлетворительной из-за обоснования приближений, сделанных для оценки уравнения (3), и требовалось дальнейшее уточнение модели.

Несмотря на вышеупомянутую квантово-механическую теорию явления, на практике оценка ЭМ использует более простые уравнения. Результирующая сила «электронного ветра» и «прямая сила» определяется как уравнение (5):

$$\vec{F}_{em} = \vec{F}_w + \vec{F}_d \quad (5)$$

где прямая сила определяется выражением

$$\vec{F}_d = Z_d^* \cdot e \cdot \vec{E} \quad (6)$$

Z_d^* — параметр, связанный с валентностью металлического атома.

При отсутствии процесса рассеяния Z_d^* – валентность металлического атома. Используя уравнения (2), (5) и (6) и полагая атомную плотность N равной n_e/Z , полная сила определяется как уравнение (7)

$$\vec{F}_{em} = \left(Z_d^* - Z \left[\frac{\rho_d}{n_d} \right] \left[\frac{N}{\rho} \right] \right) \cdot |e| \cdot \vec{E} \quad (7)$$

что снова упрощается как уравнение (8), а уравнение (9) позволяет определить Z^* :

$$\vec{F}_{em} = Z^* \cdot |e| \cdot \vec{E} = Z^* \cdot |e| \cdot \rho \cdot \vec{j} \quad (8)$$

$$Z^* = Z_d^* - Z \left[\frac{\rho_d}{n_d} \right] \left[\frac{N}{\rho} \right] \quad (9)$$

Z^* называется «эффективным зарядовым числом» или «эффективной валентностью», а также Z^* является мерой ионно-электронного взаимодействия. Низкое значение этого числа подразумевает малый обмен импульсом от электрона к иону. Характер вклада сил «прямого» и «электронного ветра» в ЭМ можно понять, определив Z^* как функцию температуры. Для этого можно записать уравнение (10):

$$Z^* = Z_d^* + \frac{K}{\rho(T)} \quad (10)$$

Скорость дрейфа ЭМ определяется уравнением Нернста-Эйнштейна как уравнение (11)

$$\vec{v}_d = D \frac{\vec{F}_{em}}{k_B T} \quad (11)$$

где коэффициент атомной диффузии D определяется уравнением (12)

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (12)$$

где E_a – энергия активации, связанная с процессом диффузии,

k_B – постоянная Больцмана,

T – температура.

1.1.2 Эффективный заряд

Эффективный заряд в контексте электродиффузии в жидких металлах – это не просто «истинный» заряд иона, а некоторая характеристика, имеющая размерность заряда, которая учитывает не только заряд диффундирующего иона, но и всю совокупность взаимодействий этого иона с окружающей системой ионов и электронов проводимости. Таким образом, эффективный заряд отражает суммарную движущую силу, действующую на ион в электрическом поле, включая

влияние электронного ветра (взаимодействия с потоком электронов), поляризацию коллективизированных электронов и окружающих ионов, а также другие взаимодействия.

Существуют различные теоретические и экспериментальные подходы к оценке эффективного заряда [32]. Ранние работы Вагнера и Шварца пытались связать электродиффузию с зарядами ионов, коэффициентами диффузии и другими параметрами, хотя их трактовки имели ограничения. Дракин использовал термодинамический подход для расчёта стационарного состояния, что позволило получить уравнения, связывающие активности компонентов с зарядами и приложенным напряжением. Барановский, применяя метод Онзагера (термодинамику необратимых процессов), ввёл понятие «эффективного заряда» ионов примеси для разбавленных растворов, который учитывает термодинамические силы и кинетические коэффициенты. В одной из работ была предложена полуэмпирическая закономерность, предполагающая, что сечение рассеяния пропорционально квадрату «истинного заряда» иона, который принимается равным номеру группы элемента в Периодической системе. Тогда эффективный заряд можно рассчитать согласно уравнению (13)

$$Z_2^* = \bar{z}_2 - \bar{z}_1 \left(\frac{\bar{z}_2}{\bar{z}_1} \right)^2 = \bar{z}_2 - \frac{\bar{z}_2^2}{\bar{z}_1} \quad (13)$$

где Z_2^* – эффективный заряд одного из ионов,

$\bar{z}_2$ и $\bar{z}_1$ – номера группы в периодической системе Д.И. Менделеева

Этот полуэмпирический способ позволяет быстро оценивать направление движения ионов в двухкомпонентных системах. Значения могут иметь большое отличие в своей абсолютной величине, однако имеют равный знак, что полезно для построения математических моделей и описания экспериментальных наблюдений.

1.1.3 Влияние электромиграции на механические свойства

Эффект электропластичности представляет собой явление, при котором приложение электрического тока к материалу приводит к изменению его механических свойств, в частности, к снижению сопротивления пластической деформации. Этот эффект наблюдался в различных металлических и керамических материалах и вызывает значительный интерес в научном и инженерном сообществах благодаря потенциальным приложениям в электростимулированной обработке материалов.

Одна из ключевых идей [33] заключается в том, что электромиграция (ЭМ) может быть частью эффекта электропластичности (ЭП) или разделять с ним общую природу, связанную с индуцированной электрическим током пластической деформацией. В то время как традиционные теории ЭМ в основном сосредоточены на направленном движении атомов под воздействием электронного «ветра», некоторые аспекты, такие как ненаправленные изменения фазового равновесия, остаются не полностью объяснёнными. Предлагается, что понимание индуцированной электрическим током пластической деформации, лежащей в основе ЭП, может способствовать заполнению этих пробелов в теориях ЭМ.

Для объяснения эффекта электропластичности было предложено несколько механизмов [34–36]. Одним из наиболее распространённых объяснений является взаимодействие электрического тока с дислокациями – линейными дефектами в кристаллической решётке, которые играют ключевую роль в пластической деформации. Предполагается, что электрический ток может оказывать прямое электростатическое воздействие на заряженные дислокации, облегчая их движение. Однако оценки показывают, что эта сила обычно невелика. Другая теория предполагает, что ток может увеличивать скорость открепления дислокаций за счёт магнитных полей, индуцированных током, которые могут изменять спиновое состояние электронных дефектов, взаимодействующих с дислокациями. Экспериментально наблюдалось, что приложение импульсов тока высокой плотности может инициировать пластическую деформацию в металлах при напряжениях ниже предела текучести, что свидетельствует о влиянии тока на подвижность дислокаций. При этом плотность тока, необходимая для инициирования движения дислокаций, может зависеть от электронной концентрации в металле. В некоторых случаях было обнаружено, что электрический ток может увеличивать скорость аннигиляции дислокаций, что также может влиять на механические свойства.

Хотя электронный «ветер» традиционно рассматривается как движущая сила электромиграции, он также может вносить вклад [35] в электропластический эффект, передавая импульс от движущихся электронов к атомам решётки и способствуя таким образом пластической деформации. Некоторые исследования показывают, что эффект электронного «ветра» может не требовать повышенных температур для проявления своего действия, хотя в ряде экспериментов влияние только электронного «ветра» на движение дислокаций не было обнаружено.

Необходимо учитывать и тепловые эффекты [35], связанные с прохождением электрического тока. Повышение температуры может снизить сопротивление деформации за счёт увеличения термической активации движения дислокаций. Однако эксперименты, сравнивающие электростимулированное деформирование с обычным нагревом, показали, что

электропластический эффект оказывает большее влияние на снижение предела текучести, чем можно объяснить только тепловыми эффектами. Для разделения тепловых и нетепловых составляющих эффекта электропластичности проводятся эксперименты с импульсными токами и эффективным теплоотводом.

Прохождение электрического тока высокой плотности может приводить к изменениям микроструктуры [33,36–38], таким как образование дислокаций, измельчение зёрен и изменения текстуры. Эти микроструктурные изменения, в свою очередь, могут влиять на механические свойства материала. Кроме того, электрический ток может оказывать влияние на кинетику фазовых превращений в твёрдом теле, хотя детально действие данного механизма до конца не изучены.

Электромиграция может приводить к накоплению или недостатку массы в определенных областях проводника, что вызывает возникновение механических напряжений [39–43]. Когда эти напряжения достигают определенного уровня, они могут вызывать пластическую деформацию [39,44]. Наблюдения с помощью синхротронного излучения показали пластическую деформацию и вращение зёрен в металлических проводниках под воздействием электрического тока. Образование большого количества дислокаций в результате электромиграции является прямым свидетельством нарушения периодичности кристаллической решётки и может объяснить снижение интенсивности дифракционных пиков.

Эффект электропластичности находит применение в различных технологических процессах, таких как электростимулированное волочение проволоки, гибка, сварка и другие методы обработки металлов [33,35,45]. Приложение электрического тока может снизить необходимое усилие деформирования, улучшить качество обработки и снизить энергопотребление. Несмотря на многочисленные исследования, полное понимание микроскопических механизмов, лежащих в основе эффекта электропластичности, все ещё находится в стадии разработки. Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования, включая высокоразрешающую микроскопию и моделирование на атомном уровне, необходимы для более глубокого понимания этого сложного явления и его оптимального использования в различных приложениях. Связь между электропластичностью и электромиграцией, предполагаемая некоторыми исследователями, также требует дальнейшего изучения для создания более полной картины влияния электрического тока на свойства и поведение материалов.

Влияние электрического тока на фазовые превращения в твёрдых телах представляет собой сложный и многогранный эффект, который привлекает значительное внимание в материаловедении и инженерии. Как следует из предоставленных источников и раннего

обсуждения электропластичности, прохождение электрического тока через металлы и сплавы может оказывать существенное воздействие на кинетику и термодинамику фазовых превращений.

Одним из наиболее заметных проявлений влияния электрического тока является его способность ускорять или замедлять рост интерметаллических соединений на границах раздела. Например, исследование эффектов электрического тока на межфазные реакции в системах Sn/Cu и Sn/Ni [36] показало, что ток может ускорять рост интерметаллидов, когда электроны текут от Sn к Ni или Ag, и замедлять его при обратном направлении тока. В то же время, в системах Al/Ni направление тока не оказывало существенного влияния на рост интерметаллидов. Величина изменения толщины интерметаллических соединений зависела от плотности тока и времени отжига, причём эффект тока становился более выраженным с увеличением времени отжига. Аналогичные наблюдения об усилении или подавлении роста интерметаллидов под воздействием электрического тока представлены в обзоре [46], где отмечается разнообразие наблюдаемых режимов роста в различных диффузионных парах.

Электрический ток также может влиять на процессы растворения и осаждения фаз. Исследование системы Al-12.5 wt% Zn показало, что постоянный ток может замедлять реакцию осаждения [35]. В другой работе [5] было обнаружено, что в Sn-Pb при токовой нагрузке происходит увеличение растворимости Sn в Pb и снижение растворимости Pb в Sn. Кроме того, имеются данные об электрорекристаллизации металлических сплавов под воздействием электрического тока [39,47]. В процессе электромиграции в чистом Sn наблюдались изменения кристаллической структуры, включая снижение интенсивности дифракционных пиков, что свидетельствует об атомных смещениях и нарушении периодичности кристаллической решётки [39]. После прекращения токовой нагрузки могла происходить рекристаллизация.

Важную роль в воздействии электрического тока на фазовые превращения играет электромиграция [48]. Поток может приводить к накоплению или недостатку определенных элементов в различных областях материала, что, в свою очередь, может сдвигать фазовые равновесия и стимулировать или подавлять фазовые превращения. В работе [33] поток атомов/вакансий, индуцированный ЭМ зависит от диффузии, температуры, эффективного заряда, удельного сопротивления и плотности тока, а также от градиентов химического потенциала атомов и вакансий. Такое количество одновременных процессов накладывает сложную зависимость на прохождение фазовых превращений.

Кроме электромиграции, электрический ток может влиять на диффузию и кинетику фазовых превращений через другие механизмы. Например, предполагается, что ток может увеличивать концентрацию неравновесных вакансий, которые являются посредниками

диффузии, тем самым ускоряя фазовые превращения [36]. В аморфных сплавах, где диффузия осуществляется коллективным движением большого числа атомов, электромиграционная сила может быть значительно выше, чем в кристаллических металлах, что может приводить к ускорению кристаллизации.

Тепловые эффекты, связанные с Джоулевым нагревом, также необходимо учитывать при рассмотрении влияния электрического тока на фазовые превращения. Повышение температуры может увеличивать скорости диффузии и химических реакций, тем самым влияя на кинетику фазовых превращений [30,35,39,48]. Однако многие исследования показывают, что нетепловые эффекты, связанные непосредственно с прохождением тока, также играют важную роль.

Помимо этого, электрический ток может оказывать влияние на энергию активации фазовых превращений. Например, в работе [34] сообщается, что приложение электрического поля к алюминиевым сплавам при высоких гомологических температурах приводило к снижению энергии активации. Эти изменения энергии активации могут существенно влиять на скорость протекания фазовых превращений.

Микроструктура материала, такая как размер зерна и текстура, также может модулировать влияние электрического тока на фазовые превращения. Например, в тонких плёнках Al-Cu было обнаружено, что текстура оказывает значительное влияние на стойкость к электромиграции, а, следовательно, и на процессы, связанные с массопереносом и фазовыми изменениями [38,49]. Границы зёрен являются предпочтительными путями для электромиграционной диффузии, и их структура и ориентация могут определять скорость массопереноса и места зарождения новых фаз [48,49].

Применение импульсных электрических токов может оказывать специфическое влияние на фазовые превращения. Например, импульсное воздействие может способствовать формированию нанокристаллической структуры в металлических стёклах [35]. Кроме того, импульсные токи используются в таких технологиях, как искровое плазменное спекание, где быстрое нагревание и приложение электрического поля способствуют консолидации материалов и могут влиять на образующиеся фазы [35,50].

Исследования показывают, что влияние электрического тока на фазовые превращения может зависеть от множества факторов, включая:

- состав материала (чистый металл или сплав) [30,35,48];

- плотность и режим тока (постоянный или импульсный, частота) [33,35];

- температуру [33,48];

- микроструктуру (размер зерна, текстура, дефекты) [38,49,51];

- приложенные механические напряжения [36,52].

Несмотря на значительный прогресс в понимании влияния электрического тока на фазовые превращения, детальные атомные механизмы этого явления остаются предметом дальнейших исследований. Необходимы дополнительные экспериментальные исследования с использованием методов высокого разрешения, а также теоретическое моделирование для создания более полной картины. В частности, важно разделять вклад тепловых и нетепловых эффектов, а также учитывать взаимодействие между электромиграцией, механическими напряжениями и диффузией при анализе кинетики и термодинамики фазовых превращений под воздействием электрического тока [36]. Понимание этих процессов имеет решающее значение для обеспечения надёжности электронных устройств и разработки новых технологий электрообработки материалов.

1.1.4 Роль плотности электрического тока. Постоянный и переменный токи

Влияние плотности электрического тока на процессы фазообразования является значительным и многогранным, охватывающим как термодинамические, так и кинетические аспекты. Плотность электрического тока может существенно изменять условия, при которых происходит образование новых фаз или трансформация существующих.

Термодинамическое влияние электрического тока заключается в том, что сильный электрический ток может изменять термодинамическое состояние материалов, в частности, сдвигать кривые фазового равновесия и влиять на стабильность фаз [5,33,53]. Приложение электрического тока к проводникам, в которых происходят фазовые переходы, сопровождающиеся резким изменением электропроводности, приводит к тому, что кривая фазового равновесия сдвигается [53]. Этот сдвиг возникает из-за дополнительной работы против пондеромоторных сил, которые препятствуют образованию зародыша фазы с более низкой электропроводностью. В результате критический ток в проводнике, необходимый для достижения определенного состояния (например, критического давления), может оказаться значительно ниже, чем предполагалось ранее, без учёта этого сдвига. Долинский и Эльперин [53] в своей работе также отмечают, что при фазовых переходах в проводниках, сопровождающихся изменением электропроводности, для образования зародыша с более низкой электропроводностью требуется дополнительная работа. Это связано с изменением распределения тока при формировании такого зародыша, что добавляет дополнительный энергетический член в изменение свободной энергии Гиббса.

В источнике [5] приводятся данные о том, что электрический ток может вызывать эффект пересыщения сплавов и необычное формирование зёрен кольцеобразной формы, что свидетельствует об изменении стабильности припоев под воздействием тока [47]. В источнике [53] подчёркивается, что электрический ток в проводнике стабилизирует фазу с более высокой проводимостью и сдвигает кривую фазового равновесия в сторону спинодальной линии этой фазы.

Кинетическое влияние электрического тока заключается в том, что электрический ток может значительно изменять скорости различных процессов в материалах, таких как диффузия, фазовые превращения, рекристаллизация, рост зёрен и пластическая деформация.

Протекание электрического тока может ускорять рост интерметаллических соединений в диффузионных парах, причём скорость роста зависит от направления тока и плотности тока. Например, было показано [36], что рост интерметаллидов ускоряется, когда электроны текут от Sn к Ni или Ag, и замедляется при обратном направлении тока. Величина разницы в толщине интерметаллических соединений увеличивается со временем и плотностью тока, а эффект тока становится более выраженным с увеличением времени отжига.

Наблюдается примерно линейное влияние плотности тока на скорость осаждения фаз из твёрдого раствора [54]. Факторы, влияющие на скорость осаждения под действием электрического тока, включают электронный ветер, градиент химического потенциала и внутренние напряжения. Высокая плотность электрического тока может ускорять кристаллизацию аморфных сплавов [55]. Это ускорение связывают с увеличенной скоростью гомогенного зародышеобразования, что, в свою очередь, может быть вызвано коллективным движением большого количества атомов под действием силы электромиграции.

Электроимпульсная обработка может влиять на кинетику рекристаллизации металлов, например, меди [36]. Увеличение числа импульсов в секунду может приводить к уменьшению размера рекристаллизованных зёрен, что указывает на влияние тока на скорость движения границ зёрен. Длительность импульсов в определенном диапазоне может оказывать меньшее влияние, чем максимальная плотность тока во время импульса. На поверхности материалов, таких как Si (100), электрический ток может влиять на зародышеобразование вакансионных островов во время сублимации [56].

Важно отметить, что кинетика фазовых превращений под действием электрического тока может быть сложной и зависеть от множества факторов, включая материал, температуру, микроструктуру и конкретный тип фазового перехода. Различные механизмы, такие как электронный «ветер», Джоулев нагрев и электропластический эффект, могут вносить свой вклад в наблюдаемые кинетические эффекты [57].

Влияние постоянного и переменного электрических токов на процессы фазообразования имеет как сходства, так и существенные различия, которые определяются природой тока и спецификой фазового перехода. Постоянный электрический ток оказывает значительное влияние на кинетику процессов фазообразования, включая ускорение роста интерметаллических соединений, влияние на скорость выделения фаз, ускорение кристаллизации аморфных сплавов и изменение скорости диффузии. Например, в источнике [58] исследуются асимметричные межфазные реакции в паяных соединениях Ni, вызванные протеканием тока. Постоянный ток может создавать градиенты концентрации вакансий вдоль проводника, что приводит к возникновению механических напряжений и обратного диффузионного потока, компенсирующего электромиграционный поток[33,46,47].

В отличие от постоянного тока, переменный ток характеризуется изменяющимся направлением и величиной во времени, что приводит к ещё более сложному влиянию на процессы фазообразования. Одним из ключевых параметров переменного тока является частота. В работе [36] упоминается влияние частоты электрического тока на скорость осаждения в сплаве Al-Zn, что указывает на то, что кинетика фазовых превращений может зависеть от частоты приложенного переменного тока.

При использовании импульсного тока, который является разновидностью переменного тока, наблюдаются уникальные эффекты. Авторами показано [36], что электроимпульсная обработка может значительно (более чем в 1000 раз) увеличить константу аннигиляции дислокаций при рекристаллизации титана, несмотря на очень малую долю времени, в течение которой ток фактически протекал. Это свидетельствует о том, что максимальная плотность тока в импульсе может играть более важную роль, чем средняя плотность тока.

Для процессов, зависящих от направленного движения атомов, таких как электромиграция, высокочастотный переменный ток может приводить к ослаблению или подавлению переноса массы, поскольку атомы будут колебаться вперёд и назад без значительного смещения в одном направлении за период тока. Однако локальные эффекты, связанные с пиковыми значениями тока в каждом полупериоде, могут сохраняться.

Джоулев нагрев является общим эффектом как для постоянного, так и для переменного тока, пропорциональным квадрату силы тока. Однако при переменном токе с высокой частотой и/или импульсном режиме характер нагрева может быть другим (например, более равномерным или концентрированным во времени). В случае фазовых превращений, связанных с зародышеобразованием, импульсное воздействие тока может создавать кратковременные, но интенсивные термодинамические флуктуации, которые могут влиять на вероятность образования зародышей новой фазы [57].

Основная разница заключается в динамическом характере переменного тока. Постоянный ток создаёт относительно стабильное электромиграционное усилие и Джоулев нагрев, в то время как переменный ток вносит временную зависимость. Таким образом, выбор между постоянным и переменным током и его параметрами (частота, амплитуда, форма импульсов) может быть важным инструментом для контроля кинетики процессов фазообразования в материалах.

1.1.5 Численные методы изучения влияния электрического тока

Для изучения влияния электрического тока используются различные численные методы, позволяющие моделировать и анализировать сложные процессы, происходящие в материалах под его воздействием.

Анализ методом конечных элементов используется для определения приложенного напряжения к образцу Fe-Al во время искрового плазменного спекания, что позволяет оценить влияние электронного ветра как доминирующего механизма электромиграции в данном процессе [50]. Моделирование методом конечных элементов применяется для изучения электрически ассистированного формообразования [35]. В частности, упоминается разработка связанных многофизических конечно-элементных моделей процесса осадки под действием постоянного тока. Моделирование использовалось для построения электротермических контактов в процессе искрового плазменного спекания [59–61].

Метод машинного обучения используется для определения эффективного заряда [62]. В качестве обучающего набора данных используются экспериментально определенные значения эффективного заряда. Модель позволяет установить зависимость эффективного заряда не только от электропроводности системы, но и от электроотрицательности, столбца в периодической таблице и количества p -валентных электронов.

Ab initio расчеты на основе DFT используются для изучения влияния электрических токов на стабильность кристаллической решетки чистого Cu [47]. Эти расчеты, в сочетании с экспериментами, позволили выявить неравномерное расширение решетки, вызванное потоком электронов, и предложить новый механизм электромиграции, основанный на локальной релаксации напряжений.

Метод CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) используется со связью с данными ab initio расчётов [5]. Метод использовался для объяснения пересыщения Pb-Sn, индуцированного электрическим током. Моделирование показало, что при определенной критической плотности тока фазовые границы системы Pb-Sn изменяются под воздействием электрического тока.

Численные методы играют важную роль в понимании и прогнозировании различных эффектов, связанных с прохождением электрического тока через материалы, включая электромиграцию, электропластичность и изменения фазовых равновесий. Эти методы позволяют исследовать явления на различных масштабных уровнях, от атомного до макроскопического, и дополняют экспериментальные исследования.

1.2 Комбинаторные методы анализа: высокопроизводительный поиск материалов

Комбинаторные методы основаны на принципе параллельного синтеза и характеристики множества образцов с различными составами, структурами и свойствами. Эта методология позволяет исследователям эффективно изучать обширные пространства параметров, значительно сокращая время и затраты на разработку новых материалов с улучшенными характеристиками [63].

В основе комбинаторных методов лежит создание библиотек материалов, представляющих собой упорядоченные наборы образцов, каждый из которых обладает уникальным составом, структурой или способом обработки. Источники[1,63–67] описывают различные подходы к созданию таких библиотек, каждый из которых имеет свои особенности и области применения.

Непрерывное распределение состава: этот метод позволяет создавать тонкие плёнки с градиентом состава, идеально подходящие для изучения зависимости свойств материала от его состава. Метод особенно полезен при исследовании многокомпонентных систем, где необходимо быстро определить оптимальные составы для достижения желаемых свойств.

Комбинаторное осаждение с маской использует маски для создания дискретных пятен с однородным составом на подложке. Этот метод обеспечивает высокую гибкость в выборе составов и параметров процесса, позволяя точно контролировать количество и распределение материалов в библиотеке.

Методы разделения и смешивания основаны на разделении исходных материалов на аликвоты, последующей модификации каждой аликвоты различными реагентами и, наконец, объединении аликвот для получения библиотеки материалов. Метод позволяет создавать библиотеки с высокой плотностью и разнообразием составов, что особенно полезно для исследования сложных многокомпонентных систем. После создания библиотеки материалов, следующим этапом является характеристика свойств каждого образца.

Сканирующая рентгеновская дифракция и сканирующая электронная микроскопия являются незаменимыми инструментами для определения кристаллической структуры, морфологии и микроструктуры материалов. Рентгеновская дифракция позволяет получить информацию о фазовом составе, размере кристаллитов и текстуре материалов, в то время как электронная микроскопия даёт детальное представление о морфологии поверхности и микроструктуре материалов.

Масс-спектрометрия широко используется для анализа химического состава материалов. Спектрометрия позволяет определить элементный состав, изотопное соотношение и молекулярный вес материалов, что является важной информацией для понимания их свойств и функциональности.

Роботизированные системы используются для автоматизации всех этапов комбинаторных исследований, от синтеза и обработки образцов до их характеристики и анализа данных. Автоматизация не только ускоряет процесс исследований, но и повышает точность, воспроизводимость и надёжность результатов. Интеграция программной обработки является ключевым аспектом комбинаторных методов. Огромные объёмы данных, генерируемые комбинаторными экспериментами, требуют эффективных методов обработки, анализа и визуализации.

Базы данных используются для хранения, систематизации и управления данными, полученными в результате комбинаторных экспериментов. Эффективное управление данными позволяет исследователям быстро находить необходимую информацию, сравнивать результаты различных экспериментов и отслеживать прогресс исследований. Статистические методы и машинное обучение используются для анализа данных, выявления скрытых закономерностей и построения предсказательных моделей. Эти методы позволяют исследователям извлекать ценную информацию из больших наборов данных, что способствует более глубокому пониманию взаимосвязи между составом, структурой, свойствами и функциональностью материалов.

Визуализация данных играет важную роль в интерпретации результатов комбинаторных экспериментов. Диаграммы состава-структуры-свойства, тепловые карты и трёхмерные графики помогают исследователям быстро оценить влияние различных параметров на свойства материалов, определить оптимальные составы и выявить интересные области для дальнейших исследований.

Разработка новых люминофоров, катализаторов, топливных элементов, магнитных материалов и полимеров является лишь малой частью областей, где комбинаторные методы уже доказали свою эффективность.

Комбинаторные методы оказались исключительно полезными для разработки новых люминофоров с улучшенными характеристиками. Комбинаторные методы широко применяются для разработки новых катализаторов с повышенной активностью, селективностью и стабильностью. Комбинаторные методы способствуют разработке новых материалов для топливных элементов с повышенной эффективностью и долговечностью. Комбинаторные методы привели к созданию новых магнитных материалов с улучшенными магнитными свойствами. Комбинаторные методы сыграли значительную роль в разработке новых полимеров с улучшенными механическими, термическими, оптическими и электрическими свойствами. Комбинаторные методы, несомненно, стали мощным инструментом для ускорения исследований и разработок в материаловедении. Они позволяют учёным исследовать обширные пространства параметров, сократить время и затраты на исследования, а также создавать материалы с улучшенными характеристиками для решения различных технологических задач.

1.3 Метод реакционного тигля как метод комбинаторного анализа

Метод реактивного тигля (МРТ) – это высокопроизводительный метод комбинаторного синтеза, используемый для исследования фазовых диаграмм и поиска новых материалов, особенно в области разработки магнитных материалов. МРТ основан на создании градиентов концентрации между различными элементами в одном образце путём контролируемой диффузии[3,68–72]. Этот метод позволяет исследовать широкий диапазон составов в рамках одного эксперимента, что значительно ускоряет процесс поиска новых фаз по сравнению с традиционными методами, требующими приготовления множества индивидуальных образцов.

МРТ начинается с изготовления тигля из элемента с наивысшей температурой плавления в исследуемой системе. Этот тигель затем заполняется смесью других элементов в форме порошка или измельчённых кусков. Тигель герметично закрывается, помещается в вакуумированную кварцевую ампулу, а затем отжигается при высокой температуре. Во время отжига элементы с более низкой температурой плавления расплавляются и диффундируют в тигель. В результате диффузии между расплавом и стенками тигля возникают градиенты концентрации, что приводит к образованию различных интерметаллических фаз, стабильных при данной температуре. После отжига тигель охлаждается до комнатной температуры. Скорость охлаждения можно варьировать для получения метастабильных фаз. Образовавшиеся фазы анализируются с помощью различных методов, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, SEM), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС, EDX), магнитооптическая керровская микроскопия (МОКЕ) и рентгеновская дифракция.

МРТ обладает рядом преимуществ, которые делают его привлекательным методом для поиска новых материалов. Скорость: МРТ позволяет значительно ускорить процесс синтеза новых фаз. Стоимость: МРТ не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Многокомпонентность: МРТ позволяет исследовать широкий диапазон составов в рамках одной экспериментальной установки. Однако МРТ также имеет свои ограничения, которые важно учитывать при интерпретации результатов. Некоторые фазы, присутствующие в равновесной фазовой диаграмме, могут отсутствовать в диффузионной зоне реактивного тигля. Это может быть связано с несколькими факторами:

Некоторые фазы могут образовываться слишком медленно, чтобы их можно было обнаружить в условиях МРТ. Рост одной фазы может подавлять образование другой фазы. Фазы с сильно различающимися кристаллическими решётками могут иметь трудности с зарождением и ростом на границе раздела. Диффузионные процессы могут препятствовать зародышеобразованию некоторых фаз. МРТ является методом неравновесного синтеза, и полученные фазы могут быть метастабильными. Для получения равновесных фаз требуется длительный отжиг и медленное охлаждение.

МРТ нашёл применение в материаловедении, особенно в области разработки новых постоянных магнитов. МРТ успешно используется для поиска новых фаз с одноосной магнитной анизотропией, которые являются перспективными кандидатами для создания постоянных магнитов. Для идентификации фаз с желаемыми магнитными свойствами используются МОКЕ, SEM и EDX. МОКЕ позволяет визуализировать магнитные домены и оценить анизотропию материала. SEM и EDX используются для определения состава и микроструктуры образовавшихся фаз. МРТ может быть использован для построения фазовых диаграмм, как это было продемонстрировано для систем Ni-Mn-Ga и Fe-Mn-Ga[70]. МРТ позволяет быстро исследовать широкий диапазон составов и температур, что упрощает построение фазовых диаграмм. Примеры использования МРТ:

В источниках описано несколько примеров использования МРТ для исследования различных систем.

Система Fe-Sn[3,69,71]: В исследовании бинарной системы Fe-Sn с помощью МРТ тигель из железа был загружен порошком олова и отожжен при 800°C. После закалки были обнаружены фазы Fe₃Sn и Fe₃Sn₂, но фаза Fe₅Sn₃, присутствующая в равновесной фазовой диаграмме при этой температуре, отсутствовала. Этот пример иллюстрирует проблему «исчезнувшей» фазы и подчёркивает важность комбинированного подхода для получения полной картины фазовых соотношений и свойств материалов.

Трёхкомпонентная система железо-неодим-бор [3,68,72]: В исследовании системы Fe-Nd-B, которая служит основой для производства мощных постоянных магнитов, использовался МРТ. Было установлено, что МРТ эффективно способствует синтезу фазы $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$, обладающей высокой магнитной анизотропией.

Система железо-олово-X: МРТ был применен для поиска новых фаз с одноосной магнитной анизотропией в системе Fe-Sn-X, где X представляет собой легирующий элемент. В ходе данного исследования было установлено, что добавление определенных элементов, таких как Sb, As и Te, способно изменить анизотропию Fe_3Sn с планарной на одноосную, что делает эти материалы перспективными для создания постоянных магнитов.

МРТ является мощным инструментом для исследования новых материалов, обладающим высокой скоростью, низкой стоимостью и возможностью исследования широкого спектра составов. Однако МРТ имеет свои ограничения, и для получения достоверных результатов необходимо комбинировать МРТ с другими методами синтеза и характеристики.

1.4 Интерметаллические соединения Fe-Sn и их свойства

Система железо-олово Fe-Sn является предметом интенсивных исследований в связи с её богатым разнообразием интерметаллических соединений и их потенциальным применением в различных областях, включая магнитные материалы, спинтронику и термоэлектричество [73]. Изучение фазовых соотношений, структурных характеристик и магнитных свойств этих соединений имеет решающее значение для разработки новых функциональных материалов. Данный обзор представляет собой всесторонний анализ последних достижений в этой области, основанный на экспериментальных и теоретических исследованиях. Система Fe-Sn представляет интерес за счёт большого разнообразия интерметаллидов в разных температурных диапазонах [74]. Эти соединения демонстрируют различные кристаллические структуры и магнитные свойства. FeSn_2 обладает тетрагональной структурой и является антиферромагнетиком. FeSn имеет гексагональную структуру и также является антиферромагнетиком с температурой Нееля около 368 К. Fe_3Sn_2 имеет ромбоэдрическую структуру и является ферромагнетиком. Fe_5Sn_3 может существовать в нескольких формах, включая гексагональную структуру Лавеса и модулированную орторомбическую структуру. Fe_3Sn обладает гексагональной структурой и является ферромагнетиком. Фазовые диаграммы Fe-Sn показывают, что эти интерметаллиды образуются в различных температурных диапазонах и могут сосуществовать в зависимости от условий синтеза.

Ферромагнитные соединения Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn_2 представляют значительный интерес из-за их потенциального применения в магнитных материалах [4,75,76]. Fe_3Sn обладает большой магнитной анизотропией, но при этом эта анизотропия является планарной, то есть намагниченность предпочитает лежать в гексагональной плоскости. Это свойство ограничивает применение Fe_3Sn в качестве материала для постоянных магнитов. Однако исследования показали, что путем легирования другими элементами можно изменить характер анизотропии [77]. Fe_3Sn_2 обладает малой одноосной магнитной анизотропией, но она также демонстрирует переход спиновой переориентации примерно при 110 К [69]. При температурах ниже намагниченность лежит в плоскости, а при температурах выше она выстраивается вдоль оси с. Fe_5Sn_3 также является ферромагнетиком, но обладает небольшой анизотропией. Магнитные доменные структуры в Fe-Sn соединениях были исследованы с использованием магнитооптической микроскопии Керра и атомносилового микроскопа. Микроскопия Керра позволяет визуализировать доменные структуры и определять направление намагниченности. Атомносиловая микроскопия используется для измерения магнитных полей на поверхности образца и изучения динамики доменов. При проведении измерений микроскопией Керра необходимо учитывать геометрию, поскольку полярная конфигурация чувствительна к компоненте намагниченности, направленной перпендикулярно к плоскости, а поперечная или продольная конфигурации чувствительны к компоненте в плоскости.

Теоретические расчёты, основанные на теории функционала плотности (DFT), играют важную роль в понимании электронной структуры, магнитных свойств и фазовой стабильности интерметаллических соединений Fe-Sn [75]. Расчёты DFT были использованы для прогнозирования новых фаз, изучения эффектов легирования и определения магнитной анизотропии. Эти расчёты показывают, что анизотропия в Fe_3Sn может быть изменена путём частичного замещения Sn другими элементами, такими как Sb, Te и As. Кроме того, были проведены расчёты фононных дисперсий для оценки динамической стабильности этих соединений. Метод специальных квазислучайных структур был применён для моделирования разупорядоченных сплавов.

Интерметаллические соединения Fe-Sn представляют интерес для применения в качестве постоянных магнитов, а также в спинтронике и других областях. Fe_3Sn рассматривается как потенциальный материал для постоянных магнитов, однако планарная магнитная анизотропия ограничивает его прямое использование. Исследования по легированию и модификации структуры Fe_3Sn направлены на изменение характера анизотропии и повышение его магнитных характеристик. Fe_3Sn_2 изучался для применения в спинтронике из-за его топологических свойств и наличия перехода спиновой переориентации. Соединение является кандидатом для изучения

топологических состояний в твёрдом теле [78]. Наличие перехода спиновой переориентации в Fe_3Sn_2 также представляет интерес для разработки переключаемых магнитных устройств. Исследования под высоким давлением показали, что большинство интерметаллидов Fe-Sn не претерпевают фазовых переходов в диапазоне давлений до 25 ГПа [74]. Это свойство делает их пригодными для применения в экстремальных условиях.

Система Fe-Sn представляет собой богатую область для научных исследований и технологических разработок. Интерметаллические соединения этой системы обладают уникальными структурными и магнитными свойствами, которые могут быть использованы для создания новых функциональных материалов. Дальнейшие исследования направлены на создание новых магнитных материалов и разработку устройств в спинтронике. Понимание фундаментальных свойств этих материалов является важным для их применения в различных областях техники.

1.5 Интерметаллические соединения на основе Nd-Fe-Ti

Многокомпонентная система Nd-Fe-Ti представляет собой сложную систему, включающую неодим, железо и титан. Эти системы активно исследуются благодаря уникальным магнитным характеристикам и широкому потенциалу применения в изготовлении высокопроизводительных постоянных магнитов, востребованных во многих отраслях промышленности — от электроэнергетики и машиностроения до медицинской техники и автомобильного производства. Магниты могут быть использованы в электродвигателях и генераторах переменного тока, устройствах акустики и звукоусилительной аппаратуре, электрооборудовании медицинского назначения (например, аппараты МРТ).

Соединения $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ и $\text{Nd}(\text{Fe,Ti})_{12}$ являются перспективными материалами для постоянных магнитов благодаря своим уникальным магнитным свойствам и кристаллической структуре [79–81]. Эти интерметаллические соединения представляют интерес для исследований и разработок в области материаловедения и магнитных технологий, хотя и сталкиваются с некоторыми проблемами, связанными с их коэрцитивной силой и стабильностью.

$\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ кристаллизуется в моноклинной структуре с пространственной группой $A2/m$ [82]. $\text{Nd}(\text{Fe,Ti})_{12}$ имеет тетрагональную структуру типа ThMn_{12} [79,83]. Структура $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ характеризуется наличием слоёв, содержащих как редкоземельные атомы (Nd), так и слоёв, состоящих только из переходных металлов (Fe, Ti). Магнитные характеристики $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ и $\text{Nd}(\text{Fe,Ti})_{12}$ зависят от их точного состава, температуры и наличия других элементов [79,84].

Для $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$ характерно наличие двух направлений жесткого намагничивания, что может быть связано с наличием магнитных переходов, индуцированных полем. Также наблюдаются спин-переориентационные переходы. Замещение неодима диспрозием (Dy) в $\text{Nd-Dy}(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$ приводит к увеличению поля анизотропии, однако анизотропия в этих соединениях остается легко-плоскостной.

В $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Ti})_{12}$ анизотропия меняется с температурой: при комнатной температуре лёгкое направление намагничивания находится вдоль оси с, но при понижении температуры происходит переход к лёгкому конусу [83]. Замещение железа кобальтом смещает этот переход к более низким температурам [85].

Введение таких элементов, как титан (Ti) способствует стабилизации фаз [86]. Замещение титана цирконием (Zr) и регулирование содержания Nd может модифицировать магнитные фазы и уменьшать размер зерна, что улучшает магнитные свойства фаз [87]. Исследования показали, что для Cr, Mo, Ti, V или Nb, когезионная энергия уменьшается с увеличением содержания этих элементов, что указывает на их способность стабилизировать кристаллическую структуру [88].

Несмотря на высокие значения температуры Кюри и поля анизотропии, низкая коэрцитивная сила остаётся проблемой для практического применения этих материалов в качестве постоянных магнитов. Необходимо проводить дальнейшие исследования, чтобы лучше осмыслить доменную структуру и другие характеристики, которые могут улучшить коэрцитивность.

Комбинаторные методы материаловедения и высокопроизводительные эксперименты открывают новые возможности для оптимизации состава и свойств этих материалов. Разработка новых подходов к синтезу и обработке может помочь преодолеть существующие ограничения и раскрыть потенциал этих соединений для использования в магнитных технологиях.

Соединения $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$ и $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Ti})_{12}$ являются многообещающими материалами для применения в магнитной технике, особенно в производстве постоянных магнитов. Необходимы дальнейшие исследования для преодоления ограничений, связанных с коэрцитивной силой и стабильностью. Применение комбинаторных методов материаловедения и высокопроизводительных экспериментов, а также оптимизация методов синтеза открывают новые перспективы для разработки новых магнитных материалов с улучшенными свойствами. Эти исследования способствуют более глубокому пониманию магнитных свойств и структурных особенностей этих соединений, что может привести к их широкому применению в различных технологических областях. Таким образом, исследования в области $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$ и $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Ti})_{12}$ продолжаются и позволяют надеяться на создание новых высокоэффективных магнитных материалов.

1.6 Выводы по главе 1

Использование электрического тока открывает широкие перспективы в материаловедении для поиска и разработки новых материалов, предлагая уникальные возможности для модификации свойств, управления процессами и создания материалов с заданными характеристиками. Электрический ток, воздействуя на материалы, может вызывать разнообразные физические и химические эффекты, которые могут быть использованы для направленного изменения их структуры, фазового состава и механических свойств.

Одним из ключевых направлений исследования является применение электрического тока для управления диффузионными процессами. Основным инструментом контроля скорости диффузионных процессов будет электромиграция, одновременно с этим она будет изменять распределение химических элементов в материале.

Электрический ток играет ключевую роль в процессах синтеза и консолидации материалов. Применение электрического тока в синтезе позволяет формировать новые фазы и соединения, которые невозможно получить традиционными методами. Управление фазовым составом материалов под воздействием электрического тока открывает перспективы для создания материалов с заданными физико-химическими характеристиками.

Применение электрического тока в комбинации с другими воздействиями может приводить к синергетическим эффектам, позволяющим получать материалы с уникальными свойствами. Методы исследования материалов с использованием электрического тока позволяют получать важную информацию о процессах, происходящих в материале под воздействием тока.

Теоретическое моделирование и компьютерное прогнозирование являются неотъемлемой частью исследований в области материаловедения с использованием электрического тока. Разработка моделей, описывающих взаимодействие электрического тока с материалами, позволяет предсказывать свойства и поведение новых материалов, а также оптимизировать режимы обработки. Компьютерное моделирование также позволяет изучать на атомном уровне механизмы электромиграции, диффузии и фазовых переходов, что способствует созданию новых материалов с улучшенными характеристиками.

Таким образом, использование электрического тока в материаловедении является мощным инструментом для создания новых материалов с заданными свойствами. Возможность управления диффузией, фазовым составом, структурой и поверхностными свойствами материалов с помощью электрического тока открывает широкие перспективы для разработки

материалов с улучшенными характеристиками для различных областей применения, от электроники до авиации и медицины.

Комбинаторные методы анализа играют ключевую роль в ускорении открытия и разработки новых перспективных материалов. Традиционный подход к исследованию материалов, когда каждый образец анализируется отдельно, является трудоёмким и затратным по времени. Комбинаторные же методы позволяют синтезировать и исследовать большое количество образцов с различными составами одновременно, что существенно сокращает время и затраты на разработку новых материалов.

Одним из важных направлений в комбинаторном материаловедении является разработка новых магнитных материалов. Поиск новых постоянных магнитов, обладающих высокой коэрцитивной силой и намагниченностью, является актуальной задачей, поскольку они используются в различных областях, включая электронику, автомобилестроение и медицину. Комбинаторные методы позволяют исследовать широкий спектр составов и условий синтеза для поиска оптимальных магнитных материалов.

Комбинаторные методы анализа позволяют быстро исследовать фазовые диаграммы многокомпонентных систем. Это очень важно для разработки новых материалов, так как фазовые диаграммы показывают, какие фазы образуются в зависимости от состава и температуры. Использование комбинаторных методов позволяет быстро выявлять фазы с желаемыми свойствами, а также определять оптимальные условия их получения. В качестве развития комбинаторных методов анализа можно предложить совместное применение электрического тока и комбинаторного метода реакционных тиглей. Такой синтез идей позволит не только ускорить процесс изучения материалов, но и значительно сократить количество времени, необходимого на разработку и исследования.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Метод реакционного тигля

Реакционные тигли были получены путём закалки расплава чистого железа в медной изложнице. При закалке использовалась защитная атмосфера аргона, давление газа составляет 3 атмосферы для устранения риска образования полостей и пустот в слитке. После этого слиток подвергался механической обработке по схеме, представленной на рисунке 1(а). Вся механическая обработка реакционного тигля проводилась на токарном станке. Регулировалась высота реакционного тигля, его внешний и внутренний диаметры. Изготовление по единой схеме приводит к воспроизводимому распределению силовых линий электрического тока в тигле и позволяет получить регулярный результат после его электротермической обработки. Тигель герметизировали с помощью резьбового соединения между корпусом тигля и крышкой. Резьба также использовалась в качестве внутреннего маркера для отслеживания процесса диффузии и фазообразования внутри реакционного тигля.

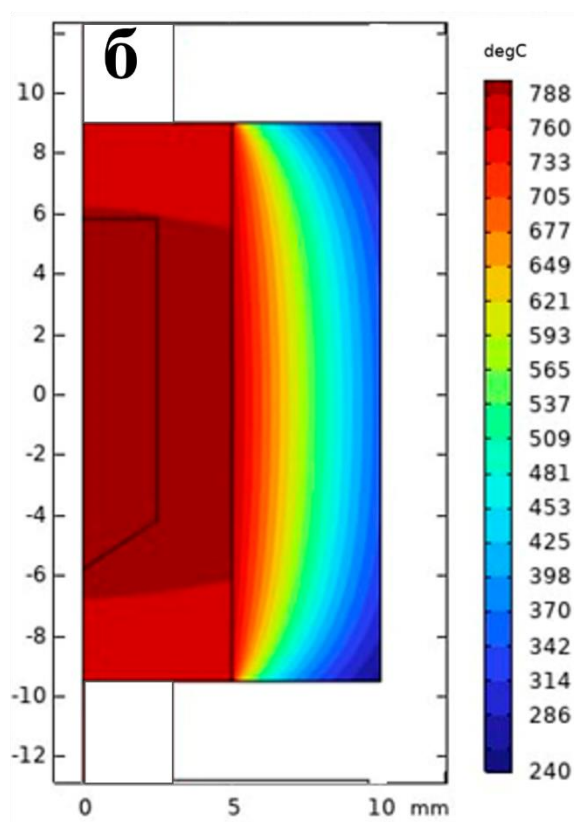
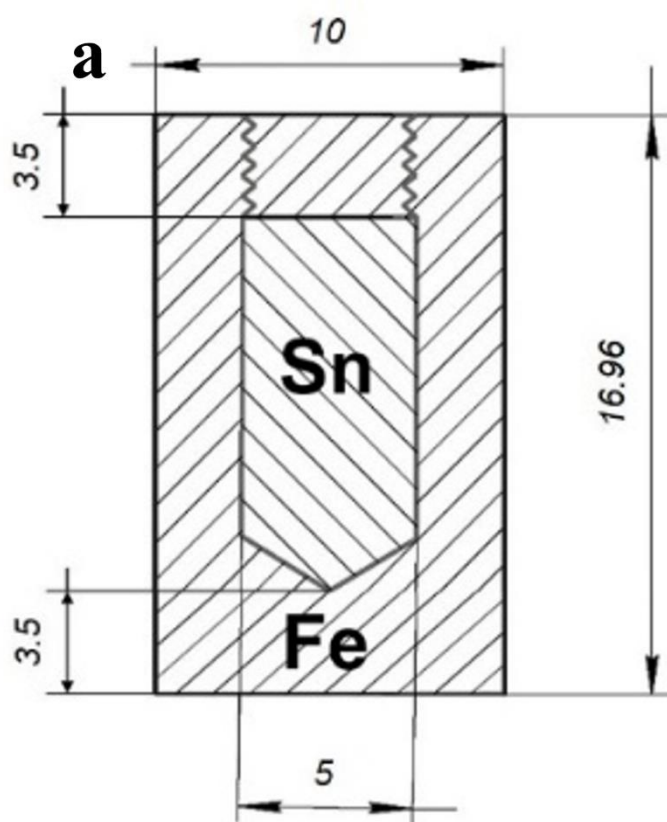


Рисунок 1 – Схематическое изображение а) поперечное сечение реакционного тигля, б) температурный профиль реакционного тигля при токовой нагрузке с теплоизоляцией из углеродного войлока

2.2 Установка электротермической обработки

Для проведения электротермической обработки была проведена разработка и последующая сборка специализированного оборудования для высокотемпературного электротермического отжига электрическим током высокой плотности. Схема установки приведена на рисунке 2. Камера реактора позволяет проводить эксперименты как в условиях вакуума, так и в защитной среде инертного газа. Установка и её составляющие изображены на рисунке 2. Реакционный тигель (2) зафиксирован между двумя стальными электродными чехлами (1). Ток направляется в электроды через два вакуумных соосных медных токовода. Сверху в камере установлен сильфон, который обеспечивает контакт электродов и тигля. Температура в процессе измеряется термопарой (3), впаянной в стенку реакционного тигля, а также измеряется пирометром, установленным вне установки. Сам реакционный тигель обернут углеродным войлоком для контроля нагрева и предотвращения возникновения температурных градиентов по всему объёму тигля. В качестве нагревательных элементов используются графитовые нагреватели, помещаемые между тиглем и стальным чехлом.

В ходе исследовательской деятельности были разработаны несколько конфигураций подключения электрической нагрузки к системе электротермической обработки. Данные схемы представлены на рисунке 3, на которых детально отображены основные компоненты и соединения, обеспечивающие корректное функционирование установки.

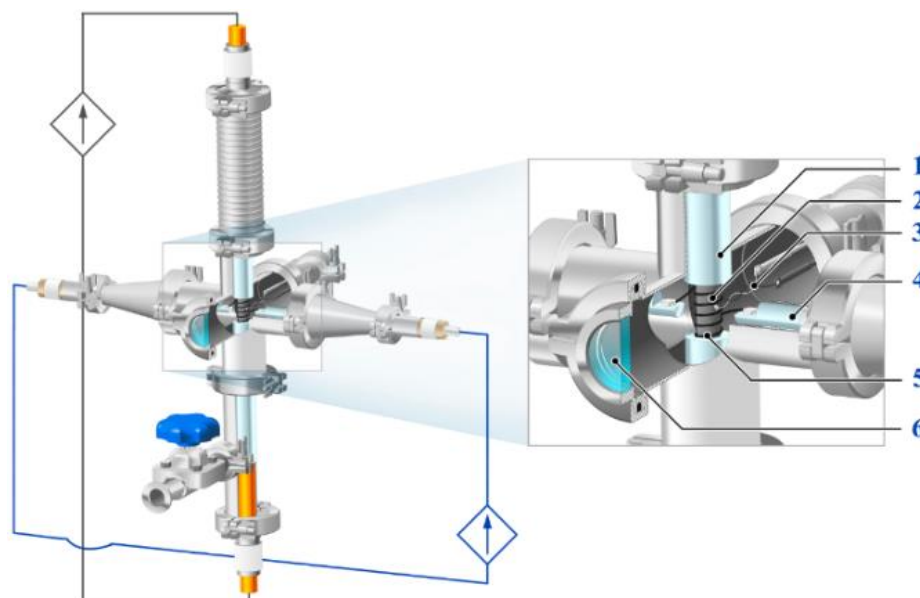


Рисунок 2 – Схематическое изображение установки высокотемпературной электротермической обработки реакционных тиглей. (1) Стальные чехлы для защиты медных тоководов, (2) Реакционный тигель, (3) Термопара, (4) Провода для нагревательного элемента, (5) Змеевик нагревателя, (6) Смотровое кварцевое окно.

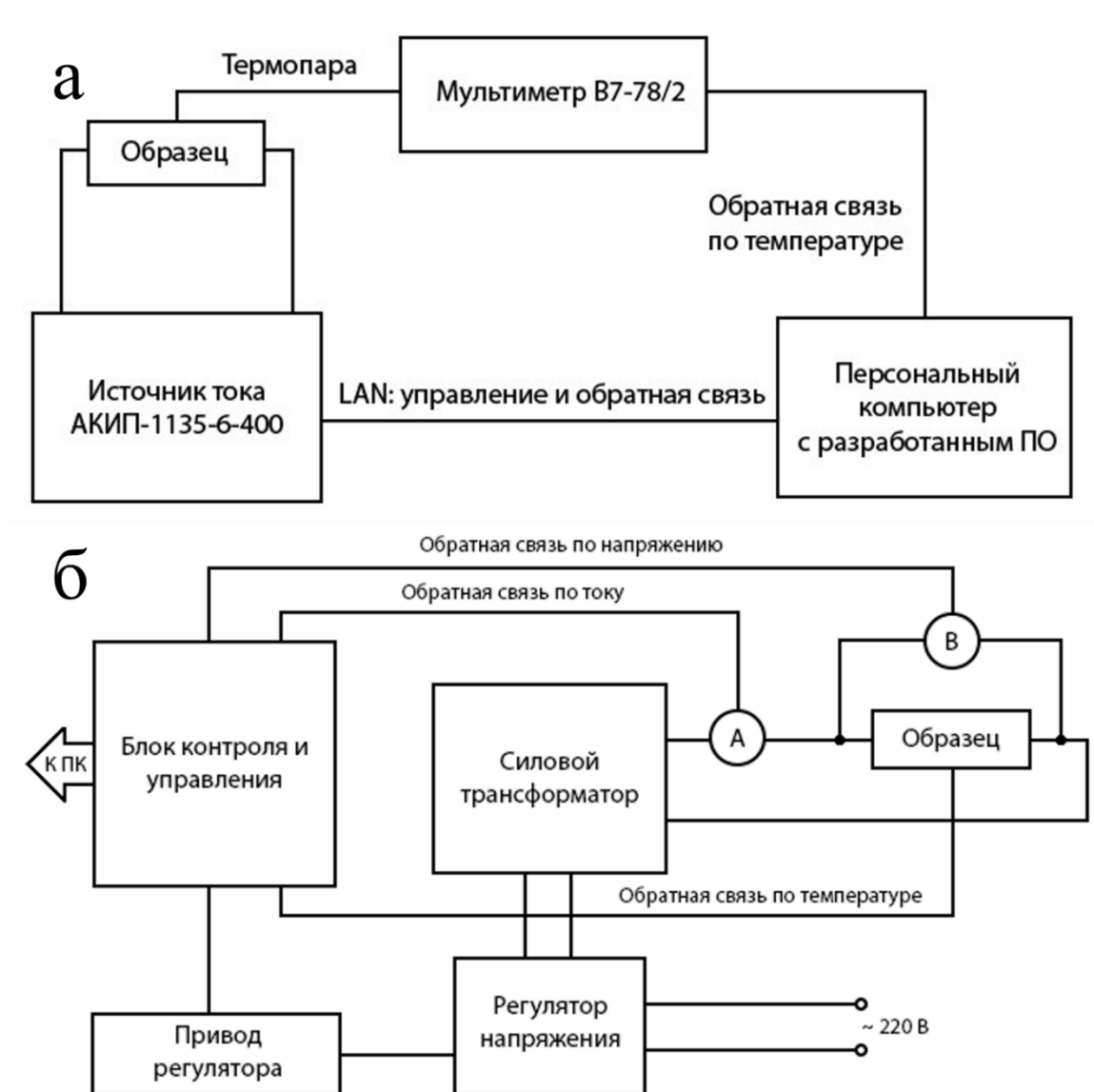


Рисунок 3 – Функциональная схема установки электротермической обработки а) режим постоянного электрического тока, б) режим переменного и импульсных электрических токов.

2.3 Методы исследования

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – это инструмент, используемый в основном для наблюдения за поверхностями материалов, принципиальная схема установки представлена на рисунке 4. Он использует сфокусированный пучок электронов, который сканирует поверхность образца, формируя изображение. Электроны, испускаемые поверхностью, улавливаются, а затем преобразуются в видеосигнал, который отображается на экране. Различия в интенсивности сигнала обусловлены изменениями ориентации поверхности или состава образца.

В СЭМ электромагнитные линзы используются для фокусировки электронного пучка на поверхности образца, который затем сканируется в растровом режиме. Взаимодействие высокоэнергетического электронного пучка с атомами в образце приводит к различным эффектам, включая испускание вторичных и обратно рассеянных электронов, а также рентгеновских лучей. Эти сигналы используются для получения информации о поверхности образца, его топографии, химическом составе и кристаллической структуре.

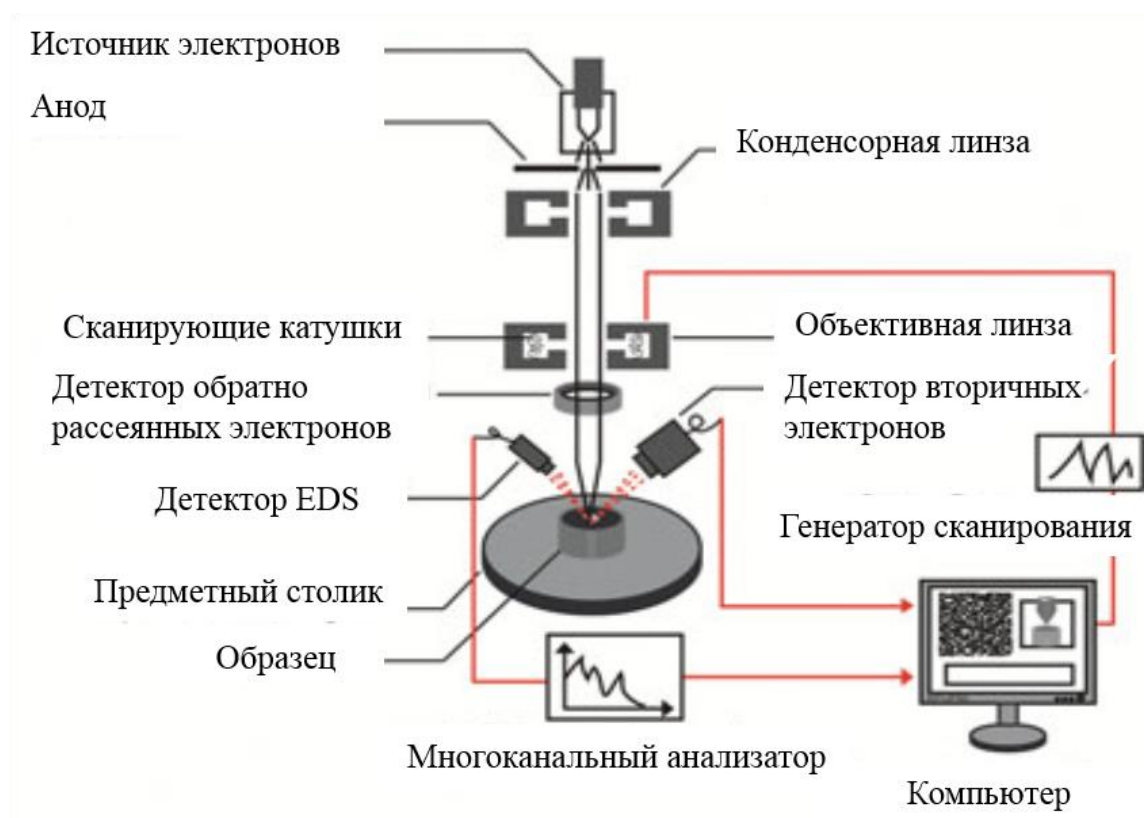


Рисунок 4 – Схема сканирующего электронного микроскопа

Обработку результатов исследования параметров структуры методом дифракции отражённых электронов проводили с помощью программного обеспечения MTEX 5.10.2. MTEX (MATLAB Texture Toolbox) – это бесплатный и открытый программный пакет для анализа текстуры и моделирования кристаллографических предпочтительных ориентаций, разработанный для использования с MATLAB. MTEX предоставляет широкий спектр функций для импорта, анализа и визуализации кристаллографических данных, позволяя пользователям работать как с интегральными измерениями («полюсные фигуры»), так и с индивидуальными ориентациями («данные EBSD»). MTEX также может генерировать графики, готовые для публикации, и создавать скрипты для автоматизации задач. Пакет MTEX основан на математических алгоритмах и предоставляет пользователю исчерпывающую документацию,

помогающую понять математические концепции, принципы работы MTEX, синтаксис и использование всех доступных функций.

MTEX также предоставляет широкий спектр инструментов для визуализации текстуры и микроструктуры и для анализа зёрен и границ зёрен, позволяя пользователям рассчитывать и визуализировать такие параметры, как углы разориентации и распределения углов разориентации. Кроме того, MTEX позволяет связывать зерна на карте ориентации с соответствующими полюсными фигурами, обеспечивая интерактивный анализ. Пакет включает в себя инструменты для интерактивного графического выбора зёрен и динамического отображения их ориентаций. Интерактивные графики и возможности фильтрации данных MTEX делают его мощным инструментом для материаловедов и исследователей, работающих с кристаллографическими данными.

Эффект Керра – это магнитооптическое явление, при котором плоскость поляризации линейно поляризованного света поворачивается при отражении от поверхности намагниченного материала. Впервые эффект был обнаружен Джоном Керром в 1877 году при изучении отражения света от полюса электромагнита. Эффект Керра, в отличие от эффекта Фарадея, наблюдаемого при прохождении света через вещество, проявляется именно при отражении света от магнитной среды. Угол поворота плоскости поляризации света, как правило, пропорционален намагниченности материала.

Магнитооптический микроскоп Керра – это устройство, использующее эффект Керра для визуализации магнитных доменов и других микроскопических магнитных структур на поверхности материалов. Принцип работы микроскопа заключается в следующем: линейно поляризованный свет направляется на поверхность образца. При отражении от магнитной области образца, плоскость поляризации света поворачивается на некоторый угол. Этот угол поворота зависит от направления и величины намагниченности в данной точке образца. Отражённый свет проходит через анализатор, который является поляризатором, установленным таким образом, чтобы пропускать только свет с определенной ориентацией поляризации. Разница в интенсивности света, прошедшего через анализатор, в зависимости от направления намагниченности позволяет визуализировать магнитные домены. В зависимости от ориентации намагниченности (перпендикулярно или параллельно поверхности) применяются различные режимы измерений, такие как полярный и продольный. Магнитооптический микроскоп Керра часто использует лазер в качестве источника света, так как лазерный свет имеет высокую интенсивность и хорошую когерентность, что способствует формированию чёткого изображения. Для улучшения качества изображения часто используется модуляция поляризации света и синхронное детектирование, а также различные методы обработки сигнала.

Таким образом, магнитооптический микроскоп Керра является мощным инструментом для изучения магнитных свойств материалов на микроскопическом уровне и нашёл широкое применение как в фундаментальных исследованиях, так и в различных технологических приложениях. Использование эффекта Керра для визуализации магнитных структур позволяет получить ценную информацию о поведении и характеристиках магнитных материалов. Исследование магнитной доменной структуры проводилось методом магнитооптического эффекта Керра компании Evico Magnetics GmbH (показан на рисунке 5).



Рисунок 5 – Магнитооптический микроскоп Керра

AlexSys-1000 Tian-Calvet – это высокотемпературный калориметр, используемый для измерения тепловых эффектов при растворении и других процессах. Принцип работы основан на измерении разницы тепловых потоков между измерительной и эталонной ячейками. Образец помещается в измерительную ячейку, а эталонная ячейка остаётся пустой или содержит инертный материал. Когда происходит тепловой процесс, такой как растворение или фазовый переход, тепловой поток изменяется, что регистрируется датчиками калориметра. 3D-сенсоры, полностью окружающие образец и эталон, обеспечивают максимально точное измерение тепла, включая теплопроводность, конвекцию и излучение. Для калибровки используется эффект Джоуля, что позволяет проводить её при любой постоянной температуре или в режиме сканирования, не требуя при этом эталонных материалов.

При использовании метода сбрасывания образец с комнатной температуры сбрасывают в калориметр, нагретый до высокой температуры. Калориметр измеряет тепло, необходимое для изменения температуры образца с комнатной до высокой. Для измерения энтальпии растворения образец сбрасывается в расплавленный растворитель, находящийся в калориметре. Это позволяет измерить тепловой эффект растворения.

В чистом алюминии растворили чистые металлы (железо и олово) и их соединения. Поскольку олово и железо растворимы в чистом алюминии, последний был выбран в качестве растворителя. Для каждой серии использовалось 20 г алюминия, а сами измерения проводились в защитной атмосфере чистого аргона, который подавался в систему с постоянной скоростью 20 мл/мин.

Калибровка калориметра производилась по капле кусочков чистого сапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ весом 5–10 мг. Калибровочные капли производились в пустом корундовом тигле в калориметре при температуре 800 °С. Изменение энтальпии вычислено с помощью уравнения (14) [89]:

$$H_T - H_{273.15} = AT^{-2} + BT^{-1} + C\ln T + K + DT + ET^2 + FT^3 + GT^4 + HT^5, \quad (14)$$

где $A = +6.6253 \cdot 10^7$,

$B = -4.54238 \cdot 10^6$,

$C = -5.475599 \cdot 10^4$,

$D = +2.574076 \cdot 10^2$,

$E = -8.57516 \cdot 10^{-2}$,

$F = +4.299063 \cdot 10^{-5}$,

$G = -1.15192 \cdot 10^{-8}$,

$H = +1.26351 \cdot 10^{-12}$,

$K = +2.5819702 \cdot 10^5$.

Коэффициент калибровки был определен на основе анализа данных, полученных в ходе шести успешных экспериментальных падений. Значение коэффициента калибровки составило 0,00457 Дж/мкВ/с. Результаты калибровки были воспроизводимы в пределах 1,01 %.

2.4 Математическое моделирование. COMSOL Multiphysics

Для исследования температурных профилей и характеристик электрического тока при высокотемпературном синтезе была разработана модель в программном пакете Comsol Multiphysics. В ходе моделирования использовались термический, механический, электрический

и диффузионный модули, а также модуль для перемещения сетки. Модель была построена как двумерная осесимметричная и охватывает временной процесс электрообработки. В ходе анализа результатов моделирования основное внимание уделялось изменениям температуры, электрических полей, концентрации и давления во времени.

Для построения сетки объем модели был разбит на конечные элементы тетраэдрической формы. Плотность сетки пограничных слоев была увеличена для получения результатов с более высокой точностью. Этот тип распределения оказался наиболее оптимальным с точки зрения баланса точности расчетов и времени моделирования.

Свойства материалов, использованные при моделировании, представлены в таблице 1. Данные[90–95] использовались для описания температурных зависимостей коэффициентов тепло- и электропроводности.

Таблица 1. Тепловые, электрические и механические характеристики применяемых материалов при стандартных условиях.

Свойства	Железо	Графит	Олово
Плотность ρ , кг/м ³	7850	1870	7310
Теплоёмкость c , Дж/(кг·К)	449	714	230
Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$, 1/К	11,5	4	23,4
Модуль Юнга E , ГПа	212	10	48,3

2.4.1 Моделирование уравнений

Переменными, которые необходимо было определить, были: температурное поле, поле механических напряжений, электрический потенциал и концентрация компонентов.

Переменные, подлежащие определению, включали температурное поле, поле механических напряжений, электрический потенциал и концентрацию компонентов.

Для моделирования процессов массопереноса применялся диффузионный модуль. Начальные значения концентрации элементов были установлены на основе используемых материалов и их геометрических характеристик.

Ключевое уравнение (15), описывающее диффузионные процессы, представляет собой закон сохранения массы, последний член, которого включает электромиграцию ионов:

$$J_d = -D(T, p)\nabla c - zuFc\Delta\varphi \quad (15)$$

где J_d – это диффузионный поток,

$D(T, p)$ – коэффициент диффузии материала, который зависит от температуры и давления,

z – эффективный заряд,

u – подвижность ионов,

F – постоянная Фарадея, равная 96485,33 Кл/ моль,

$\Delta\varphi$ – разность электрических потенциалов.

Молярная концентрация определялась на основе расчётной формулы (16):

$$c = \frac{m}{V \cdot M} \quad (16)$$

где m – масса материала,

M – молярная масса материала,

V – объем.

Подвижность ионов, участвующих в процессе диффузии, определяли с использованием уравнения Нернста-Эйнштейна (17): универсальная газовая постоянная

$$u = \frac{D(T, p)}{RT}, \quad (17)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Поскольку олово при нагревании до температур синтеза переходит в жидкое состояние, для пространства, заполненного оловом, учитывался конвективный тепло- и массоперенос.

Для моделирования механических процессов, учитывающих тепловое расширение, применялся закон Гука (18):

$$\sigma = E_Y \left(\frac{\Delta l}{l} + \alpha(T - T_0) \right) \quad (18)$$

где σ – нормальное напряжение в поперечном сечении,

E_Y – модуль Юнга,

$\frac{\Delta l}{l}$ – относительное удлинение,

α – коэффициент теплового расширения,

T_0 – начальная температура.

Модуль «Мультифизика» позволяет нам связывать различные физические модели вместе, чтобы создать модель, которая более реалистично описывает эксперимент. Кроме того, скорректировано взаимодействие теплового и электрического модулей, чтобы правильно рассчитать, нагрев модели под действием токового напряжения.

2.4.2 Начальные и граничные условия

В качестве начальных граничных условий принималась начальная температура T_0 всех элементов установки, соответствующая температуре окружающей среды $T_{amb} = 20$ °C. В процессе синтеза, благодаря применению принудительного охлаждения внешних поверхностей электродов, их температура стабилизировалась и поддерживалась на уровне температуры окружающей среды.

Для формирования электрической нагрузки к верхней поверхности верхнего электрода прикладывался электрический потенциал φ_1 . На нижнюю поверхность нижнего электрода накладывалось граничное условие, при котором электрический потенциал φ_2 был равен нулю.

Внешние боковые поверхности установки рассматривались как электроизолированные. Нижняя поверхность агрегата была механически жестко зафиксирована. Остальные поверхности оставались свободными для перемещения. На боковые поверхности элементов установки накладывалось граничное условие лучистого теплообмена, описываемое законом Стефана-Больцмана (20):

$$-n \cdot q = \varepsilon \sigma_{SB} (T_{amb}^4 - T^4), \quad (19)$$

где σ_{SB} – постоянная Стефана-Больцмана,

ε – коэффициент излучения.

Чтобы установить временные закономерности процесса, моделирование проводилось с использованием различной длительности и временных шагов. На начальных этапах длительность процесса составляла 180 с с шагом 0,25 с. Для выявления зависимости тепломассопереноса от времени процесс, продолжающийся до 24 часов, рассчитывался с шагом 15 минут. Процесс диффузии рассматривался в двух режимах: режим диффузии под действием высокой температуры без приложения электрического напряжения ($U = 0$ В) и режим с приложением напряжения и нагревом, вызванным джоулевым теплом.

2.5 Метод расчёта энтальпии многокомпонентных интерметаллических соединений

Теплота образования соединений – важный показатель устойчивости веществ. Из-за недостатка экспериментальных данных для большинства двойных систем необходим расчётный метод. Голландский учёный А.Р. Миедема разработал метод, использующий доступные экспериментальные и теоретические сведения об элементах с минимальным набором корректирующих коэффициентов. Первоначально он применялся для благородных, щелочных, щелочноземельных и переходных металлов, позже распространился на другие элементы. Основная идея метода заключается в оценке изменений в ячейках Вигнера-Зейтца при формировании бинарных сплавов. Энтальпия смешивания зависит от разницы работ выхода и электронной плотности. Метод позволяет оценивать различные термодинамические свойства сплавов и предсказывать образование твердых растворов или интерметаллических фаз. Хотя результаты являются оценочными и требуют дополнительной проверки, методика нашла широкое применение в материаловедении и металлургии благодаря возможности работы с доступными данными и высокой точности расчетов основных состояний даже при сложных кристаллических структурах. Энтальпия в модели Миедема для растворения одного моля металла А в избытке металла В выражается через следующую формулу (20) [96]:

$$\Delta H_{\text{см}} = \frac{2 P f(C_A^S, C_B^S) (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3})}{(n_{B-3}^A)^{-1/3} + (n_{B-3}^B)^{-1/3}} \left(-(\Delta \Phi^*)^2 + \frac{Q}{P} \left(\Delta n_{B-3}^{\frac{1}{3}} \right)^2 - \frac{R}{P} \right), \quad (20)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпия смешения бинарного соединения, Дж/моль;

P, Q, R – эмпирические константы;

$f(C_A^S, C_B^S)$ – функция состава, учитывающая особенности распределения разноименных и одноименных атомов компонентов в сплаве;

C_A^S – поверхностные концентрации для границ ячеек Вигнера–Зейтца атомов А в сплаве;

C_B^S – поверхностные концентрации для границ ячеек Вигнера–Зейтца атомов В в сплаве;

C_A – атомная доля компонента А;

C_B – атомная доля компонента В;

V_A – молярный объем атомов А, см³;

V_B – молярный объем атомов В, см³;

n_{B-3}^A – плотность электронов проводимости атомов А;

n_{B-3}^B – плотность электронов проводимости атомов В;

$\Delta\Phi^*$ – разность работ выхода, В.

Эмпирические потенциалы межатомного взаимодействия – это математические функции, использующие экспериментальные данные для моделирования и прогноза свойств материалов и химических реакций. Потенциал Леннарда–Джонса популярен для расчетов газовых и жидких систем, так как позволяет описывать зависимость потенциальной энергии пар атомов от расстояния через отталкивающие и притягивающие компоненты. Он эффективно применим там, где доминируют дисперсионные силы, однако игнорирует электростатику и диполи. Потенциал Морзе подходит для твёрдых тел при низкой температуре, но теряет точность при увеличении температуры и изменении агрегатного состояния вследствие значительных колебательных амплитуд. Выбор потенциала определяется особенностями исследуемой системы[97] и необходимой точностью расчётов.

Потенциал Леннарда–Джонса обычно записывается следующим образом (21):

$$U(r) = 4U_0 \left[\left(\frac{b}{r} \right)^{12} - \left(\frac{b}{r} \right)^6 \right], \quad (21)$$

где $U(r)$ – потенциал Леннарда–Джонса, Дж;

r – расстояние между атомами, м;

U_0 – энергия связи между двумя атомами в потенциальной яме, Дж;

b – расстояние, при котором потенциал Леннарда–Джонса минимален, м.

Эмпирический потенциал, разработанный Морзе, выражается через следующую формулу (22):

$$U(r) = D \left(1 - e^{-a(r-r_0)} \right)^2, \quad (22)$$

где $U(r)$ – потенциал Морзе, Дж;

r – расстояние между атомами, м;

D – глубина потенциальной ямы, м;

a – параметр, характеризующий ширину потенциальной ямы;

r_0 – расстояние, при котором потенциал Морзе минимален, м.

С учетом значений глубины потенциальной ямы по формулам (21) и (22) и энтальпии смешения бинарного сплава по формуле (20) получена формула (23), позволяющая рассчитать значение энтальпии образования многокомпонентного интерметаллического соединения, учитывающая пространственную группу симметрии[97].

Метод расчёта энтальпии многокомпонентных интерметаллических соединений с учетом их пространственной группы симметрии был разработан на основе значений глубины потенциальной ямы, формулы (21) и (22), и энтальпии смешения бинарного сплава, формула (20). Основная формула (23) для расчёта энтальпии образования (ΔH) многокомпонентного интерметаллического соединения с учётом пространственной группы симметрии выглядит следующим образом:

$$\Delta H = - \frac{1}{N_{\text{общ}}} \cdot \sum_{i \geq j} p_{iA} p_{iB} H(A,B) \varphi \left(\frac{d_{AB}}{r_A + r_B} \right), \quad (20)$$

где ΔH – энтальпия образования, Дж/моль;

$N_{\text{общ}}$ – общее число атомов в ячейке;

p_{iA}, p_{iB} – вероятность оккупации i -той ПСТ атомами сорта А и В;

$H(A,B)$ – энтальпия смешения бинарного соединения, кДж/моль;

φ – глубина потенциальной ямы, В;

d_{AB} – расстояние между атомами А и В, м;

r_A, r_B – атомные радиусы А и В, м.

Для реализации данного метода была написана программа на языке Python с графическим интерфейсом. Программа использует библиотеки PyXtal, Numpy, Pandas и Ase для создания, анализа и визуализации кристаллических структур, математических вычислений и работы с табличными данными. Программа позволяет определять группу симметрии, строить кристаллическую структуру и рассчитывать энтальпию многокомпонентного интерметаллического соединения[97]. Она также включает модули для расчета энтальпии образования бинарных соединений методом Миедемы и значений потенциалов Морзе и Леннарда–Джонса. На выходе программа предоставляет итоговое значение энтальпии образования и данные о вкладе каждой пары атомов разных сортов в общее значение энтальпии. Эта методика позволяет проводить теоретические прогнозы энтальпии образования многокомпонентных интерметаллических соединений с учётом их кристаллической структуры.

Глава 3. Исследование системы Fe-Sn модифицированным методом реакционного тигля

3.1 Без приложения электрического тока

Для определения причин отсутствия некоторых фаз в диффузионной зоне реакционного тигля была проведена серия термических отжигов образцов системы Fe-Sn без применения электрического тока. Тигли были герметично закрыты в кварцевой трубке под вакуумом и подвергнуты отжигу в течение 3, 24 и 120 часов при температуре $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которой, согласно равновесной фазовой диаграмме, стабильны три соединения: Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn_2 .

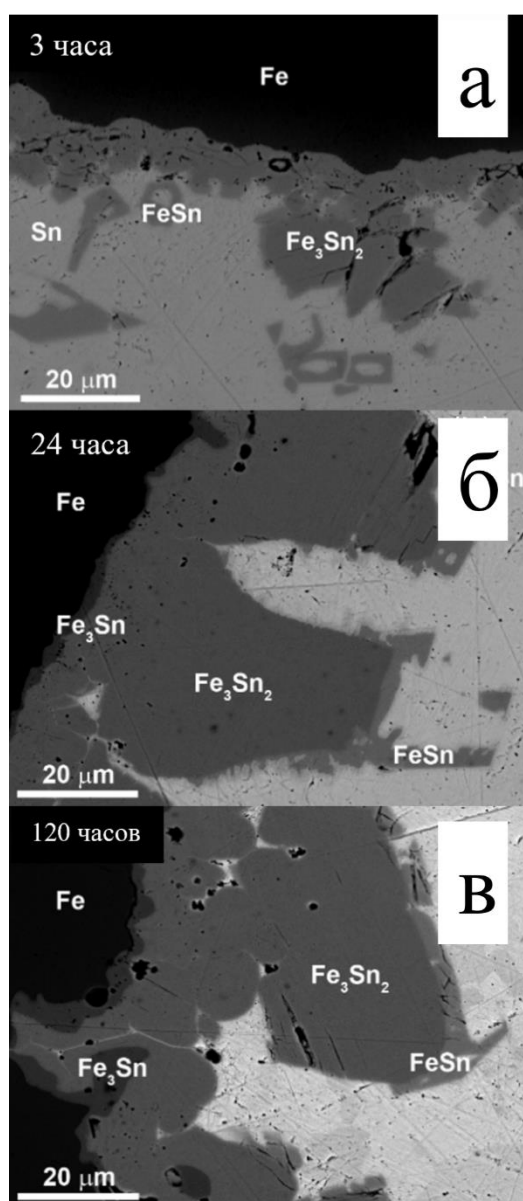


Рисунок 6 – СЭМ-изображение реакционных тиглей, полученных без тока при различной продолжительности отжига

Установлено, что после 3-часовой обработки из-за более высокой скорости растворения железа в жидком олове по сравнению с диффузией последнего в тело реакционного тигля вначале происходит образование фазы Fe_3Sn_2 (рисунок 6(а)), поскольку на равновесной фазовой диаграмме (рисунок 8) она является наиболее насыщенной оловом фазой при температуре отжига. При увеличении продолжительности отжига до 24 часов происходит формирование тонкого слоя фазы Fe_3Sn на границе железного тигля, а также наблюдается рост интерметаллида Fe_3Sn_2 (рисунок 6(б)). Незначительное количество фазы FeSn образуется на границах интерметаллидных включений и в расплаве Sn в результате распада метастабильной фазы и пересыщенного раствора Fe-Sn при закалке. После отжига в течение 120 часов (рисунок 6(в)) продолжается рост двух метастабильных фаз, однако фаза Fe_5Sn_3 не обнаруживается, что согласуется с предыдущими исследованиями [4].

Элементный анализ является отправной точкой для последующего комбинаторного анализа. Затем проводится исследование микроструктуры с применением эффекта Керра, что позволяет дифференцировать интересующие фазы на основе их магнитных свойств. На рисунке 7 представлены микрофотографии, полученные с использованием магнитооптического микроскопа. На всех изображениях отчётливо видны магнитные домены, имеющие форму «звёздочек» или «клиньев», что соответствует намагниченности типа «лёгкая» ось. Такая намагниченность характерна для Fe_3Sn_2 , в то время как для Fe_5Sn_3 типичны домены в виде полос.

Хотя существуют расхождения между экспериментальными и расчётными данными из-за дополнительного теплового воздействия при фазовом превращении, видно, что термодинамически возможно совместное фазообразование. Однако при огромном градиенте концентрации в диффузионной зоне реакционного тигля в первую очередь образуется фаза с наибольшим содержанием олова. Следовательно, рост фазы Fe_5Sn_3 будет подавляться первой. В свою очередь, при более глубокой диффузии олова через слой соединения Fe_3Sn_2 в течение нескольких суток отжига из Fe_3Sn_2 синтезируется богатое железом интерметаллическое соединение Fe_3Sn .

Таким образом можно заключить, что основной причиной отсутствия той или иной фазы в реакционной зоне реакционного тигля на примере системы Fe-Sn является кинетическое ограничение, вызванное процессом фазообразования, протекающим в условиях огромного градиента концентрации и наличие других интерметаллических фаз.

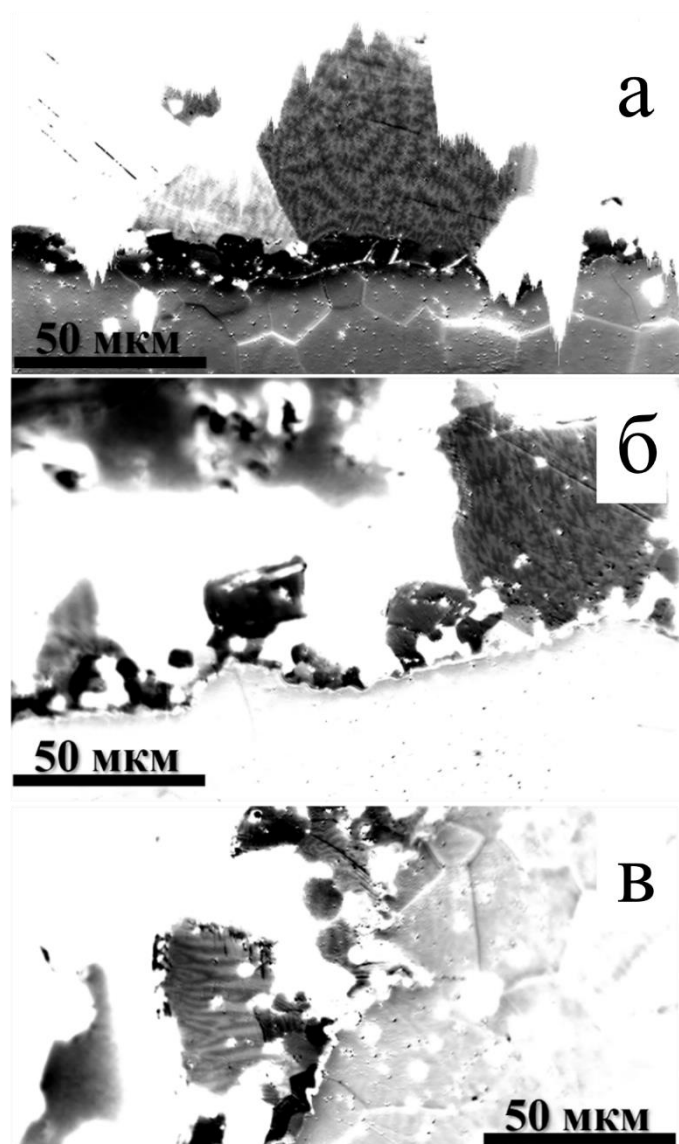


Рисунок 7 – Доменная структура реакционного тигля Fe–Sn, полученного в условиях отсутствия электрического тока при температуре 800 °С в течение следующих временных интервалов: а) 3 часа, б) 24 часа, в) 72 часа

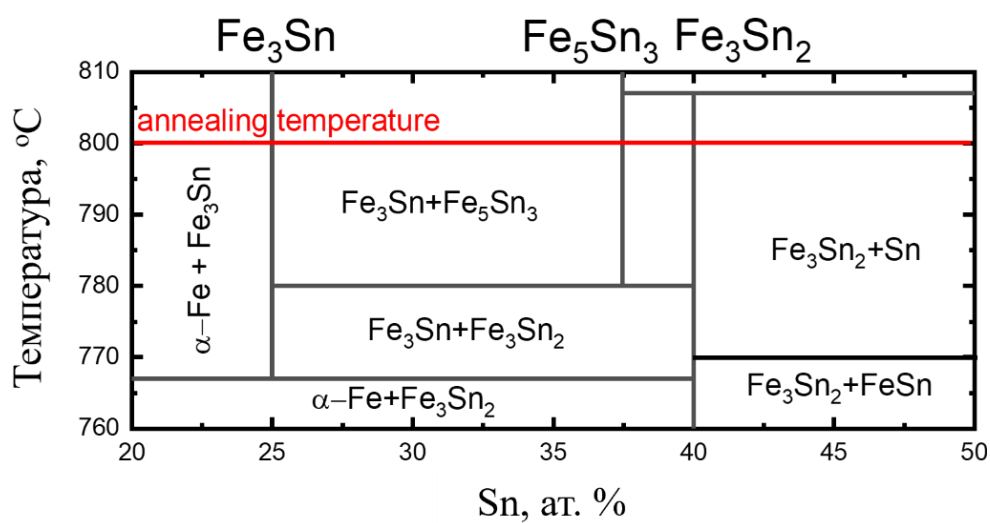


Рисунок 8 – Участок фазовой диаграммы Fe-Sn, взятый из работы [98]

Для учёта барьеров нуклеации были экспериментально определены энтальпии образования фаз Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3 . Однофазные образцы Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3 были синтезированы методом твердофазного синтеза, а качественный анализ полученных соединений представлен на рисунке 9. Стехиометрические количества компонентов смешивали и плавил в индукционной печи. Затем полученные отливки измельчали, прессовали в таблетки и герметично запечатывали в кварцевые ампулы. Эти ампулы подвергались термической обработке в течение двух недель с последующей закалкой в воде. Температуры отжига составляли $T = 777^\circ\text{C}$, $T = 860^\circ\text{C}$ и $T = 815^\circ\text{C}$ для Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn соответственно. В таблице 2 представлены результаты сравнения экспериментальных данных с расчётами, выполненными методом Calphad, которые были представлены в соответствующей работе [99].

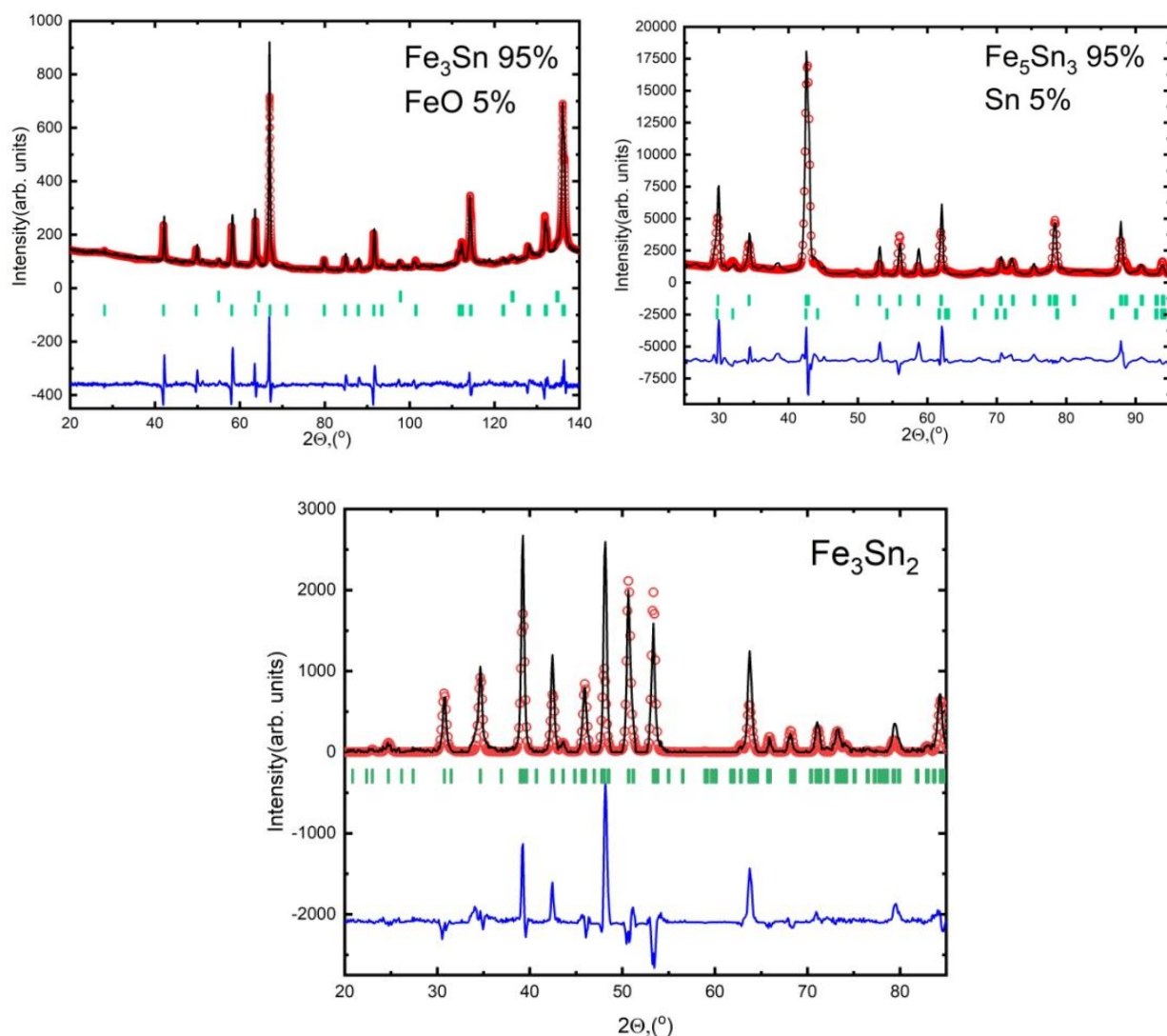


Рисунок 9 – Рентгеновские дифракционные картины и количественный анализ фаз для образцов Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn_2

Реакционный цикл был использован для расчёта энтальпий образования соединений. Значения тепловых эффектов, связанных с каплей и растворением чистых элементов и соединений в чистом алюминии, приведены в Таблице 2. Данные для каплерастворения чистого Fe в алюминиевой ванне растворителя были взяты из работы Хван и др. [100], метод измерений капелярно-растворной калориметрии был таким же, как в настоящем исследовании. Неопределённости измерений выражены как два стандартных отклонения среднего. Значения энтальпий образования соединений Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn при комнатной температуре представлены в Таблице 3. Для оценки стабильности соответствующих фаз при 800 °C были также определены изменения энтальпии. Эти данные вместе с энтальпиями образования при 800 °C приведены в Таблице 4.

Значения энтальпий образования всех исследованных соединений при комнатной температуре свидетельствуют о том, что они, вероятно, будут нестабильны при 298,15 K. Хотя среднее значение ΔH°_f для Fe_5Sn_3 является отрицательным, в пределах погрешности эксперимента оно может быть и положительным. Приращения энтальпии и энтальпии образования из текущей работы были сравнены с собственными и ab-initio данными от Lafaye et al [101] и с оценёнными данными от Shen et al [102]. Значения энтальпий образования при 298,15 K показывают лучшее согласие с собственными данными, которые были получены Lafaye et al [101] в результате оптимизации CALPHAD. ΔH°_f для Fe_3Sn_2 , полученное в текущей работе, более положительно, чем это было предсказано ab-initio и собственными данными. Энтальпия образования Fe_3Sn является наиболее положительной и более положительной, чем предсказывали Шень и др. [102]. Тем не менее, данные по энтальпии образования Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn при 298,15 K можно считать надёжными.

Значения изменения энтальпии для двух соединений значительно различаются, что, вероятно, связано с фазовыми переходами, происходившими в образцах во время эксперимента, как показано на рисунке 10. Измерения изменений энтальпии проводились с использованием пустого корундового тигля. Образцы переносились из комнатной температуры в калориметр при 800 °C в атмосфере чистого аргона. В то время как в экспериментах с растворением капли образец погружается в ванну с растворителем, процесс растворения должен происходить быстрее, чем фазовые переходы, связанные с нагревом закаленного образца. Поскольку количество фаз, претерпевших фазовые переходы, не может быть определено для каждого сброшенного образца, данные об измерениях изменения фаз для образцов могут быть неоднозначными. В таблице 3 представлены данные об изменениях, полученные из баз данных CALHAD [101,102]. Из-за отсутствия экспериментальных данных по теплоемкости или энтальпиям превращения для Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3 эти данные, должно быть, были получены исключительно в результате расчетов и не могут считаться надёжными.

Для более точного предсказания фазовой стабильности при 800 °С лучше всего провести эксперимент по капелярно-растворной калориметрии. В этом случае образец нагревают до той же температуры, при которой он находится внутри калориметра до момента падения. Это помогает исключить влияние фазовых переходов, которые могут происходить в закаленных образцах, которые могут быть нестабильны при температурах ниже 800 °С.

Последние оценённые версии фазовой диаграммы Fe-Sn [100–102] различаются в основном в области 25-40 ат.% Sn. Так, в последней работе Шена и др. [102] фаза Fe₃Sn участвует в фазовых равновесиях с Fe₃Sn₂, Fe₅Sn₃ и (α-Fe), а в более ранних оценках Хуанга и др. [103] и Лафайе и др. [101] эта фаза предполагалась метастабильной. В дополнение к экспериментам с каплей-раствором для изученных образцов был проведён ДТА (рисунок 10). Некоторые сравнения данных, полученных в текущей работе, с собственными фазовыми диаграммами показаны в таблице 3 и на рисунке 11.

Таблица 2. Реакционный цикл, используемый для оценки ΔH_f° соединений

Реакция	
$\text{Fe [s, } T_r] \rightarrow \text{Fe [sol, } T_{\text{sol}}]^1$	$\Delta H(1)$
$\text{Sn [s, } T_r] \rightarrow \text{Sn [sol, } T_{\text{sol}}]^1$	$\Delta H(2)$
$\text{Fe}_x\text{Sn}_y[\text{s, } T_r] \rightarrow x*\text{Fe[sol, } T_{\text{sol}}] + y*\text{Sn[sol, } T_{\text{sol}}]$	$\Delta H(3)$
$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_x\text{Sn}_y) = x*\Delta H(1) + y*\Delta H(2) - \Delta H(3)$	
«s» представляет собой образец в твердом кристаллическом состоянии, «sol» – образец, растворенный в ванне с чистым Al в качестве растворителя, Tr – комнатная температура (298,15 K), а T _{sol} – температура калориметра, при которой происходит растворение, составляющая 1073 K.	

Таблица 3 – Экспериментальные и расчетные значения энтальпии образования и свободной энергии Гиббса интерметаллидов Fe-Sn

Образец	ΔH_f^{1073} (кДж/моль),	ΔH_{calc} (кДж/моль) [99]	ΔG_{calc} (кДж/моль) [99]
Fe ₃ Sn	-7.1±1.9	-6.3	-1.2
Fe ₅ Sn ₃	-82.6±3.6	-9.9	-1.4
Fe ₃ Sn ₂	-5.9±2.9	-12.3	-1.4

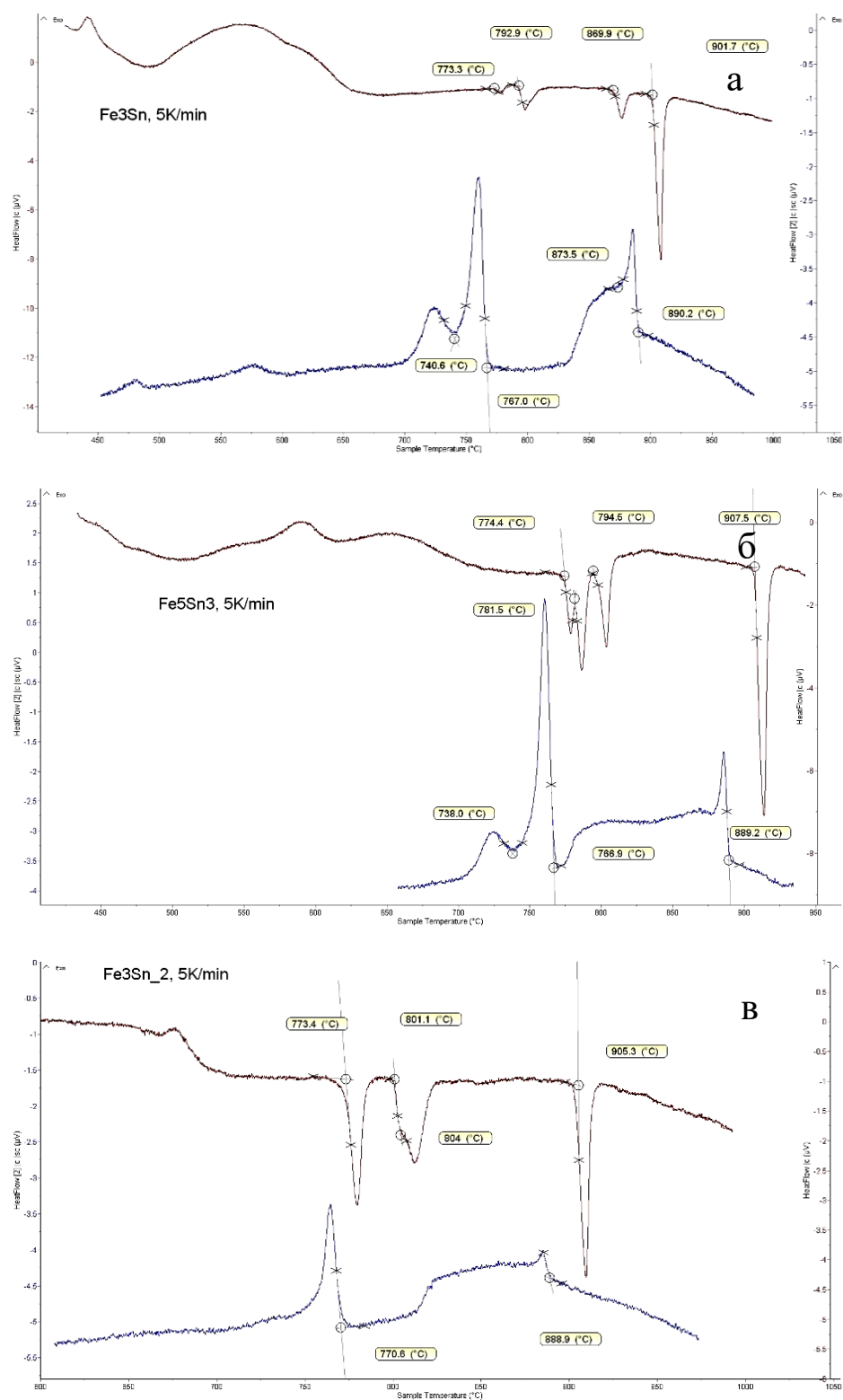


Рисунок 10 – Данные ДТА для соединений Fe₃Sn (а), Fe₅Sn₃ (б) и Fe₃Sn₂ (в)

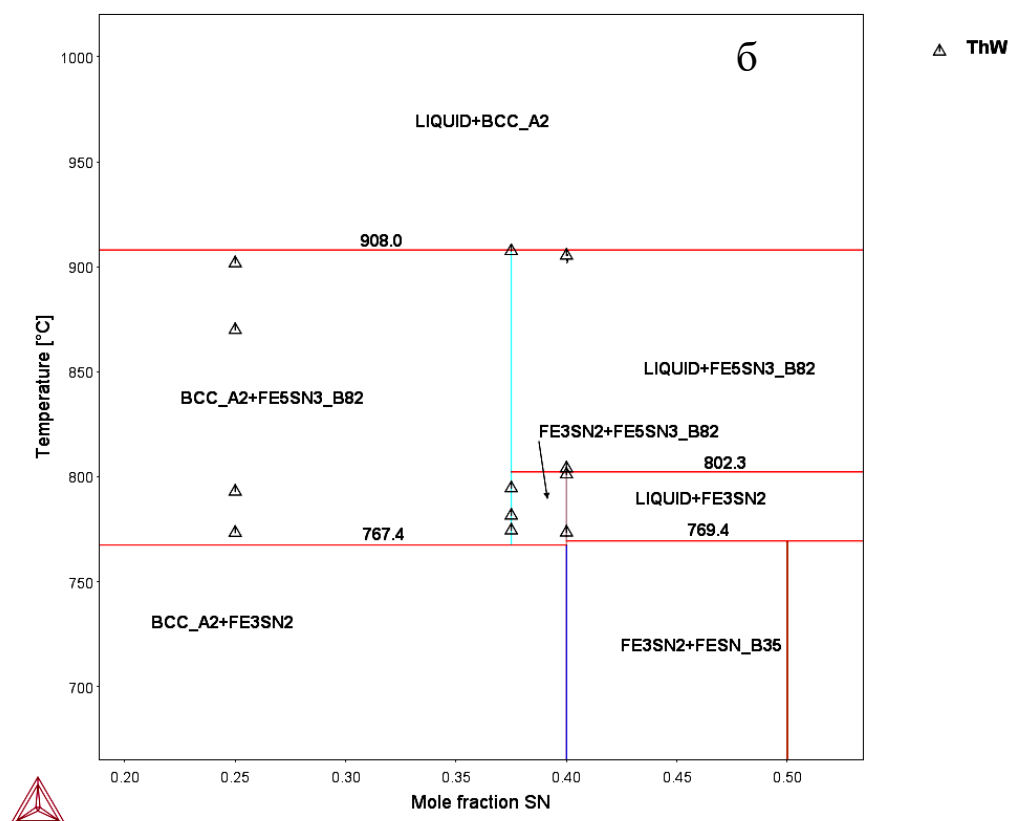
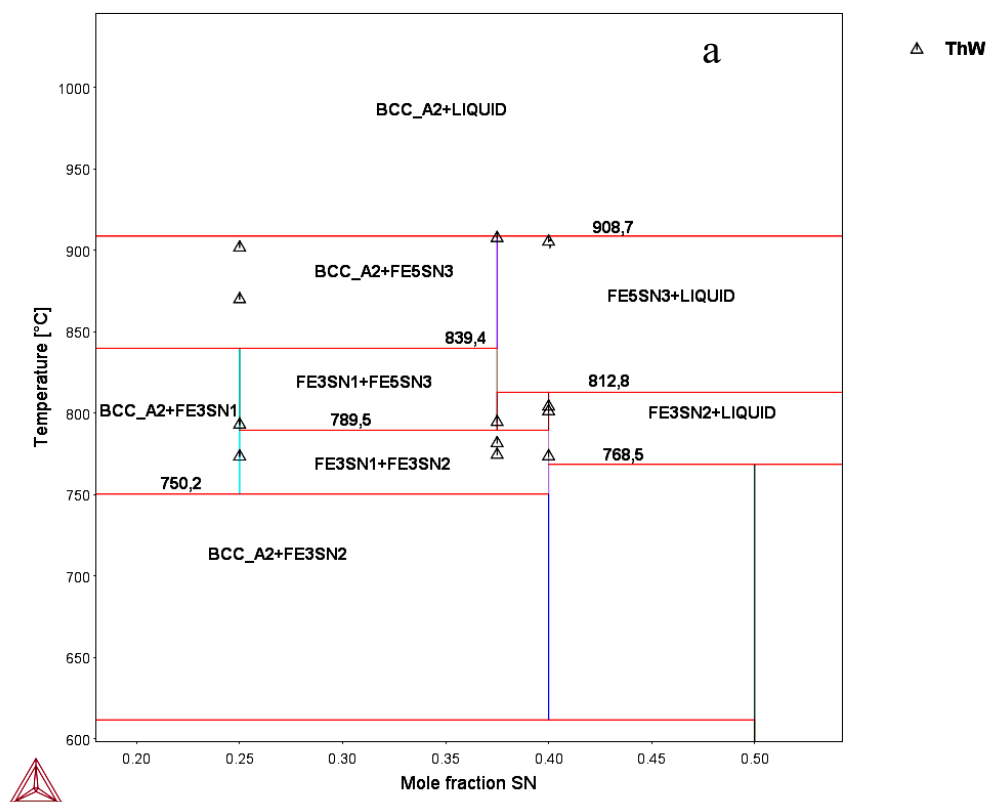


Рисунок 11 – Данные ДТА против данных оценённой фазовой диаграммы а) Результаты текущей работы и оцененная диаграмма от Шена и др. [102] б) Результаты текущей работы и оценённая диаграмма [101], ThW – эта работа

Таблица 4 – Реакции, протекающие в системе Fe-Sn, по литературным данным.

Реакция	T, °C	Источник
$\text{Fe}_3\text{Sn} \leftrightarrow (\alpha\text{Fe}) + \text{Fe}_3\text{Sn}_2$	750	[102]
	765	[4]
	774	В этой работе
$\text{Fe}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{Sn} + \text{Fe}_3\text{Sn}_2$	789	[102]
	782	[4]
	794	В этой работе
$\text{Fe}_5\text{Sn}_3 + \text{L} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}_2$	813	[102]
	802	[25]
	802.2	[101]
	806	[4]
	804	В этой работе
$\text{Fe}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow (\alpha\text{Fe}) + \text{Fe}_3\text{Sn}_2$	773	[25]
	767.4	[101]
$(\alpha\text{Fe}) + \text{L} \leftrightarrow \text{Fe}_5\text{Sn}_3$	910	[4]
	908	[101]
	908.7	[102]
	901	[25]
	905	В этой работе
$\text{Fe}_5\text{Sn}_3 + (\alpha\text{Fe}) \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{Sn}$	839.4	[102]
	869.9	В этой работе
	838	[4]

3.2 Модифицированный метод реакционного тигля

Вышеизложенные результаты позволяют прийти к выводу о том, что термодинамическая вероятность образования интерметаллических соединений Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn близка, а соответственно термодинамического запрета на одновременного образование этих фаз нет. Даже несмотря на споры о возможной метастабильности фазы Fe_3Sn , которая в этой работе была получена в ходе твердофазного синтеза. Следовательно, единственным препятствием для совместного фазообразования в методе реакционного тигля является различие в кинетике процессов фазообразования. Следовательно электрический ток в изучаемой системе будет использован с целью влияния на кинетические параметры процессов фазообразования.

Для интенсификации процесса фазообразования в системе Fe-Sn была применена электротермическая обработка постоянным током. Известно, что воздействие электрического тока модифицирует кинетические параметры системы. В целом, использование электротермической обработки позволяет сократить продолжительность обработки с нескольких недель до нескольких часов. Это повышает эффективность метода комбинаторного анализа для многокомпонентных систем.

В свою очередь, предлагаемая электротермическая обработка обладает рядом особенностей. В отличие от традиционного метода нагрева в печи, где температурные градиенты минимальны и возможно достижение изотермического отжига с точностью до 1 °С, электротермическая обработка требует применения иных инструментов и подходов для оценки температурных градиентов. Следует отметить, что в исследуемой системе температурный диапазон существования метастабильных фаз ограничен несколькими десятками градусов. Применение изолирующих материалов позволяет снизить градиенты и изменяет процессы фазообразования в системе, что продемонстрировано на рисунке 12

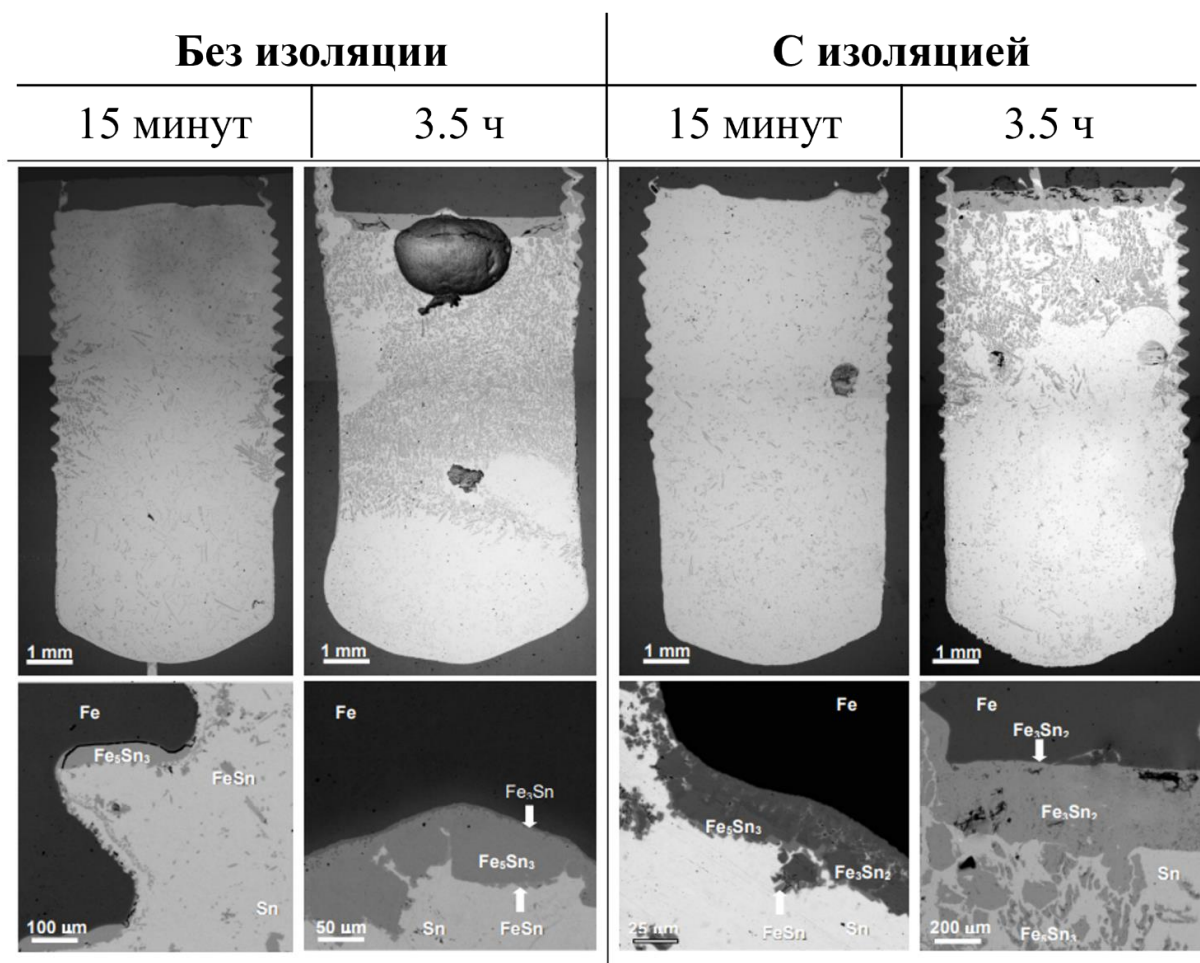


Рисунок 12 – Микрофотографии реакционных тиглей, электротермически обработанных с тепловой изоляцией или без неё в течение определенного времени

На основании проведённых исследований микроструктуры продольного среза реакционных тиглей и элементного состава интерметаллических фаз, образованных в процессе электротермической обработки в течение 15 минут при температуре 800°С, были сделаны следующие выводы[104]: при наличии термоизоляции образуются фазы Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3 , в то время как в экспериментах без изоляции обнаруживаются только частицы Fe_5Sn_3 . В обоих случаях внутри расплава и на границах интерметаллических включений присутствует

фаза FeSn , которая образуется в результате разложения пересыщенного раствора железа в олове. При электротермической обработке в течение 3.5 часов при температуре 800°C в обоих случаях наблюдается значительное увеличение количества интерметаллических включений, особенно на верхней границе реакционного объёма. Это связано с направленным движением частиц вдоль потока электронов. В эксперименте с изоляцией наблюдается одновременный рост в реакционном объёме двух фаз Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3 . Тонкий слой фазы Fe_3Sn образуется на границе между фазой Fe_3Sn_2 и чистым железом. Без изоляции фазовый состав пограничного интерметаллического слоя сохраняется, однако пропорции фаз Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3 изменяются в пользу увеличения последней. В объёме расплава наблюдается только фаза Fe_5Sn_3 .

Таким образом, на основании результатов экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы[104–107]:

- все интерметаллические соединения, существующие при температуре $T = 800^\circ\text{C}$ согласно равновесной фазовой диаграмме, были синтезированы путём электротермической обработки реакционного тигля в течение 3.5 часов. При этом при использовании теплоизоляции интерметаллический слой на контакте железа и олова состоит в основном из фазы Fe_3Sn_2 , тогда как при ее отсутствии доминирует фаза Fe_5Sn_3 ;

- при короткой электротермической обработке в течение 15 минут в случае использования тепловой изоляции на границе диффузионной зоны удаётся синтезировать оба интерметаллических соединения, обогащённых оловом, в то время как без дополнительной тепловой изоляции наблюдается только фаза Fe_5Sn_3 , которая остаётся стабильной в области температур выше 810°C ;

- фаза Fe_3Sn во всех случаях образуется на контакте чистого железа и фазы Fe_3Sn_2 ;

- в случае использования тепловой изоляции внутри расплава стабилизируются фазы Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 , а без тепловой изоляции – фаза Fe_5Sn_3 .

На рисунке 13 представлено распределение температурного поля в реакционной зоне тигля в процессе электротермической обработки. В отсутствие теплоизоляции наблюдаются выраженные температурные градиенты как в вертикальном, так и в радиальном направлениях реакционного тигля. Например, температурный градиент между крышкой тигля и его центральной областью по вертикальной оси составляет до 20°C , тогда как в радиальном направлении этот показатель превышает 10°C . При использовании теплоизоляционных материалов радиальные температурные градиенты снижаются до уровня нескольких градусов, а вертикальные – до значений, не превышающих 8°C .

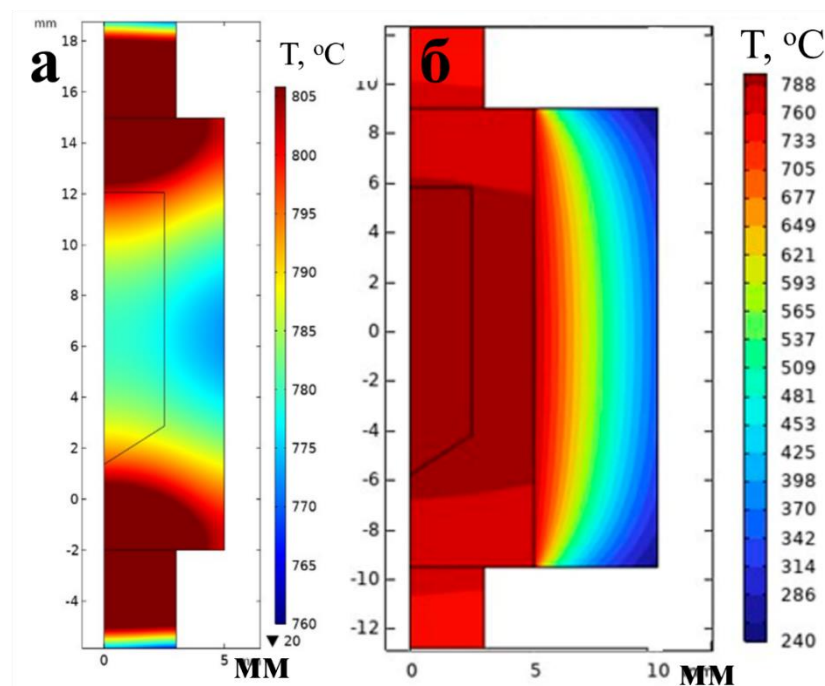


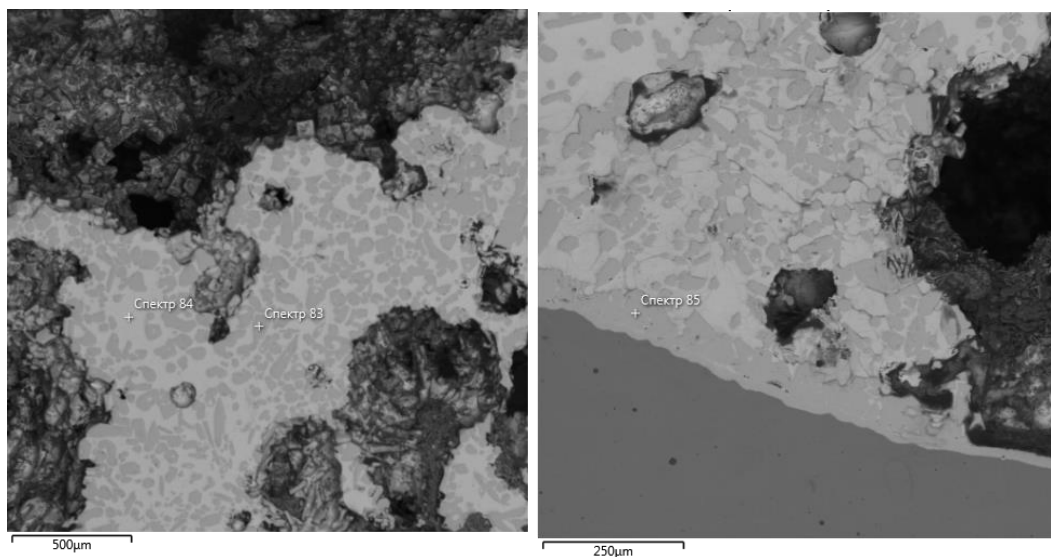
Рисунок 13 – Температурный профиль реакционного тигля под действием тока а) с использованием теплоизоляции из углеродного войлока, б) без использования теплоизоляции

Анализ результатов моделирования позволил объяснить особенности фазообразования в реакционных тиглях с теплоизоляцией и без неё [106]. В отсутствие теплоизоляции наружные стенки тигля охлаждаются сильнее, чем реакционный объем, что приводит к занижению величины перегрева внутреннего реакционного пространства при измерении температуры с помощью вваренной в стенку тигля термопары. Это, в свою очередь, вызывает отклонение от целевой температуры и смещение в другую область фазовой диаграммы, где наиболее устойчивой фазой является Fe_5Sn_3 . Перегрев более чем на 10°C способствует росту агломератов фазы Fe_5Sn_3 как при длительной, так и при кратковременной электротермической обработке, а также к отсутствию внутри расплава фазы Fe_3Sn_2 . Последняя может быть обнаружена только на границе железа и олова, где температура ниже. Применение теплоизоляции снижает температурные градиенты, что позволяет избежать сильного отклонения от целевой температуры как на границе зоны реакции, так и внутри расплава, обеспечивая воспроизводимость результатов и соблюдение требований по поддержанию температуры.

Все последующие электротермические отжиги проводились с использованием теплоизоляции для обеспечения воспроизводимости результатов. Данные экспериментов представлены на рисунках 14–17. Как было отмечено ранее, применение электрического тока может заменить длительную термическую обработку. Отжиги проводились в температурном диапазоне от 700°C до 800°C для подтверждения соответствия экспериментам реакционного тигля известной фазовой диаграмме Fe-Sn. Время электротермической обработки составляло

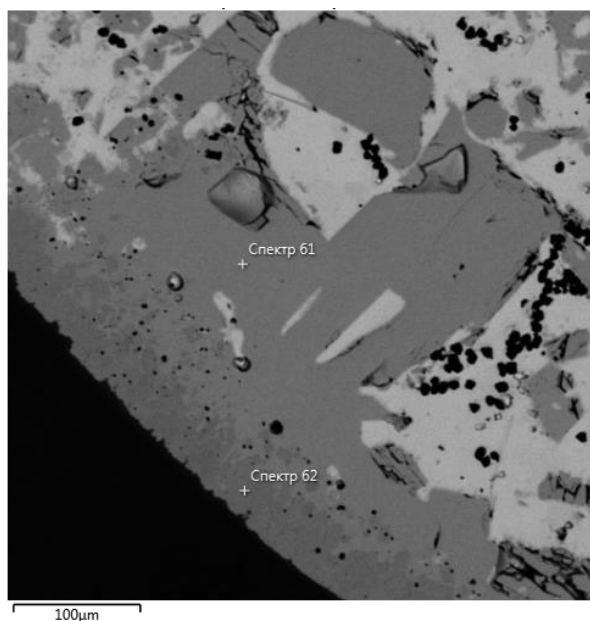
6 часов. На рисунке 14 видно, что фазовый состав реакционного тигля ограничивается тремя фазами: α -Fe, β -Sn и FeSn. Последний интерметаллид может наблюдаться и при более высоких температурах, так как легко образуется при распаде пересыщенных растворов и при распаде высокотемпературных интерметаллических фаз даже в условиях закалки в воду.

На рисунке 15 наблюдается образование интерметаллической фазы Fe_3Sn_2 с повышенным содержанием железа, которая добавляется к уже известной фазе FeSn. Эта фаза формируется тонким слоем вдоль границы реакционного пространства тигля, в то время как внутренний объем занимает интерметаллид FeSn, который при взаимодействии с α -Fe приводит к образованию нового интерметаллида. Дальнейшее увеличение температуры показано на рисунке 16. При $T = 775^\circ\text{C}$ фаза FeSn исчезает, и появляется фаза Fe_3Sn с еще более высоким содержанием железа по сравнению с фазой Fe_3Sn_2 . Значительная разница в концентрации позволяет легко различать фазы методом СЭМ благодаря их контрасту. На рисунке 17 изображён отжиг при 800°C . В этих условиях формируются три интерметаллические фазы: Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn_2 . Последние две имеют близкие концентрации, но их все ещё можно различить по элементному анализу и контрасту, а также они отличаются своей морфологией. Частицы фазы Fe_3Sn_2 имеют чёткие грани, в то время как частицы фазы Fe_5Sn_3 , напротив, не имеют чётко выраженных граней и больше принимают форму «пятен».



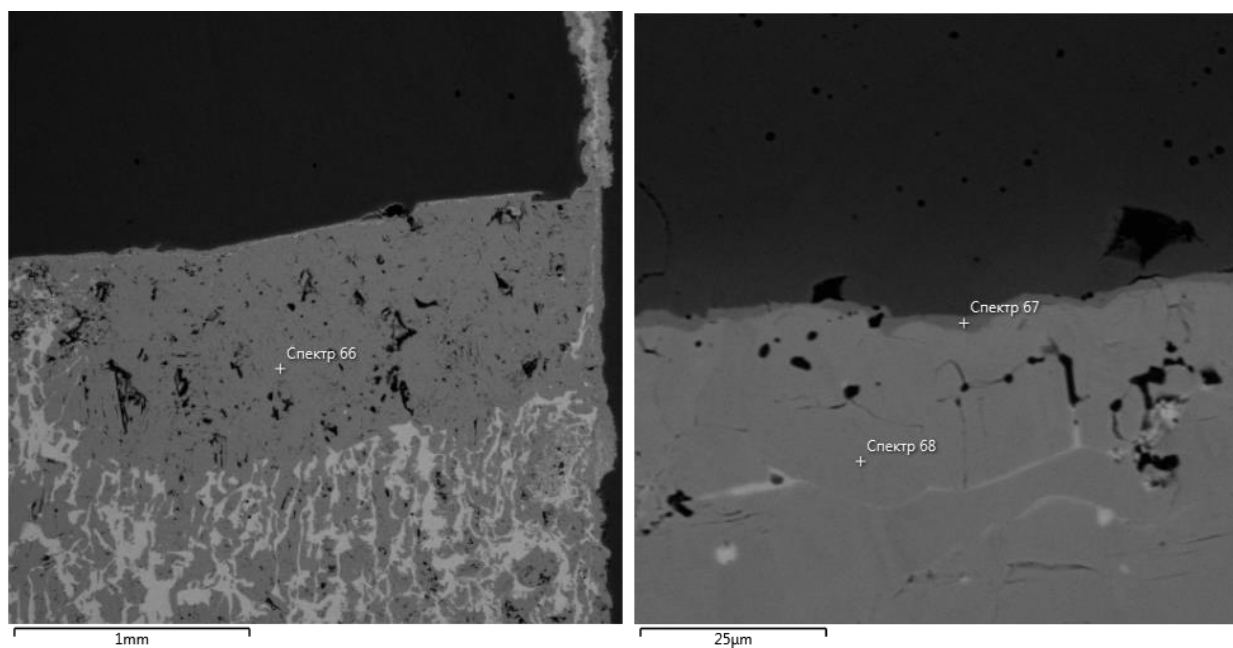
Спектр 83 – FeSn, Спектр 84 – Sn, Спектр 85 – FeSn

Рисунок 14 – Микрофотографии реакционного тигля Fe-Sn при воздействии постоянного электрического тока при температуре 700°C , в течение 6 часов.



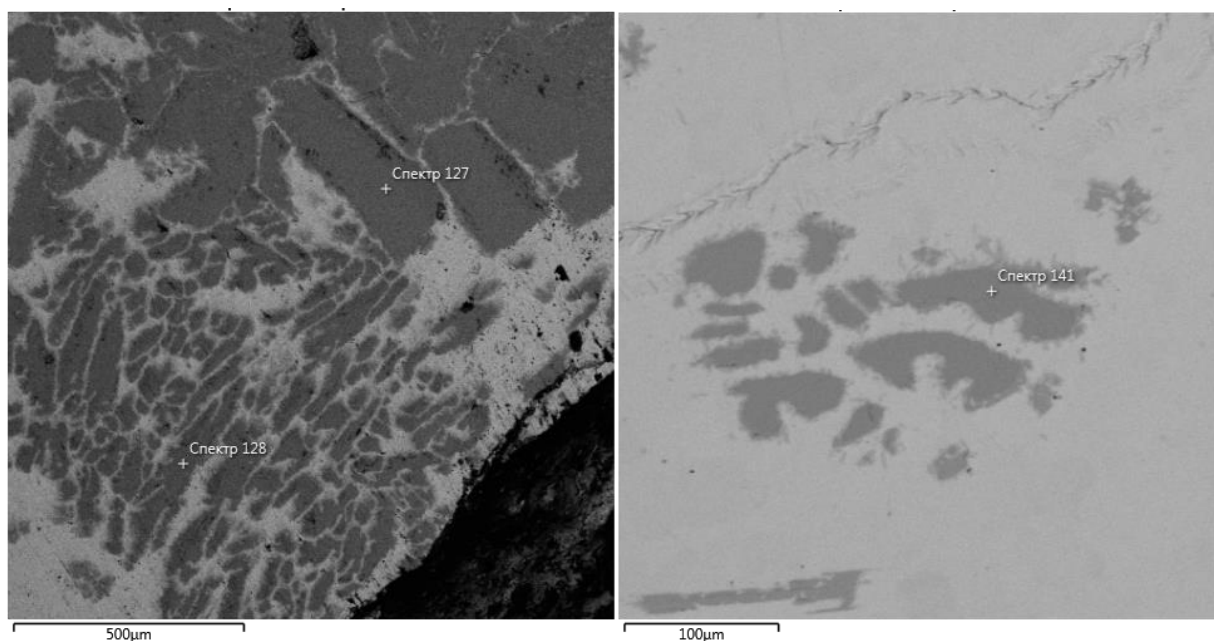
Спектр 61 – FeSn , Спектр 62 – Fe_3Sn_2

Рисунок 15 – Микрофотография реакционного тигля Fe-Sn при воздействии постоянного электрического тока при температуре 750 °C, в течение 6 часов.



Спектр 66 – Fe_3Sn_2 , Спектр 67 – Fe_3Sn , Спектр 68 – Fe_3Sn_2

Рисунок 16 – Микрофотографии реакционного тигля Fe-Sn при воздействии постоянного электрического тока при температуре 775 °C, в течение 6 часов



Спектр 127 – Fe_3Sn_2 , Спектр 128 – Fe_5Sn_3 , Спектр 141 – Fe_5Sn_3
 Рисунок 17 – Микрофотографии реакционного тигля Fe-Sn при воздействии постоянного электрического тока при температуре 800 °C, в течение 6 часов

Для проверки наблюдений, сделанных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), были проведены исследования доменной структуры реакционных тиглей, показанных на рисунке 18. При температуре 750 °C вблизи границы были обнаружены мелкие частицы с доменной структурой типа «звёздочки», соответствующие фазе Fe_3Sn_2 . Одновременно с этим наблюдались многочисленные частицы без выраженной доменной структуры, которые могут быть отнесены к фазе FeSn , являющейся плоскостным антиферромагнетиком. В случае рисунка 18(б) все частицы в реакционном тигле демонстрируют доменную структуру в виде «звёздочек» или «клиньев». Фазообразование протекает в соответствии с фазовой диаграммой, однако сформировавшийся слой Fe_3Sn слишком тонок для регистрации сигнала от частиц вблизи границы реакционного тигля. Рассматривая случай рисунка 18(в), видны как ранее представленные домены фазы Fe_3Sn_2 , так и ранее не наблюдавшиеся домены в форме полос на крупных частицах внутри реакционного пространства. Эти частицы относятся к фазе Fe_5Sn_3 . Данные домены не фиксируются при стандартной термической обработке, как видно из рисунка 18.

Магнитооптическая микроскопия позволяет подтвердить результаты элементного анализа, несмотря на близкие концентрации элементов в фазах Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn_2 . Эти фазы различимы как с помощью элементного анализа, так и посредством определения доменной структуры.

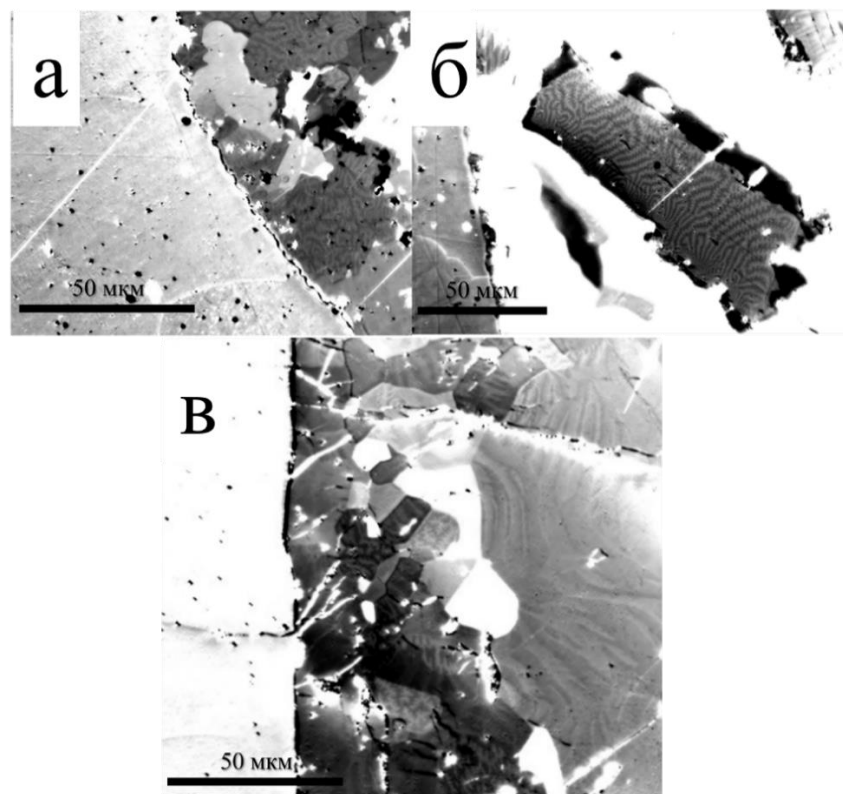
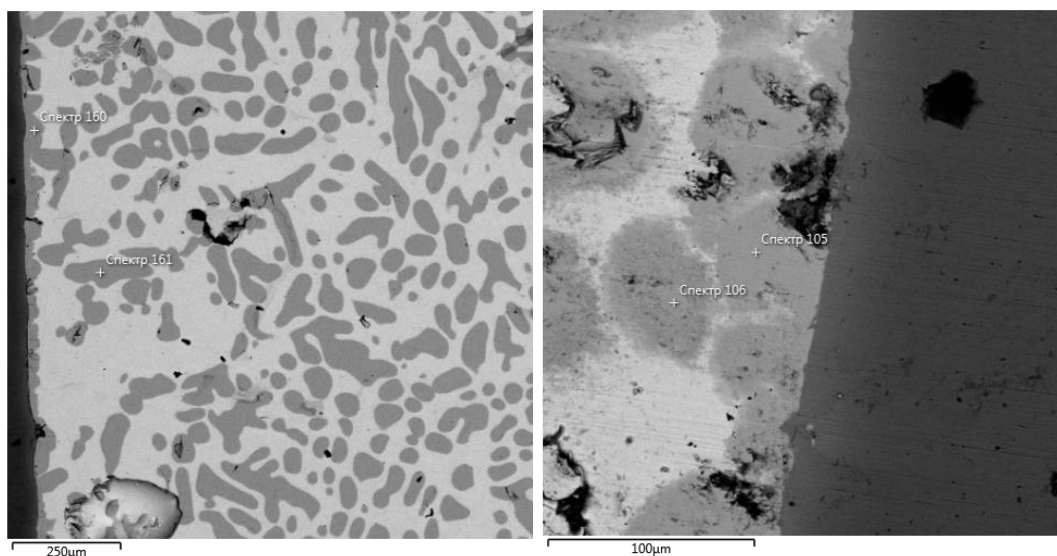
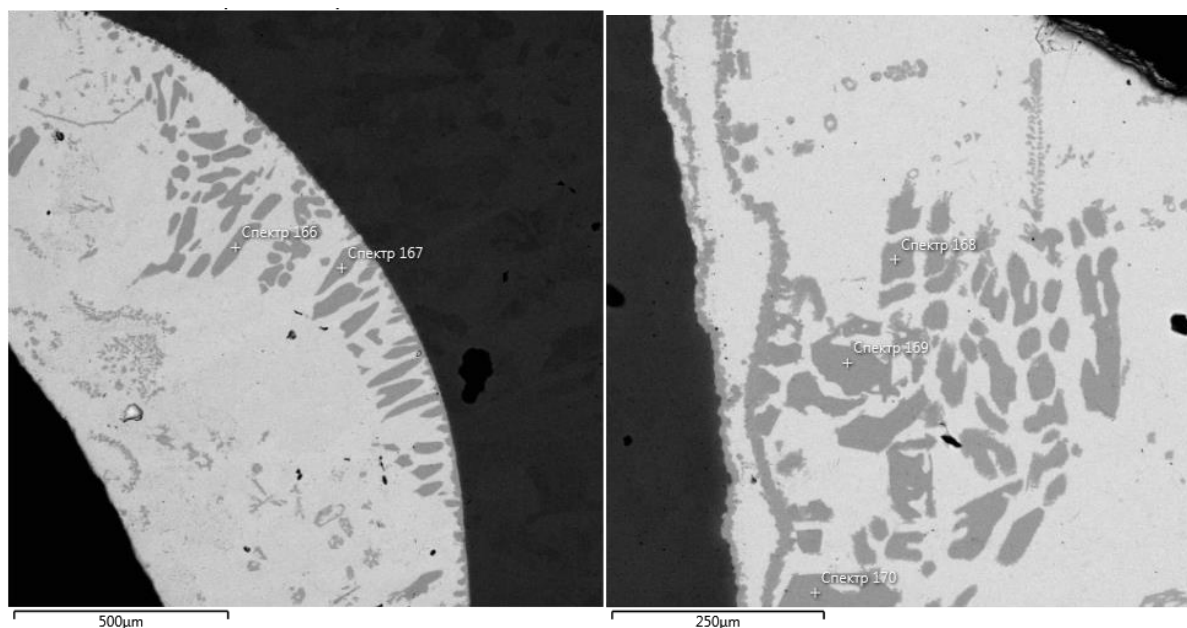


Рисунок 18 – Доменная структура реакционного тигля Fe-Sn, полученного без обработки электрическим током в течение 6 часов при следующих температурах: а) 750 °С, б) 775 °С, в) 800 °С

Так на рисунке 19 при температуре $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается картина равновесной фазовой диаграммы с образованием единственного интерметаллида Fe_5Sn_3 . А рисунок 20 при температуре $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ демонстрирует картину, схожую с постоянным электрическим током. Симметричная со случаем постоянного электрического тока картина наблюдается и в случае доменной структуры на рисунке 21.



Спектр 160 – Fe_5Sn_3 , Спектр 161 – Fe_5Sn_3 , Спектр 105 – Fe_5Sn_3 , Спектр 106 – Fe_5Sn_3
Рисунок 19 – Микрофотографии реакционного тигля Fe-Sn при воздействии постоянного электрического тока при температуре 850 °С, в течение 3 часов



Спектр 166 – Fe_5Sn_3 , Спектр 167 – Fe_5Sn_3 , Спектр 168 – Fe_5Sn_3 , Спектр 169 – Fe_3Sn_2 , Спектр 170 – Fe_3Sn_2

Рисунок 20 – Микрофотографии реакционного тигля Fe-Sn при воздействии постоянного электрического тока при температуре 800 °С, в течение 3 часов

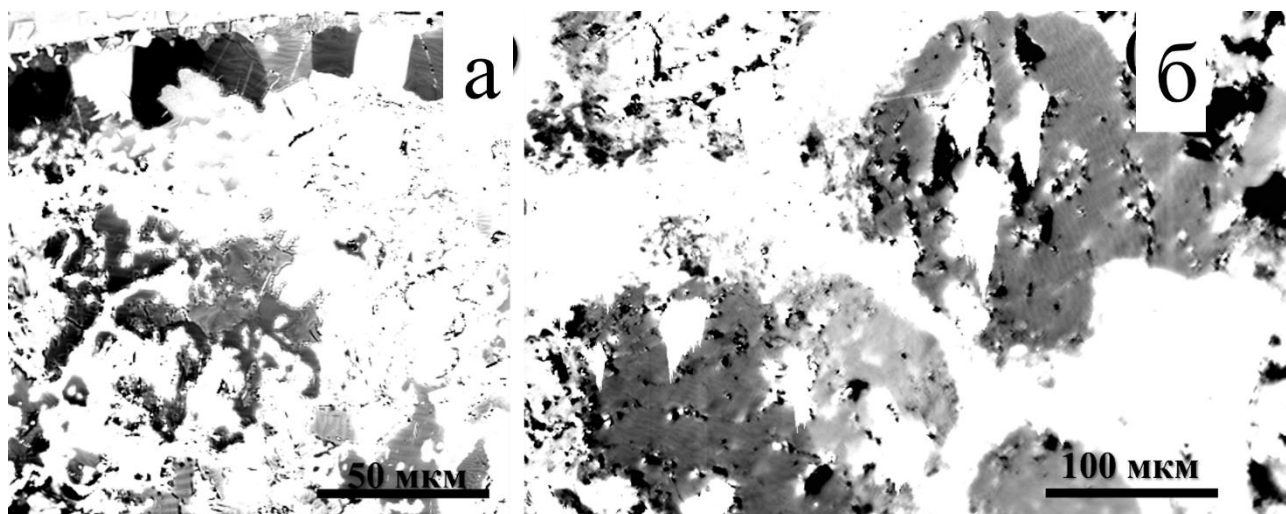


Рисунок 21 – Доменная структура реакционного тигля Fe-Sn при воздействии постоянного электрического тока в течение 3 часов при температуре а) 800°С б) 850°С

Постоянный электрический ток имеет более простую реализацию метода на практике в сравнение с переменным электрическим током. В случае последнего требуется как дополнительные трансформаторы, так и более мощные вычислительные системы для просчёта процессов. Однако имеются и плюсы, такие как ускорения процессов нагрева из-за наличия частоты переменного тока, так и увеличение плотности электрического тока. В случае постоянного электрического тока плотность находится в районе 2.1 А/мм^2 при применении переменного электрического тока плотность увеличивается вдвое, достигая 4 А/мм^2 . Такие увеличения, впрочем, могут приводить к перегревам системы и трудностям

воспроизводимости результатов, а значит требуют строго соблюдения геометрии тигля и теплоизоляции.

3.3 Фазообразование при электротермической обработке в системе Fe-Sn

В процессе электротермической обработки реакционных тиглей были получены результаты, позволяющие выявить закономерности фазообразования. Для анализа последовательности фазовых превращений целесообразно обратиться к фазовой диаграмме, представленной на рисунке 8. Предполагается, что при достижении температуры $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ инициируется процесс диффузии олова в железо. По мере постепенного растворения железа оловом и достижения насыщения раствора происходит последовательное формирование различных фаз. Первоначально образуется фаза Fe_3Sn_2 , затем, по мере дальнейшего растворения железа и насыщения расплава, формируется фаза Fe_5Sn_3 . Последней фазой, образующейся в данном процессе, является фаза состава Fe_3Sn .

Эта последовательность фазообразования существенно отличается от наблюдаемой в условиях отсутствия электрического тока. В отсутствие тока рост фазы Fe_5Sn_3 кинетически подавляется за счет преимущественного формирования фазы Fe_3Sn_2 . Образование фазы Fe_3Sn_2 происходит в первую очередь, и вновь образованные частицы Fe_5Sn_3 растворяются в олове, становясь дополнительным компонентом для роста фазы Fe_3Sn_2 . В результате в системе наблюдаются как кинетическое подавление, так и растворение фаз.

Поскольку все описанные процессы протекают под воздействием электрического тока, это указывает на наличие множества факторов, обусловленных электромиграцией. Эти явления рассматриваются в первой главе. Кроме того, электрический ток влияет на эффективную энергию активации взаимной диффузии и подвижность компонентов, что также играет важную роль в процессах фазообразования.

На рисунке 22 отчетливо наблюдаются значительные изменения профиля корпуса тигля в результате электротермической обработки постоянным током (DC) плотностью $2,1\text{ А/мм}^2$ в течение 3.5 часов по сравнению с термической обработкой. Дно правильного конуса стремится принять форму полусферы, чтобы минимизировать разницу в распределениях плотности электрического тока. Это изменение геометрии сопровождается значительным растворением железа и образованием большого количества интерметаллидов внутри реакционной зоны тигля.

Наблюдается различие в скоростях растворения внутренних поверхностей тигля. Таким образом, диаметр тигля увеличивается неравномерно: радиус в середине реакционной зоны

увеличивается на 15 мкм, в то время как вблизи верха и дна наблюдается изменение радиуса на 120 мкм. Дно растворяется на 310 мкм, а верх – только на 15 мкм.

Для понимания этих особенностей необходимо учитывать, что скорость растворения определяется коэффициентом диффузии [108,109], который, в свою очередь, зависит от плотности тока. Следовательно, распределение плотности электрического тока должно контролироваться размерами тигля для обеспечения воспроизводимости результатов. Кроме того, исследование [110] показало, что при плотности тока ниже определенного критического уровня вклад электромиграции в общий диффузионный поток становится незначительным. Таким образом, качественный и количественный анализ распределения плотности потока, перпендикулярного внутренним поверхностям реакционного тигля, является критически важным и исследуется с использованием моделирования в COMSOL.

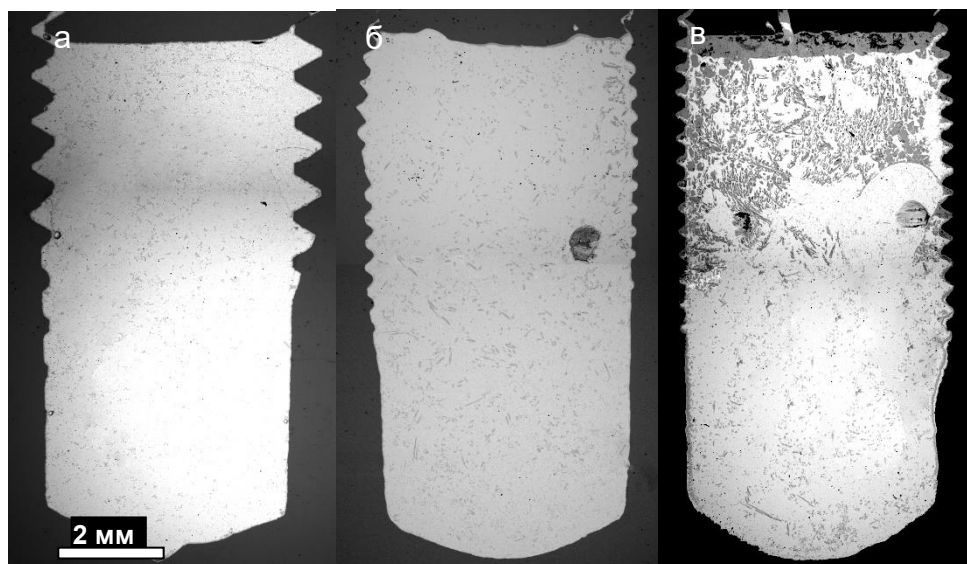


Рисунок 22 – СЭМ-изображение реакционных тиглей, полученных без (а) и в условиях токовой нагрузки, после (б) 30 мин и (а, в) 3.5 часов обработок.

Первой задачей при моделировании было учесть скорость растворения и сделать моделирование более точным. Динамика скорости растворения в зависимости от времени получена на основе анализа полученных данных микроскопии реакционных тиглей, отожжённых в течение 0.5, 1 и 3.5 часов при токовой нагрузке.

Затем для корректировки модели с учётом процесса растворения был реализован модуль «Деформированная геометрия». Этот модуль позволяет изменять геометрию и построенную на ней сетку в процессе работы. Были добавлены некоторые зависимости для скорости верхней, вертикальной стенки и нижней границы, после чего были произведены дополнительные расчёты. В результате изменение геометрии и положения внутренних границ привело к иной картине распределения температуры и плотности тока.

Поскольку скорости растворения связаны с величиной нормальной составляющей плотности потока электрического поля к контактной поверхности Fe|Sn, было проведено моделирование распределения силовых линий электрического поля внутри реакционного тигля на рисунке 23 (а) и определена величина падения плотности тока в различных участках тигля на рисунке 23 (б). Наибольшие плотности тока расположены со стороны нагревателей. Наибольшее количество силовых линий электрического поля проходит через олово внутри объёма зоны реакции, что объясняется меньшим сопротивлением олова по сравнению с железом при температуре отжига. Полученное распределение силовых линий электрического поля могло бы объяснить неравномерное изменение геометрии реакционного объёма тигля, вызванное растворением внутренних поверхностей на рисунке 23 (в). В случае стенки реакционного тигля наблюдается падение локальной плотности тока по сравнению со дном с 2,7 А/мм² до 1,7 А/мм² на рисунке 23 (б), такое падение приводит как к растворению, так и к снижению скорости диффузии.

В отсутствие электрического тока толщина растворенного слоя составляла всего 15 мкм. Чтобы объяснить столь колоссальную разницу между скоростями растворения при действии тока по сравнению с традиционными термическими обработками, полезно проанализировать её в рамках модифицированного уравнения Аррениуса (21) [110], в котором скорость растворения является функцией плотности электрического тока:

$$r = r_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = r' \exp\left(-\frac{Q}{RI}\right) \quad (21)$$

где r – скорость растворения,

r_0 и r' – константы коэффициента растворения,

T – температура,

I – приложенная плотность тока,

Q – энергия активации,

R – газовая постоянная.

Следовательно, при токовом воздействии процесс растворения будет определяться сочетанием электромиграции и термомиграции, что приводит к увеличению скорости растворения за счёт уменьшения энергии активации.

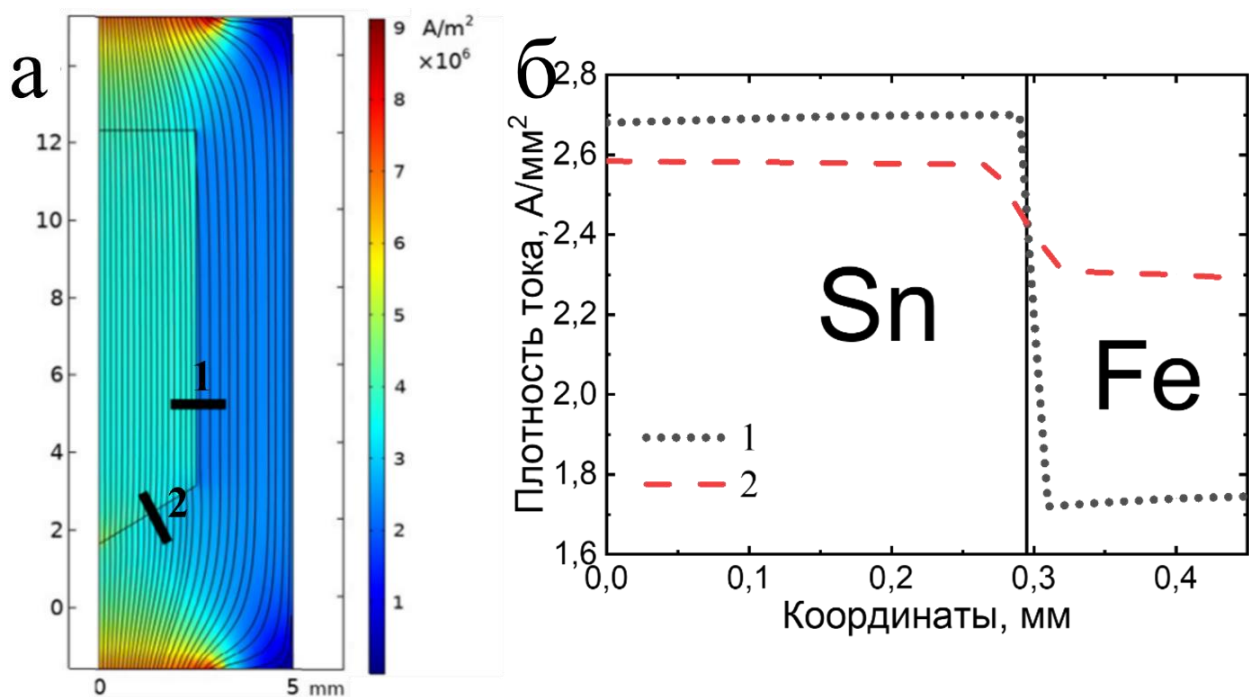


Рисунок 23 – (а) Распределение силовых линий электрического тока в реакционном тигле; (б) Профили локальной плотности тока, полученные вдоль черных линий на рисунке (а)

Вторым критерием, определяющим процессы растворения тигля и фазообразования, является направление тока. На рисунках 24 и 25 изображены диффузионные зоны сверху, посередине и внизу тигля, подвергнутого электротермической обработке в течение 0.5 и 3.5 часов. Поток электронов направлен вверх.

Установлено, что скорость растворения железа внизу (границе выхода электронов) в десять раз выше, чем вверху. Это приводит к быстрому обновлению нижнего интерфейса. Поскольку скорость растворения превышает скорость взаимной диффузии, в зоне реакции на дне наблюдаются только мелкие интерметаллические частицы. Кроме того, профиль последнего сильно протравлен. Результаты, продемонстрированные на рисунке 24, доказывают возможность совместного фазообразования интерметаллических фаз системы Fe-Sn. При этом скорость процессов фазообразования возрастает более чем на порядок. На рисунке 24(а) можно наблюдать толщину интерметаллического слоя более 100 мкм, и десятки мкм толщины в случае 25(б) и 25(в). Схожих результатов в условиях термического отжига можно достичь только увеличивая продолжительность эксперимента до нескольких недель, поскольку даже после 5 дней обработки толщина слоя достигает лишь десятков мкм.

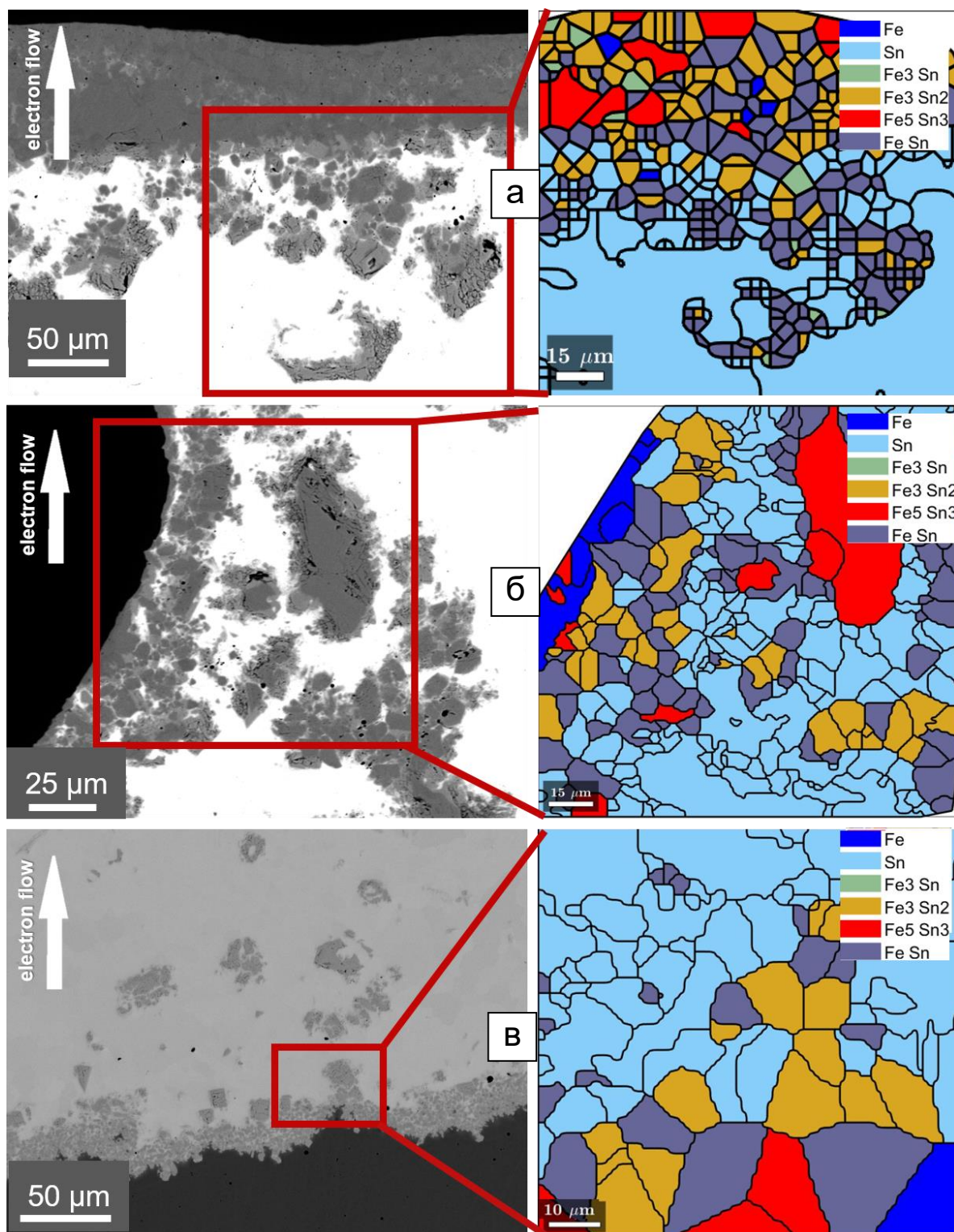


Рисунок 24 – СЭМ-изображение и EDS-карты верха (а), стенки в середине (б) и нижней части (в) реакционного тигля, полученные при токовой нагрузке в течение 0.5 часа.

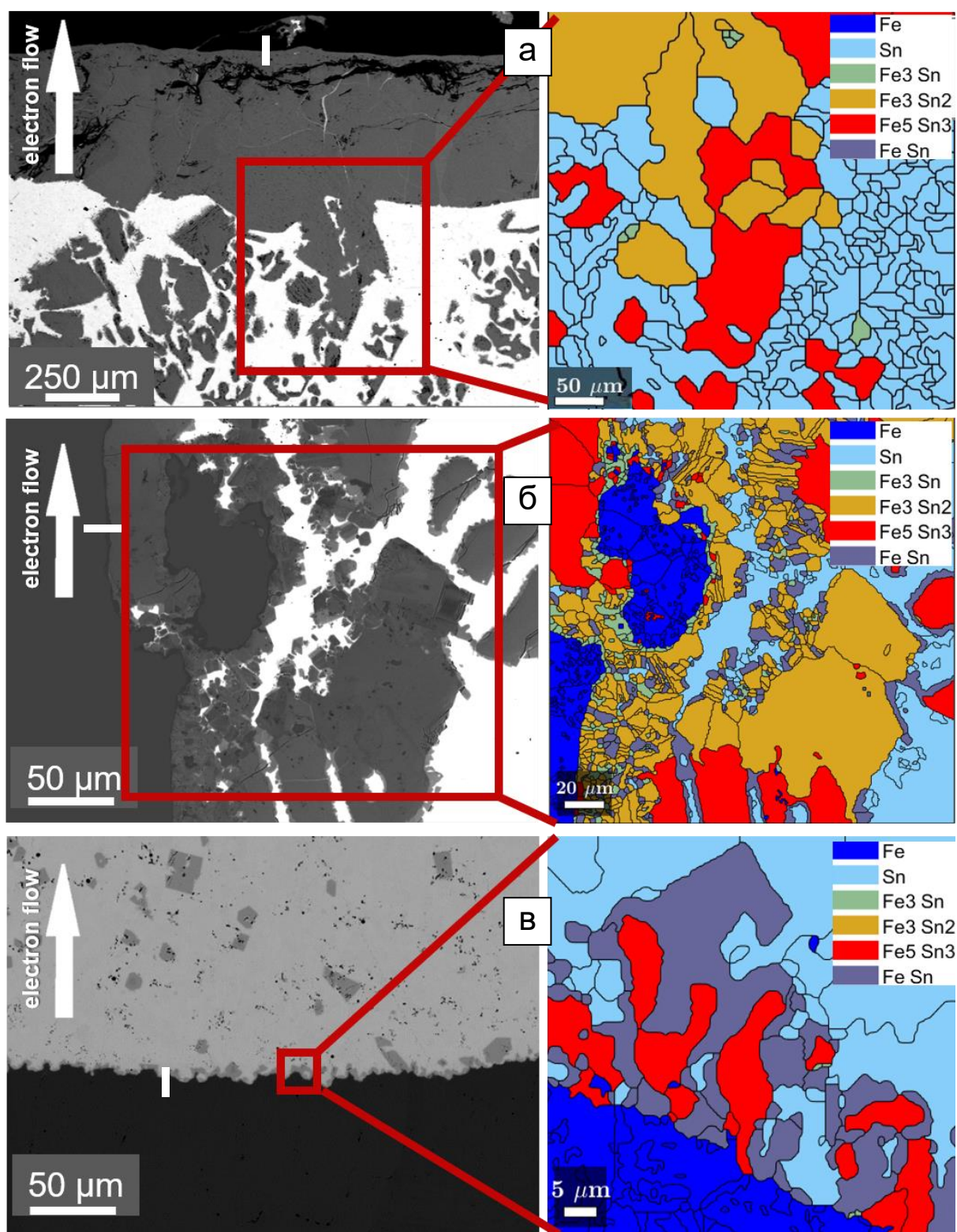


Рисунок 25 – СЭМ-изображение и EDSD верхней (а), стенки в середине (б) и нижней части (в) реакционного тигля, полученные при напряжении током в течение 3.5 часов

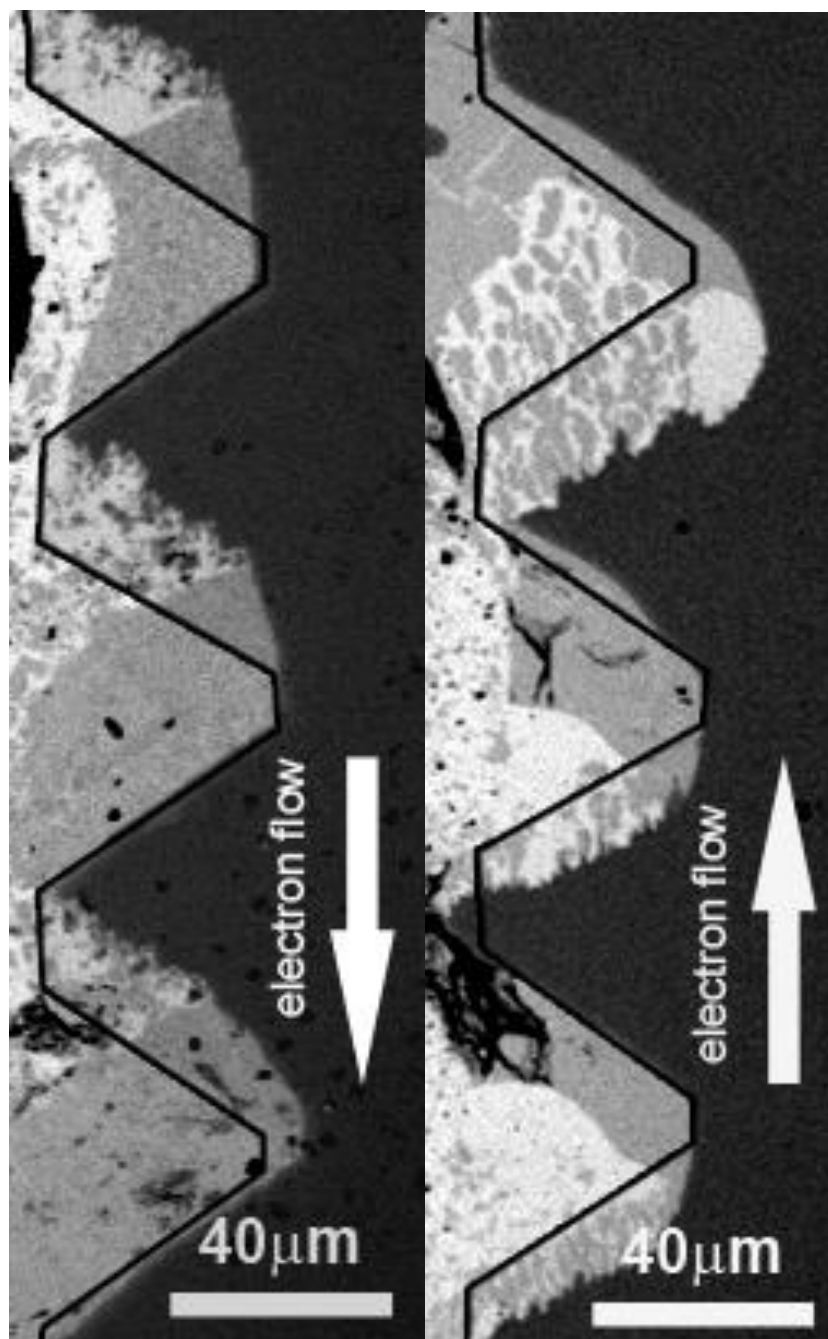


Рисунок 26 – СЭМ-изображение реакционных тиглей, полученных под током в течение 3.5 часов при различных направлениях потока электронов. Сплошной линией показано положение внутренних поверхностей до электротермической обработки.

В верхней части тигля на рисунке 25(а) наблюдается толстая и сплошная многослойная интерметаллидная область. В этой части тигля скорость растворения достаточно медленная и дополнительно сдерживается интерметаллидными слоями на границе твёрдой и жидкой фаз.

В средней части на рисунке 25(б) тигля на границе раздела твёрдой и жидкой фаз из-за скромных значений нормальной составляющей плотности потока тока и низкой скорости растворения образуются тонкие слои соединений Fe_3Sn и Fe_3Sn_2 . Тогда как в нижней части на рисунке 25(в) толщина слоя не превышает нескольких мкм. Наблюдаются в этом случае только Fe_5Sn_3 и продукт распада пересыщенного раствора и других фаз – соединение FeSn .

Эти особенности обусловлены главным образом электромиграцией ионов Fe в расплаве металлического олова. Согласно уравнению (13), можно рассчитать z^* для компонентов системы Fe-Sn. Тогда получим следующие рассчитанные значения для ионов железа и олова равны $z^*(\text{Fe}) = -8$ и $z^*(\text{Sn}) = 2$. Следовательно, приложив к тиглю напряжение, можно усилить движение ионов железа в направлении потока электронов.

Переключая полярность напряжения, изменяются скорости растворения внутренних интерфейсов. На рисунке 26 видно, что при действии тока один край резьбы, используемый в качестве внутреннего маркера диффузионного процесса, остаётся неповреждённым, а другой край полностью растворяется. Очевидно, что направление потока примесей совпадает с направлением потока электронов. Избыток ионов железа ускоряет образование интерметаллической фазы на поверхности противоположной кромки.

Кроме того, наряду с изменением скоростей растворения при переключении направления потока тока, фазообразование определяется влиянием полярности электрического тока, которое влияет и на межфазные реакции [58]. В частности, если направление потока электронов совпадает с направлением электромиграции основного компонента, то второй член в уравнении (15) будет положительным; в противном случае он будет отрицательным. Анализ экспериментальных данных показывает, что в данном случае формирование интерметаллических слоев Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3 , обусловленное миграцией ионов железа в расплаве олова под воздействием электрического поля, будет ускорено. В то же время, образование слоя Fe_3Sn , происходящее в результате твердотельной диффузии олова в железе, будет подавлено по сравнению с системой без воздействия электрического тока.

При анализе микроскопических изображений, представленных на рисунках 24, 25 и 26, удалось реконструировать эволюцию процесса фазообразования в реакционном тигле под воздействием электрического тока и выявить его особенности в сравнении с традиционным отжигом. Установлено, что процесс фазообразования проходит через несколько стадий и протекает как на поверхности зоны реакции, так и в расплаве. На начальной стадии на противоположных границах выхода электронов между твёрдой и жидкой фазами формируются частицы Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3 , как показано на рисунке 24 (а) и (б). Одновременно растворенные атомы железа переносятся к границе входа электронов потоком, вызванным электромиграцией и свободной конвекцией расплава. Внутри реакционного пространства эти атомы вступают в реакцию с расплавом в присутствии электрического тока высокой плотности, что приводит к стабилизации фаз Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn_2 , как видно на рисунке 24(б). В ходе дальнейшего отжига происходит агломерация интерметаллидных частиц. В результате на границе входа электронов образуется толстый интерметаллидный слой, а в расплаве формируются многофазные частицы диаметром в несколько сотен микрометров, как показано на рисунке 1 (в). Частицы Fe_3Sn_2 и

Fe_5Sn_3 визуально различаются, как видно на рисунке 27 (а) и (б): первые имеют четко выраженную форму с гранями, тогда как частицы Fe_5Sn_3 характеризуются тенденцией к нечёткой форме. На заключительной стадии на границе раздела твердого раствора на основе Fe и интерметаллидного слоя, когда концентрация олова достигает соответствующего уровня, происходит образование тонкого слоя фазы Fe_3Sn , как показано на рисунке 25 (а) и (б).

Удалось решить проблему «исчезнувших» фаз в реакционном объёме, и образовались все три интерметаллические фазы, соответствующие равновесной фазовой диаграмме. Следует отметить, что количество фазы Fe_3Sn_2 превышает количество Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn более чем в пять раз. Для объяснения этих особенностей ниже рассматриваются механизмы, управляющие процессом фазообразования под действием электрического тока.

В работах [53,57] подчёркивалось, что равновесие фазового превращения сдвинуто в сторону образования ядер с более высокой электропроводностью, что объяснялось различной величиной и знаком работы пондеромоторных сил ядер в пространстве с более высокой электропроводностью. Предложенный механизм фазообразования при токовом напряжении может способствовать одновременному росту как фаз Fe_3Sn_2 , так и Fe_5Sn_3 . Если сравнить проводимости фаз Fe_5Sn_3 [111] и Fe_3Sn_2 [112], то фазовое равновесие должно сместиться в сторону фазы Fe_5Sn_3 из-за её более высокой проводимости.

Другое явление, которое может повлиять на фазовое превращение, связано с локализованным нагревом, возникающим в результате усиленного рассеяния на примесях в расплаве, что создаёт области повышенной температуры или «горячие точки». В частности, зерна Fe_3Sn_2 обладают более высоким удельным сопротивлением по сравнению с жидкой фазой олова и за счёт эффекта Джоулева нагрева могут преодолевать температурный интервал стабильности интерметаллической фазы, который, согласно фазовой диаграмме, составляет около $T_{\text{dec}} = 806\text{ }^{\circ}\text{C}$ на рисунке 8. Для оценки эффекта перегрева было проведено моделирование COMSOL и установлено, что из-за высокой температуропроводности расплава и малых размеров примесей температура последних отклоняется не более чем на 0,1–0,2 $^{\circ}\text{C}$ от средней температуры расплава.

Более того, было выдвинуто предположение, что электрический ток изменяет фазовое равновесие материалов из-за напряжения, вызванного электрическим током, что вносит вклад в свободную энергию Гиббса. Первое определяется диффузией ЭМ-индуцированных вакансий и адатомов. С помощью моделирования COMSOL оценена величина эффективного внутреннего давления, приводящего к появлению градиента напряжений.

Вначале, поскольку существуют некоторые расхождения между моделированием COMSOL и уравнениями электромиграции (уравнение (15)) с точки зрения внутренних

напряжений, учтены последние во время расчета, делая коэффициент диффузии зависимым от давления.

Температурные зависимости коэффициента диффузии Sn в Fe и Fe в Sn взяты из работ [27,113]. При моделировании пристальное внимание обращено на диффузию олова в железе, поскольку в этом случае скорость диффузионных процессов связана с твердотельным механизмом реакции. Исходя из предположения, что диффузия олова и железа регулируется вакансионным механизмом, можно ожидать уменьшения скорости диффузии с ростом внутреннего эффективного давления, которое рассматривается как источник замещения внутренних напряжений. Для рассмотрения зависимости коэффициента диффузии от давления в зоне реакции использовалось следующее уравнение (23) [27]:

$$D \approx D_0 \cdot e^{\frac{-\Delta V_{act} \cdot P}{kT}} \quad (23)$$

где P – давление, ΔV_{act} – активационный объем, k – постоянная Больцмана.

На втором этапе концентрационные профили глубины диффузии олова в железо использовались для оценки внутреннего эффективного давления, возникающего при токовом напряжении. Для этого вдоль белых линий на рисунке 25 для каждой области тигля собирались экспериментальные данные, результаты изображены на рисунке 27 с помощью диаграмм рассеяния. Глубина диффузии равна 3 мкм, 17 мкм и 37 мкм на дне, сверху и стенке реакционного тигля соответственно. При обычном отжиге глубина диффузии составляла около 8 мкм.

На последнем этапе необходимо рассмотреть диффузионные особенности при токовом напряжении, которые проявляются согласно уравнению (15) при замедлении диффузии из-за внутреннего градиента напряжения наряду с ускорением диффузии, вызванным электромиграцией, моделирование проводилось со скорректированными значениями коэффициента диффузии с использованием уравнения (23). Ожидалось обнаружение сжимающих напряжений в верхней части тигля из-за избытка адатомов и растягивающих напряжений в нижней части из-за диффузии вакансий, индуцированных ЭМ.

В результате нам удалось определить адекватные значения эффективного давления, чтобы расчётные профили глубины диффузии соответствовали экспериментальным данным (сплошные линии на рисунке 27). В частности, эффективное внутреннее давление равно $P=0$ ГПа, $P=0,8$ ГПа и $P=1,1$ ГПа для дна, стенки и верха реакционного тигля соответственно.

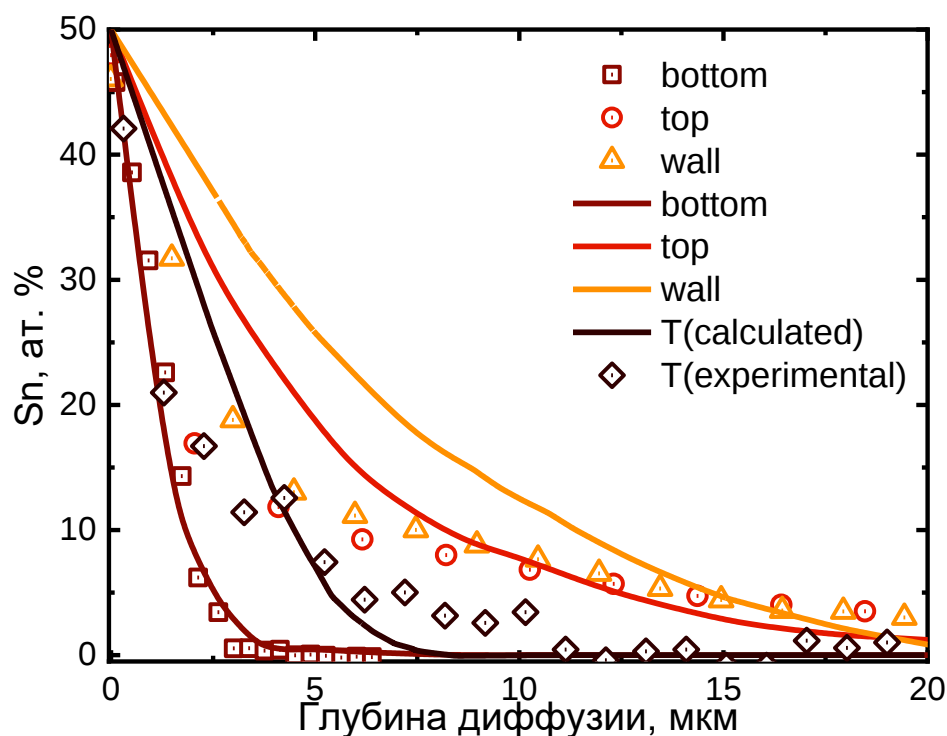


Рисунок 27 – Профили глубины диффузии для реакционных тиглей, подвергнутых традиционной и электрической нагрузке в течение 3.5 часов при температуре 800 °С. Сплошные линии соответствуют результатам моделирования COMSOL Multiphysics.

Стоит отметить, что расчётные значения соответствуют определенному распределению плотности тока, которое, в свою очередь, определяется выбором материалов, размерами реакционного тигля и силой тока. Таким образом, в каждом случае необходимо проводить аналогичное моделирование для определения условий фазообразования в реакционном тигле при токовом напряжении.

Для выявления возможных структурных искажений при фазообразовании в условиях токового напряжения использованы два независимых метода: магнитооптический эффект Керра и анализ средней разориентации зёрен для оценки локальной разориентации зёрен, вызванной ЭМ-индуцированными воздействиями.

Карты средней разориентации зерна представляют собой средний коэффициент разориентации данной точки и среднюю ориентацию её соседей с тем же зерном [114,115]. Анализ результатов EBSD, основанный на параметрах разориентации, границы раздела фаз верхней части реакционного тигля, подвергнутого электротермической обработке в течение 3,5 часов, представлен на рисунке 28. Результаты кернелевской разориентации дают нам приблизительное значение 0,5 градуса. Средний анализ разориентации показал, что в случае плотности тока (2,1 А/мм²) не было деформации сжатия или растяжения даже после длительного времени воздействия [116].

Стоит отметить, что авторы часто подчёркивают важность критических значений тока, так, например, в работе [117], степень пересыщения увеличивается с ростом плотности тока, начиная с некоторого критического значения (более 200 А/мм² для диффузионной пары Sn-Pb). Более того, в работе [110] авторы обнаружили существование пороговой плотности тока, при которой инициируется избыточное растворение Sn в Pb. Это означает, что только выше некоторого критического значения плотности электрического тока термодинамическое равновесие изменяется под действием тока. Поэтому важно оценить значение первого для анализа возможного фазового перехода при электротермической обработке реакционных тиглей. Как показано на рисунке 23, расчётное значение плотности тока на два порядка, ниже предполагаемого для наблюдения электромиграционного воздействия.

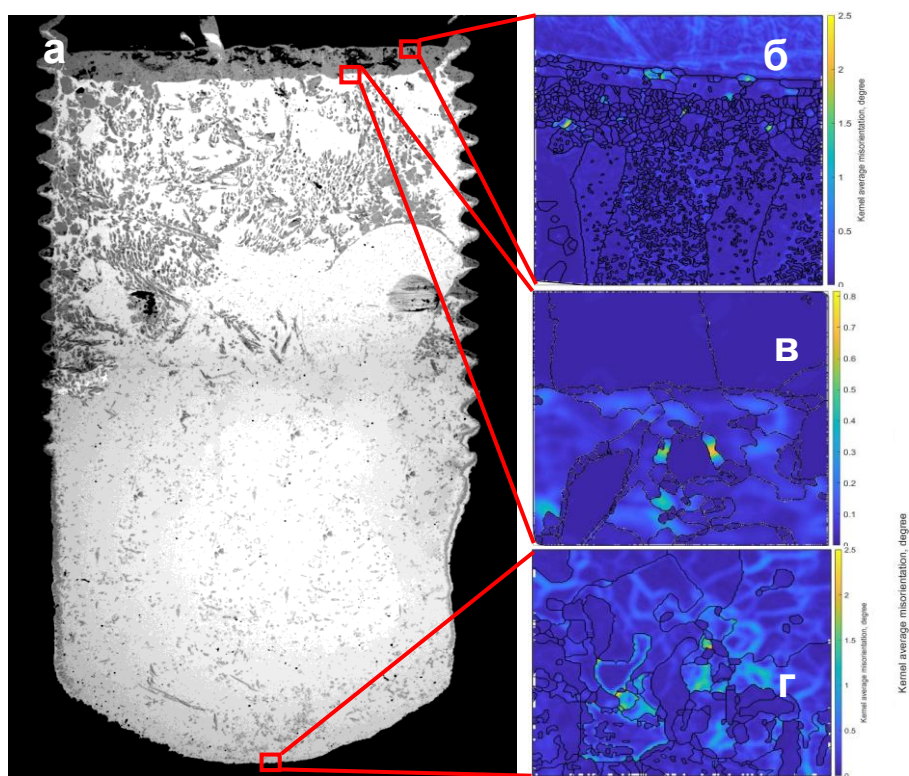


Рисунок 28 – СЭМ-изображение (а); карты средней разориентации верхней (б), границы раздела фаз твердая-жидкая (в) и нижней (г) реакционного тигля, полученные при токовом напряжении в течение 3.5 часов

Причины отсутствия внутренних напряжений после электротермической обработки могут заключаться в текстурировании зёрен и высокой скорости растворения. В процессе электротермической обработки внешнее электрическое поле может способствовать текстурированию зёрен интерметаллида в процессе их роста. Это текстурирование может привести к уменьшению внутренних напряжений, так как оно способствует более упорядоченной и равномерной структуре материала. В ходе электротермической обработки скорость растворения материала, особенно на дне тигля, может превышать скорость диффузии

вакансий. Вакансии, которые являются источниками растягивающих напряжений, могут не успевать диффундировать в достаточном количестве, чтобы создать значительные растягивающие напряжения. Это приводит к снижению уровня внутренних напряжений в материале. Таким образом, сочетание этих факторов может способствовать отсутствию или значительному снижению внутренних напряжений после электротермической обработки.

Чтобы избежать возможного заблуждения, вызванного текстурированием интерметаллидных зёрен под действием электрического поля, было проведено исследование магнитной доменной структуры. Поверхностная магнитная доменная структура весьма чувствительна к любым внутренним напряжениям, даже тем, которые остались после механической полировки [118]. Поэтому её наблюдение может быть информативным высокопроизводительным методом обнаружения напряжений внутри зёрен. На рисунке 29(б) изображена доменная структура частицы с двумя контрастными областями. В области посередине находятся домены кинжалов. Эти области соответствуют фазе с одноосной анизотропией. Объединив EBSD и магнитооптические изображения, делаем вывод, что эта область относится к Fe_3Sn_2 . Другая часть частицы не имеет доменной структуры при той же настройке микроскопа, а это означает, что по физическим свойствам её можно отнести к Fe_5Sn_3 .

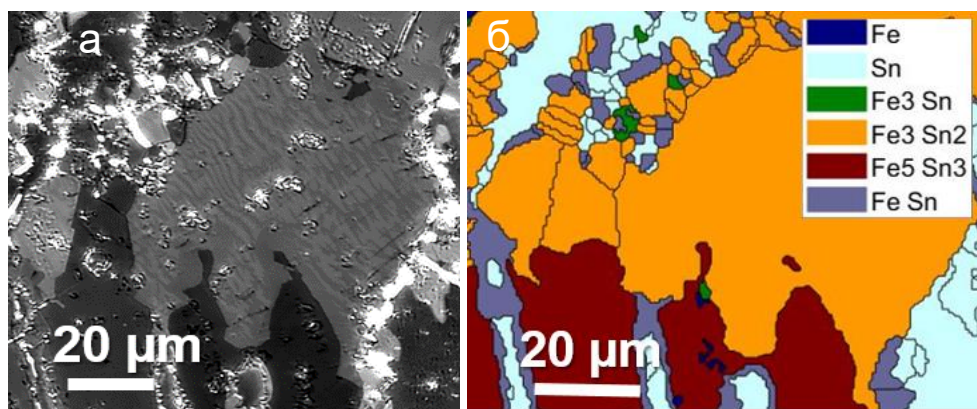


Рисунок 29 – Изображение частицы, полученной в результате электротермической обработки длительностью 3.5 ч при 800 °С и при плотности тока 2.1 А/мм² а) магнитооптическое изображение б) фазовая карта после анализа дифракции отражённых электронов

Сравнительный анализ изображений 31 и 9, демонстрирующих равновесную доменную структуру на поверхности реакционных тиглей, подвергнутых традиционному отжигу, не выявил существенных различий. Это указывает на отсутствие значительных внутренних напряжений в исследованных областях реакционных тиглей после электротермической обработки. Расчётные значения эффективного внутреннего давления частично согласуются с результатами косвенных исследований внутренних напряжений. В частности, для дна

реакционного тигля результаты расчетов методом конечных элементов свидетельствуют об отсутствии давления. В то же время завышенные значения давления на верх и стенку реакционного тигля могут быть объяснены снижением коэффициента диффузии вследствие образования интерметаллидного слоя на границе реакционного объема.

3.4 Выводы к главе 3

Был разработан модифицированный метод реакционных тиглей, который позволяет исследовать фазовые диаграммы многокомпонентных систем при воздействии электрических токов высокой плотности (свыше 10^6 А/м²). Анализируя прямые измерения энтальпии образования интерметаллидов Fe-Sn и результаты электронной микроскопии, было установлено, что электрический ток влияет на скорость фазообразования в системе. Это, в свою очередь, помогает решить проблему «недостающих» фаз, характерную для данного метода комбинаторного анализа. В частности, при электротермической обработке реакционных тиглей Fe-Sn при температуре $T = 800$ °С и плотности тока $j = 2.1 \cdot 10^6$ А/м² удалось стабилизировать все интерметаллидные фазы, указанные на равновесной диаграмме состояния.

В данном исследовании была проведена электротермическая обработка реакционных тиглей системы Fe-Sn с различной продолжительностью, как с использованием дополнительной теплоизоляции, так и без неё. В ходе работы были выявлены закономерности фазообразования во времени, а также изучено влияние температурных градиентов внутри диффузионной зоны реакционного тигля на стабильность фаз. Для объяснения особенностей синтеза интерметаллических фаз было выполнено численное моделирование с помощью программного обеспечения Comsol Multiphysics. Сравнение экспериментальных данных и результатов моделирования показало корреляцию между величиной температурных градиентов и кинетикой фазообразования. В частности, было установлено, что при отсутствии теплоизоляции внешних стенок реакционного тигля происходит значительный перегрев расплава, что приводит к образованию интерметаллических соединений, устойчивых при более высоких температурах. Применение теплоизоляции позволило термостатировать весь реакционный объем внутри тигля. В результате фазовый состав продуктов реакции как в объеме тигля, так и на границах олова и железа был одинаковым: одновременно формировались как обогащенные оловом фазы Fe₃Sn₂, так и Fe₃Sn₃. Учитывая необходимость регулирования температуры, теперь можно обеспечить воспроизводимость результатов электротермической обработки реакционных тиглей. Кроме того, точный контроль

температуры является необходимым условием для построения и исследования изотермических сечений многокомпонентных фазовых диаграмм.

Комбинация моделирования в Comsol Multiphysics с анализом экспериментальных данных позволила определить и тщательно исследовать основные характеристики и закономерности, типичные для процессов диффузии, растворения и фазообразования, которые происходят в диффузионной зоне реакционного тигля во время его электротермической обработки. Отклонение от температуры проведения отжига, согласно моделированию, составляет не более 8 °С.

Глава 4. Исследование процессов фазообразования реакционного тигля в многокомпонентной системе Nd-Zr-Fe-Co-Ti

4.1 Импульсный режим электротермической обработки реакционного тигля

Кинетическое влияние электрического тока было подтверждено при изучении двухкомпонентной системы Fe-Sn, однако наблюдать какие-либо изменения равновесных концентраций компонентов в интерметаллических соединениях не удалось, так же как не было обнаружено метастабильных интерметаллических соединений, не представленных на равновесной фазовой диаграмме. Это можно связать как с высокой стабильностью интерметаллидов Fe-Sn при высоких давлениях, так и с недостаточной величиной плотности электрического тока.

Одним из способов увеличения плотности тока может быть переоборудование установки для преобразования режима переменного тока в импульсный режим, как продемонстрировано на рисунке 30. Данное преобразование проводится с помощью установки диодного моста, после установки переменный ток «выпрямляется» в импульсный постоянный, что позволит сохранить эффект поляризации при процессах фазообразования. Дополнительно подключается пропорционально-интегрально-дифференцирующий (ПИД) регулятор, которым можно будет снижать подаваемую частоту импульсного тока, что позволит одновременно подавать высокоамперную нагрузку при электротермической обработке. В этом случае при снижении частоты тока удаётся сохранить скорость нагрева, устойчивость температурного режима и при этом поднять плотность электрического тока на порядок, при сохранении геометрии реакционного тигля. Таким образом с плотности электрического тока порядка 10^6 А/м², в моменте подачи импульса можно достичь плотности порядка 10^8 А/м², а усреднённая плотность электрического тока внутри реакционного пространства тигля будет составлять 10^7 А/м². Впрочем, в обзоре ранее проведённых работ было отмечено, что максимальная плотность тока в импульсе может играть более важную роль, чем средняя плотность тока.

Так импульсный режим электрического тока имеет следующие параметры работы: частота тока 5 Гц, напряжение тока в цепи порядка 8 В, плотность тока при пиковых нагрузках достигает 10^8 А/м². Напряжение и частота электрического тока измерялись портативным цифровым осциллографом Hantek. Предложенный режим работы представляет собой усовершенствованный режим постоянного тока. Значительное увеличение плотности электрического тока и напряжения, вероятно, окажет влияние на процессы образования фаз в системе Fe-Nd-Ti. Распределение плотности тока в данном реакционном тигле представлено

на рисунке 31. Из этого распределения видно, что максимальная плотность электрического тока будет наблюдаться внутри реакционного пространства, тогда как на границе реакционной зоны плотность уменьшается из-за контактного сопротивления и разницы в сопротивлениях Nd и Fe.

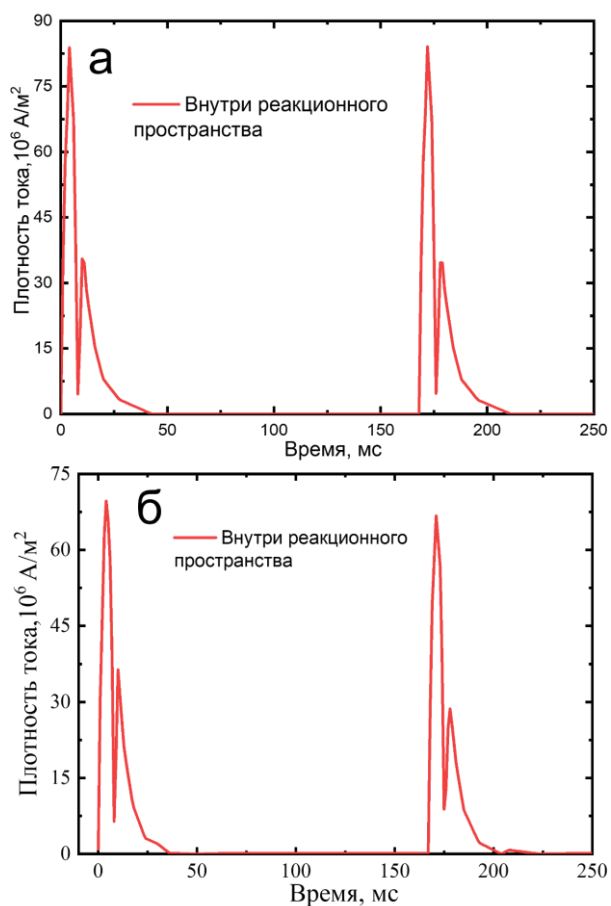


Рисунок 30 – Плотность электрического тока внутри реакционного тигля в импульсном режиме для а) Fe-Sn б) Fe-Nd



Рисунок 31 – Распределение плотности электрического тока в импульсном режиме в реакционном тигле при высоте нагревателей $h = 1 \text{ мм}$, диаметр реакционной зоны 6 мм

Геометрические параметры играют ключевую роль в расчёте конечной плотности электрического тока. Так, модификация геометрии реакционного тигля, в частности уменьшение его диаметра с 6 мм до 5 мм, может привести к изменению плотности электрического тока в реакционной зоне. В данном контексте геометрия может выступать в качестве лимитирующего фактора процессов электрообратки. Рисунок 32 демонстрирует зависимость плотности тока от размера тигля. Высота графитового нагревателя составляет 2 мм. На графике отображена зависимость плотности тока, измеренная в горизонтальной плоскости, проходящей через середину тигля. На рисунке 33 представлено моделирование распределения температурных полей и силовых линий электрического тока в системе Fe-Nd-Ti при импульсном режиме работы электрического тока.

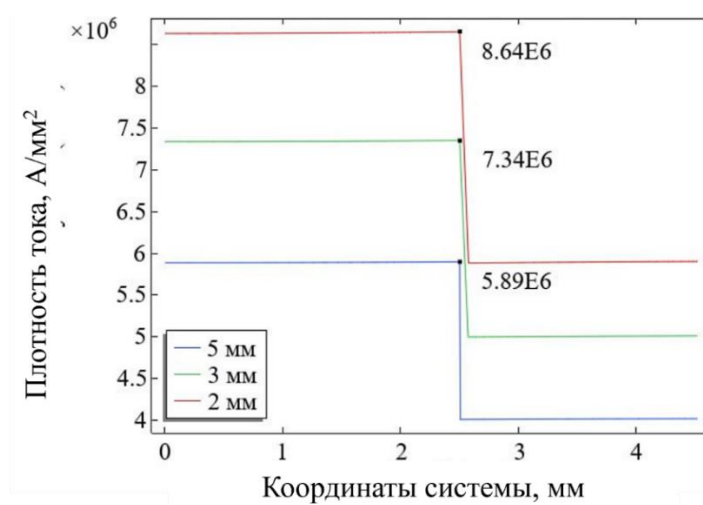


Рисунок 32 – Зависимость плотности тока (горизонтальный срез в середине) от размера тигля (графитовый нагреватель диаметром 6 мм и высотой 2 мм)

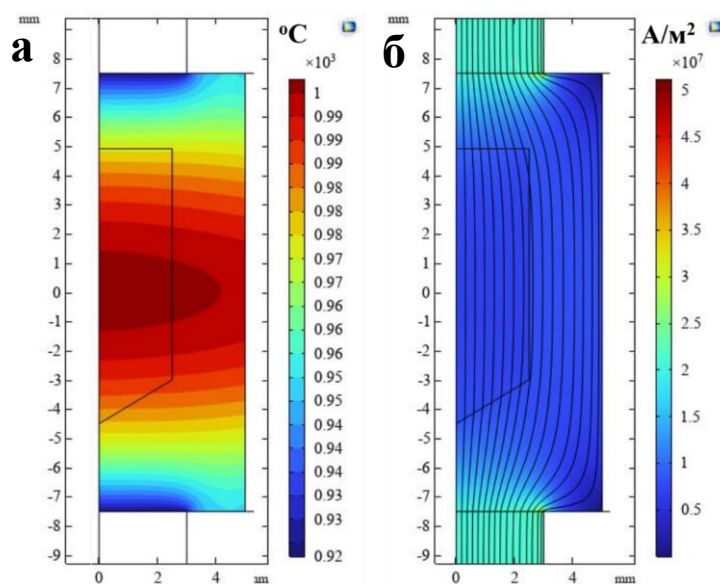


Рисунок 33 – Моделирование процессов в COMSOL™ а) Распределение температурного поля внутри реакционного тигля б) Распределение силовых линий электрического тока в реакционном тигле

4.2 Электротермическая обработка системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti

Разработанный модифицированный метод реакционного тигля, который позволяет исследовать фазовые диаграммы многокомпонентных систем при воздействии электрических токов высокой плотности с применением импульсной обработки (10^8 А/м²) был применён для проведения комбинаторного анализа многокомпонентной системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti. Анализируемая химическая система характеризуется наличием значительного количества различных интерметаллических фаз, каждая из которых обладает собственными специфическими областями гомогенности и уникальными особенностями взаиморастворимости отдельных компонентных элементов. Изучение данной многокомпонентной системы имеет особую значимость ввиду перспективности синтеза высокоэффективных постоянных магнитов, поэтому актуальность исследовательских работ в этой области сохраняет свою научно-практическую востребованность на протяжении последних десятилетий.

На первом шаге к изучению системы следует рассмотреть основные составляющие системы, на основе соединений которых и проходят основные исследования фазообразований. Данной системой является Nd-Fe и система Nd-Fe-Ti. Системы представлены следующими шестью фазами [119]: α -Fe, Nd, Fe₂Ti(2:1), Nd₂Fe₁₇(2:17), Nd₃Fe_{27.5}Ti_{1.5}(3:29), NdFe₁₁Ti(1:12). Интерметаллические фазы с неодимом представляют наибольший интерес, а самой перспективной с точки зрения магнитных свойств является фаза NdFe₁₁Ti, впрочем, и фаза Nd₃Fe_{27.5}Ti_{1.5} имеет потенциал в качестве магнитного материала. Все эти фазы образуются при достаточно высоких температурах (начиная с 800 °C), высокая стабильность всех компонентов наблюдается при температуре 1100 °C. Эта температура была выбрана в качестве температуры проведения всех последующих электротермических и термических обработок. Равновесные диапазоны составов трёх интерметаллических фаз с неодимом представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Диапазоны составов трех основных фаз.

Фаза	Nd, ат.%	Fe, ат.%	Ti, ат.%
Nd ₂ (Fe,Ti) ₁₇	11	Остальн.	0 – 3.8
Nd ₃ (Fe,Ti) ₂₉	9.4	Остальн.	4.0 – 5.1
Nd(Fe,Ti) ₁₂	7.9	Остальн.	6.5 – 8.1

Были подготовлены 2 реакционных тигля Fe-Nd для проведения термического и электротермического отжига при температуре 1100 °C. Термическая обработка проводилась в течение 3 дней, электротермическая – в течение 3 минут (из-за слишком высокой скорости

растворения тигля время обработки было сильно снижено). На рисунках 34 и 35 представлены результаты отжигов. Картины, наблюдаемые при отжигах, полностью соответствуют друг другу за исключением скорости процессов фазообразования, которые в случае импульсного тока значительно превосходят термический отжиг. По результатам проведённых экспериментов установлено, что образуется единственный интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, что полностью соответствует равновесной фазовой диаграмме этой системы.

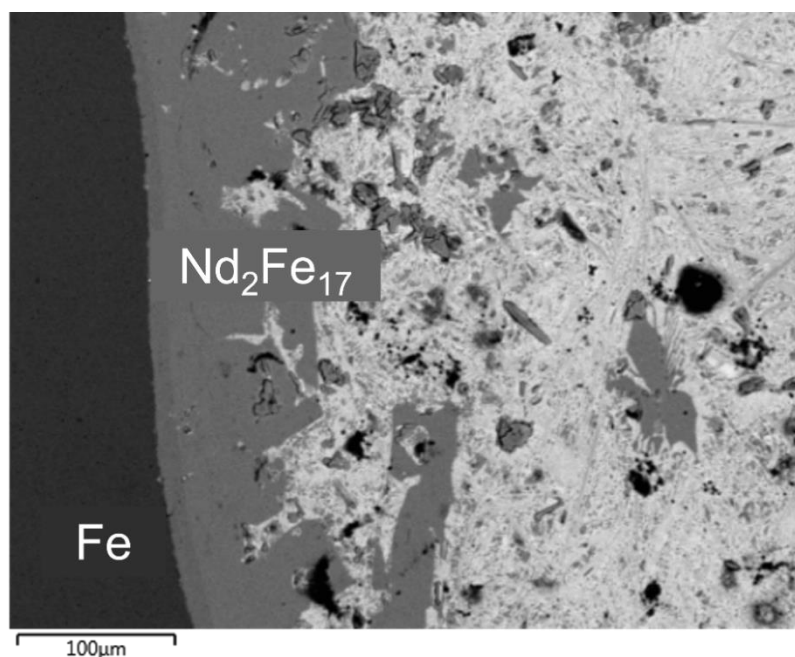


Рисунок 34 – СЭМ изображения реакционного тигля после термической обработки $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 3 дней

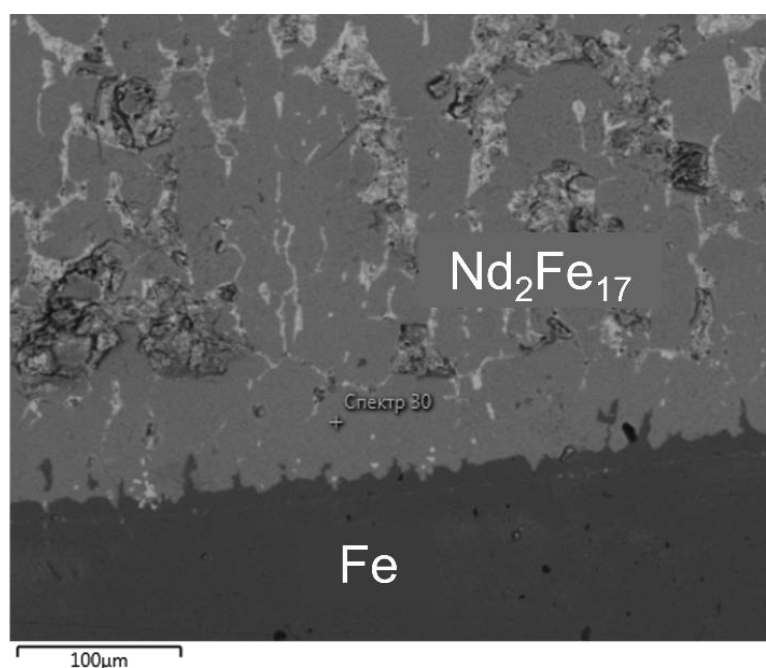


Рисунок 35 – СЭМ изображения реакционного тигля после электротермической обработки импульсным током, $T=1100^\circ\text{C}$ в течение 3 минут

Следующими были подготовлены реакционные тигли системы Nd-Fe-Ti. Сосуд тигля изготавливался из сплава $\text{Fe}_{95}\text{Ti}_5$, а внутрь помещался слиток неодима. Проведены серии термических и электротермических отжигов для изучения системы Nd-Fe-Ti при температурах $T=1100^\circ\text{C}$ для термического отжига и $T=1050^\circ\text{C}$ (рисунки 36 и 37). Температура электротермической обработки была снижена из-за слишком высокой скорости протекания растворения сосуда в результате чего продолжительные обработки длительностью более 1 ч проводить невозможно. По результатам термических отжигов с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии были обнаружены все 6 фаз, существующих на фазовой диаграмме. Фаза $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ образуется на границе сплава, фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ занимает большую часть внутреннего объёма реакционного тигля, фаза Fe_2Ti образуется островками вблизи границы сосуда реакционного тигля. Фаза $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ обнаружена в последнюю очередь после недели термообработки. Элементные составы обнаруженных фаз находятся в рамках их областей гомогенности согласно фазовой диаграмме.

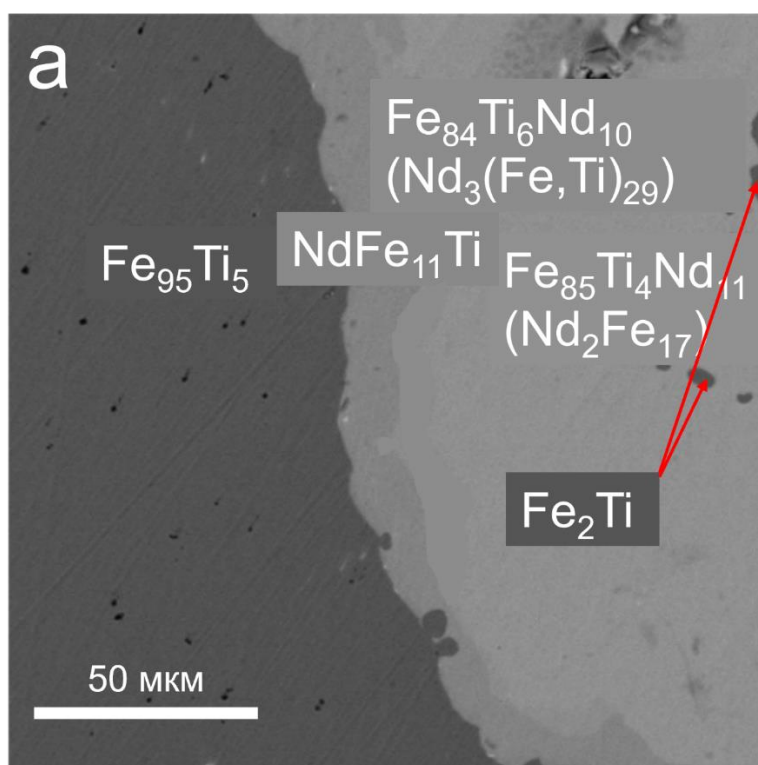


Рисунок 36 – РЭМ изображения реакционного тигля Nd-Fe-Ti после термической обработки при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 7 дней

В случае электротермических отжигов также были обнаружены все 6 фаз, однако образование фазы $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ можно обнаружить уже спустя полчаса электрообработки, что может говорить о большем влиянии электрического тока именно на эту фазу. Впрочем, ускорение процессов фазообразования можно отметить для всех интерметаллических соединений.

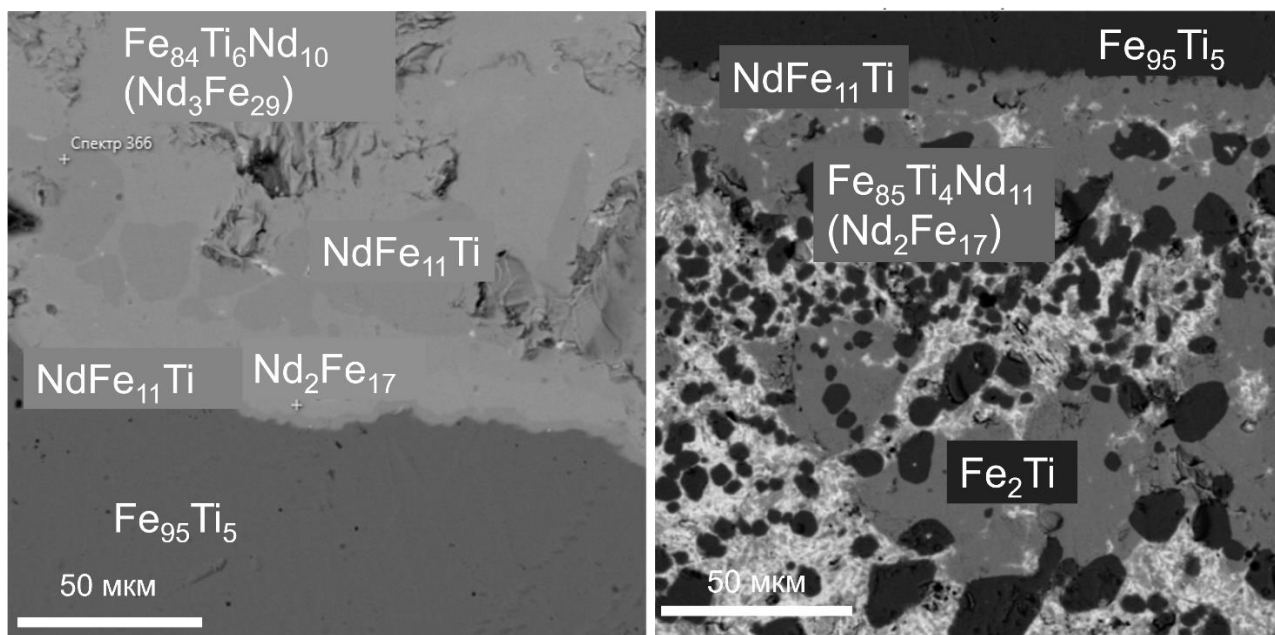


Рисунок 37 – Микрофотографии реакционного тигля Nd-Fe-Ti после электротермической обработки импульсным током, $T=1050^{\circ}\text{C}$ в течение 1.5 ч

Следующим шагом было предпринято установление зависимости скорости фазообразования от режима обработки реакционных тиглей. Температура проведения отжигов составляла 1050°C . Термический отжиг проводился в течение 1 дня, 3 дней и 1 недели, как показано на рисунке 38, электротермическая обработка импульсным током проводилась в течение 30 минут, 1 часа и 2.5 часов как показано на рисунке 39. По результатам отжига были подтверждены наблюдения предыдущих экспериментов и были установлены толщины интерметаллических слоёв на границе $\text{Fe}_{95}\text{Ti}_5\text{-Nd}$. Максимальная общая толщина интерметаллического слоя для термического отжига в течение недели составляет порядка 600 мкм, в случае же электротермического отжига толщина интерметаллида на границе реакционного пространства составляет порядка 20000 мкм. При этом нужно учитывать, что большое количество интерметаллической фазы при электротермической обработке находится внутри реакционной зоны тигля. Повысилась и скорость образования фазы $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ за 7 дней и 2.5 часа толщина слоя составила 40 мкм, что достаточно для чёткой фиксации состава и магнитных свойств с помощью методов дифракции отражённых электронов и магнитооптического эффекта Керра.

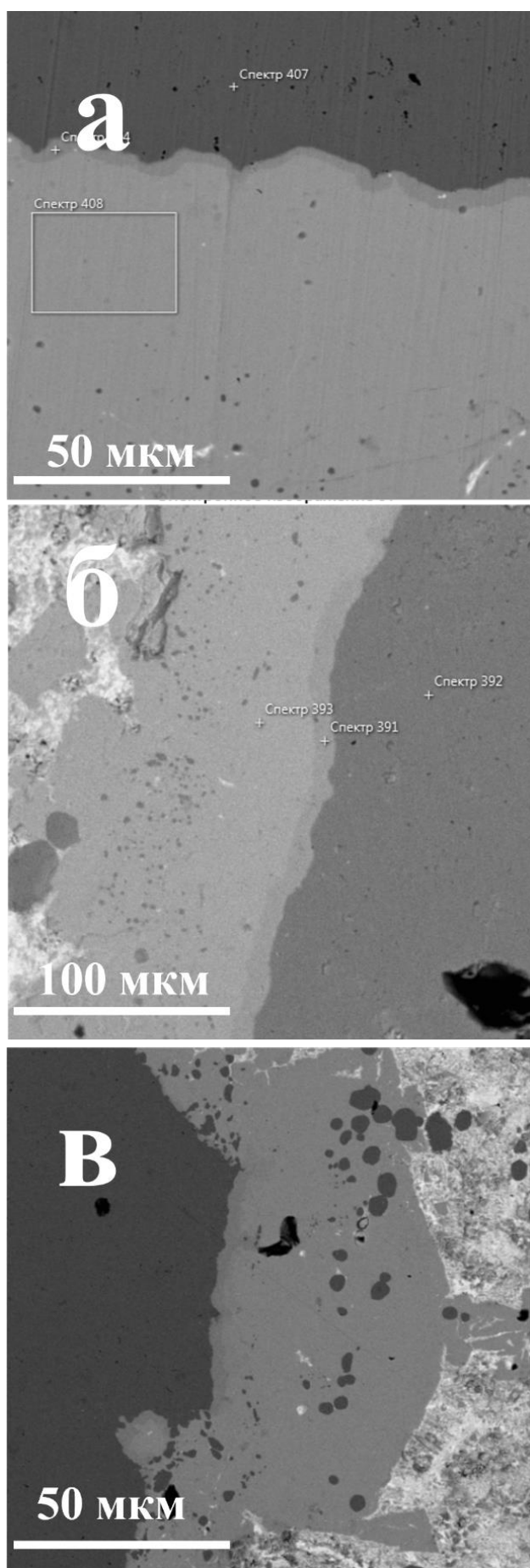


Рисунок 38 – СЭМ-изображение реакционных тиглей, полученных без тока при различной продолжительности отжига при $T=1050^{\circ}\text{C}$ а) 1 день; б) 3 дня; в) 7 дней.

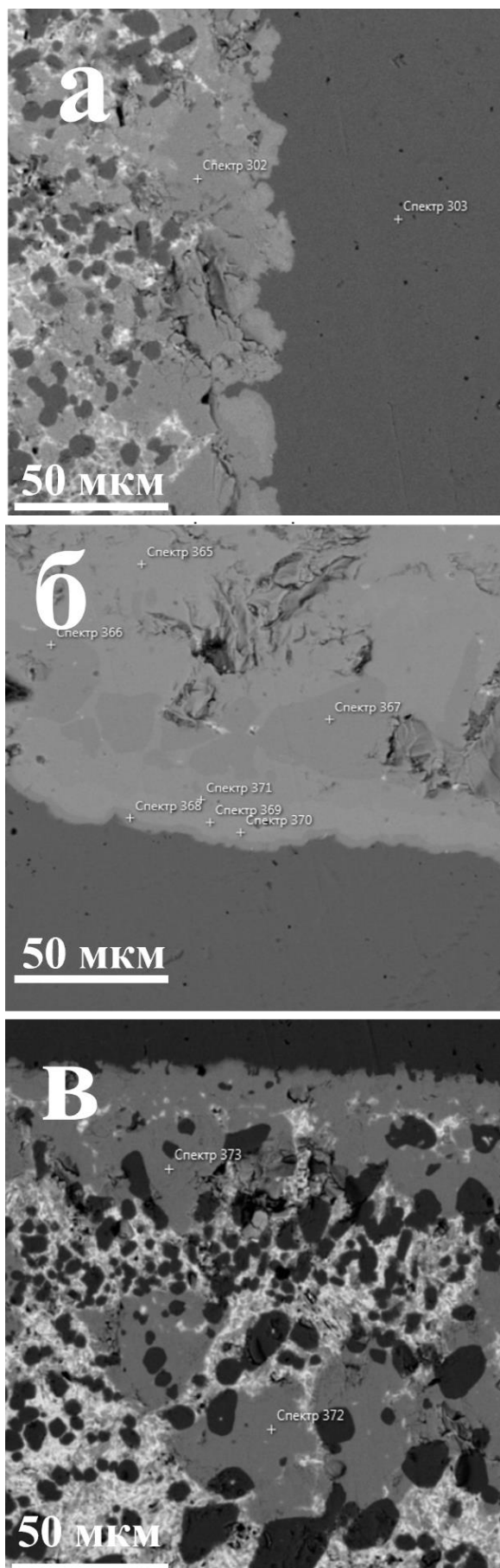


Рисунок 39 – СЭМ-изображение реакционных тиглей, полученных электротермической обработкой при различной продолжительности процесса при $T=1050^{\circ}\text{C}$ а) 0.5 ч; б) 1.5 ч; в) 2.5 ч

На рисунке 40 построены графики зависимости толщины интерметаллических слоёв вдоль границы реакционного объёма тигля. Следует отметить, что в случае термического отжига рост фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ наблюдается отдельно от фазы $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$, однако при электрообработке происходит одновременный рост фазы $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, поэтому они отмечены совместной линией роста.

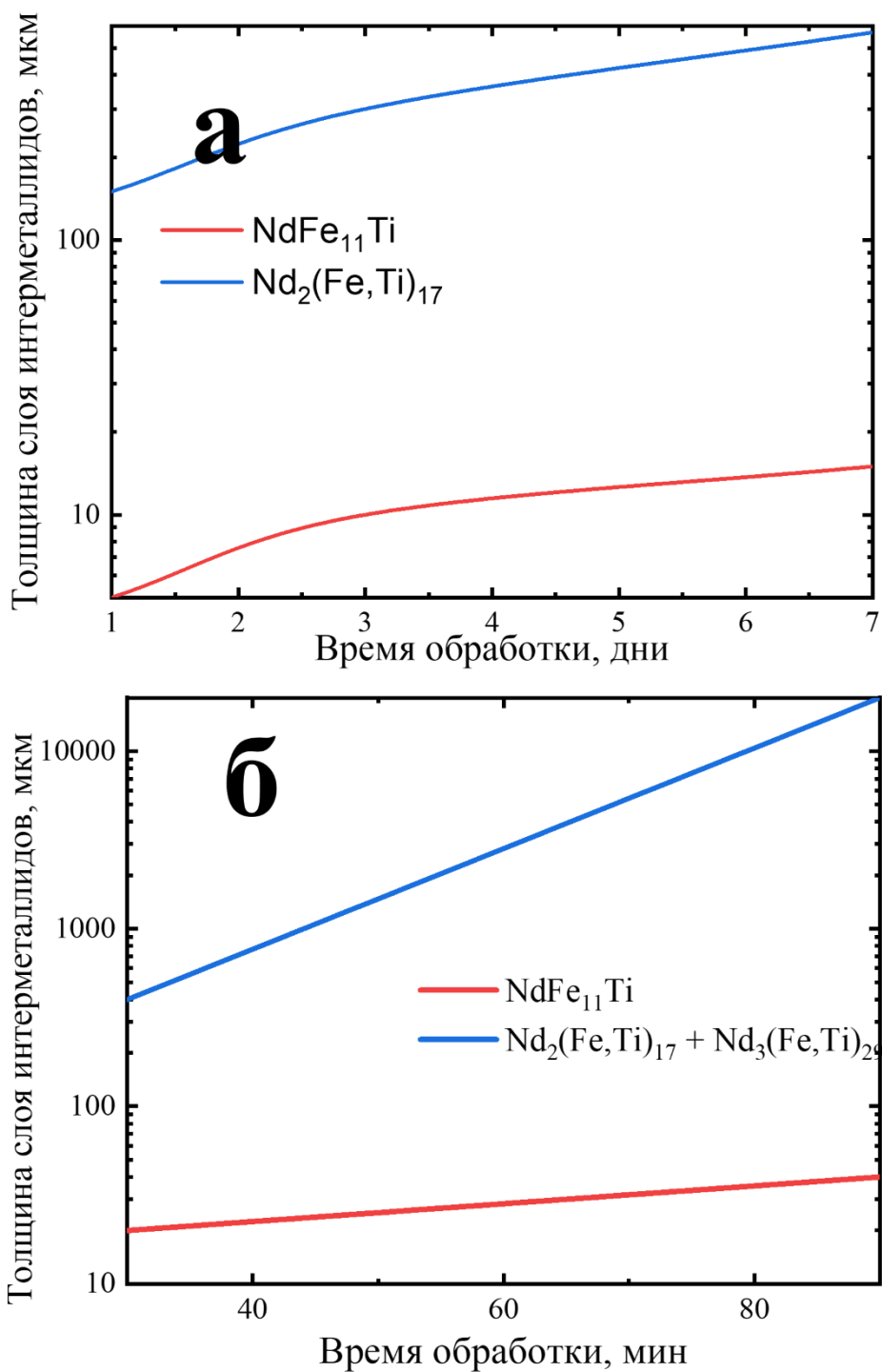


Рисунок 40 – Зависимость толщины интерметаллического слоя от времени обработки а) термический отжиг, б) электротермический отжиг

Последующие электротермические отжиги проводились длительностью в 1.5 ч. За это время образовывалось достаточное для чёткой фиксации количество фазы $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ и большой объём других интерметаллических фаз. На рисунках 41 и 42 продемонстрирован комбинаторный анализ с помощью трёх методов: СЭМ, магнитооптики и дифракции отражённых электронов.

Проведение такого перекрёстного анализа показало, что можно считать картину, полученную дифракцией отражённых электронов, близкой к достоверной. Поскольку как видно из рисунка 41(в) большую часть изображения занимает фаза $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, при это на магнитооптическом изображении 41(б) не удалось определить никаких доменов, что говорит об отсутствии фаз $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$, которые обладают намагниченностями типа лёгкая ось и типа лёгкий конус.

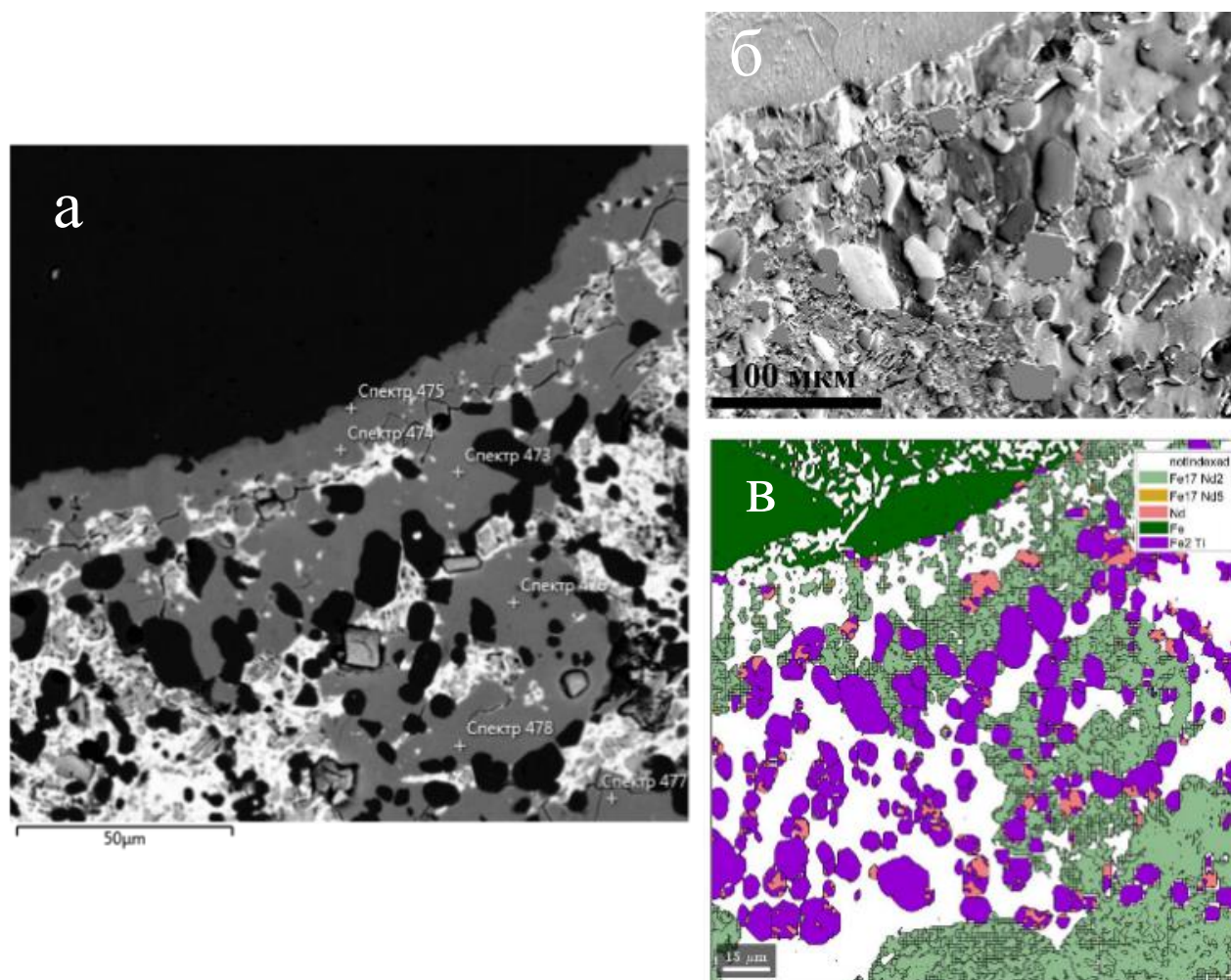


Рисунок 41 – Изображение верхней стенки реакционного тигля, полученные при электротермической обработке в течение 1.5 часов а) СЭМ, б) магнитооптика, в) фазовая карта на основе анализа дифракции отражённых электронов

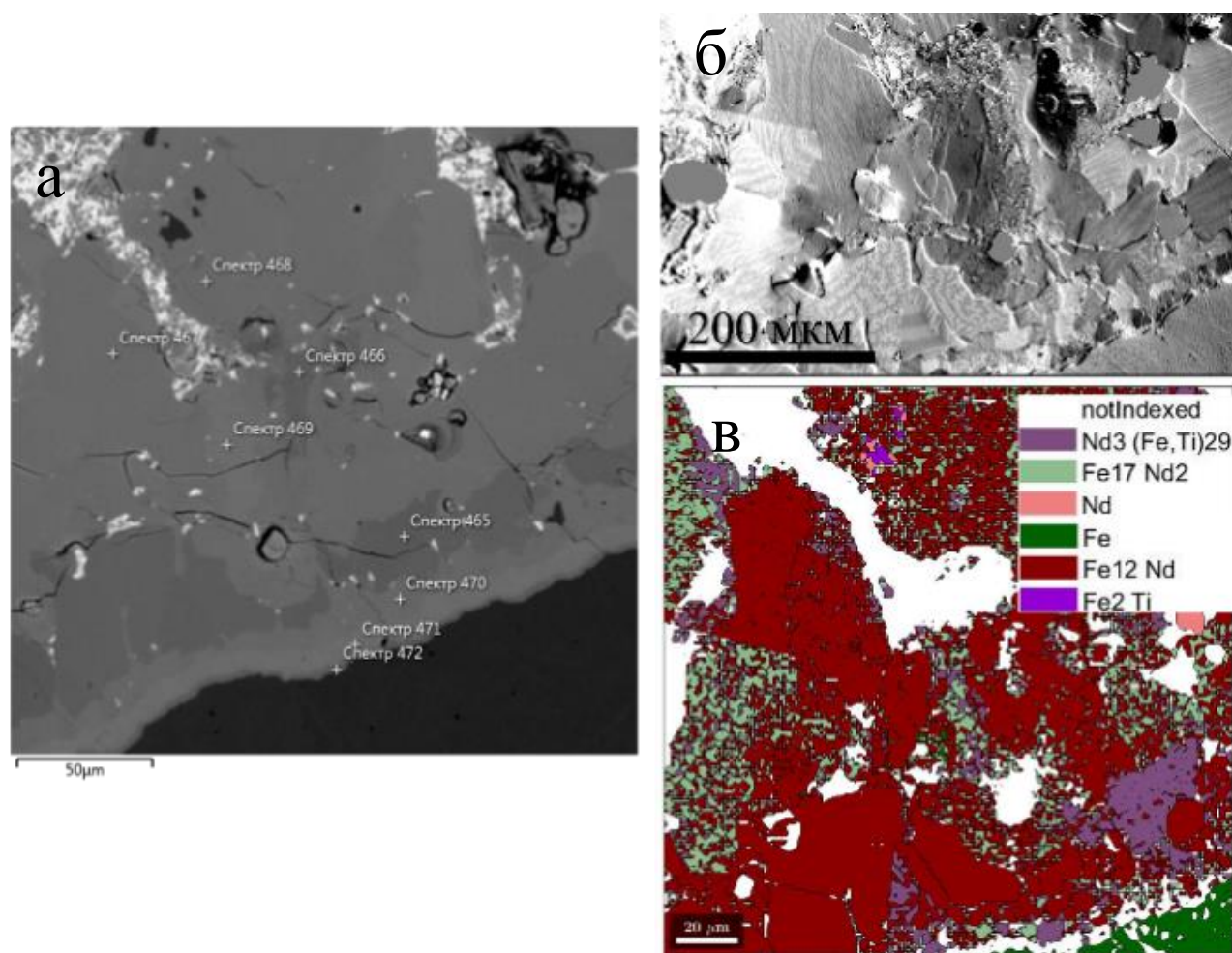


Рисунок 42 – Изображение нижней стенки реакционного тигля, полученные при электротермической обработке в течение 1.5 часов а) СЭМ, б) магнитооптика, в) фазовая карта на основе анализа дифракции отражённых электронов

На рисунке 42 наблюдается иная картина, мы можем видеть большое количество доменов на 42(б), при этом фазовая карта на 42(в) показывает большое содержание фазы $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, что входит в конфликт с элементным анализом на 42(а), в случае определяемых дифракцией отражённых электронов как $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ многие области следует отнести к фазе $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$. Такое расхождение наблюдений происходит из-за ложного определения фазы в некоторых участках. Однако значительная разница в концентрациях элементов позволяет после совместного анализа получить достоверную картину.

Результаты измерения элементных концентраций показали, что их соотношение в фазах $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ остаются в пределах областей гомогенности в отличие от фазы $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$. Для фазы $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ было характерно повышение концентрации Ti вплоть до 6 атомных процентов, при максимальной в области гомогенности до 5 атомных процентов. Эти результаты относятся только к электротермической обработке, при термическом отжиге концентрации всех фаз находятся в областях их гомогенности, в случае $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ полученная концентрация Ti составляет до 5 атомных процентов. Проведение

рентгеноструктурного анализа на рисунке 43 и в таблице 6 реакционного тигля показало, что по сравнению с имеющимися данными для $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ ($a= 10.660 \text{ \AA}$ $b= 8.595 \text{ \AA}$ $c= 9.751 \text{ \AA}$) происходит смещение параметров, что может указывать на замещение железа титаном. Однако столь небольшие изменения нельзя однозначно связывать с увеличением концентрации титана.

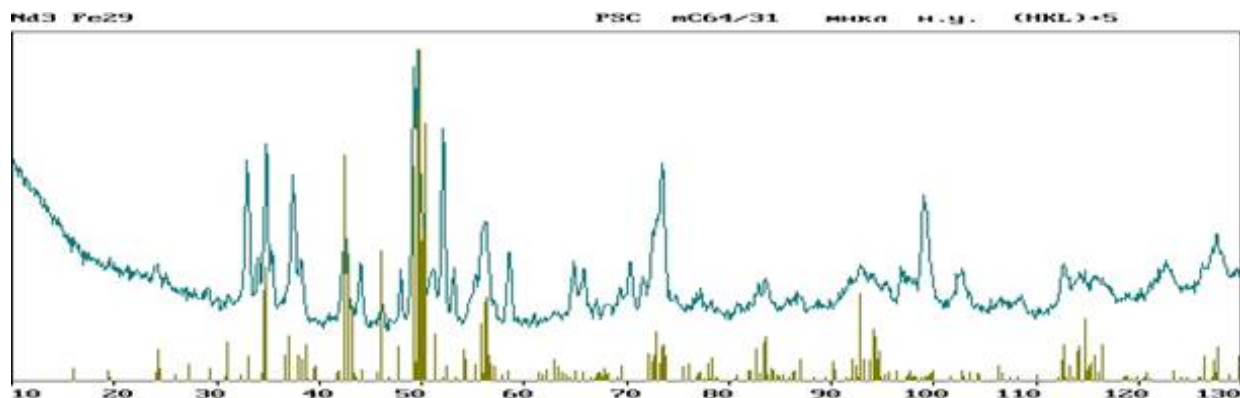


Рисунок 43 – Рентгеноструктурный анализ границы реакционной зоны

Таблица 6 – Количественный анализ зоны проведения рентгеноструктурного анализа

Фаза	Стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
$\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$	mC64/31	31.5 ± 0.8	32.3 ± 0.8	A= 9.756 B= 8.598 C=10.640 $\beta=96.70^\circ$
alpha-Fe (type A2)	cI2/1	20.3 ± 0.3	20.9 ± 0.3	A= 2.883
$\text{Nd}_2(\text{Fe,Ti})_{17}$	hR19/1	32.2 ± 0.7	32.7 ± 0.8	A= 8.594 C=12.490
Nd (type A1)	hP4/2	10.0 ± 0.1	9.4 ± 0.1	A= 3.659 C=11.781
Nd H2 (type C1)	cF12/1	6.0 ± 0.1	4.7 ± 0.1	A= 5.463

Чтобы подтвердить полученные результаты, были проведены термические отжики сплавов состава $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{Ti}_6$, который соответствует составу, полученному при электротермическом отжиге реакционного тигля. На рисунке 44 продемонстрирован элементный анализ слитка после индукционного литья. Слиток состоит из твёрдого раствора $\text{Fe}_{95}\text{Ti}_5$, интерметаллических соединений $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ и $\text{Nd}_2(\text{Fe,Ti})_{17}$. Фаза $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ не зафиксирована в слитке после литья.

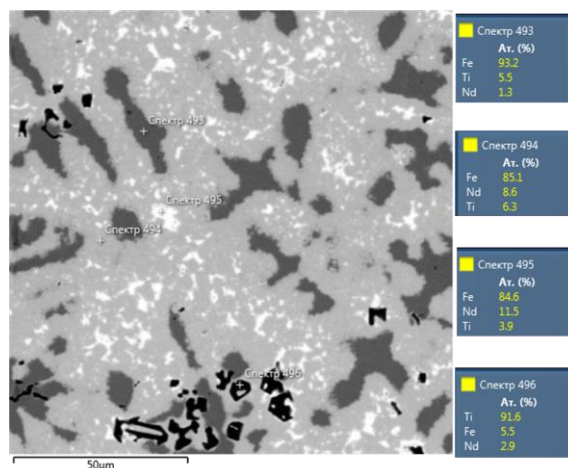


Рисунок 44 – СЭМ изображение сплава $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{Ti}_6$ после индукционной выплавки

Следующими этапами были термические отжиги, проводившиеся в течение недели при температурах $T=1100^\circ\text{C}$ и $T=1050^\circ\text{C}$, как показано на рисунке 45. Чтобы убедиться, что изменение области гомогенности не связано с понижением температуры электротермической обработки, после недельной выдержки сплавов были выявлены интерметаллические фазы $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$ и $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Ti})_{12}$, которые имеют элементные составы в пределах равновесной фазовой диаграммы, как указано в таблице 5. Атомная концентрация титана не превышает 5 ат. %.

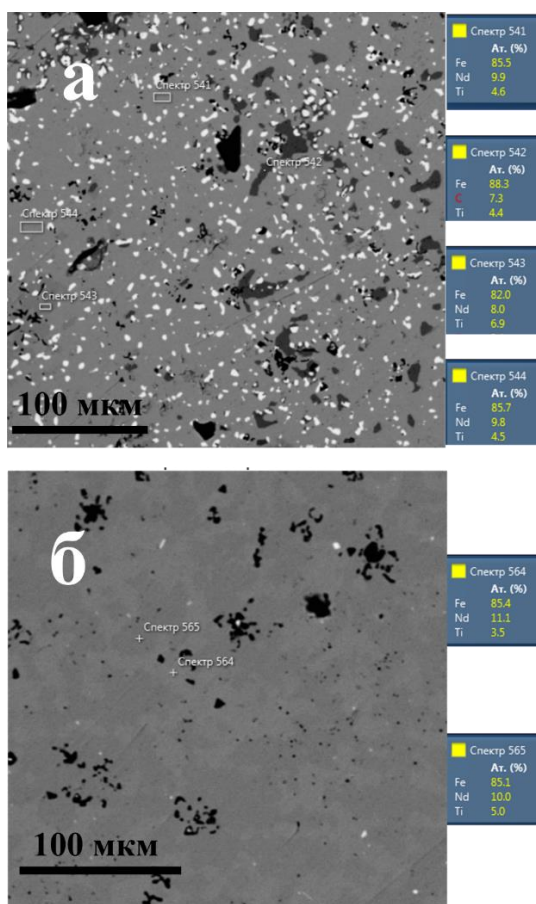


Рисунок 45 – СЭМ изображение сплава $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{Ti}_6$ после изотермического отжига в течение 1 недели при температуре а) $T=1050^\circ\text{C}$ б) $T=1050^\circ\text{C}$

После трехнедельного термического отжига, результаты которого продемонстрированы на рисунке 46, фазовые концентрации оставались в пределах областей гомогенности, и не удалось получить фазу $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ с более высоким содержанием титана. Это подтверждает предыдущий вывод о том, что использование импульсного режима обработки электрическим током высокой плотности смещает область гомогенности и увеличивает долю титана в соединении $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$, при этом концентрация титана достигает 6 ат.%. Стехиометрия полученного соединения может быть записана как $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{Ti}_2$.

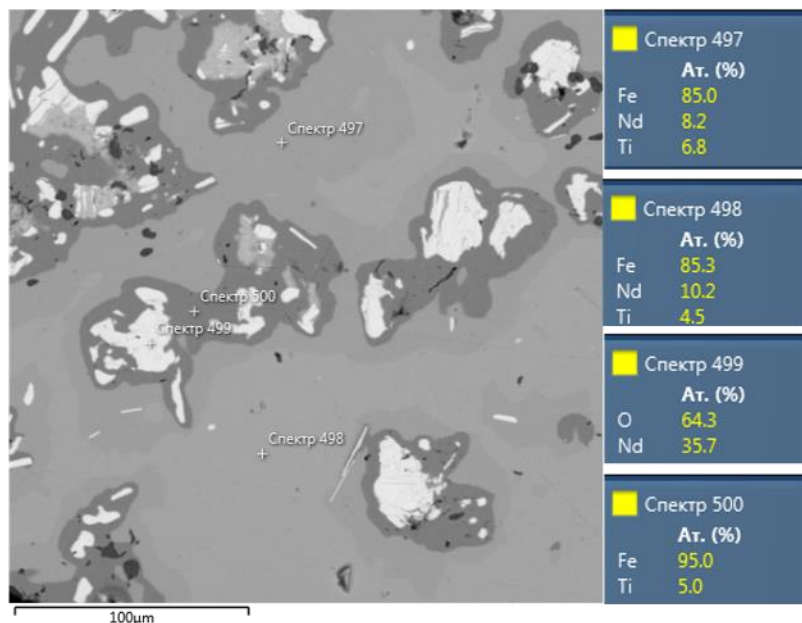


Рисунок 46 – Микрофотография сплава $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{Ti}_6$ после трёх недель отжига с приложением состава полученных фаз

Воздействие электрического тока высокой плотности приводит значительному отклонению от состояния термодинамического равновесия. В результате данного воздействия происходит активация процессов диффузионного переноса атомов, сопровождающихся образованием метастабильных фазовых структур, значительно превышающих границы равновесной растворимости интерметаллических соединений. Согласно первому закону Фика, скорость потока дефектов кристаллической решётки (вакансий), вызванная эффектом диффузии, прямо пропорциональна величине локального градиента концентрации указанных дефектов. Дополнительное наложение внешнего поля электрической природы привносит дополнительную составляющую процесса массового переноса — явление электромиграции, приводящее к значительному усилению эффекта миграции атомов и формированию повышенных концентрационных пределов растворения компонентов.

Таким образом увеличение растворимости компонентов в интерметаллических соединениях при обработке электрическим током высокой плотности обусловлено комплексом

взаимосвязанных физических явлений. Электромиграция и ускоренная диффузия, особенно активные на границах зёрен и других дефектах структуры, приводят к интенсификации массопереноса.

4.3 Фазообразование в системе Nd-Fe-Ti в присутствии Zr и Co

Следующим шагом стало добавление Zr в систему Nd-Fe-Ti. Добавление этого элемента преследует задачу замещения неодима в интерметаллических фазах. Такое замещение может приводить как к смене типа магнитной анизотропии, так и может быть экономически выгодно, поскольку стоимость конечного соединения может быть уменьшена за счёт снижения концентрации Nd. Однако процессы фазообразования с таким количеством элементов в системе зачастую сопровождаются большим количеством побочных фаз. Метод реакционного тигля в этом случае может как дать информацию о возможной степени замещения неодима цирконием, так и принципиально показать возможность образования искомых и прогнозируемых фаз.

Был изготовлен тигель состава $\text{Fe}_{95}\text{Ti}_5$, внутрь помещён цилиндр совместно сплавленных неодима и циркония, которые не образуют между собой никаких межсоединений. Электротермическая обработка проводилась в течение 3 минут при температуре 1100 °С, микрофотографии проведённого отжига представлены на рисунке 47. В ходе фазообразования Ti был связан вместе с Zr и образовывал с Fe интерметаллическое соединение $\text{Fe}_2(\text{Ti},\text{Zr})$, остальной объём реакционного пространства занимала фаза состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Элементная концентрация Zr в этих частицах не составляла более 1%. Данный эксперимент показывает, что ожидаемого замещения Zr в интерметаллических фазах, стабилизируемых титаном, не происходит. Образование двойного интерметаллида с железом более оптимально и приводит к тому, что даже наблюдаемые ранее в присутствии титана фазы $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$ и $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Ti})_{12}$ не образуются, поскольку концентрации несвязанного титана на образования этих соединений недостаточно.

Добавление кобальта Co в системе Zr-Nd-Fe часто предлагается как способ стабилизации кристаллических структур в расчётных работах. Для рассмотрения такого варианта фазообразования были изготовлены реакционные тигли состава $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ с помещённым внутрь цилиндром $\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$. Отжиг проводился в режиме импульсного электрического тока при температуре 1050 °С в течение 30 минут. На рисунке 48 продемонстрирована микрофотография полученного тигля. Можно сделать вывод о том, что в данном случае кобальт не оказал стабилизирующего фактора для образования интерметаллических соединений типа 1:12 и 3:29. Как и в случае с Zr-Nd-Fe-Ti были образованы фазы 2:1 и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$. Однако стоит отметить, что в этом случае замещение Zr в

последнем достигало 2%, однако большая часть Zr образовывала интерметаллическое соединение $Zr_2(Fe,Co)_2$.

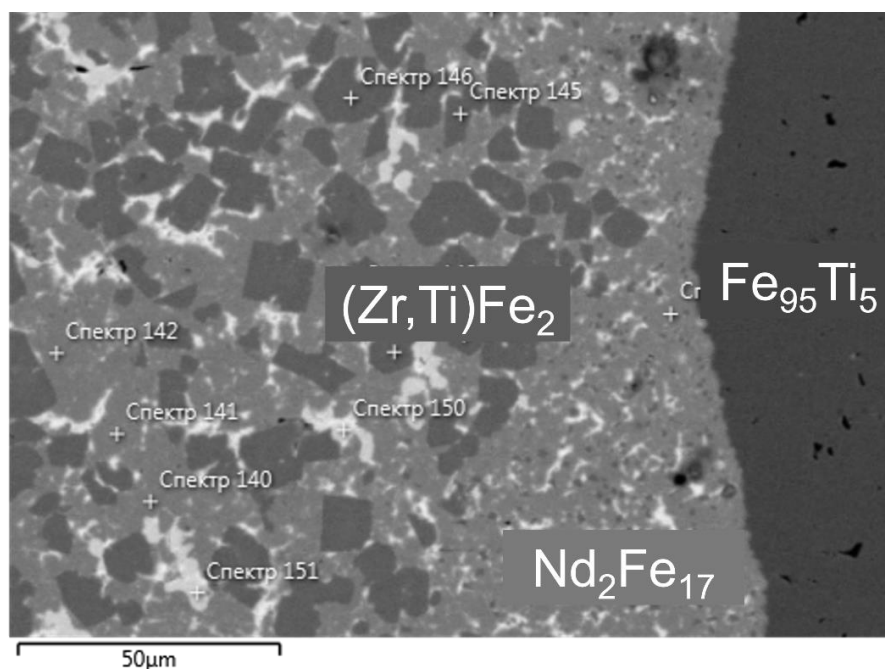


Рисунок 47 – СЭМ изображения реакционного тигля после электротермической обработки импульсным током, $T = 1100^{\circ}C$ в течение 3 минут

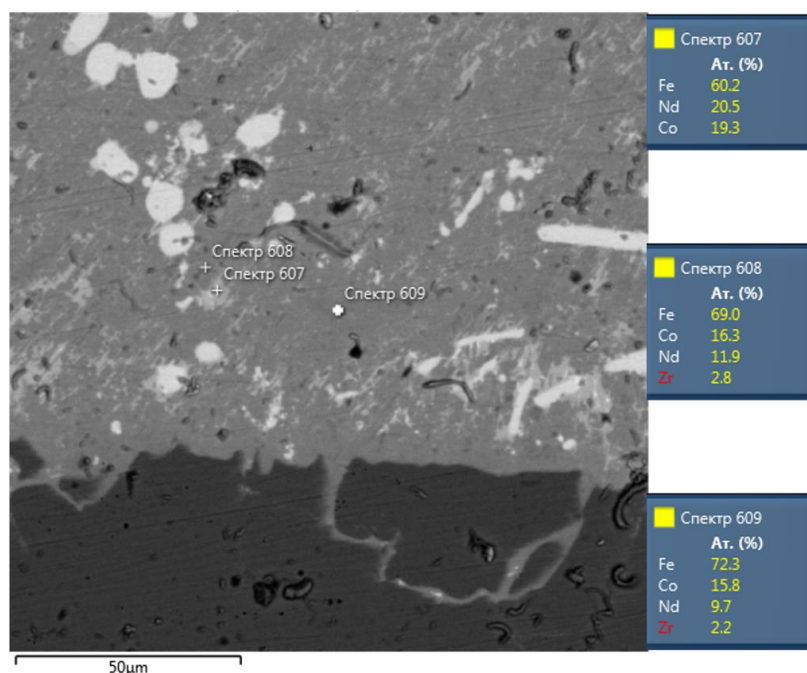
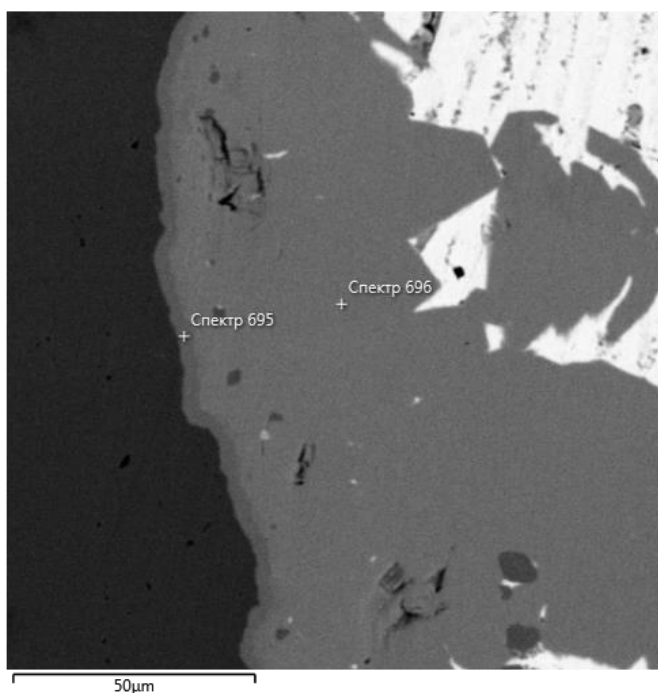


Рисунок 48 – СЭМ изображения реакционного тигля после электротермической обработки импульсным током, $T = 1050^{\circ}C$ в течение 30 минут

Проведённые исследования свидетельствуют о том, что получить стабилизированную фазу со структурой $ThMn_{12}$ невозможно без добавления Ti, существование которого в реакционном тигле оказывается решающим фактором образования искомой структуры. В этом случае добавление кобальта может привести к снижению доли Ti, а добавленный Zr будет

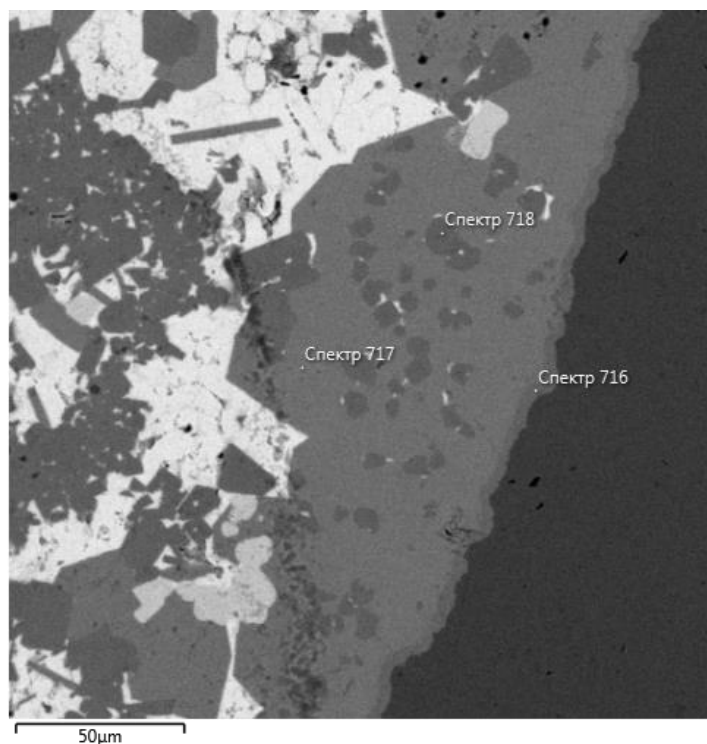
замещать в этой структуре Nd. В таком случае в пятикомпонентной системе Nd-Zr-Fe-Co-Ti процессы фазообразования могут быть смещены под действием электрического тока. Однако столь смелые ожидания должны учитывать и количество возможных соединений в такой системе, а также их энергии образования, которые могут различаться на порядок и более. В этом случае фазообразование пройдет по более оптимальному с точки зрения термодинамики пути, а кинетическое увеличение параметров фазообразования банально позволит быстрее стабилизировать систему, образовав стабильное соотношение между вновь образованными фазами.

Исходя из представленных ранее соображений, был изготовлен тигель многокомпонентной системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti. В качестве сосуда был использован сплав $\text{Fe}_{95}\text{Ti}_5$, а внутрь помещался расплав $\text{Nd}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}$ и порошок Co в соотношении 1:10 к расплаву. Была проведена серия опытов длительностью 1 час и 3 часа. Результаты экспериментов продемонстрированы на микрофотографиях на рисунке 49 и 50. Применение импульсной электротермической обработки привело к образованию трёх стабильных соединений: $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, $\text{Fe}_{82}\text{Nd}_{11}\text{Co}_5\text{Ti}_2$ (со структурой 2:17) и $\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Co}_{10}$ (со структурой $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$). Фаза 1:12 имеет следы кобальта, однако замещения более чем на 5 ат. % не наблюдалось.



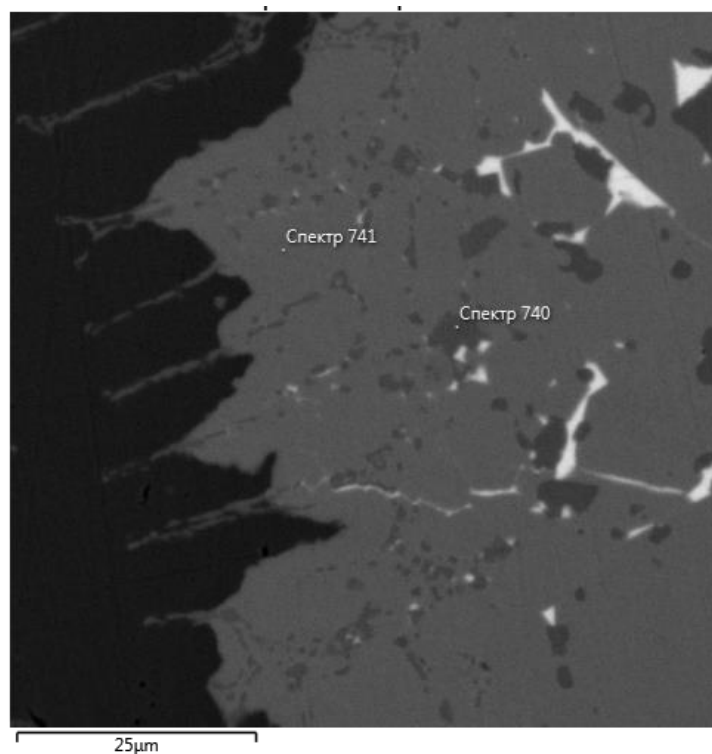
Спектр 695 – $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, Спектр 696 – $\text{Fe}_{82}\text{Nd}_{11}\text{Co}_5\text{Ti}_2$

Рисунок 49 – Микрофотография реакционного тигля системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti после электротермической обработки импульсным током в течение 1 часа



Спектр 716 – $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$, Спектр 717 – $\text{Fe}_{82}\text{Nd}_{11}\text{Co}_5\text{Ti}_2$, Спектр 718 – $\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Co}_{10}$
 Рисунок 50 – Микрофотография реакционного тигля системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti после электротермической обработки импульсным током в течение 3 часов

Поскольку Co вносился в реакционный тигель не в составе сплава сосуда, а в составе наполнителя, логично предположить иное поведение фазообразования в условиях изготовления ёмкости реакционного тигля с содержанием Co. Для следующего опыта сплав $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{95}\text{Ti}_5$ был использован как сосуд, а внутрь помещался расплав $\text{Nd}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}$. Результат электротермического отжига в течение 3 часов продемонстрирован на рисунке 51. Наблюдаемая картина оказалась неожиданной, поскольку даже просто смещение Co из реакционного пространства в состав сосуда привело к полному изменению процесса фазообразования. Ранее наблюдаемая фаза со структурой 1:12 не была обнаружена, единственными наблюдаемыми соединениями в системе были фаза со структурой 2:17 состава $\text{Fe}_{81.9}\text{Nd}_{10.8}\text{Co}_{5.4}\text{Ti}_{1.9}$ с небольшими следами Zr до 1 ат.%, а также фаза со структурой $\text{Zr}_6\text{Fe}_{23}$ состава $\text{Zr}_{20}\text{Fe}_{73}\text{Co}_6$ со следами Ti до 1 ат.%.



Спектр 741 – $\text{Fe}_{82}\text{Nd}_{11}\text{Co}_5\text{Ti}_2$, Спектр 740 – $\text{Zr}_{20}\text{TiFe}_{73}\text{Co}_6$
 Рисунок 51 – Микрофотография реакционного тигля системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti после электротермической обработки импульсным током в течение 3 часов

4.3 Численный анализ энтальпий образования интерметаллических соединений

Энтальпия образования представляет собой количественный показатель, позволяющий оценить относительную стабильность различных фаз химического соединения посредством определения энергетического вклада, сопровождающего процесс формирования данного вещества из простых веществ в стандартных условиях. У стабильно существующих соединений величина имеет отрицательное значение, свидетельствуя о выделении теплоты в ходе реакции синтеза и соответствующем понижении внутренней энергии системы. Этот параметр является важнейшим критерием оценки термодинамического равновесия фазы, поскольку определяет способность вещества сохранять свою структуру при внешних воздействиях. Влияние изменений энтропийной составляющей на устойчивость фаз менее существенно по сравнению с вкладом энтальпийной компоненты. Следовательно, низкая энтальпия образования ассоциируется с высокой степенью стабильности соответствующей фазы.

Для разрешения вопроса порядка фазообразования было проведено вычисление энтальпий интерметаллических систем. В таблице 7 приведены результаты расчётов интерметаллических соединений для системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti. По этим расчётам видно, что

наиболее термодинамически выгодно образование фаз со структурой 2:17 и Zr_6Fe_{23} , что видно из результатов эксперимента на рисунке 51. И как видно из прочих данных, добавление кобальта и циркония действительно стабилизирует фазу со структурой $ThMn_{12}$, причём более чем в 2 раза. Добавление лишь кобальта в структуру оказывает влияние, но не столь значительное как совместный с цирконием вклад. Однако эта величина всё ещё остаётся в несколько раз ниже, чем энтальпия образования фазы со структурой Zr_6Fe_{23} . В результате влияние электрического тока сводится к ускорению образования двух стабильных соединений. При этом наличие в случае реакционного тигля отсутствие кобальта в материале сосуда благоприятствует образованию фазы 1:12, поскольку материал на первых стадиях обработки сосуда расходуется на образование фазы со структурой 2:17, после чего интерметаллид 2:17 действует как изолирующий слой для образования 1:12 с низким содержанием кобальта, а фаза структуры $ZrFe_2$ образуется со стороны реакционного пространства. Происходит разделение реакционных зон внутри реакционного тигля.

Таблица 7 – Данные о расчётной величине энтальпии образования

Соединение	Структура	Энтальпия, кДж/моль*атом
$NdFe_{11}Ti$	$ThMn_{12}$	-7,789
$Nd_{0.7}Zr_{0.3}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.5}Ti_{0.5}$	$ThMn_{12}$	-17,538
$Fe_{80}Nd_8Ti_8Co_4$	$ThMn_{12}$	-9,797
$Fe_{82}Nd_{11}Co_5Ti_2$	2:17	-30,901
$Fe_{80}Nd_{11}Co_6Ti_{2.5}Zr_{0.5}$	2:17	-37,427
$Zr_{20}Fe_{70}Co_{10}$	Zr_6Fe_{23}	-76,877
$Fe_{64}Zr_{19}Ti_{11}Co_6$	$ZrFe_2$	-11,497

В случае же наличия Co в материале сосуда, выгода образования структуры Zr_6Fe_{23} превышает выгоду образования 2:17, но не настолько, чтобы полностью задавить процесс роста последней. Однако весь Ti и Zr расходуется на образования самого стабильного интерметаллического соединения, а прочие элементы расходуются на образования 2:17. Разделения реакционного пространства не происходит, а низкое количество титана в фазе 2:17 не позволяет наблюдать возникновение структуры 1:12. В итоге всё фазообразование в многокомпонентной системе Nd-Zr-Fe-Co-Ti сводится к двум реакциям. Это реакции образования структуры 2:17 и 6:23. Импульсный ток в этом случае может оказать влияние на процентное соотношение между компонентами, однако привести к резкому смещению термодинамического равновесия плотности тока величиной 10^8 А/м² недостаточно, хотя значительное влияние на кинетику однозначно подтверждается наблюдениями из прошлых экспериментов для трёхкомпонентной системы Nd-Fe-Ti.

Такое влияние на стабилизацию можно оценить на всём интервале концентраций Zr в исследуемой многокомпонентной системе Nd-Zr-Fe-Co-Ti. Расчёты этих изменений энтальпий образования продемонстрированы на рисунке 52. Можно отметить тенденцию общей стабилизации всех интерметаллических систем, однако следует отметить разную степень увеличения этой стабилизации, так нетрудно видеть, что рост стабильности фазы 2:17 значительно превышает рост стабильности фазы 1:12 с добавлением Ti и в его отсутствии. Однако стоит отметить, что и влияние Ti на стабильность соединения 1:12 на всём протяжении концентрации Zr превышает значения стабильности фазы в его отсутствии. Стабильность же фазы Zr_6Fe_{23} , исходя из значений из таблицы 7, превышает стабильность всех указанных на рисунке 52 соединений.

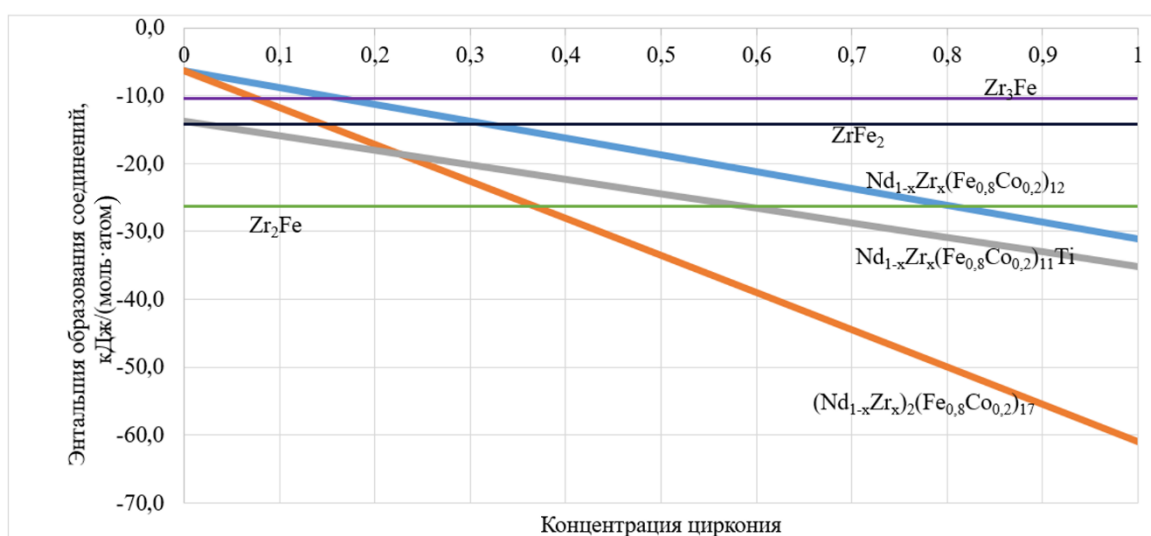


Рисунок 52 – Сравнение энтальпии образования соединений $Nd_{1-x}Zr_x(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12}$, $Nd_{1-x}Zr_x(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{11}Ti$, $(Nd_{1-x}Zr_x)_2(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{17}$ в зависимости от концентрации Zr

А влияние кобальта с учётом потенциалов Морзе и Леннарда–Джонса оценено соответственно на рисунках 53 и 54. Данные изменения показывают схожую тенденцию, Co является надёжным способом увеличения стабильности для фазы 1:12. Большее замещение кобальта с большим замещением циркония даёт увеличение в стабильности фазы со структурой $ThMn_{12}$, эти результаты хорошо пересекаются с рассмотренными в литературном обзоре явлениями. Впрочем, это увеличение стабильности фаз не учитывает важной особенности процессов совместного фазообразования, а именно существования в таких многокомпонентных системах более стабильных интерметаллидов, энтальпия образования которых отличается в разы, а в исключительных случаях и на порядки.

Следовательно, стабилизирующий фактор этих компонентов может не иметь практического выхода, поскольку весь процесс фазообразования будет ограничен термодинамическим запретом из-за образования более стабильных фаз и отсутствия

Энтальпия образования, кДж/моль

Концентрация кобальта (x)

$y=0,0$
 $y=0,1$
 $y=0,2$
 $y=0,3$
 $y=0,4$
 $y=0,5$
 $y=0,6$

Также следует принимать во внимание энтропийный фактор, который характеризует меру хаотичности состояния системы. С увеличением температурного показателя вклад

энтропии возрастает. Условие термодинамической устойчивости фазы формулируется совместным вкладом энтальпийной и энтропийной компонент. Следовательно, корректная оценка стабильности фаз возможна лишь при комплексном учёте энтальпии и энтропии одновременно. Такой многофакторный подход позволяет получить надёжную интерпретацию устойчивости.

Значения удельной теплоёмкости индивидуальных металлов взяты из специализированной базы данных, тогда как теплоёмкость межфазных соединений экстраполировалась литературными источниками. Избыточная составляющая энтальпии обусловлена разностью между теплоёмкостями исследуемого соединения и аддитивной суммой соответствующих теплоёмкостей составляющих его элементарных компонентов. В соответствии с третьим началом термодинамики, значение энтропии рассматриваемого соединения определяется следующим уравнением (25):

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (25)$$

где C_p – молярная теплоемкость, Дж/моль,

T – температура, К.

Изменение энтропии вещества A_xB_{1-x} вычисляется посредством уравнения (26), которое основано на разнице удельных теплоёмкостей данного соединения и составляющих его элементов:

$$\Delta_f S_T^\circ(A_xB_{1-x}) = \int_0^T \frac{C_p(A_xB_{1-x})}{T} dT - X \int_0^T \frac{C_p(A)}{T} dT - (1-X) \int_0^T \frac{C_p(B)}{T} dT, \quad (13)$$

где $\Delta_f S_T^\circ(A_xB_{1-x})$ – стандартная энтропия образования соединения, Дж/К;

$C_p(A_xB_{1-x})$ – теплоемкость соединения A_xB_{1-x} , Дж/моль;

$C_p(A)$, $C_p(B)$ – теплоемкость чистых компонентов А, В, Дж/моль;

X – мольная доля;

T – температура, К.

Таким образом, посредством совместного анализа значений энтропийной и энтальпийной составляющих представляется возможным вычислить итоговое значение свободной энергии Гиббса, а также количественно оценить вклад компонент энтропии. Результаты соответствующих расчётов представлены в таблицах 8 и 9. Сравнительный анализ указанных результатов позволяет заключить, что при высоких температурах вклад энтропии в свободную энергию Гиббса оказывается несущественным, вследствие чего оценка термодинамической стабильности образующихся соединений допустима без учёта энтропии.

Таблица 8 – Расчеты энтальпии образования и энергии Гиббса соединений $Nd_{1-x}Zr_x(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{12}$ с структурой типа $ThMn_{12}$

x	ΔH, кДж/(моль·атом)	ΔS, Дж/(моль·атом·К)	Вклад температуры в энтальпию образования, кДж/(моль·атом)	ΔG, кДж/(моль·атом)
0	-6,3	0,168	0,0409	-6,5
0,1	-8,8	0,167	0,0410	-9,0
0,2	-11,2	0,166	0,0411	-11,5
0,3	-13,7	0,165	0,0412	-14,0
0,4	-16,2	0,164	0,0412	-16,5
0,5	-18,7	0,163	0,0413	-18,9
0,6	-21,2	0,162	0,0414	-21,4
0,7	-23,6	0,161	0,0415	-23,9
0,8	-26,1	0,160	0,0416	-26,4
0,9	-28,6	0,160	0,0417	-28,9
1	-31,1	0,159	0,0418	-31,3

Таблица 9 – Расчеты энтальпии образования и энергии Гиббса соединений $(Nd_{1-x}Zr_x)_2(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{17}$ с кристаллической структурой типа Th_2Zn_{17}

x	ΔH, кДж/(моль·атом)	ΔS, Дж/(моль·атом·К)	Вклад температуры в энтальпию образования, кДж/(моль·атом)	ΔG, кДж/(моль·атом)
0	-6,3	0,164	0,0280	-6,5
0,1	-11,7	0,164	0,0280	-11,9
0,2	-17,1	0,164	0,0281	-17,3
0,3	-22,6	0,165	0,0282	-22,8
0,4	-28,0	0,165	0,0282	-28,2
0,5	-33,5	0,165	0,0283	-33,7
0,6	-39,0	0,166	0,0283	-39,2
0,7	-44,5	0,166	0,0284	-44,7
0,8	-50,0	0,166	0,0285	-50,2
0,9	-55,5	0,167	0,0285	-55,7
1	-61,0	0,167	0,0286	-61,2

Использование методов комбинаторного синтеза материалов необходимо проводить в связке с расчётами термодинамической стабильности, поскольку электрический ток и обладает значительным влиянием на скорость процессов фазообразования, однако его термодинамическое влияние наблюдается только при критически высоких плотностях электрического тока, но даже этого смещения равновесия может быть недостаточно для стабилизации искомых фаз с необходимым элементным соотношением.

4.4 Магнитные свойства $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{Ti}_2$

Для полученной методом реакционного тигля фазы $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{Ti}_2$ были проведены исследования магнитных свойств, изучены точки магнитных переходов, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и спин-переход. Первым шагом была определена температура магнитного фазового перехода по температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости на рисунке 55. Смена ферромагнитного упорядочения на парамагнитное происходит при температуре 130°C , после чего обратная магнитная восприимчивость приобретает линейный характер. В сравнении с равновесной фазой $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Ti}_{1.5}$ ($T_c \sim 400^\circ\text{C}$ [120,121]) температура перехода значительно снижается, что объясняется увеличением содержания Ti в структуре.

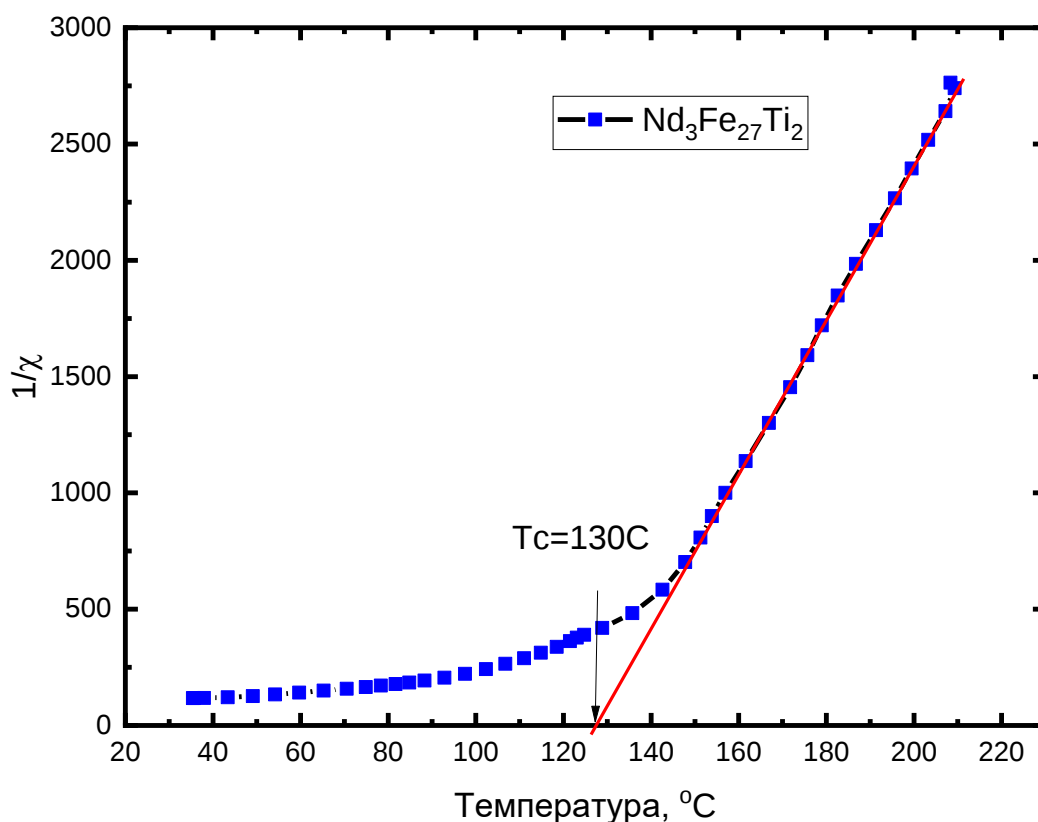


Рисунок 55 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{Ti}_2$

Для определения прочих магнитных характеристик были измерены и построены зависимости удельной намагниченности от напряжённости магнитного поля при комнатной температуре, которые продемонстрированы на рисунке 56. Остаточная намагниченность составляет всего около $M_R = 2$ Эрг/(Гс г), коэрцитивная сила также невелика и равна $H_C = 70$ Э, а намагниченность насыщения составляет порядка $M_S = 60$ эрг/(Гс г) в поле насыщения $H_S = 12,5$ кЭ. Все вышеприведённые характеристики позволяют сделать вывод о

магнитомягкой природе полученного материала. Сравнивая полученные данные с прочими источниками, получаем хорошее согласование результатов текущего и других исследований.

Замещение Ti в подрешётке Fe снижает намагниченность и коэрцитивную силу, и даже небольшое добавление первого элемента приводит к значительным изменениям, впрочем, материал не меняет природы своего упорядочения, оставаясь ферромагнетиком в области ниже температуры Кюри. Последняя тоже снижается с увеличением титана в подрешётке железа, однако следует отметить, что авторы некоторых работ [121] демонстрируют сохранения температуры магнитного фазового перехода вне зависимости от концентрации титана.

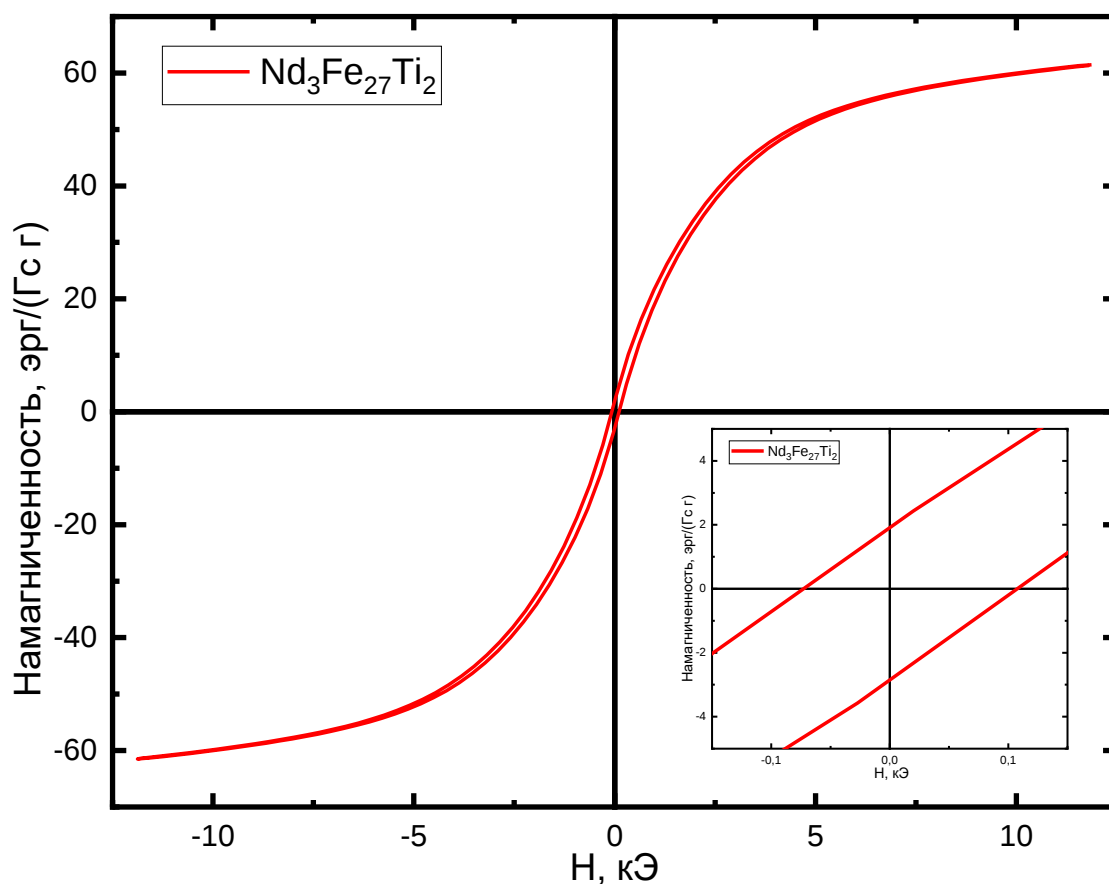


Рисунок 56 – Зависимость намагниченности Nd₃Fe₂₇Ti₂ от величины напряжённости магнитного поля при комнатной температуре

Последними были получены данные по температурным зависимостям удельной намагниченности материала, которые продемонстрированы на рисунке 57. Поведение намагниченности соответствует ранее наблюдаемому характеру магнитной восприимчивости, при повышении температуры намагниченность снижается, но после 200 °С.

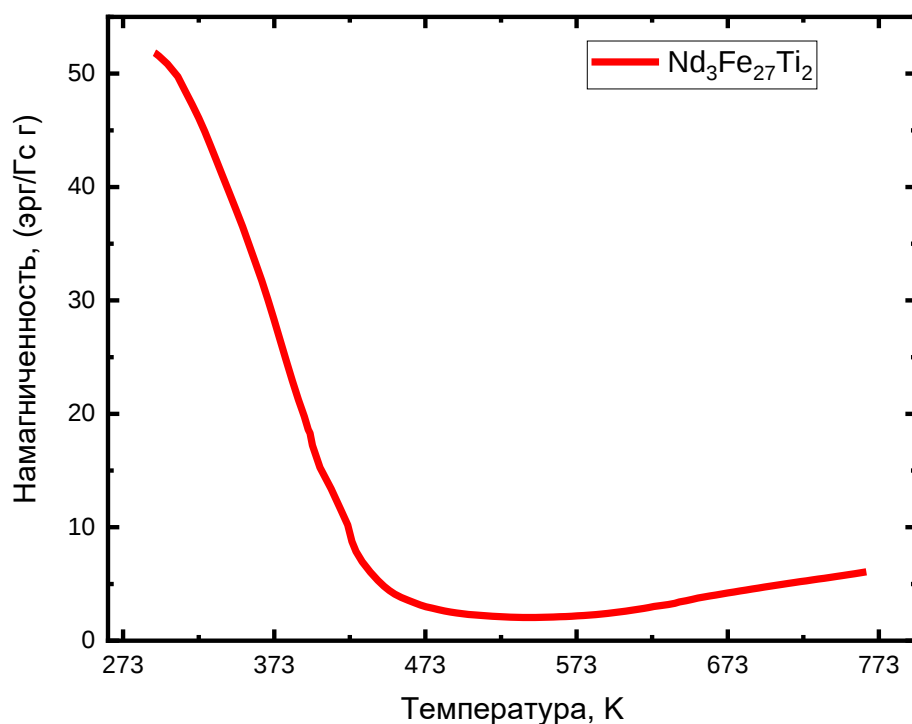


Рисунок 57 – Температурная зависимость намагниченности $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{Ti}_2$

Повышение концентрации титана в интерметаллическом соединении состава $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{Ti}_2$ закономерно сопровождается снижением значений магнитных характеристик исследуемого материала, что служит дополнительным свидетельством смещения равновесия при образовании данного соединения вследствие воздействия импульсным электрическим током высокой плотности.

4.4 Выводы по главе 4

Плотность тока играет ключевую роль в процессах диффузии и растворения, происходящих в реакционном тигле, что делает необходимым точное определение его геометрических параметров на этапе изготовления для обеспечения воспроизводимости результатов. Изменение толщины стенок, дна, крышки тигля и его диаметра позволяет существенно варьировать плотность тока, что, в свою очередь, влияет на условия электротермической обработки.

Сочетание моделирования в COMSOL Multiphysics с анализом экспериментальных данных позволило выявить особенности процессов диффузии, растворения и фазообразования в диффузионной зоне реакционного тигля при его электротермической обработке.

Экспериментально установлено, что увеличение плотности тока (свыше 10^8 А/м^2) инициирует отклонения от равновесной стехиометрической композиции элементов и создаёт

предпосылки для формирования новых структурных модификаций, находящихся вне пределов стабильной области гомогенности системы. В результате исследований удалось увеличить растворимость Ti в интерметаллическом соединении $\text{Nd}_3(\text{Fe},\text{Ti})_{29}$, увеличив концентрацию титана с 5 ат. % до 6 ат. %. Полученное соединение можно обозначить как $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{Ti}_2$.

Выводы

1. Разработан модифицированный метод реакционных тиглей, позволяющий исследовать фазовые диаграммы многокомпонентных систем в присутствии электрических токов высокой плотности (более 10^6 А/м²). Создана экспериментальная установка для электротермической обработки реакционного тигля с реализацией нескольких режимов электрического тока (постоянный, переменный, импульсный).

2. На основе анализа прямых измерений энтальпии образования интерметаллидов Fe-Sn и электронно-микроскопических исследований установлено, что воздействие электрического тока изменяет кинетику фазообразования в исследуемой системе. Это, в свою очередь, позволяет решить проблему «исчезнувших» фаз, характерную для данного метода комбинаторного анализа и возникающей при стабилизации фаз в присутствии других интерметаллических соединений. В частности, при электротермической обработке реакционных тиглей Fe-Sn при температуре $T = 800$ °C удалось стабилизировать все интерметаллические фазы, указанные на равновесной диаграмме состояния.

3. Установлены закономерности эволюции образования фаз, а также исследовано влияние элементного состава тигля, градиентов температур и распределения силовых линий электрического поля внутри диффузионной зоны реакционного тигля на кинетику процесса фазообразования и фазовый состав продуктов гетерофазной реакции. Для объяснения наблюдаемых особенностей синтеза интерметаллических фаз проведено численное моделирование с использованием программного обеспечения Comsol Multiphysics. Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных и результатов моделирования установил, что для воспроизводимости результатов электротермической обработки реакционных тиглей помимо точного регулирования температуры требуется сохранять размеры реакционного тигля и степень заполнения реакционного объема, что обусловлено их влиянием на пространственное распределение плотности тока.

4. При изучении многокомпонентных систем важную роль в процессе фазообразования начинает играть композиция реакционного тигля. Выбор элементов для тигля определяется не только их температурой плавления, но и химической активностью, так как она влияет на конечный фазовый состав синтезируемых продуктов. Так для многокомпонентной системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti, при нахождении Co внутри реакционного пространства тигля образуется фаза $Nd_2(Fe,Co)_{17}$, которая препятствует диффузии Zr, Co к фазе $NdFe_{11}Ti$ ($ThMn_{12}$), из-за чего замещения элементов в структуре последней не происходит. Однако присутствие Co в составе тигля смещает термодинамическое равновесие в сторону образования интерметаллидов циркония и фазы типа Nd_2Fe_{17} . Последнее было

подтверждено при помощи расчета энтальпии образования с использованием разработанной методики.

5. При плотности импульсного электрического тока равной 10^8 А/м² возможно изменять стехиометрию компонентов и получать фазы с содержанием компонентов, выходящих за пределы области гомогенности, что было продемонстрировано на примере фазы Nd₃Fe₂₇Ti₂. В этом случае пиковые значения импульсов электрического тока будут играть более значительную роль, чем интегральная плотность в течение всего процесса.

6. Была разработана программа для расчета энтальпии образования многокомпонентных интерметаллических соединений, основанная на методике Миеды. Установлено, что учет пространственной симметрии кристаллической решетки, включая точечную группу симметрии, параметров решетки и позиции атомов замещения, позволяет существенно повысить точность предсказания термодинамических характеристик. Используя разработанный метод расчета энтальпии образования соединений и модифицированный метод реакционного тигля определены концентрационные интервалы стабильности интерметаллических фаз в системе (Nd_{1-x}Zr_x)(Fe_{1-y}Co_y)Ti_z.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Green, M. L., Takeuchi, I., Hattrick-Simpers, J. R. Applications of high throughput (combinatorial) methodologies to electronic, magnetic, optical, and energy-related materials // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 113. — Art. no. 231102. doi: 10.1063/1.4803530.
2. Luedtke, A. Reaction crucible analysis and magnetic domain structures : диссертация доктора наук / Univ. of Birmingham. — Birmingham, 2001.
3. Goll, D., Loeffler, R., Hohs, D., Schneider, G. Reaction sintering as a high-throughput approach for magnetic materials development // *Scripta Materialia*. — 2018. — Vol. 146. — Pp. 355–361. doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.05.004.
4. Fayyazi, B., Skokov, K. P., Faske, T., Karpenkov, D. Yu., Donner, W., Gutfleisch, O. Bulk combinatorial analysis for searching new rare-earth free permanent magnets: Reactive crucible melting applied to the Fe-Sn binary system // *Acta Materialia*. — 2017. — Vol. 141. — Pp. 434–443. doi: 10.1016/j.actamat.2017.09.036.
5. Lin, S., Yeh, C., Xie, W., Liu, Y., Yoshimura, M. Ab initio-aided CALPHAD thermodynamic modeling of the Sn-Pb binary system under current stressing // *Scientific Reports*. — 2013. — Vol. 3. — Art. no. 2731. doi: 10.1038/srep02731.
6. Фикс, В. Б. О механизме подвижности ионов в металлах // *Физика твёрдого тела*. — 1959. — Т. 1. — С. 16–30.
7. Huntington, H. B., Grone, A. R. Current-induced marker motion in gold wires // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1961. — Vol. 20, iss. 1–2. — Pp. 76–87. doi: 10.1016/0022-3697(61)90138-X.
8. Sello, H., Blech, I., Snow, E., Lawrence, J. E., Duncan, D. L. A study of failure mechanisms in silicon planar epitaxial transistors // *Engineering, Physics, Materials Science*. — 1966. — Vol. 5. — P. 496.
9. Huntington, H. B. Effect of driving forces on atom motion // *Thin Solid Films*. — 1975. — Vol. 25, iss. 2. — Pp. 265–280. doi: 10.1016/0040-6090(75)90047-4.
10. Duryea, T. W., Huntington, H. B. The driving force for electromigration of an atom adsorbed on simple metal surface // *Surface Science*. — 1988. — Vol. 199, iss. 1–2. — Pp. 261–281. doi: 10.1016/0039-6028(88)90411-6.
11. Verbruggen, A. H., Griessen, R., Groot, D. G. de. Electromigration of hydrogen in vanadium, niobium and tantalum // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1986. — Vol. 16, iss. 5. — Pp. 557–575. doi: 10.1088/0305-4608/16/5/006.

12. Black, J. R. Electromigration — A brief survey and some recent results // IEEE Transactions on Electron Devices. — 1969. — Vol. 16, iss. 4. — Pp. 338–347. doi: 10.1109/T-ED.1969.16754.
13. Spitzer, S. M., Schwartz, S. The effects of dielectric overcoating on electromigration in aluminum interconnections // IEEE Transactions on Electron Devices. — 1969. — Vol. 16, iss. 4. — Pp. 348–350. doi: 10.1109/T-ED.1969.16755.
14. Lloyd, J. R., Smith, P. M. The effect of passivation thickness on the electromigration lifetime of Al/Cu thin film conductors // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. — 1983. — Vol. 1, iss. 2. — Pp. 455–458. doi: 10.1116/1.571946.
15. Blech, I. A. Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride // Journal of Applied Physics. — 1976. — Vol. 47, iss. 4. — Pp. 1203–1208. doi: 10.1063/1.322842.
16. Blech, I. A., Herring, C. Stress generation by electromigration // Applied Physics Letters. — 1976. — Vol. 29, iss. 3. — Pp. 131–133. doi: 10.1063/1.89024.
17. Blech, I. A., Tai, K. L. Measurement of stress gradients generated by electromigration // Applied Physics Letters. — 1977. — Vol. 30, iss. 8. — Pp. 387–389. doi: 10.1063/1.89414.
18. Vaidya, S., Fraser, D. B., Lindenberger, W. S. Electromigration in fine-line sputter-gun Al // Journal of Applied Physics. — 1980. — Vol. 51, iss. 8. — Pp. 4475–4482. doi: 10.1063/1.328269.
19. Howard, J. K., White, J. F., Ho, P. S. Intermetallic compounds of Al and transition metals: Effect of electromigration in 1–2 μm wide lines // Journal of Applied Physics. — 1978. — Vol. 49, iss. 7. — Pp. 4083–4093. doi: 10.1063/1.325369.
20. Meyer, D. E. Effects of hydrogen incorporation in some deposited metallic thin films // Journal of Vacuum Science and Technology. — 1980. — Vol. 17, iss. 1. — Pp. 322–326. doi: 10.1116/1.570378.
21. Sinke, W., Frijlink, G. P. A., Saris, F. W. Oxygen in titanium nitride diffusion barriers // Applied Physics Letters. — 1985. — Vol. 47, iss. 5. — Pp. 471–473. doi: 10.1063/1.96151.
22. Singlevich, S. G., Bordelon, M. D. A study of aluminum sputter deposition parameters and TiW barrier surface effects on electromigration // Proceedings of the Seventh International IEEE Conference on VLSI Multilevel Interconnection. — IEEE, 1990. — Pp. 371–373. doi: 10.1109/VMIC.1990.127901.
23. Tan, C. M., Roy, A., Tan, K. T., Ye, D. S. K., Low, F. Effect of vacuum break after the barrier layer deposition on the electromigration performance of aluminum-based line interconnects // Microelectronics Reliability. — 2005. — Vol. 45, iss. 9–11. — Pp. 1449–1454. doi: 10.1016/j.microrel.2005.07.045.

24. Ting, L., Hong, Q.-Z., Hsu, W.-Y. Reduction in flux divergence at vias for improved electromigration in multilayered AlCu interconnects // *Applied Physics Letters*. — 1996. — Vol. 69, iss. 14. — Pp. 2134–2136. doi: 10.1063/1.117178.
25. Huang, Y.-C., Gierlotka, W., Chen, S.-W. Sn–Bi–Fe thermodynamic modeling and Sn–Bi/Fe interfacial reactions // *Intermetallics*. — 2010. — Vol. 18, iss. 5. — Pp. 984–991. doi: 10.1016/j.intermet.2010.01.026.
26. Lloyd, J. R., Clement, J. J. Electromigration in copper conductors // *Thin Solid Films*. — 1995. — Vol. 262, iss. 1–2. — Pp. 135–141. doi: 10.1016/0040-6090(94)05806-7.
27. Neumann, G., Tuijn, C. Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: Handbooks of experimental data. — Amsterdam: Elsevier, 2011.
28. Bosvieux, C., Friedel, J. Sur l'électrolyse des alliages métalliques // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1962. — Vol. 23, iss. 1–2. — Pp. 123–136. doi: 10.1016/0022-3697(62)90066-5.
29. Verbruggen, A. H. Fundamental questions in the theory of electromigration // *IBM Journal of Research and Development*. — 1988. — Vol. 32, iss. 1. — Pp. 93–98. doi: 10.1147/rd.321.0093.
30. Sorbello, R. S. A pseudopotential based theory of the driving forces for electromigration in metals // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1973. — Vol. 34, iss. 6. — Pp. 937–950. doi: 10.1016/S0022-3697(73)80002-2.
31. Genoni, T. C., Huntington, H. B. Transport in nearly-free-electron metals. IV. Electromigration in zinc // *Physical Review B*. — 1977. — Vol. 16, iss. 4. — Pp. 1344–1352. doi: 10.1103/PhysRevB.16.1344.
32. Belashchenko, D. K. Electromigration in liquid metals // *Russian Chemical Reviews*. — 1965. — Vol. 34, iss. 3. — Pp. 219–237. doi: 10.1070/RC1965v034n03ABEH001425.
33. Liu, Y., Lin, S. A critical review on the electromigration effect, the electroplastic effect, and perspectives on the effects of electric current upon alloy phase stability // *JOM*. — 2019. — Vol. 71, iss. 9. — Pp. 3094–3106. doi: 10.1007/s11837-019-03661-y.
34. Conrad, H. Electroplasticity in metals and ceramics // *Materials Science and Engineering: A*. — 2000. — Vol. 287, iss. 2. — Pp. 276–287. doi: 10.1016/S0921-5093(00)00786-3.
35. Ruszkiewicz, B. J., Grimm, T., Ragai, I., Mears, L., Roth, J. T. A review of electrically-assisted manufacturing with emphasis on modeling and understanding of the electroplastic effect // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. — 2017. — Vol. 139, iss. 11. doi: 10.1115/1.4036716.

36. Conrad, H. Effects of electric current on solid state phase transformations in metals // *Materials Science and Engineering: A*. — 2000. — Vol. 287, iss. 2. — Pp. 227–237. doi: 10.1016/S0921-5093(00)00780-2.
37. Liang, C.-L., Lin, K.-L. The amorphous interphase formed in an intermetallic-free Cu/Sn couple during early-stage electromigration // *Scripta Materialia*. — 2018. — Vol. 155. — Pp. 58–62. doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.06.024.
38. Vaidya, S., Sinha, A. K. Effect of texture and grain structure on electromigration in Al-0.5%Cu thin films // *Thin Solid Films*. — 1981. — Vol. 75, iss. 3. — Pp. 253–259. doi: 10.1016/0040-6090(81)90404-1.
39. Liao, Y.-H., Chen, C.-H., Liang, C.-L., Lin, K.-L., Wu, A. T. A comprehensive study of electromigration in pure tin: Effects on crystallinity, microstructure, and electrical properties // *Acta Materialia*. — 2020. — Vol. 200. — Pp. 200–210. doi: 10.1016/j.actamat.2020.09.010.
40. Sarychev, M. E., Zhitnikov, Yu. V., Borucki, L., Liu, C.-L., Makhviladze, T. M. A new, general model for mechanical stress evolution during electromigration // *Thin Solid Films*. — 2000. — Vol. 365, iss. 2. — Pp. 211–218. doi: 10.1016/S0040-6090(99)01054-8.
41. Clement, J. J., Thompson, C. V. Modeling electromigration-induced stress evolution in confined metal lines // *Journal of Applied Physics*. — 1995. — Vol. 78, iss. 2. — Pp. 900–904. doi: 10.1063/1.360281.
42. Kirchheim, R. Stress and electromigration in Al-lines of integrated circuits // *Acta Metallurgica et Materialia*. — 1992. — Vol. 40, iss. 2. — Pp. 309–323. doi: 10.1016/0956-7151(92)90305-X.
43. Korhonen, M. A., Borgesen, P., Tu, K. N., Li, C.-Y. Stress evolution due to electromigration in confined metal lines // *Journal of Applied Physics*. — 1993. — Vol. 73, iss. 8. — Pp. 3790–3799. doi: 10.1063/1.354073.
44. Chen, K., Tamura, N., Valek, B. C., Tu, K. N. Plastic deformation in Al(Cu) interconnects stressed by electromigration and studied by synchrotron polychromatic x-ray microdiffraction // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 104, iss. 1. doi: 10.1063/1.2952073.
45. Ishii, A., Yamanaka, A. Multi-phase-field modeling of electromigration-induced void migration in interconnect lines having bamboo structures // *Computational Materials Science*. — 2020. — Vol. 184. — Art. no. 109848. doi: 10.1016/j.commatsci.2020.109848.
46. Hsu, C.-M., Wong, D. S.-H., Chen, S.-W. Generalized phenomenological model for the effect of electromigration on interfacial reaction // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 102, iss. 2. doi: 10.1063/1.2756999.

47. Lin, S., Liu, Y., Chiu, S.-J., Liu, Y.-T., Lee, H.-Y. The electromigration effect revisited: Non-uniform local tensile stress-driven diffusion // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7. — Art. no. 3082. doi: 10.1038/s41598-017-03324-5.
48. Ho, P. S., Kwok, T. Electromigration in metals // *Reports on Progress in Physics*. — 1989. — Vol. 52, iss. 3. — Pp. 301–348. doi: 10.1088/0034-4885/52/3/002.
49. Attardo, M. J., Rosenberg, R. Electromigration damage in aluminum film conductors // *Journal of Applied Physics*. — 1970. — Vol. 41, iss. 6. — Pp. 2381–2386. doi: 10.1063/1.1659233.
50. Wang, H., Kou, R., Harrington, T., Vecchio, K. S. Electromigration effect in Fe-Al diffusion couples with field-assisted sintering // *Acta Materialia*. — 2020. — Vol. 186. — Pp. 631–643. doi: 10.1016/j.actamat.2020.01.008.
51. Pierce, D. G., Brusius, P. G. Electromigration: A review // *Microelectronics Reliability*. — 1997. — Vol. 37, № 7. — Pp. 1053–1072. doi: 10.1016/S0026-2714(96)00268-5.
52. Zhu, L., Chen, S., Zhang, H., Zhang, J., Sun, Y., Li, X., Xu, Z., Wang, L., Sun, J., Gao, P., Wang, W., Bai, X. Strain-inhibited electromigration of oxygen vacancies in LaCoO₃ // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2019. — Vol. 11, № 40. — Pp. 36800–36806. doi: 10.1021/acsami.9b08406.
53. Dolinsky, Y., Elperin, T. Thermodynamics of phase transitions in current-carrying conductors // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 47, № 22. — Pp. 14778–14785. doi: 10.1103/PhysRevB.47.14778.
54. Onodera, Y., Hirano, K. The effect of a.c. frequency on precipitation in Al-5.6 at.% Zn // *Journal of Materials Science*. — 1984. — Vol. 19, № 12. — Pp. 3935–3939. doi: 10.1007/BF00980756.
55. Takemoto, R., Nagata, M., Mizubayashi, H. Effects of passing electric current on the elastic property of amorphous Cu₅₀Zr₅₀ and Cu₅₀Ti₅₀ // *Acta Materialia*. — 1996. — Vol. 44, № 7. — Pp. 2787–2795. doi: 10.1016/1359-6454(95)00378-9.
56. Sitnikov, S. V., Rodyakina, E. E., Latyshev, A. V. Electromigration effect on vacancy islands nucleation on Si(100) surface during sublimation // *Semiconductors*. — 2019. — Vol. 53, № 6. — Pp. 795–799. doi: 10.1134/S106378261906023X.
57. Dolinsky, Y., Elperin, T. Thermodynamics of nucleation in current-carrying conductors // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, № 1. — Pp. 52–58. doi: 10.1103/PhysRevB.50.52.
58. Lin, C.-Y., Chiu, T.-C., Lin, K.-L. Asymmetrical interfacial reactions of Ni/SAC101(NiIn)/Ni solder joint induced by current-stressing // *Journal of Applied Physics*. — 2018. — Vol. 123, № 11. — Art. no. 115102. doi: 10.1063/1.5011667.
59. Manière, C., Pavia, A., Durand, L., Chevallier, G., Afanga, K., Estournès, C. Finite-element modeling of the electro-thermal contacts in the spark plasma sintering process // *Journal of*

the European Ceramic Society. — 2016. — Vol. 36, № 3. — Pp. 741–748. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.033.

60. Olevsky, E. A., García-Cardona, C., Bradbury, W. L., Haines, C. D., Martin, D. G., Kapoor, D. Fundamental aspects of spark plasma sintering: II. Finite element analysis of scalability // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2012. — Vol. 95, № 8. — Pp. 2414–2422. doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05096.x.

61. Achenani, Y., Saâdaoui, M., Cheddadi, A., Fantozzi, G. Finite element modeling of spark plasma sintering: application to the reduction of temperature inhomogeneities, case of alumina // *Materials & Design*. — 2017. — Vol. 116. — Pp. 504–514. doi: 10.1016/j.matdes.2016.12.054.

62. Liu, Y., Afflerbach, B., Jacobs, R., Lin, S., Morgan, D. Exploring effective charge in electromigration using machine learning // *MRS Communications*. — 2019. — Vol. 9, № 2. — Pp. 567–575. doi: 10.1557/mrc.2019.63.

63. Koinuma, H., Takeuchi, I. Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials // *Nature Materials*. — 2004. — Vol. 3, № 7. — Pp. 429–438. doi: 10.1038/nmat1157.

64. Rajan, K. Combinatorial materials sciences: Experimental strategies for accelerated knowledge discovery // *Annual Review of Materials Research*. — 2008. — Vol. 38. — Pp. 299–322. doi: 10.1146/annurev.matsci.38.060407.130217.

65. Ludwig, A. Discovery of new materials using combinatorial synthesis and high-throughput characterization of thin-film materials libraries combined with computational methods // *npj Computational Materials*. — 2019. — Vol. 5, art. no. 55. doi: 10.1038/s41524-019-0205-0.

66. Maier, W. F., Stowe, K., Sieg, S. Combinatorial and high-throughput materials science // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2007. — Vol. 46, № 31. — Pp. 6016–6067. doi: 10.1002/anie.200603675.

67. Meier, M. A. R., Schubert, U. S. Selected successful approaches in combinatorial materials research // *Soft Matter*. — 2006. — Vol. 2, № 5. — Pp. 371–376. doi: 10.1039/B518304A.

68. Goll, D., Loeffler, R., Herbst, J., Karimi, R., Pflanz, U., Stein, R., Schneider, G. Novel permanent magnets by high-throughput experiments // *JOM*. — 2015. — Vol. 67, № 7. — Pp. 1336–1343. doi: 10.1007/s11837-015-1422-8.

69. Fayyazi, B. Development of rare earth free and rare earth balance permanent magnets // *Dissertation, TU Darmstadt*. — 2019. Доступно по адресу: tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/19208.

70. Ener, S., Kroder, J., Skokov, K. P., Gutfleisch, O. The search for room temperature tetragonal phases of Fe-Mn-Ga: A reactive crucible melting approach // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Vol. 683. — Pp. 198–204. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.069.

71. Fayyazi, B., Skokov, K. P., Faske, T., Karpenkov, D. Yu., Donner, W., Gutfleisch, O. Bulk combinatorial analysis for searching new rare-earth free permanent magnets: Reactive crucible melting applied to the Fe-Sn binary system // *Acta Materialia*. — 2017. — Vol. 141. — Pp. 434–443. doi: 10.1016/j.actamat.2017.09.036.
72. Goll, D., Loeffler, R., Herbst, J., Karimi, R., Schneider, G. High-throughput search for new permanent magnet materials // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2014. — Vol. 26, iss. 6. — Art. no. 064208. doi: 10.1088/0953-8984/26/6/064208.
73. Fayyazi, B. Development of rare earth free and rare earth balance permanent magnets // Dissertation, TU Darmstadt. — 2019. Доступно по адресу: tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/19208.
74. Giefers, H., Nicol, M. High-pressure X-ray diffraction study of all Fe–Sn intermetallic compounds and one Fe–Sn solid solution // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2006. — Vol. 422, iss. 1–2. — Pp. 132–144. doi: 10.1016/j.jallcom.2005.11.061.
75. Fayyazi, B., Skokov, K. P., Faske, T., Opahle, I., Duerrschnabel, M., Helbig, T., Soldatov, I., Rohrmann, U., Molina-Luna, L., Güth, K., Zhang, H., Donner, W., Schäfer, R., Gutfleisch, O. Experimental and computational analysis of binary Fe-Sn ferromagnetic compounds // *Acta Materialia*. — 2019. — Vol. 180. — Pp. 126–140. doi: 10.1016/j.actamat.2019.08.054.
76. Yelsukov, E. P., Konygin, G. N., Voronina, E. V., Korolyov, A. V., Ulyanov, A. I., Godovikov, S. K., Zagainov, A. V. Magnetic behavior of high Si(Sn)-concentration nanocrystalline Fe–Si and Fe–Sn alloys obtained by mechanical grinding // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2000. — Vol. 214. — Pp. 258–268. doi: 10.1016/S0304-8853(00)00036-6.
77. Vekilova, O. Yu., Fayyazi, B., Skokov, K. P., Gutfleisch, O., Echevarria-Bonet, C., Barandiaran, J. M., Kovacs, A., Fischbacher, J., Schrefl, T., Eriksson, O., Herper, H. C. Tuning the magnetocrystalline anisotropy of Fe₃SnFe₃Sn by alloying // *Physical Review B*. — 2019. — Vol. 99, iss. 2. — Art. no. 024421. doi: 10.1103/PhysRevB.99.024421.
78. Ye, L., Chan, M. K., McDonald, R. D., Graf, D., Kang, M., Liu, J., Suzuki, T., Comin, R., Fu, L., Checkelsky, J. G. de Haas-van Alphen effect of correlated Dirac states in kagome metal Fe₃₃Sn₂₂ // *Nature Communications*. — 2019. — Vol. 10, art. no. 4870. doi: 10.1038/s41467-019-12822-1.
79. Hao, S., Chen, N.-X. Atomistic simulation on the phase stability, site preference and lattice parameters for Nd(Fe,Ti)₁₂12 with Nd(Fe,Ti)₁₂12N_{xx} // *Physics Letters A*. — 2002. — Vol. 297, iss. 3–4. — Pp. 110–120. doi: 10.1016/S0375-9601(02)00371-7.
80. Fan, S., Wu, B., Qian, H.-D., Xia, Y., Li, H., Chen, G., Xu, Q., Yang, W., Han, J., Du, H., Yang, J., Yang, Y. Zr-substituted (Nd,Zr)(Fe,Co,Mo)₁₂12N compounds with high intrinsic

magnetic properties // Materials Today Physics. — 2024. — Vol. 41. — Art. no. 101348. doi: 10.1016/j.mtphys.2024.101348.

81. Chang, H. W., Cheng, Y. T., Hsieh, C. C., Chang, W. C., Sun, A. C. Composition dependence of magnetic properties of directly-quenched Nd–Fe–Ti–Zr–B bulk magnets // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Vol. 509, iss. 4. — Pp. 1249–1254. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.204.

82. Psycharis, V., Kalogirou, O., Niarchos, D., Gjoka, M. Ab initio crystal structure solution of the novel intermetallic compound Nd₃₃(Fe,Ti)₂₉₂₉ // Journal of Alloys and Compounds. — 1996. — Vol. 234, iss. 1–2. — Pp. 62–66. doi: 10.1016/0925-8388(95)02042-X.

83. Harashima, Y., Terakura, K., Kino, H., Ishibashi, S., Miyake, T. First-principles study of structural and magnetic properties of R(Fe,Ti)₁₂₁₂ and R(Fe,Ti)₁₂₁₂N (R=Nd,Sm,Y) // Proceedings of Computational Science Workshop 2014 (CSW2014). — 2015. doi: 10.7566/JPSCP.5.011021.

84. Gjoka, M., Psycharis, V., Kalogirou, O., Sheloudko, N., Niarchos, D., Mikhov, M., Dode, J., Dilo, T., Vyshka, S. Phase diagram and magnetic properties of Nd₃₃– $\text{Nd}_x\text{DyDy}_x(\text{Fe,Ti})(\text{Fe,Ti})_{29}$ (0.1<x<30.1<x<3) intermetallic compounds // Journal of Alloys and Compounds. — 2000. — Vol. 305, iss. 1–2. — Pp. 311–317. doi: 10.1016/S0925-8388(00)00752-0.

85. Fan, S., Wu, B., Qian, H.-D., Xia, Y., Li, H., Chen, G., Xu, Q., Yang, W., Han, J., Du, H., Yang, J., Yang, Y. Zr-substituted (Nd,Zr)(Fe,Co,Mo)₁₂₁₂N compounds with high intrinsic magnetic properties // Materials Today Physics. — 2024. — Vol. 41. — Art. no. 101348. doi: 10.1016/j.mtphys.2024.101348.

86. Cao, L. Z., Shen, J., Chen, N. X. Theoretical study of the phase stability and site preference for R₃₃(Fe,T)₂₉₂₉ (R=Nd,Sm; T=V,Ti,Cr,Cu,Nb,Mo,Ag) // Journal of Alloys and Compounds. — 2002. — Vol. 336, iss. 1–2. — Pp. 18–28. doi: 10.1016/S0925-8388(01)01863-1.

87. Chang, H. W., Cheng, Y. T., Hsieh, C. C., Chang, W. C., Sun, A. C. Composition dependence of magnetic properties of directly-quenched Nd–Fe–Ti–Zr–B bulk magnets // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Vol. 509, iss. 4. — Pp. 1249–1254. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.204.

88. Cao, L. Z., Shen, J., Chen, N. X. Theoretical study of the phase stability and site preference for R₃₃(Fe,T)₂₉₂₉ (R=Nd,Sm; T=V,Ti,Cr,Cu,Nb,Mo,Ag) // Journal of Alloys and Compounds. — 2002. — Vol. 336, iss. 1–2. — Pp. 18–28. doi: 10.1016/S0925-8388(01)01863-1.

89. Ditmars, D. A., Ishihara, S., Chang, S. S., Bernstein, G., West, E. D. Enthalpy and heat capacity standard reference material: synthetic sapphire (α -Al₂O₃) from 10 to 2250 K // Journal of Research of the National Bureau of Standards. — 1982. — Vol. 87, № 3. — Pp. 159–185. doi: 10.6028/jres.087.012.

90. Iwashita, N., Imagawa, H., Nishiumi, W. Variation of temperature dependence of electrical resistivity with crystal structure of artificial graphite products // *Carbon*. — 2013. — Vol. 61. — Pp. 602–608. doi: 10.1016/j.carbon.2013.05.042.
91. Klemens, P. G., Pedraza, D. F. Thermal conductivity of graphite in the basal plane // *Carbon*. — 1994. — Vol. 32, № 6. — Pp. 735–741. doi: 10.1016/0008-6223(94)90096-5.
92. Patel, A. B., Bhatt, N. K., Thakore, B. Y., Vyas, P. R., Jani, A. R. The temperature-dependent electrical transport properties of liquid Sn using pseudopotential theory // *Molecular Physics*. — 2014. — Vol. 112, iss. 16–17. — Pp. 2000–2004. doi: 10.1080/00268976.2013.877169.
93. Eiling, A., Schilling, J. S. Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1–300 K and 0–10 GPa; use as continuous resistive pressure monitor accurate over wide temperature range; superconductivity under pressure in Pb, Sn and In // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1981. — Vol. 11, № 3. — Pp. 623–639. doi: 10.1088/0305-4608/11/3/010.
94. Taylor, G. R., Isin, A., Coleman, R. V. Resistivity of iron as a function of temperature and magnetization // *Physical Review*. — 1968. — Vol. 165, № 3. — Pp. 621–626. doi: 10.1103/PhysRev.165.621.
95. Chapman, T. W. The heat capacity of liquid metals // *Materials Science and Engineering*. — 1966. — Vol. 1, № 1. — Pp. 65–69. doi: 10.1016/0025-5416(66)90012-7.
96. Sun, S. P., Yi, D. Q., Jiang, Y., Zang, B., Xu, C. H., Li, Y. An improved atomic size factor used in Miedema's model for binary transition metal systems // *Chemical Physics Letters*. — 2011. — Vol. 513, № 4–6. — Pp. 149–153. doi: 10.1016/j.cplett.2011.07.076.
97. I.S. Gavrikov, D.Y. Karpenkov, M. V Zheleznyi, A. V Kamynin, E.S. Khotulev, A.I. Bazlov, Effect of Ni doping on stabilization of $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_5$ compound: thermodynamic calculation and experiment// *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2020. – V.32, P. 425803. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aba0db>.
98. Friedman, J. R., Garay, J. E., Anselmi-Tamburini, U., Munir, Z. A. Modified interfacial reactions in Ag-Zn multilayers under the influence of high DC currents // *Intermetallics*. — 2004. — Vol. 12, № 6. — Pp. 589–597. doi: 10.1016/j.intermet.2004.02.005.
99. Singh, M., Bhan, S. Contribution to the Fe-Sn system // *Journal of Materials Science Letters*. — 1986. — Vol. 5, № 10. — Pp. 733–735. doi: 10.1007/BF01730231.
100. Khvan, A. V., Mardani, M., Fartushna, I. V., Syutkin, E. A., Cheverikin, V. V., Dinsdale, A. T. An experimental investigation of the thermodynamic properties of $\beta\text{-Fe}_{17}\text{Ce}_2$, Fe_2Ce , and ternary $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$ (τ_1) intermetallic phases // *Thermochimica Acta*. — 2019. — Vol. 672. — Pp. 1–8. doi: 10.1016/j.tca.2018.12.009.
101. Lafaye, P., Toffolon-Masclet, C., Crivello, J.-C., Joubert, J.-M. Thermodynamic modelling of the Fe–Sn–Zr system based on new experiments and first principles calculations // *Journal*

of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 821. — Art. no. 153200. doi: 10.1016/j.jall-com.2019.153200.

102. Shen, C., Samathrakakis, I., Hu, K., Singh, H. K., Fortunato, N., Liu, H., Gutfleisch, O., Zhang, H. Thermodynamical and topological properties of metastable Fe₃Sn // npj Computational Materials. — 2022. — Vol. 8, art. no. 248. doi: 10.1038/s41524-022-00917-1.

103. Huang, Y.-C., Gierlotka, W., Chen, S.-W. Sn–Bi–Fe thermodynamic modeling and Sn–Bi/Fe interfacial reactions // Intermetallics. — 2010. — Vol. 18, № 5. — Pp. 984–991. doi: 10.1016/j.intermet.2010.01.026.

104. Bochkanov F., Karpenkov D., Fomin V., et al. Electrical current-assisted reactive crucible melting technique: Case study of the Fe-Sn system // Materialia (Oxf). — 2024. — Vol. 36. — P. 102152. doi: [10.1016/j.mtla.2024.102152](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2024.102152).

105. Fomin V.E., Tukmakova A.S., Bolkunov G.A., et al. Simulation of diffusion processes during electrothermal treatment of reaction crucibles of the Fe-Sn system // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. — 2023. — Vol. 23. — № 1. — Pp. 202–209. doi: [10.17586/2226-1494-2023-23-1-202-209](https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-1-202-209).

106. Bochkanov F.Yu., Kutsemako O.D., Fomin V.E., et al. THE INFLUENCE OF TEMPERATURE GRADIENTS IN THE DIFFUSION ZONE OF THE Fe-Sn REACTION CRUCIBLE ON THE PROCESS OF PHASE FORMATION DURING ITS ELECTROTHERMAL TREATMENT // Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal. — 2025. — V. 10. — Pp. 174–181. doi: [10.47475/2500-0101-2025-10-1-174-181](https://doi.org/10.47475/2500-0101-2025-10-1-174-181).

107. Fomin V.E., Novotelnova A.V., Bolkunov G.A., et al. Study of heat and mass transfer processes in the Fe-Sn reaction crucible in the presence of high-density electric current // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. — 2023. — Vol. 23. — № 5. — Pp. 1065–1072. doi: [10.17586/2226-1494-2023-23-5-1065-1072](https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-5-1065-1072).

108. Ishida, T. Rate of dissolution of solid nickel in liquid tin under static conditions // Metallurgical Transactions B. — 1986. — Vol. 17, № 2. — Pp. 281–289. doi: 10.1007/BF02655075.

109. Ishida, T. Reaction of solid iron with molten tin // Transactions of the Japanese Institute of Metals. — 1973. — Vol. 14, № 1. — Pp. 37–44. doi: 10.2320/matertrans1960.14.37.

110. Chiu, Y.-T., Lin, K.-L., Lai, Y.-S. Dissolution of Sn in a SnPb solder bump under current stressing // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 111, № 1. — Art. no. 014902. doi: 10.1063/1.3682480.

111. Li, H., Zhang, B., Liang, J., Ding, B., Chen, J., Shen, J., Li, Z., Liu, E., Xi, X., Wu, G., Yao, Y., Yang, H., Wang, W. Large anomalous Hall effect in a hexagonal ferromagnetic Fe₅Sn₃ single crystal // Physical Review B. — 2020. — Vol. 101, № 14. — Art. no. 140409. doi: 10.1103/PhysRevB.101.140409.

112. Kida, T., Fenner, L. A., Dee, A. A., Terasaki, I., Hagiwara, M., Wills, A. S. The giant anomalous Hall effect in the ferromagnet Fe_3Sn_2 — a frustrated kagome metal // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2011. — Vol. 23, № 11. — Art. no. 112205. doi: 10.1088/0953-8984/23/11/112205.
113. Torres, D. N., Perez, R. A., Dymont, F. Diffusion of tin in α -iron // *Acta Materialia*. — 2000. — Vol. 48, № 11. — Pp. 2925–2931. doi: 10.1016/S1359-6454(00)00074-4.
114. Badji, R., Chauveau, T., Bacroix, B. Texture, misorientation and mechanical anisotropy in a deformed dual phase stainless steel weld joint // *Materials Science and Engineering: A*. — 2013. — Vol. 575. — Pp. 94–103. doi: 10.1016/j.msea.2013.03.018.
115. Schayes, C., Bouquerel, J., Vogt, J.-B., Palleschi, F., Zaefferer, S. A comparison of EBSD-based strain indicators for the study of Fe-3Si steel subjected to cyclic loading // *Materials Characterization*. — 2016. — Vol. 115. — Pp. 61–70. doi: 10.1016/j.matchar.2016.03.020.
116. Liu, Y., Lin, S., Chiu, S.-J. On the Schmid's law for the electric current-induced deformation: An in-situ EBSD study // *International Journal of Mechanical Sciences*. — 2020. — Vol. 168. — Art. no. 105295. doi: 10.1016/j.ijmecsci.2019.105295.
117. Chiu, Y.-T., Liu, C.-H., Lin, K.-L., Lai, Y.-S. Supersaturation induced by current stressing // *Scripta Materialia*. — 2011. — Vol. 65, № 10. — Pp. 615–617. doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.06.041.
118. Semenova, E., Lyakhova, M., Karpenkov, D., Kuznetsova, Y., Karpenkov, A., Skokov, K. Stress-induced magnetic domain structure in $\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$ compound // *EPJ Web of Conferences*. — 2018. — Vol. 185. — Art. no. 04027. doi: 10.1051/epjconf/201818504027.
119. Margarian, A., Dunlop, J. B., Day, R. K., Kalceff, W. Phase equilibria in the Fe-rich corner of the Nd-Fe-Ti ternary alloy system at 1100 °C // *Journal of Applied Physics*. — 1994. — Vol. 76, № 8. — Pp. 6153–6155. doi: 10.1063/1.358338.
120. Sözen, H. İ., Klüner, T. Ab initio phase stabilities of rare-earth lean Nd-based hard magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2022. — Vol. 559. — Art. no. 169529. doi: 10.1016/j.jmmm.2022.169529.
121. Mendoza, W. A., Shaheen, S. A. Magnetic properties of as-grown $\text{R}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ crystals (R=Ce, Pr, Nd) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1999. — Vol. 195, № 1–3. — Pp. 136–140. doi: 10.1016/S0304-8853(98)01083-X.
122. Fuquan, B., Wang, J. L., Tang, N., Wang, W. Q., Wu, G. H., Yang, F. M. Formation and magnetic properties of $\text{Nd}_3\text{Fe}_{29-x}\text{Ti}_x$ ($x = 1.3\text{--}2.0$) compounds // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2001. — Vol. 319, № 1–2. — Pp. 80–84. doi: 10.1016/S0925-8388(01)00906-9.