МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

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

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

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Москва 2025

Общая характеристика работы

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 поисках 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 $(Nd_{1-x}Zr_x)(Fe_{1-y}Co_y)Ti_z$.

4. Установлено, что выбор элементов для тела реакционного тигля должен определяется 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/м^2 и выше) оказывает влияние на изменение растворимости компонентов реакционной системы Nd-Fe-Ti и проводит 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.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность проводимого научного исследования, формулируются цель и исследовательские задачи, раскрываются научные положения, выносимые на защиту. Аргументируется научная новизна предложенного подхода, обозначаются объект и предмет анализа, раскрывается используемая методика исследования.

В **первой главе** проведён обзор текущего состояния теории электромиграции, представлены основные этапы развития теории. Проведён литературный обзор по определению основных движущих сил явления электромиграции. Оценены роль и место методов комбинаторного анализа. Раскрыта тема механического напряжения внутри проводников индуцированного электромиграцией. Сформулировано современное понимание термодинамического и кинетического влияния электрического тока на процессы диффузии и фазообразования. Описан метод реакционного тигля как ключевой метод данной работы**.**

Вторая глава посвящена методике проведения эксперимента и методам исследования образцов. Метод реакционного тигля — эффективный способ комбинаторного синтеза для изучения фазовых диаграмм и поиска новых материалов. Основан на создании концентрационных градиентов между элементами в одном образце через контролируемую диффузию. Позволяет изучать широкий спектр составов в одном эксперименте, ускоряя поиск новых фаз.

Разработана специальная установка для высокотемпературного отжига в присутствии электрического тока высокой плотности [A1]. Электротермическая обработка может проводиться как в вакууме, так и в защитной атмосфере инертного газа.

Элементный состав фаз зоны диффузии реакционного тигля изучали методом автоматической электронной дифракции отражённых электронов с помощью сканирующего микроскопа TESCAN VEGA LMH с оборудованием Oxford Instruments и специализированным программным комплексом AZtec 3.5. Обработку результатов исследования параметров структуры методом дифракции отражённых электронов проводили с помощью программного обеспечения MTEX 5.10.2.

Исследование магнитной доменной структуры проводилось методом магнитооптического эффекта Керра на микроскопе компании Evico Magnetics GmbH.

Капелярно-растворная калориметрия была применена для определения энтальпий образования и изменений энтальпии интерметаллических соединений. Высокотемпературный микрокалориметр Tian-Calvet Alexsys 1000 (Setaram, Франция) с 3D-датчиком Calvet измерял тепловые эффекты чистых компонентов и соединений в ванне растворителя. Сигналы регистрировались и обрабатывались программой Calisto (Setaram, Франция). Все эксперименты проводились при температуре 800 °C.

Для исследования профилей температуры и электрического тока в процессе высокотемпературного синтеза была создана модель COMSOL Multiphysical. Использовались термический, механический, электрический и диффузионный модули, а также модуль перемещения сетки. Модель была создана как 2D осесимметричная.

Для расчета энтальпий образования интерметаллидов разработан метод с учетом пространственной группы симметрии. Создана программа на Python с графическим интерфейсом, использующая библиотеки PyXtal, Numpy, Pandas и Ase для работы с кристаллическими структурами и математическими расчетами. Программа определяет симметрию, строит кристаллические структуры и рассчитывает энтальпию многокомпонентных интерметаллидов. Включены модули для расчета энтальпии бинарных соединений методом Миедемы и с учётом потенциалов Морзе, Леннарда-Джонса. На

выходе программа предоставляет итоговое значение энтальпии образования и данные о вкладе каждой пары атомов разных сортов в общее значение энтальпии.

В **третьей главе** описаны результаты электротермической обработки системы Fe-Sn. На начальном этапе исследований для выяснения причин отсутствия некоторых метастабильных фаз в диффузионной зоне реакционного тигля и изучения кинетического влияния электрического тока была проведена серия термических обработок образцов системы Fe-Sn в отсутствии электрического тока. Тигли герметизировали под вакуумом в кварцевой трубке и отжигали в течение 3, 24 и 120 часов при температуре T = 800 ºC, при которой согласно равновесной фазовой диаграмме стабильны три соединения Fe_3Sn, Fe_5Sn_3 и Fe_3Sn_2.

Установлено, что после 3-часовой обработки из-за более высокой скорости растворения железа в жидком олове по сравнению с диффузией последнего в теле реакционного тигля вначале происходит образование фазы Fe_3Sn_2. При увеличении времени отжига до 24 часов идёт образование тонкого слоя фазы Fe_3Sn на границе железного тигля вместе с ростом интерметаллида Fe_3Sn_2. При отжиге в течение 120 часов рост двух метастабильных фаз продолжается; однако фаза Fe_5Sn_3 не обнаружена, как и в предыдущих исследованиях [4].

Для учёта барьера нуклеации экспериментально определены значения энтальпии образования фаз Fe_3Sn, Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3. Однофазные образцы исследуемых фаз были изготовлены методом твердофазного синтеза. Компоненты, смешанные в стехиометрических пропорциях, расплавили в высокочастотной индукционной печи, полученные отливки измельчили в порошок, спрессовали в таблетки, поместили в герметичные кварцевые капсулы и отжигали две недели. После чего закаляли в воде для формирования требуемой кристаллической структуры. Температуры отжига составили T = 777 ºC, T = 860 ºC и T=815 ºC в случае Fe_3Sn_2, Fe_5Sn_3и Fe_3Sn соответственно. В таблице 1 проведено сравнение экспериментальных данных с расчётом Calphad, представленным в работе [6].

Таблица 1 – Экспериментальные и расчетные значения энтальпии образования и свободной энергии Гиббса интерметаллидов Fe-Sn

Образец	ΔH^{1073}_{f} (кДж/моль) [A2],	ΔH_{calc} (кДж/моль) [6]	ΔG_{calc} (кДж/моль) [6]
Fe_3Sn	-7.1±1.9	-6.3	-1.2
Fe_5Sn_3	-82.6±3.6	-9.9	-1.4
Fe_3Sn_2	-5.9±2.9	-12.3	-1.4

Термодинамически возможно совместное фазообразование всех трех интерметаллидов, несмотря на расхождения между экспериментальными и расчётными данными из-за теплового воздействия. На основании анализа полученных экспериментальных данных об эволюции процесса фазообразования в реакционном тигле Fe-Sn и результатов измерений энтальпии образования соединений было установлено, что основной причиной отсутствия фазы Fe_5Sn_3 фаз в реакционном тигле системы Fe-Sn являются кинетические ограничения и наличие других интерметаллических фаз при большом градиенте концентрации.

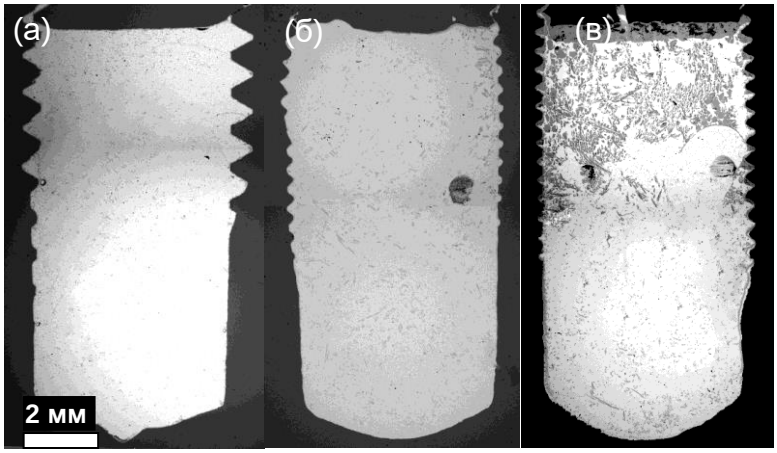

Рисунок 1 – Микрофотографии реакционных тиглей, полученных без (а) и в условиях токовой нагрузки, после 30 мин (б) и 3,5 часов (а, в) обработок.

На рисунке 1 представлены фотографии реакционных тиглей, полученных без и в присутствии электрического тока. Анализ фотографий показал значительное изменение профиля корпуса тигля после электротермической обработки постоянным током плотностью 2,1 А/мм² в течение 3,5 часов. Дно принимает форму полусферы, уменьшая разницу в распределении плотности тока. Это сопровождается растворением железа и образованием интерметаллидов в зоне реакции. В свою очередь, возникает различие в скоростях растворения внутренних поверхностей тигля. Так, диаметр тигля увеличивается неравномерно: радиус в середине зоны реакции увеличивается на 15 мкм, в свою очередь вблизи крышки тигля и дна наблюдается изменение радиуса на 120 мкм. Дно тигля растворяется на 310 мкм, а верх только на 15 мкм.

Для объяснения этих особенностей важно учесть зависимость скорости растворения от коэффициента диффузии [7], который в свою очередь увеличивается за счет вклада от электромиграции.

Сила электромиграции, может быть представлена в виде уравнения (1):

$$\vec{F}_{em} = Z^* \cdot |e| \cdot \vec{E} = Z^* \cdot |e| \cdot \rho \cdot \vec{j} \quad (1)$$

где F_{em} — сила электромиграции, e — заряд электрона, E — напряжённость электрического пол, j — плотность электрического тока, ρ — удельное сопротивление, Z^* — эффективный заряд.

Тогда уравнение диффузионного потока вещества (2) будет иметь два вклада, первое слагаемое движущей силы потока вещества в материале вызвано градиентом химической концентрации, что вызывает разницу в химическом потенциале. Второе слагаемое этого уравнения представляет силу электромиграции.

$$J = \frac{CD}{k_B T}\left(k_B T \frac{\partial ln C_i}{\partial x} + Z^* e \rho j\right) \quad (2)$$

где J — стационарный диффузионный поток под действием электрического поля, D — коэффициент диффузии, C — концентрация вакансий на границе зерен, x — расстояние вдоль образца в направлении электрического тока, k_B — постоянная Больцмана, T —температура.

Стоит отметить, что распределение плотности тока зависит от геометрии тигля, поэтому для обеспечения воспроизводимости результатов, необходимо точно следить как за линейными размерами тигля, так и за степенью заполнения реакционного объема [A4, A5].

Качественный и количественный анализ распределения плотности тока внутри тигля проводился с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics. При моделировании учтена скорость растворения стенок тигля, определенная на основании анализа данных электронной микроскопии для тиглей, подвергнутых электротермической обработке различной длительности. Модуль «Деформированная геометрия» позволил изменять геометрию и сетку во время проведения расчета. Последнее позволило изменять распределение температуры и плотности тока внутри реакционного объема тигля с течением времени.

Моделирования потока вещества в COMSOL Multiphysics было задано уравнением (3):

$$J_d = -D(T, p)\nabla c - zuFc\ \Delta\varphi \quad (3)$$

где J_d — диффузионный поток, D (T, p) — коэффициент диффузии как функция температуры и давления, z — эффективный заряд, u — подвижность ионов, F — постоянная Фарадея, равная 96485,33 Кл/моль, $\Delta\varphi$ — разность электрических потенциалов.

Результаты моделирования распределения силовых линий электрического поля и плотности тока представлены на рисунке 2. Моделирование показало, что наибольшее количество силовых линий электрического поля проходит через олово внутри реакционной зоны, что связано с меньшим сопротивлением олова по сравнению с железом при температуре отжига. Локальная плотность тока падает с 2,7 А/мм² до 1,7 А/мм² на стенке тигля как показано на рисунке 2 (б). При этом на основе сравнительного анализа расчётных и экспериментальных данных было установлено, что скорости растворения зависят от величины нормальной составляющей плотности электрического поля к поверхности раздела фаз Fe|Sn.

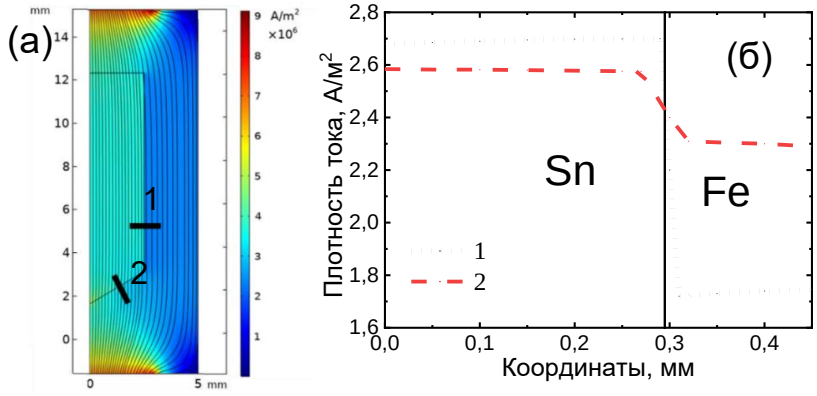

Рисунок 2 – (а) Распределение силовых линий электрического тока в реакционном тигле; (б) Профили локальной плотности тока, полученные вдоль черных линий на рисунке 2 (а)

Вторым критерием, определяющим процессы растворения тигля и фазообразования, является направление электрического тока. На рисунке 3 представлены микрофотографии и EBSD карты диффузионные зоны крышки, боковой поверхности и дна тигля, подвергнутого электротермической обработке в течение 3,5 часов. Поток электронов направлен вверх. У крышки тигля наблюдается сплошная многослойная область, состоящая из нескольких интерметаллических фаз (см. рисунок 3(а)). В этой части тигля скорость растворения достаточно медленная и дополнительно сдерживается интерметаллидными слоями на границе твёрдой и жидкой фаз. В средней части тигля тигля на границе раздела твёрдой и жидкой фаз из-за низкой плотности тока и низкой скорости растворения образуются тонкие слои соединений Fe_3Sn и Fe_3Sn_2 (см. рисунок 3(б)). Было установлено, что скорость растворения железа на дне в десять раз выше, чем у крышки тигля. Это приводит к быстрому обновлению нижнего интерфейса. Поскольку скорость растворения превышает скорость интердиффузии, в зоне реакции на дне наблюдаются только мелкие интерметаллические частицы. Кроме того, профиль последних сильно растравлен.

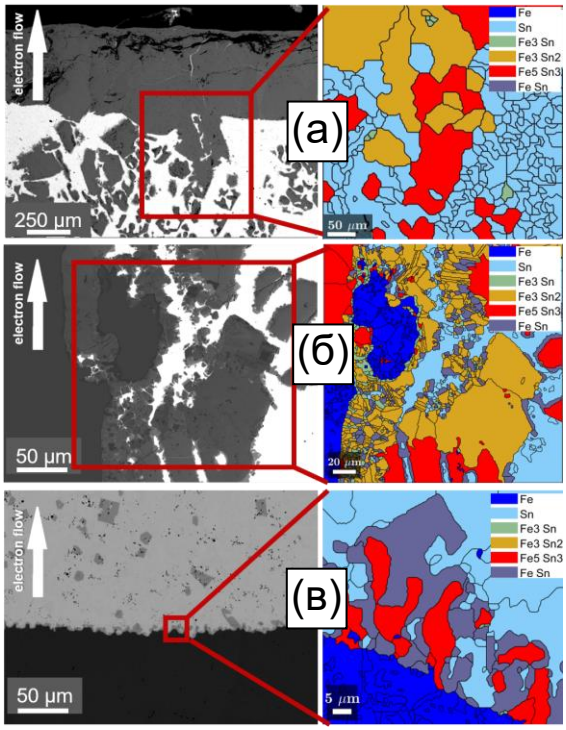

Рисунок 3 – Микроизображение и фазовая карта а) верхней части, б) стенки в середине, в) и нижней части реакционного тигля, полученные при электротермической обработке в течение 3,5 часов

Эти особенности обусловлены главным образом электромиграцией ионов Fe в расплаве металлического олова. Согласно уравнению (1), член электромиграции пропорционален эффективному заряду Z*. В свою очередь, Z* растворенных веществ можно рассчитать следующим образом [8]:

$$Z_2^* = z_2 - \frac{z_2^2}{z_1}, \quad (4)$$

где Z_2*- эффективный заряд растворенного вещества, z_1 и z_2 – номер групп в таблице Менделеева растворителя и растворенного вещества соответственно.

Это уравнение не определяет точные эффективные заряды для пары материалов, но показывает их соотношение. Для ионов железа и олова рассчитаны значения: Z*(Fe) = - 8 и Z*(Sn) = 2. Приложив напряжение к тиглю, можно усилить движение ионов железа в направлении потока электронов.

При изменении полярности напряжения меняются скорости растворения внутренних интерфейсов. На рисунке 4 показано, что при воздействии тока один край резьбы остается неповрежденным, а другой полностью растворяется. Направление потока примесей совпадает с направлением потока электронов. Избыток ионов железа ускоряет формирование интерметаллической фазы на противоположной кромке. Изменение

направления тока также влияет на фазообразование и межфазные реакции. Экспериментальные данные показывают, что в данном случае образование слоев Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3, связанных с потоком ионов железа в расплаве олова под воздействием электрического тока, будет ускорено [A1].

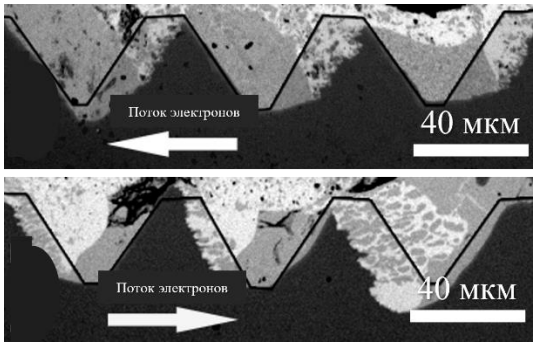

Рисунок 4 – Микроизображение реакционных тиглей, полученных под током в течение 3,5 часов при различных направлениях потока электронов. Сплошной линией показано положение внутренних поверхностей до электротермической обработки.

Проанализировав полученные микроскопические изображения на рисунках 1 и 3, был восстановлен ход фазообразования в реакционном тигле при воздействии электрического тока и выявлены её особенности по сравнению с традиционным отжигом. Установлено, что фазообразование проходит несколько стадий и протекает как на поверхности зоны реакции, так и в расплаве. На первом этапе на противоположных границах выхода электронов между твёрдой и жидкой фазами формируются частицы Fe_3Sn_2 и Fe_5Sn_3. Одновременно растворенные атомы железа уносятся к положительно заряженному электроду. Внутри реакционного пространства эти атомы реагируют с расплавом в присутствии электрического тока высокой плотности. Это приводит к стабилизации как фаз Fe_5Sn_3, так и Fe_3Sn_2. В результате на положительно заряженном крае тигля образуется толстый интерметаллидный слой, а в расплаве — многофазные частицы диаметром несколько сотен микрометров.

В работах [9,10] 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 [11] и Fe_3Sn_2 [12], то фазовое равновесие должно сместиться в сторону фазы Fe_5Sn_3 из-за её более высокой проводимости.

Стоит отметить, что многие авторы часто подчёркивают важность критических значений тока, так, например, в работе [13], степень пересыщения увеличивается с ростом

плотности тока, начиная с некоторого критического значения (более 200 А/мм^2 для диффузионной пары Sn-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.

В **четвертой главе** описаны результаты электротермической обработки реакционных тиглей системы Zr-Nd-Fe-Co-Ti. В этой главе основной задачей исследования стояло изучение термодинамического влияния импульсного электрического тока на изменение растворимости компонентов в системе, а также совместное фазообразование в многокомпонентной системе. Основой исследования является система Nd-Fe-Ti, которая представлена следующими шестью фазами [14]: α-Fe, Nd, Fe_2Ti(2:1), Nd_2Fe_{17}(2:17), $Nd_3Fe_{27.5}Ti_{1.5}$(3:29), $NdFe_{11}Ti$(1:12).

На рисунке 5 представлено моделирование в прогрмме COMSOL Multiphysics плотности импульсного электрического тока внутри реакционного тигля. При обработке постоянным током плотность составила 10^6 А/м², в то время как при импульсной обработке плотность тока достигает 10^8 А/м², а средняя плотность внутри тигля составляет 10^7 А/м². Максимальная плотность тока в импульсе важнее средней. Плотность тока распределяется неравномерно: максимальна внутри тигля, снижается на границах из-за контактного сопротивления и различий в сопротивлениях материалов.

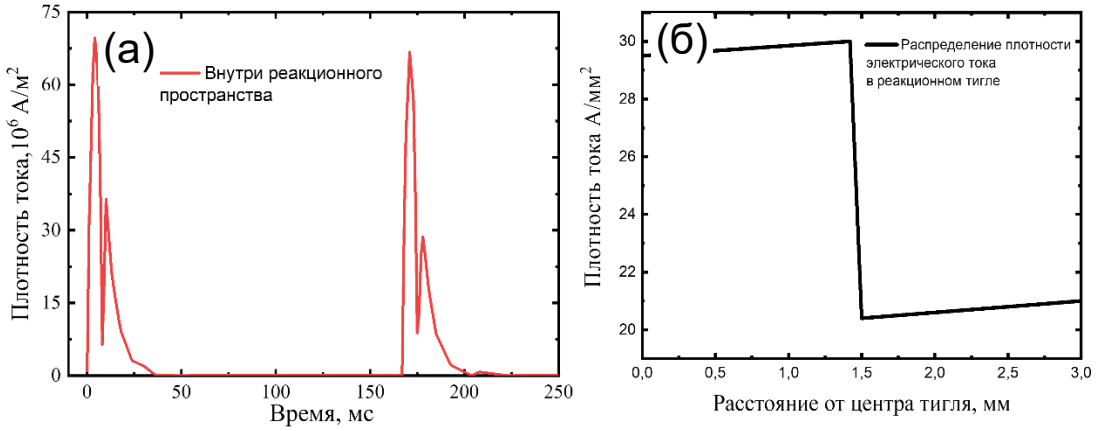

Рисунок 5 – Распределение плотности электрического тока в импульсном режиме в реакционном тигле при высоте нагревателей h = 1 мм, диаметр реакционной зоны 6 мм а) в зависимости от времени б) в радиальном направлении сечения образца

Тела реакционных тиглей для изучения системы Nd-Fe-Ti были изготовлены из сплава $Fe_{95}Ti_5$. Термические и электротермические отжиги проводились при T=1100 °C. В результате объединения данных, полученных при помощи энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопи и дифракции обратно отражённых электронов было установлено, что в реакционном тигле, подвергнутом термической обработке без электрического тока наблюдаются все всех шесть фаз, представленных на равновесной фазовой диаграмме (см. рисунок 6 (а)). Изменение длительности обработки позволило восстановить эволюцию образования фаз в реакционном объеме. Так в начале образуется фаза со стехиометрией 2:17, после трех дней отжига на границе раздела тела тигля и интерметаллида образовался слой магнитоодноосной фазы со структурой $ThMn_{12}$. Фаза $Nd_3(Fe,Ti)_{29}$ появилась после недельной термообработки на интерфейсе двух интерметаллических фаз 2:17 и 1:12. Стоит отметить, что элементные составы всех фаз соответствовали их областям гомогенности

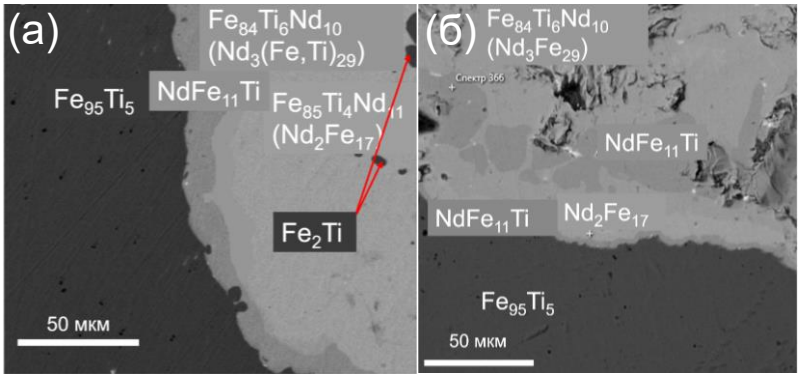

Рисунок 6 – Микроизображения реакционного тигля Nd-Fe-Ti после а)термической обработки при температуре T = 1100 °C в течение 7 дней, б) электротермической обработки импульсным током, T=1100 °C в течение 1,5 ч

В случае электротермических отжигов фазы образовались быстрее, особенно $Nd_3(Fe,Ti)_{29}$, что говорит о высоком влиянии электрического тока на эту фазу.

В работе проведены исследования по влиянию электротермического отжига на скорость фазообразования. Отжиги проводили при температуре 1100 °C: термический — 1 день, 3 дня, 1 неделя; электротермический — 30 мин., 1 час, 2,5 часа. На Рисунке 7 представлены зависимости толщины интерметаллических слоев на границе раздела фаз $Fe_{95}Ti_5$-Nd. Максимальная толщина слоя после недельного термического отжига составила около 600 мкм, после электротермического — порядка 20 000 мкм. Увеличилась скорость образования фазы $NdFe_{11}Ti$: слой толщиной 40 мкм образовался за 2,5 часа при электротермической обработке и за неделю при термической. При термическом отжиге фазы Nd_2Fe_{17} и $Nd_3Fe_{27.5}Ti_{1.5}$ растут раздельно, тогда как при электрообработке — совместно.

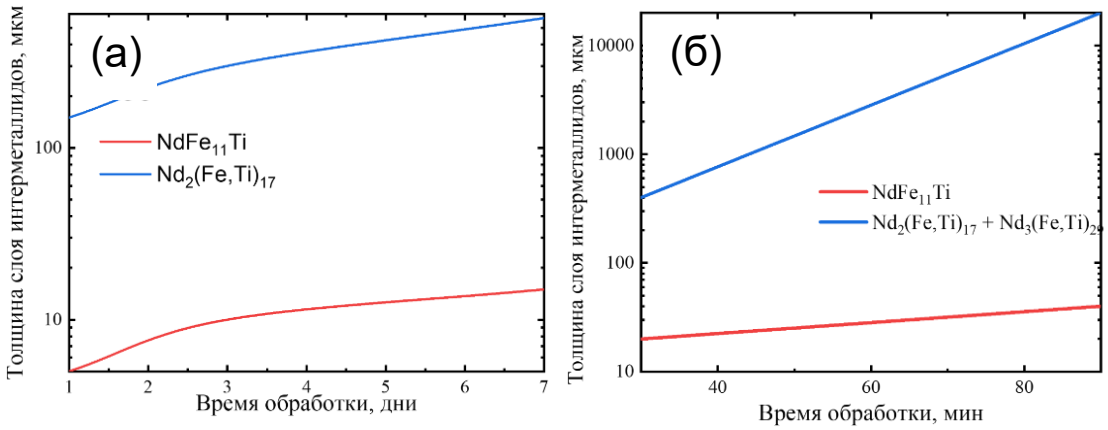

Рисунок 7 – Зависимость толщины интерметаллического слоя от времени обработки $T_{отжига}$=1100°C: а) термический отжиг, б) электротермический отжиг

На рисунке 8 представлены фотографии одно участка реакционного тигля, полученного после электротермической обработки в течение 1,5 часов, полученные при помощи трёх методов: СЭМ, магнитооптики и дифракции отражённых электронов.

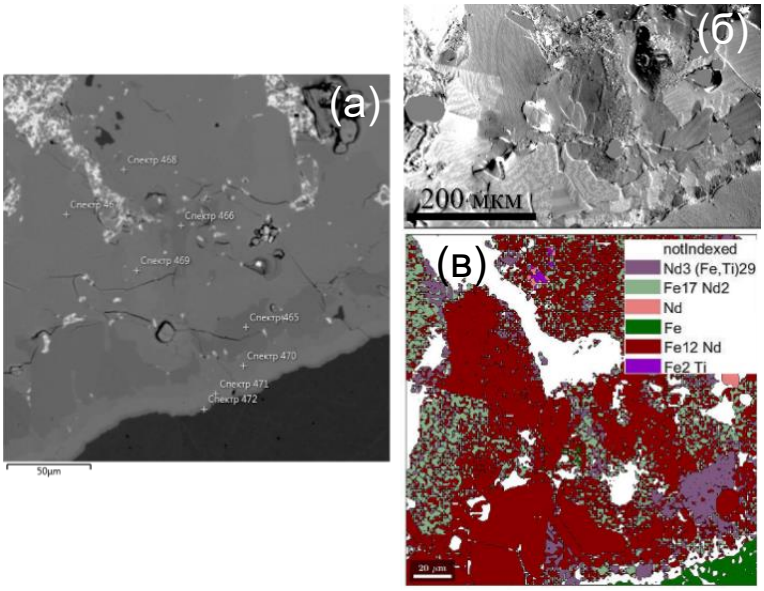

Рисунок 8 – Изображения нижней стенки реакционного тигля, полученные при электротермической обработке в течение 1,5 часов: а) СЭМ, б) магнитооптика, в) фазовая карта на основе анализа дифракции отражённых электронов

Результаты измерений показывают, что соотношения элементов в фазах $NdFe_{11}Ti$ и $Nd_2(Fe,Ti)_{17}$ находятся в пределах областей гомогенности, в отличие от фазы $Nd_3Fe_{27.5}Ti_{1.5}$. В последней зафиксировано увеличение содержания Ti до 6 ат.%, хотя максимальная концентрация согласно равновесной фазовой диаграмме составляет 5 ат.%.

Были проведены исследования магнитных свойств полученной фазы с увеличенной растворимостью титана. Температурные зависимости намагниченность показали, что

температура спин-переориентационного перехода не изменяется, в то время как температура магнитного разупорядочения уменьшилась на 30 градусов

Практический интерес к системе Zr-Nd-Fe-Co-Ti обусловлен присутствию в ней магнитоодноосной фазы со структурой типа $ThMn_{12}$. Однако данная фаза не стабильна без добавление третьего элемента, который встраивается в подрешетку железа. В литературе было показано, что частичное замещение неодима на цирконий и железа на кобальт может значительно уменьшить требуемое содержание титана. Последнее способствует увеличению магнитных характеристик соединения.

На основании проведенных на первом этапе работы исследований, позволивших увеличить интервал растворимости титана в фазе со стехиометрией 3:29, модифицированный метод реакционных тиглей был применен для определения концентрационных интервалов стабильности интерметаллических фаз в системе Nd-Fe-Ti при легировании цирконием и кобальтом.

Стоит отметить, что процессы фазообразования с таким количеством элементов в системе зачастую сопровождаются образованием большого количества 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. 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 пройдёт по более оптимальному с точки зрения термодинамики пути, а кинетическое увеличение параметров фазообразования позволит быстрее стабилизировать систему, образовав стабильное соотношение между образованными фазами.

Исходя из представленных ранее соображений, был изготовлен тигель многокомпонентной системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti. В качестве сосуда был использован сплав $Fe_{95}Ti_5$, а внутрь помещался слиток состава $Nd_{0.8}Zr_{0.2}$ и порошок Co в массовом соотношении 1:10 к слитку. Была проведена серия опытов длительностью 1 час и 3 часа. Результаты экспериментов продемонстрированы на микрофотографиях на рисунке 9.

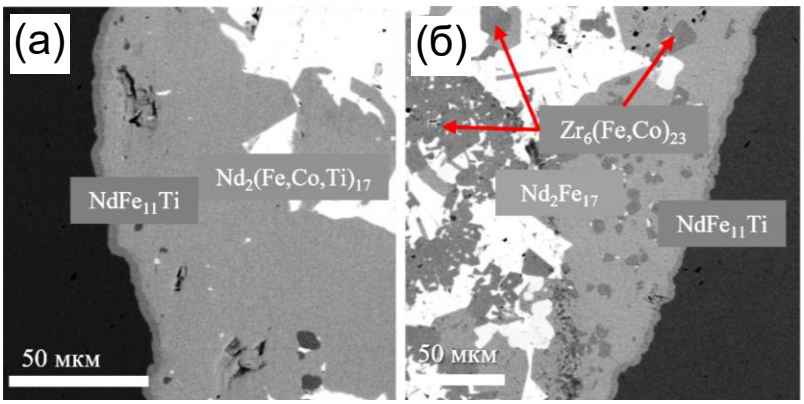

Рисунок 9 – микрофотография реакционного тигля системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti после электротермической обработки импульсным током: а) в течение 1 часа, б) в течение 3 часов

Импульсная электротермическая обработка привела к образованию трёх стабильных соединений: $NdFe_{11}Ti$ (1:12), $Fe_{81.9}Nd_{10.8}Co_{5.4}Ti_{1.9}$ (2:17) и $Zr_{20}Fe_{70}Co_{10}$ (Zr_6Fe_{23}). Как показано на рисунке 10, в фазе 1:12 были обнаружены лишь следы кобальта.

В следующей серии сплав $(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{95}Ti_5$ использовали как сосуд, внутри которого находился сплав $Nd_{0.8}Zr_{0.2}$. Электротермический отжиг продолжался 3 часа. Полученные результаты показали изменение процесса фазообразования после перемещения Co в состав сосуда. Фаза 1:12 не была обнаружена. Единственными наблюдаемыми соединениями стали фазы 2:17 состава $Fe_{81.9}Nd_{10.8}Co_{5.4}Ti_{1.9}$ с небольшим количеством Zr (до 1 ат. %) и Zr_6Fe_{23} состава $Zr_{20}Fe_{73}Co_6$ с следами Ti (до 1 ат. %).

При дополнительных экспериментах по исследованию влияния элементного состава тела тигля на фазовый состав продуктов реакции, проведённые с использованием следующих композиций: i) тело тигля $Fe_{0,8}Co_{0,2}$, внутри Nd в виде слитка, а Zr, Co в виде порошков; ii) тело тигля $(Fe_{0,8}Co_{0,2})_{95}(Zr,Ti)_5$, внутри Nd в виде слитка; так же выявили присутствие двух фаз: 2:17 состава $Fe_{69.0}Nd_{11.9}Co_{16.3}Zr_{2.8}$ с небольшим количеством Ti (до 1 ат.%) и фазы со стехиометрией 6:23 состава $Zr_{20}Fe_{73}Co_6$ с следами Ti (до 1 ат.%).

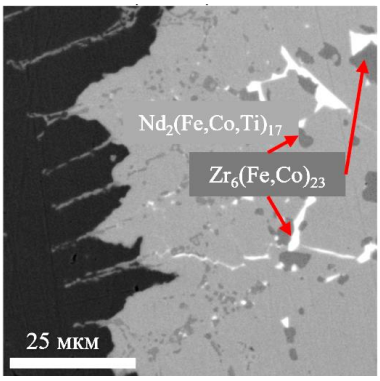

Рисунок 10 – микрофотография реакционного тигля системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti после электротермической обработки импульсным током в течение 3 часов

Для объяснения полученных экспериментальных данных была написана программа для расчёта энтальпий образования многокомпонентных соединений на основе методики Миедемы, учитывающая пространственную группу симметрии кристаллической структуры. Основной формулой для расчётов является уравнение (5). Программа принимает входные данные — координаты атомов соединения. Используются таблицы Excel с ионными радиусами, молярными объемами, плотностью электронов проводимости, разностью работ выхода и эмпирическими константами для метода Миедемы. Программа определяет симметрию, строит координационный полиэдр и рассчитывает расстояния для определения координационных чисел. Затем последовательно вычисляются параметры для всех пар атомов, исключая дубликаты. Итоговый результат включает энтальпию и вклады различных пар атомов. Реализованы расчеты потенциалов Морзе и Леннарда-Джонса для твердых тел, используя ионные/атомные радиусы и межатомные расстояния.

$$\Delta H = -\frac{1}{N_{общ}} \cdot \sum_{i \geq j} p_{iA}\, p_{iB}\, H(A,B)\, \varphi\left(\frac{d_{AB}}{r_A + r_B}\right), \quad (5)$$

где ΔH – энтальпия образования, Дж/моль; $N_{общ}$ – общее число атомов в ячейке; p_{iA}, p_{iB} – вероятность оккупации i-той ПСТ атомами сорта A и B; H(A,B) – энтальпия смешения бинарного соединения, кДж/моль; φ – глубина потенциальной ямы, B; d_{AB} – расстояние между атомами A и B, м; r_A, r_B – атомные радиусы A и B, м.

Результаты расчетов с использованием разработанной программы для системы Nd-Zr-Fe-Co-Ti представлены в таблице 2. Анализ полученных значений показал, что наиболее стабильными являются фазы 2:17 и Zr_6Fe_{23}. Одновременное легирование Co и Zr способствует стабилизации фазы $ThMn_{12}$, увеличивая модуль ее энтальпии образования более, чем в два раза. В этом случае влияние электрического тока лишь ускоряет формирование стабильных соединений.

Таблица 2 – Данные о расчётной величине энтальпии образования

Соединение	Структура	Энтальпия, кДж/моль*атом
$NdFe_{11}Ti$	$ThMn_{12}$, 1:12	-7,789
$Nd_{0.7}Zr_{0.3}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.5}Ti_{0.5}$		-17,538
$Fe_{80}Nd_{8.3}Ti_{8.1}Co_{3.8}$		-9,797
$Fe_{81.9}Nd_{10.8}Co_{5.4}Ti_{1.9}$	2:17	-30,901
$Fe_{80}Nd_{10.7}Co_{6.3}Ti_{2.6}Zr_{0.5}$		-37,427
$Zr_{20}Fe_{70}Co_{10}$	Zr_6Fe_{23}	-76,877
$Fe_{63.7}Zr_{18.6}Ti_{10.9}Co_{6.9}$	$ZrFe_2$	-11,497

Отсутствие Co в составе сосуда способствует образованию фазы 1:12 через стадию 2:17, а фаза Zr_6Fe_{23} формируется в реакционном пространстве. При наличии Co в составе сосуда, абсолютное значение энергии образования фазы Zr_6Fe_{23} больше 2:17, но этой разницы недостаточно для подавления процесса роста последней. При этом Ti и Zr идут на образование более стабильного интерметаллида, остальные элементы — на 2:17. В случае такой композиции реакционного тигля, когда кобальт включён в тело тигля, фазообразование в системе Nd-Zr-Fe-Co-Ti сводится к реакциям образования структур 2:17 и Zr_6Fe_{23}.

Импульсный ток влияет на соотношение компонентов, но плотности тока 10^8 А/м² недостаточно для смещения термодинамического равновесия, хотя её влияние на кинетику подтверждено экспериментально для системы Nd-Fe-Ti. Стабилизирующий эффект компонентов может оказаться неэффективным из-за термодинамических ограничений и отсутствия свободных компонентов для синтеза целевой фазы. Оценка термодинамической стабильности одной фазы в многокомпонентной системе имеет смысл только при сравнении стабильности других возможных соединений.

Основные результаты и выводы

1. Разработан модифицированный метод реакционных тиглей, позволяющий исследовать фазовые диаграммы многокомпонентных систем в присутствии электрических токов высокой плотности (более 10^6 А/м^2). 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/м^2 возможно изменять стехиометрию компонентов и получать фазы с содержанием компонентов, выходящих за пределы области гомогенности, что было продемонстрировано на примере фазы $Nd_3Fe_{27}Ti_2$. 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 Миедемы. 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 опубликованных работ по теме диссертации

А1. **Патент РФ 2745223.** Способ комбинаторного получения новых композиций материалов в многокомпонентной системе : пат. 2745223 Рос. Федерация : МПК C22C 1/00 (2020.08), G01N 25/02 (2020.08), C22C 1/005 (2020.08), G01N 33/20 (2020.08), G01N 2033/0003 (2020.08), B01J 19/00 (2020.08) / Карпенков Д.Ю., **Бочканов Ф.Ю.**, Куриченко В.Л., Карпенков А.Ю., Скоков К.П. ; заявитель и патентообладатель Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». — № 2020120055 ; заявл. 17.06.2020 ; опубл. 22.03.2021, Бюл. № 9. — 10 с.

А2. **Bochkanov F.,** Karpenkov D., Fomin V., Tukmakova A., Kvashnin A., Novotelnova A., ... & Khvan A. Electrical current-assisted reactive crucible melting technique: case study of the Fe-Sn system // Materialia. — 2024. — P. 102152.

А3. **Bochkanov F. Yu.**, Kutsemako O. D., Fomin V. E., Novotelnova A. V., Karpenkov D. Yu. Influence of Temperature Gradients in Diffusion Zone of Fe-Sn Reaction Crucible on Process of Phase Formation During Its Electrothermal Treatment // Челябинск. физ.-матем. журн. — 2025. — Vol. 10, No. 1. — pp. 174–181. doi: 10.47475/2500-0101-2025-10-1-174-181.

А4. Фомин В.Е., Тукмакова А.С., Болкунов Г.А., Новотельнова А.В., **Бочканов Ф.Ю.,** Карпенков Д.Ю. Моделирование диффузионных процессов при электротермической обработке реакционных тиглей системы Fe-Sn // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. — 2023. — Т. 23, № 1. — С. 202–209. — DOI: 10.17586/2226-1494-2023-23-1-202-209.

А5. Фомин В.Е., Новотельнова А.В., Болкунов Г.А., **Бочканов Ф.Ю.,** Карпенков Д.Ю. Оценка влияния степени заполнения реакционного тигля железо-олово на процессы тепло- и массопереноса в присутствии электрического тока высокой плотности // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. — 2023. — Т. 23, № 5. — С. 1065–1072.

А6. **Бочканов Ф.Ю.** Модифицированный метод реакционных тиглей в присутствии электрического тока // Ломоносов-2020: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам. Секция «Физика»: сборник тезисов. — М.: Физический факультет МГУ, 2020.

А7. **Бочканов Ф.Ю.** Адаптация метода реакционного тигля в присутствии электрического тока для получения монокристаллов FeNi // Ломоносов-2021: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Секция «Физика»: сборник тезисов. — М.: Физический факультет МГУ, 2021.

А8. **Бочканов Ф.Ю.** Влияние электромиграции на процесс фазообразования в реакционном тигле системы Fe-Sn // Ломоносов-2023: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Секция «Физика»: сборник тезисов. — М.: Физический факультет МГУ, 2023.

А9. В. Е. Фомин, А. В. Новотельнова, А. С. Тукмакова, **Бочканов Ф.Ю.**, Карпенков Д.Ю. Моделирование процессов тепломассообмена в ходе синтеза станнидов железа в реакционных тиглях // Математическое моделирование: Тезисы II Международной конференции, Москва, 21–22 июля 2021 года. – Москва: Издательство "Перо", 2021. – С. 27-29

А10. Фомин В.Е., Тукмакова А.С., Болкунов Г.А., Новотельнова А.В., **Бочканов Ф.Ю.**, Карпенков Д.Ю. РЕАКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ЖЕЛЕЗА И ОЛОВА// Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. — 2023. — Т. 23, № 1. — С. 202–209.

А11. **Бочканов Ф.Ю.,** Куцемако О.Д., Карпенков Д.Ю. Использование комбинаторной техники реакционного тигля для изучения системы Fe – Sn // XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков: Тезисы, Сборник тезисов конференции. Тверь, 2023, — С. 68.

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. *J. Appl. Phys.* 2013, *113*, doi: 10.1063/1.4803530.
2. Luedtke, A. Reaction Crucible Analysis and Magnetic Domain Structures. PhD thesis, University of Birmingham, UK, 2001.
3. Goll, D.; Löffler, R.; Hohs, D.; Schneider, G. Reaction Sintering as a High-Throughput Approach for Magnetic Materials Development. *Scripta Mater.* 2018, *146*, 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 Mater.* 2017, *141*, 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. *Sci. Rep.* 2013, *3*, 2731. doi: 10.1038/srep02731.

6. Singh, M.; Bhan, S. Contribution to the Fe-Sn System. *J. Mater. Sci. Lett.* 1986, *5*, 733–735. doi: 10.1007/BF01730231.

7. Pierce, D.G.; Brusius, P.G. Electromigration: A Review. *Microelectron. Reliab.* 1997, *37*(10), 1053–1072. doi: 10.1016/S0026-2714(96)00268-5.

8. Belashchenko, D.K. Electromigration in Liquid Metals. *Russ. Chem. Rev.* 1965, *34*(3), 219–237. doi: 10.1070/RC1965v034n03ABEH001425.

9. Dolinsky, Y.; Elperin, T. Thermodynamics of Phase Transitions in Current-Carying Conductors. *Phys. Rev. B* 1993, *47*, 14778–14785. doi: 10.1103/PhysRevB.47.14778.

10. Dolinsky, Y.; Elperin, T. Thermodynamics of Nucleation in Current-Carying Conductors. *Phys. Rev. B* 1994, *50*, 52. doi: 10.1103/PhysRevB.50.52.

11. 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 Hexagonal Ferromagnetic Fe5Sn3 Single Crystal. *Phys. Rev. B* 2020, *101*, 140409. doi: 10.1103/PhysRevB.101.140409.

12. Kida, T.; Fenner, L.A.; Dee, A.A.; Terasaki, I.; Hagiwara, M.; Wills, A.S. Giant Anomalous Hall Effect in the Ferromagnet Fe3Sn2—a Frustrated Kagomé Metal. *J. Phys.: Condens. Matter* 2011, *23*, 112205. doi: 10.1088/0953-8984/23/11/112205.

13. Chiu, Y.-T.; Liu, C.-H.; Lin, K.-L.; Lai, Y.-S. Supersaturation Induced by Current Stressing. *Scripta Mater.* 2011, *65*, 615–617. doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.06.041.

14. 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. *J. Appl. Phys.* 1994, *76*, 6153–6155. doi: 10.1063/1.358338.