

01,07

## Твердофазные взаимодействия в системе Bi–Au

© В.И. Рождествина

Институт геологии и природопользования ДВО РАН,  
Благовещенск, Россия

E-mail: veronikaps@yandex.ru

Поступила в Редакцию 25 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 31 октября 2019 г.

Принята к публикации 5 ноября 2019 г.

Изучены процессы контактных твердофазных взаимодействий под нагрузкой в бинарной системе Bi–Au, элементы которой имеют существенно различные реологические свойства. Установлено, что активация скоростных процессов массопереноса в нагруженной системе связана с подвижностью мезоструктурных элементов, контактирующих веществ. Основная роль в масштабном массопереносе принадлежит эффекту Хедвалла — повышение реакционной способности в процессе или результате трансформации кристаллической структуры.

**Ключевые слова:** твердофазные взаимодействия, золото, висмут, эффект Хедвалла.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.48996.562

### 1. Введение

Твердофазные контактные реакции имеют большое практическое значение и играют важную роль в различных областях, вызывая особый интерес в физике конденсированного состояния, химии и науках о Земле. Исследования контактных реакций в бинарных системах (металл–металл, металл–полупроводник) важны для развития теории твердофазных взаимодействий, управления контактным фазообразованием, а также прогноза изменений свойств в условиях эксплуатации, когда процессы превращения могут привести к разрушению материала.

Большинство исследований контактных взаимодействий металл–металл, проводится на системах, находящихся в сильно возбужденном состоянии, вызванном деформационными воздействиями термоактивированной природы. В результате процессы идут с большими скоростями, вызывая эффект контактного плавления. Между контактирующими поверхностями разнородных металлов образуется прослойка, состав которой соответствует интервалу гомогенности жидкой фазы стабильной диаграммы состояния. С понижением температуры метастабильная фаза претерпевает распад, образуя поликомпонентные смеси интерметаллидов и твердых растворов солидусного состава, ограниченного ликвидусными концентрациями.

Достаточно часто одним из компонентов в контактирующих бинарных системах является золото, которое входит в состав соединительных проводников, металлизующих слоев [1], припоев [2] и прочее. Однако большинство исследований контактных реакций проведено на низкоразмерных системах [3–7], где процессы взаимодействия и свойства регулируются размерным эффектом [8]. Так на границе раздела тонкопленочных систем твердофазные реакции могут протекать при относительно низких температурах ( $0.1–0.5T_{\text{melt}}$  составляющих

элементов) [7–9]. Данных по объемной растворимости и коэффициентах диффузии для бинарных систем крайне мало.

При изучении контактных процессов основное внимание уделяется теории массообмена, структурно-фазовому составу образующегося промежуточного слоя, влиянию различных факторов (деформационные, электрические и магнитные поля, примеси, дефекты) на его характеристики. Кинетика процессов, происходящих при плотном контакте металлических материалов с существенно различными реологическими свойствами, практически не изучена.

Цель работы — изучение контактных твердофазных взаимодействий между кристаллическими веществами с существенно различающимися реологическими свойствами в условиях длительного эксперимента под нагрузкой.

### 2. Материалы и методы исследования

Для модельных исследований твердофазных процессов, происходящих при плотном контакте в бинарных системах, выбраны вещества с существенно различными реологическими свойствами: изотропное пластичное золото и анизотропный хрупкий висмут (таблица).

Золото легко деформируемое, высоко пластичное, имеет гомодесмическую структуру, высокую теплопроводность и сопротивляемость к усталости при изгибе. В процессе пластической деформации оно упрочняется очень слабо из-за склонности к рекристаллизации в процессе деформирования [10]. С ростом температуры плотность и твердость золота уменьшаются, а коэффициент термического расширения в интервале температур 295–442 К линейно возрастает до  $14.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [11].

Висмут имеет гетеродесмическую структуру. Структура состоит из сдвоенных слоев. Внутрислойные связи

Физические свойства контактирующих материалов [10–13]

Свойство	Ві	Au
Тип вещества	анизотропный	изотропное
Тип структуры по характеру химической связи	гетеродесмическая	гомодесмическая
Кристаллическая структура, пр. гр.	ромбоэдрическая, $R\bar{3}m$	кубическая, $Fm\bar{3}m$
Атомный радиус, Å	1.82	1.44
Энергия связи атомов, eV/at	2.15	3.5
Плотность, g/cm <sup>3</sup>	9.8	19.3
Твердость по Бринеллю, kg/mm <sup>2</sup>	9.6	18
Коэффициент термического расширения для поликристаллов ( $T = 280$ К), K <sup>-1</sup>	$13.4 \cdot 10^{-6}$	$14.0 \cdot 10^{-6}$
Характеристическая температура Дебая, К	114	165
Среднеквадратичное смещение атомов при тепловых колебаниях, Å	0.111 $c_{\perp} = 0.122(5)$ , $c_{\parallel} = 0.08(1)$	0.159
Температура плавления, К	544	1336
Коэффициент усадки при затвердевании, %	+3.3	-5.2
Модуль упругости ( $T = 293$ К), GPa	34	77.5
Модуль сдвига, GPa	12.4	27
Сжимаемость, Pa <sup>-1</sup>	$2.86 \cdot 10^{-11}$	$0.617 \cdot 10^{-11}$

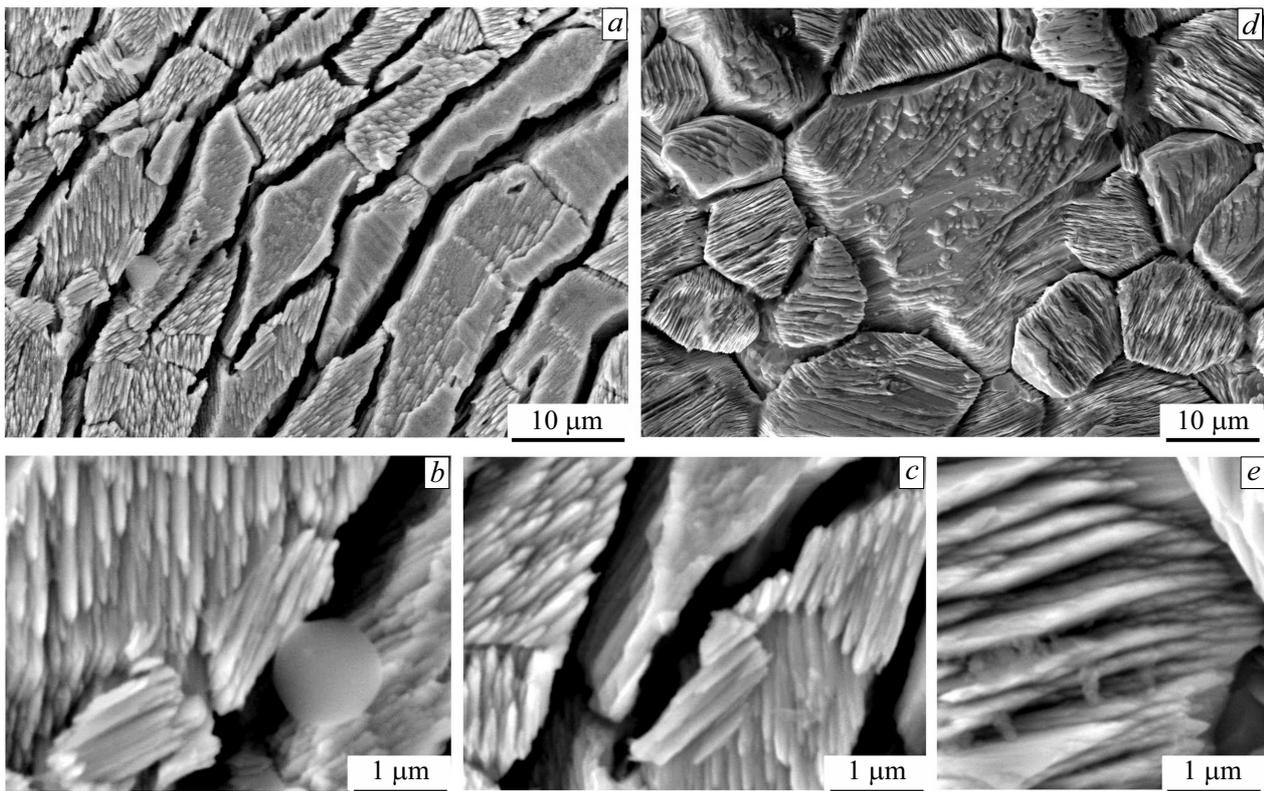
ковалентные, достаточно прочные, а межслоевые валентные связи — слабые, ван-дер-ваальсовы, с некоторой долей металлических. Это обуславливает ярко выраженную спайность кристаллов по плоскости (111) [14]. Анизотропия теплового расширения для монокристаллов относительно главной оси  $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$  составляет 1.5 ( $T = 280$  К). В интервале 295–442 К  $\alpha_{\perp}$  изменяется от  $11.6 \cdot 10^{-6}$  до  $11.9 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, а  $\alpha_{\parallel}$  от  $17.2 \cdot 10^{-6}$  до  $17.45 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> [11]. По мере повышения температуры плотность твердого висмута возрастает, доходя до максимума  $10.07$  kg/mm<sup>2</sup> вблизи точки плавления. При комнатной температуре висмут хрупкий металл, а в интервале температур 423–523 К проявляет пластические свойства. Он является одним из худших проводников тепла среди металлов.

Диаграмма состояния системы Au–Ві предполагает наличие химического соединения Au<sub>2</sub>Ві, кристаллизующегося по перитектической реакции при 646 К [2,15]. Со стороны висмута наблюдается эвтектическое взаимодействие при 514 К и содержании 81.1 at.% Ві и 18.9 at.% Au. Вследствие этого, для соединения: Au<sub>2</sub>Ві лимитирующим элементом является Au. Теплота образования соединения Au<sub>2</sub>Ві из твердого золота и жидкого висмута при 623 К равна  $\Delta H = 1.22$  kcal/mole. Образование интерметаллического соединения Au<sub>2</sub>Ві установлено при изучении диффузионных процессов между Au–Ві при температуре 503 К [3]. Нанесенные на поликристаллические пленки висмута наночастицы

золота в результате термического отжига поглощаются висмутом и образуют твердые растворы, а позднее двухфазную систему Ві–Au<sub>2</sub>Ві, стабильную при температуре выше 389 К [4,5]. Растворимость Ві в Au не превышает 0.04 at.%, растворимость Au в Ві также мала. Данных об объемных коэффициентах диффузии Au в Ві нет. Присутствие Ві в Au обуславливает чрезвычайную хрупкость и низкие прочностные свойства, что связывают с его выделением по границам зерен при затвердевании этих сплавов. Сплавы Ві–Au обладают сверхпроводимостью, объясняемой присутствием в структуре химического соединения Au<sub>2</sub>Ві [16]. Для Ві и Au в природе характерно самородное состояние, нередко они встречаются в гидротермальных рудах совместно, а также в виде минерала мальдонит (Au<sub>2</sub>Ві) [17].

Таким образом, структурная организация и существенные различия реологических свойств изотропного золота и анизотропного висмута, а также вариабельность отклика разноориентированных зерен висмута на приложенную нагрузку, позволяют ожидать проявления некоторых особенностей в контактных реакциях между ними.

Для систематических наблюдений процессов преобразования в контактной системе и анализа исходных материалов использовалась приборная база аналитического центра минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН: растровый электронный микроскоп LEO-1420



**Рис. 1.** Разнообразие структурной организации кристаллических локально деформированных зерен висмута (мезоструктурные элементы, проявленные химическим травлением): *a*) вытянутые зерна висмута с разноориентированной укладкой спикулоподобных элементов, *b*) и *c*) детали строения отдельных зерен, образованных спикулоподобными элементами; *d*) зерна висмута, преимущественно ориентированные плоскостью (111) перпендикулярно плоскости наблюдения, имеющие тонко слоистое строение, *e*) структурно не плотная укладка слоев зерна.

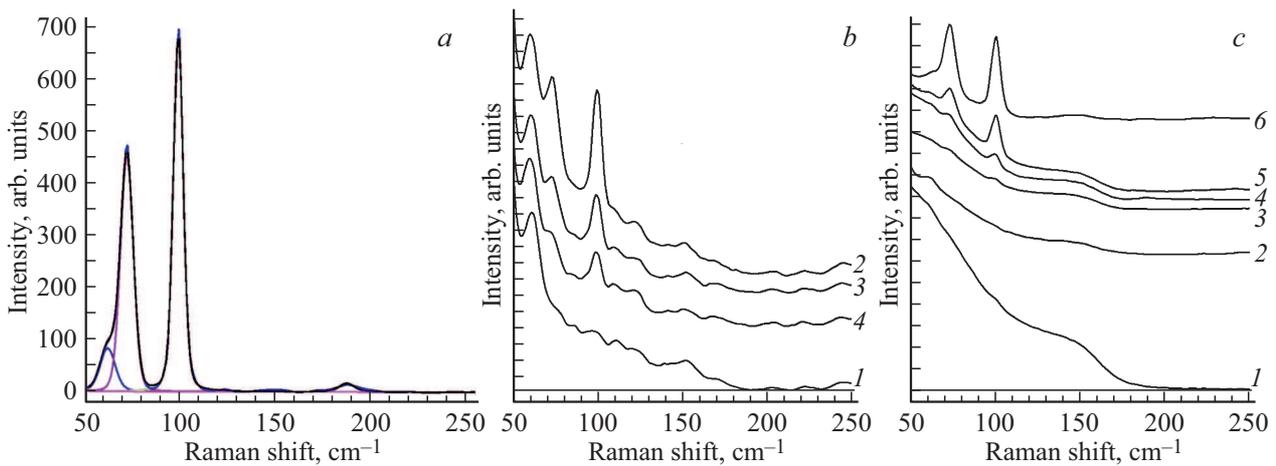
(Carl Zeiss), растровый электронный микроскоп SIGMA (Carl Zeiss) с аналитической системой рентгеноспектрального микроанализа X-Max INCA Energy (Oxford Instrument) и дисперсионный конфокальный микроскоп комбинационного рассеяния модели DXR Smart Raman Microscope (Thermo Fischer Scientific). Спектры комбинационного рассеяния получены при комнатной температуре с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния с CCD-детектором с Пельтье охлаждением и использованием лазера 780 nm со спектральным диапазоном от 40 до 3425  $\text{cm}^{-1}$ . Примерный размер пятна (области генерации) 1.6  $\mu\text{m}$ , разрешение 2.4–4.4  $\text{cm}^{-1}$ . Спектральные манипуляции состояли из корректировки базовой линии и подбора пиков (функция Войта). Рентгенографические исследования проведены на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 MAXima.X (Shimadzu) с рентгеновской трубкой Cu-анод с длинным тонким фокусом (PW2273/20, 2.2 kW (Philips, Cu), Cu Target, Long Fine Focus (LFF) Type, 2.2 kW) и монохроматором дифрагированного пучка CM-3121 и приставкой для анализа микрообъектов MDA-1101 (With Microscope unit), с областью локальности 2.00 mm. Параметры решетки уточняли методом наименьших квадратов, используя все доступные для измерения рефлексы.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Структурные особенности исходных материалов

Исходными веществами в работе служили фольга золотая (Au-фольга) промышленного производства толщиной  $\sim 20 \mu\text{m}$  и поликристаллические пластины висмута марки Ви-000 толщиной  $\sim 2 \text{ mm}$ , полученные горячим прессованием.

В результате проведенных исследований установлено, что Au-фольга поликристаллична, все дифракционные пики могут быть проиндексированы в кубической гранцентрированной решетке Au (JCPDS № 04-0784), с параметрами ячейки  $a = 4.0781(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 67.82(2) \text{ \AA}^3$ . Дифракционная картина от Au-фольги характеризуется уширением симметричных пиков для всех кристаллографических направлений. Это свидетельствует о микроискажениях на межблочных границах и коррелированном ансамбле дефектов. Дублет (333, 511) не расщеплен. Из сопоставления интегральной интенсивности дифракционных максимумов Au-фольги и эталона из JCPDS № 04-0784 (Au) определена выраженная преимущественная ориентация кристаллитов (текстура) в направлениях [311] [18], соответствующая обычно наблюдае-



**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния: *a*) висмута; *b*) на поле Au-фольги, на разных этапах преобразования: 1 — спектр золота после первичного акта температурно-динамического воздействия; 2, 3, 4 — появление в структуре золота пиков, характерных для висмута, в порядке удаления от границы контакта к центру фольги на III этапе эксперимента; *c*) фаз интерметаллида: 1 — стехиометрического состава  $\text{Au}_2\text{Bi}$ ; 2 — с повышенным содержанием Au; 3, 4, 5, 6 — с постепенным увеличением содержания Bi относительно стехиометрического состава.

мой текстуре проката. Размеры областей когерентного рассеяния в среднем по всем направлениям составляют  $\sim 50\text{--}100\text{ nm}$  [18]. Электронно-микроскопическими исследованиями Au-фольги, подвергнутой химическому травлению в течение 20 с в парах царской водки, установлено, что фольга сформирована из разноразмерных зерен, обладающих различной субструктурой с элементами полигонизации. Одна часть зерен имеет субструктуру, характеризующуюся столбчатым ростом с различной направленностью в сопряженных зернах, другая — субструктуру агрегатов микрокристаллов октаэдрического габитуса. Au-фольга обладает многокомпонентной аксиальной текстурой. Размеры кристаллов октаэдрического габитуса колеблются в пределах  $40\text{--}350\text{ nm}$  с преимущественным размером  $60\text{--}100\text{ nm}$ . Структура является многоуровневой с выраженными субструктурными компонентами: наноразмерные кристаллы; агрегаты-зерна; более крупные образования, формирующие текстурные фрагменты.

Дифракционная картина от поликристаллических пластинок висмута, используемых в эксперименте, без особенностей. Все дифракционные пики могут быть проиндексированы для ромбоэдрического Bi (JCPDS № 85-1331). Рентгенограммы описаны в гексагональных координатах с параметрами решетки  $a = 4.5475(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 11.861(4)\text{ \AA}$  в пределах ошибки совпадают с JCPDS № 44-1246 (Bi). Границы зерен в висмуте выявлены химическим травлением составом  $50\%\text{HNO}_3 + 50\%\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  комнатной температуры в течение 20 с. Размеры зерен в основном до  $\sim 20\text{ }\mu\text{m}$  с отдельными более крупными вкраплениями. Зерна в локально-деформированных зонах имеют различную кристаллографическую ориентацию и хорошо проявленные мезоструктурные компоненты в виде упорядоченных тонко столбчатых (игольчатых) частиц и пластинок, поперечный размер которых  $100\text{--}150\text{ nm}$  и менее (рис. 1).

Так как процессы, происходящие в системе при контактных взаимодействиях, осуществляются в локальных микроскопических зонах, для оценки структурных изменений использовалась микрорамановская спектроскопия. Этот метод чувствителен к переходным изменениям в кристаллической структуре через изменения в спонтанном колебательном отклике комбинационного рассеяния.

Используемые вещества относятся к металлам, а их спектры комбинационного рассеяния характеризуются только фундаментальными решетчатыми колебаниями. Однако висмут, кристаллизующийся в структуре мышьяка, с точки зрения комбинационного рассеяния представляет особый интерес. Его структуру можно описать как искаженную простую кубическую структуру, где плоскости атомов (111) имеют переменное смещение вдоль направления [111]. Полное представление колебательных мод структуры висмута

$$\Gamma_{\text{tot}} = A_{1g} + A_{1u} + E_g + E_u,$$

где моды  $A_{1g}$  и  $E_g$  являются рамановскими активными, а  $A_{1u}$  и  $E_u$  — акустическими модами [19]. Тензор комбинационного рассеяния для моды  $A_{1g}$  имеет только диагональные компоненты, а тензор  $E_g$  имеет как диагональные, так и внедиагональные компоненты, что делает моды с этой симметрией активными в различной ориентации кристаллических зерен. Фонон  $A_{1g}$  соответствует смещению атомов вдоль оси  $z$ , перпендикулярной плоскостям (111), в результате чего возникает режим их взаимного смещения, с увеличением и уменьшением межплоскостного расстояния („дыхание“). Мода  $E_g$  соответствует сдвиговым колебаниям плоскостей относительно друг друга. На рис. 2, *a* показан характерный спектр комбинационного рассеяния висмута, полученный от зерен, удаленных от золотой фольги более чем

на  $100\ \mu\text{m}$ . В спектре активны обе моды  $A_{1g}$  на частоте  $99.7\ \text{cm}^{-1}$  и  $E_g$  на  $72.6\ \text{cm}^{-1}$ . Кроме того, проявлена еще серия колебательных мод, обнаруженных на частотах  $62.6, 187.7, 374.7\ \text{cm}^{-1}$ , которые могут быть связаны с наличием поверхностного или объемного беспорядка в кристаллических зернах висмута.

### 3.2. Контактные твердофазные взаимодействия в системе Bi–Au–Bi

В основе эксперимента лежат модельные исследования кинетики и механизмов твердофазного взаимодействия на плоской границе раздела двух разнородных кристаллических материалов в условиях одноосного сжатия.

Au-фольга помещалась между двумя пластинами висмута, контактирующие поверхности которых предварительно подвергались очистке и полировке. Для приведения в плотный контакт фольги с пластинами вся система Bi–Au–Bi закреплялась в специально изготовленное приспособление одноосного сжатия для наблюдения в растровом электронном микроскопе. Поверхность для наблюдения, после приведения в контакт пластин, полировалась алмазными пастами до зеркального блеска. Для вытеснения воздушной прослойки на границах раздела и приведения в более плотный контакт пластин, систему Bi–Au–Bi подвергали вакуумно-термической обработке в вакуумном сушильном шкафу. Образец, закрепленный в устройстве, нагревали до температуры  $0.7T_E = 442 (\pm 1)\ \text{K}$  (где  $T_E$  — наименьшая точка эвтектического плавления, для системы Bi–Au:  $T_E = 514\ \text{K}$  [15]) и выдерживали в течение 60 min с последующим остыванием до комнатной температуры в вакууме. Приспособление в специальном держателе устанавливали в колонне растрового электронного микроскопа для наблюдения отклика системы на воздействия.

Анализ состояния системы после термически-вакуумной обработки показал, что границы Au-фольги четкие, реакционных взаимодействий не выявлено, поверхность наблюдения осталась полированной с незначительным проявлением границ зерен висмута и на отдельных из них элементов субструктуры. Анализ концентрационных профилей интенсивности рентгеновского излучения  $Bi\ M_{\alpha 1}$  и  $Au\ M_{\alpha 1}$  вдоль линий сканирования, перпендикулярных плоскости фольги, не показал видимых проявлений диффузных процессов. Спектры комбинационного рассеяния золота, полученные на расстояниях 2, 5 и  $10\ \mu\text{m}$  от границы с висмутом идентичны между собой, без особенностей (рис. 2, b, спектр 1).

Далее проведена серия из 6 последовательных этапов, каждый из которых включал: 1) увеличение нагрузки одноосного сжатия перпендикулярно плоской границе контакта (поворотом винта приспособления на  $90^\circ$ ), непосредственно после увеличения нагрузки дополнительных видимых изменений в системе не наблюдалось; 2) релаксация нагруженной системы в вакууме в течение 30 суток; 3) аналитические исследования и анализ изменений, произошедших в системе за этот период.

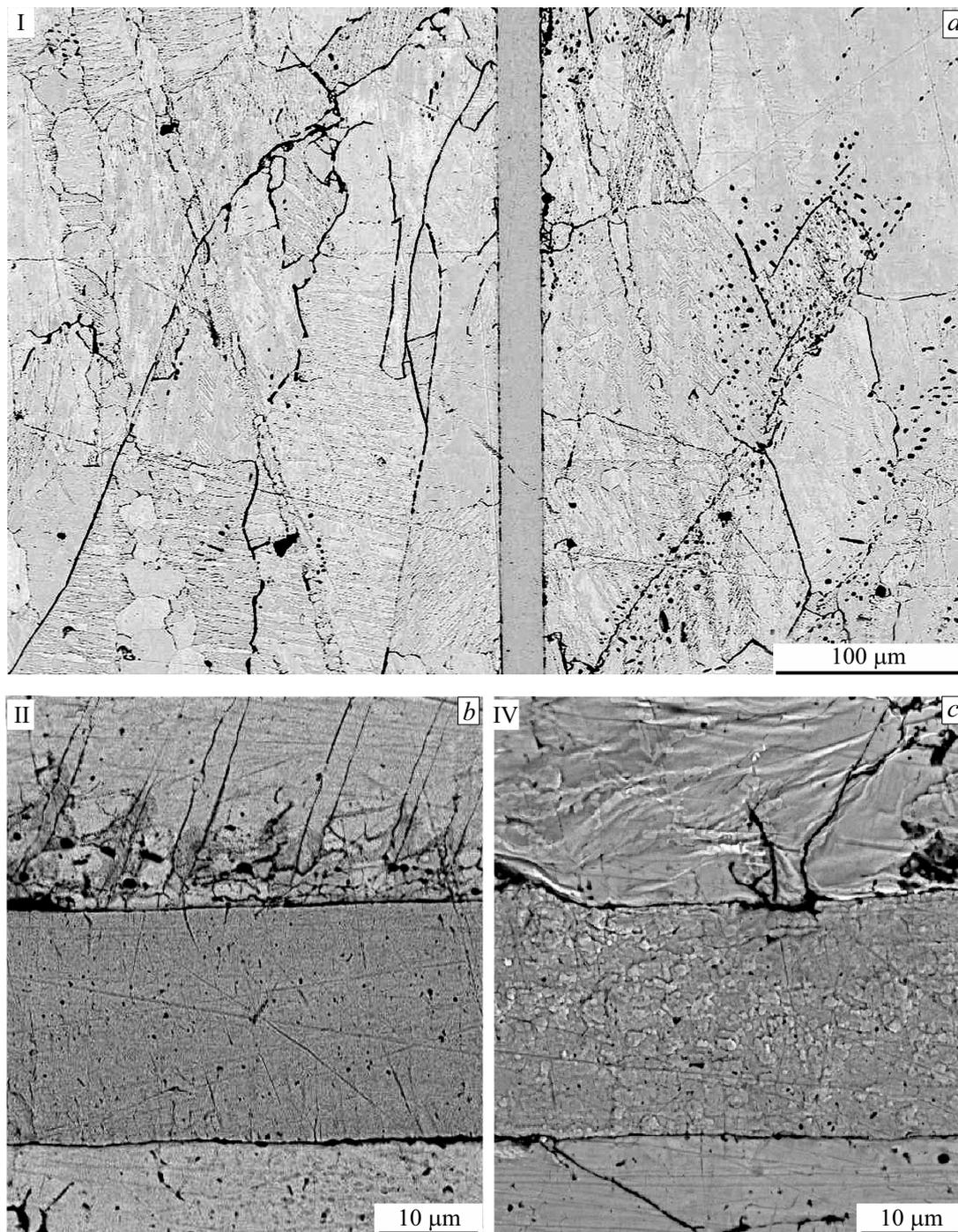
После первого акта увеличения нагрузки и релаксации в вакууме на пластинах висмута проявился микрорельеф с удалением наклепа, вызванного полировкой поверхности. Хорошо обозначились межзерновые границы, локальные скопления пор, на разноориентированных зернах штриховка, вызванная началом процесса скольжения по кристаллографическим плоскостям (рис. 3(I)). В соответствии с данными [20] величина напряжения, обуславливающего начало скольжения в кристаллах висмута, составляет  $2.17\ \text{Pa}$ . Со стороны Au-фольги видимых изменений на данном этапе не установлено. Спектр комбинационного рассеяния Au-фольги идентичен исходному состоянию (рис. 2, b, спектр 1). Видимых изменений по контактной границе не выявлено.

Изменения в системе на следующем этапе в первую очередь определялись структурно-чувствительной реакцией кристаллов висмута на деформирующую нагрузку. В напряженном состоянии кристаллическая структура висмута трансформируется без разрушения, включая механизмы коллективного перехода атомов в другие положения устойчивого равновесия с большой скоростью во многих кристаллографических плоскостях одновременно (двойникование, скольжение) [21]. Первые двойники в монокристаллах висмута образуются при напряжении  $0.4\ \text{MPa}$  [22]. Двойниковые прослойки появились в основном на зернах, ориентированных плоскостью (111) параллельно оси приложения нагрузки. Вдоль линии соприкосновения с фольгой на отдельных зернах наблюдались серии параллельных двойников (рис. 3(II)).

На картине распределения интенсивности рентгеновского излучения  $Au\ M_{\alpha 1}$  вдоль линии перпендикулярной плоскости фольги произошло увеличение ширины профиля по сравнению с исходным состоянием с заходом за контактные границы Au–Bi на  $\sim 1.5\ \mu\text{m}$  с обеих сторон при неизменном распределении интенсивности рентгеновского излучения  $Bi\ M_{\alpha 1}$ . Границы и поперечные размеры Au-фольги не изменились. Характер распределения интенсивностей рентгеновского излучения  $Bi\ M_{\alpha 1}$  и  $Au\ M_{\alpha 1}$  по профилю сканирования свидетельствует о проникновении Au в Bi. Вероятно, золото, как достаточно пластичный материал, под давлением внедряется в мезоструктурные элементы висмута, описанные выше.

Поглощение золота висмутом имеет место при контактных термо-активированных реакциях в низкоразмерных системах, когда наночастицы золота, контактируя с пленками висмута, образуют с ним метастабильные твердые растворы [5]. Различия в энергии связи атомов Au и Bi (таблица) указывают на то, что кинетика погружения частиц Au в Bi является благоприятной.

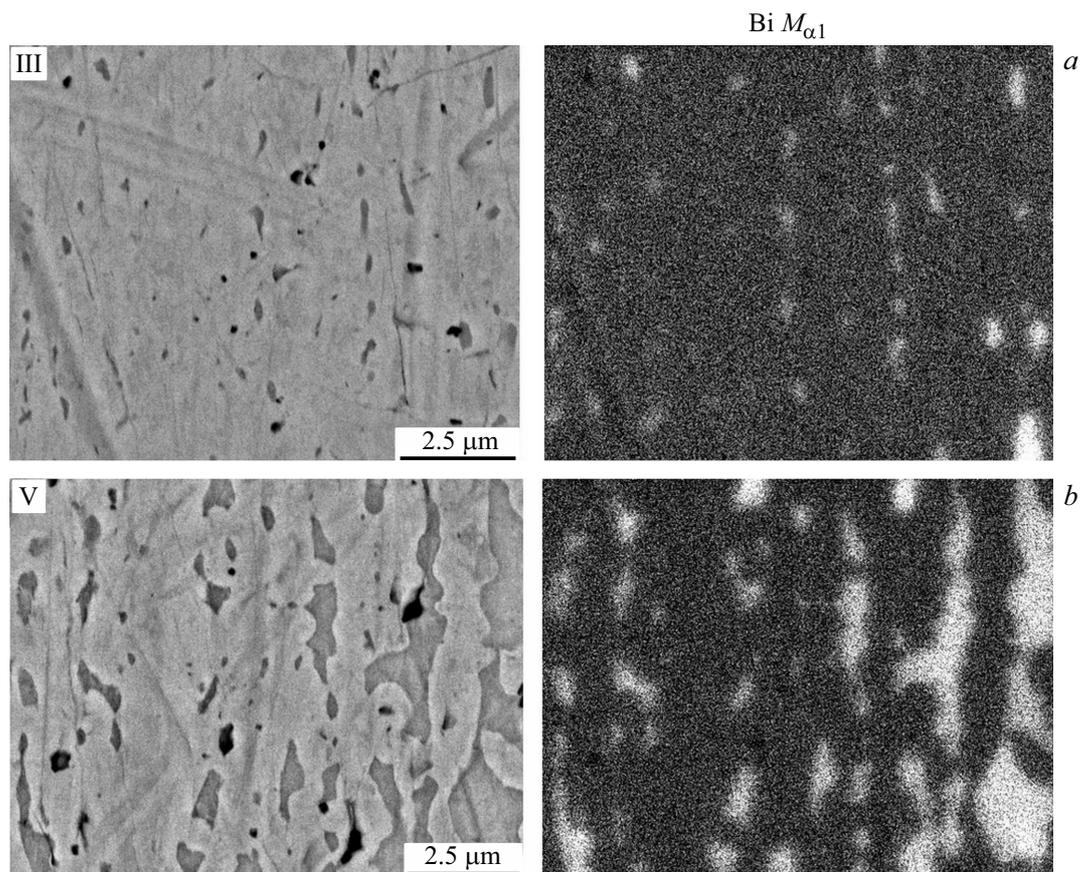
На следующем этапе на зернах висмута продолжались трансформации кристаллической структуры в виде расширения двойникованных прослоек, появления новых двойников, полос скольжения. То есть имеет место нестабильность свойств и структуры сформированных и образующихся границ двойников с увеличением нагрузки из-за интенсивных процессов перемещения дислокаций в поле ориентированных и резко спадающих напряжений в объемах кристаллических зерен. На контакте



**Рис. 3.** Отклик системы на деформирующую нагрузку и период релаксации: *a*) проявление мезоструктурных компонентов на поликристаллических пластинах висмута после I этапа: границы зерен, разнонаправленная штриховка, поры; *b*) появление двойниковых прослоек в висмуте на границе с Au-фольгой (в центре) после II этапа; *c*) структуры пластической деформации на висмуте и рекристаллизация золота с разделением на зерна после IV этапа.

с Au-фольгой в ряде зерен висмута появились структуры пластической деформации в виде полос смятия. Положение пиков комбинационного рассеяния висмута деформированных зон осталось исходным, наблюдается уменьшение их интенсивности в связи с искажениями кристаллической структуры. На картах распределения

рентгеновского излучения по линии  $W_i M_{\alpha 1}$  на поле Au-фольги проявились субмикронные диффузные обособления (рис. 4(III)). Содержание  $W_i$  на поле Au-фольги колеблется в пределах 0.0–0.57 mass.%. В спектрах комбинационного рассеяния золотой фольги, появились малоинтенсивные пики, характерные для висмута с ча-



**Рис. 4.** Проникновения Bi в Au-фольгу на III (a) и V (b) этапах эксперимента (справа — карты распределения рентгеновского излучения Bi  $M_{\alpha 1}$  (светлые диффузные пятна) по площади сканирования, отображенной на электронном снимке слева).

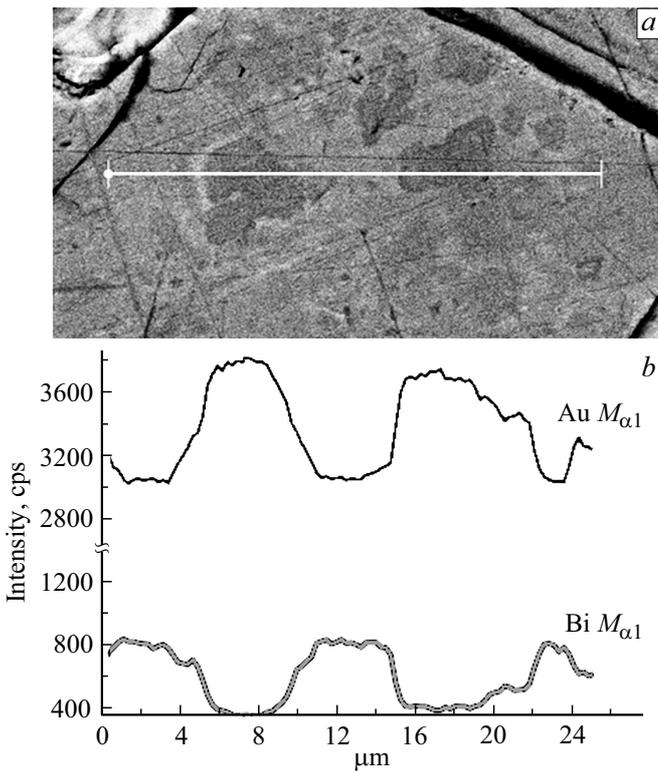
стойкой  $72$  и  $99\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, b, спектры 2–4). Полученные данные свидетельствуют о том, что деформационная нагрузка достигла величины, при которой висмут начал проникать в структуру Au-фольги. При этом структурно он не изменился, то есть на данном этапе на поле Au-фольги формируется тонкая смесь золота и висмута.

Следующий акт увеличения нагрузки и релаксации привел к тому, что на поле фольги появились зоны рекристаллизации с разделением золота на отдельные субзерна размерами менее  $1\text{ }\mu\text{m}$  (рис. 3(IV)). Проявление микрочастиц на Au-фольге, связано с процессами его диспергирования и активизации проникновения висмута в межзерновое пространство золота. Приложенная нагрузка вызвала подвижность мезоструктурных элементов золотой фольги — зерен. Скольжение в субмикроскопических зонах контактирующих поверхностей способствовало микропластическому течению (атермическое плавление) и концентрированию тепловой энергии в локальных зонах. Вероятно, энергетической насыщенности системы на данном этапе оказалось достаточно для перевода контактирующего висмута в жидкоподобную квазиморфную структуру. Висмут проник по межзерновым пространствам, постепенно расширяя область своего влияния. Эффект диспергирования золота в контактных реакциях наблюдался в системе Au–Pb [18]. В следствии

пластического течения золота имеет место незначительная деформация границ фольги (продавливание между контактирующими зернами висмута).

На следующем этапе рельеф, проявленный за счет рекристаллизации с выделением отдельных зерен на поле Au-фольги, сгладился. Зоны распространения висмута в золоте существенно расширились (рис. 4(V)). Неравномерность и локальность в распределении Bi-содержащих фаз на поле Au-фольги, а также наличие характерных пиков висмута в спектрах комбинационного рассеяния, полученных на поле фольги, свидетельствуют о том, что массоперенос в системе осуществляется не за счет механизмов объемной диффузии атомов Bi и Au с образованием промежуточного слоя твердых растворов на границе контактирующих поверхностей, а по каналам перколяции, образующимся в результате активизации подвижности мезоструктурных элементов золота и специфичности свойств межзерновых взаимодействий.

Низкоразмерные контактные реакции активируют процессы более тонкого взаимодействия между Au и Bi, формируя зоны флуктуации Au–Bi состава (рис. 5). Взаимные содержания Au и Bi на поле фольги изменялись в широких пределах (mass.%) Au 89.53–98.88, Bi 1.12–10.47. Так как растворимость этих элементов друг в друге крайне мала, сформированная неоднород-



**Рис. 5.** Флуктуация состава на поле фольги в процессе активизации проникновения Bi в Au (V этап эксперимента): *a*) электронный снимок в отраженных электронах с линией сканирования и *b*) распределение интенсивности рентгеновского излучения Bi  $M_{\alpha 1}$  и Au  $M_{\alpha 1}$  по этой линии.

ность представляет собой не твердые растворы, а тонко организованную структуру взаимного проникновения компонентов друг в друга (рис. 6).

Следующий этап увеличения нагрузки на насыщенную энергией деформации систему, находящуюся в метастабильном критически неустойчивом состоянии, и последующий за этим период релаксации активизировали в ней скоростные процессы масштабного массоперено-

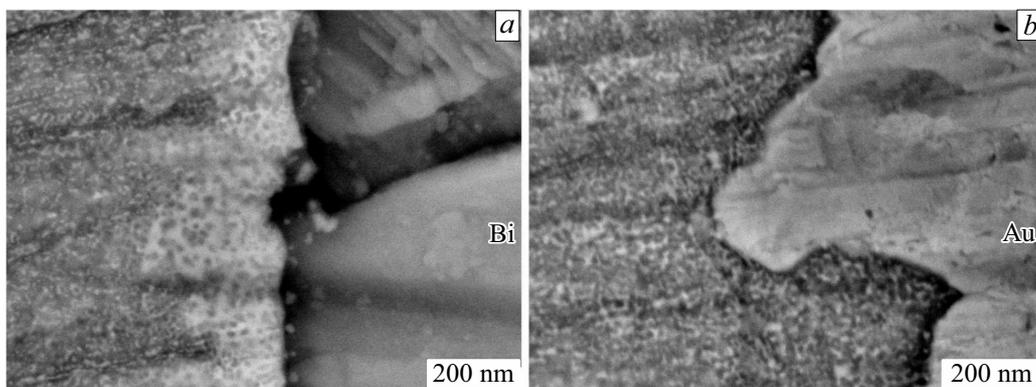
са. Преодолев точку бифуркации, система перешла на новый дифференцированный уровень упорядоченности (рис. 7).

В кристаллических зернах висмута, в следствие анизотропии реологических свойств, реакция на нагрузку проявляется индивидуально, вызывая термодинамическую и структурную нестабильность в расположении элементов. Этот процесс по данным [23] сопровождается существенным увеличением плотности дислокаций, в окрестностях двойниковых границ наблюдается неравномерность распределения локальных механических напряжений, образуются очаги перенапряжений, инициирующие дальнейшее развитие двойникового, сопутствующего скольжения или локального разрушения материала.

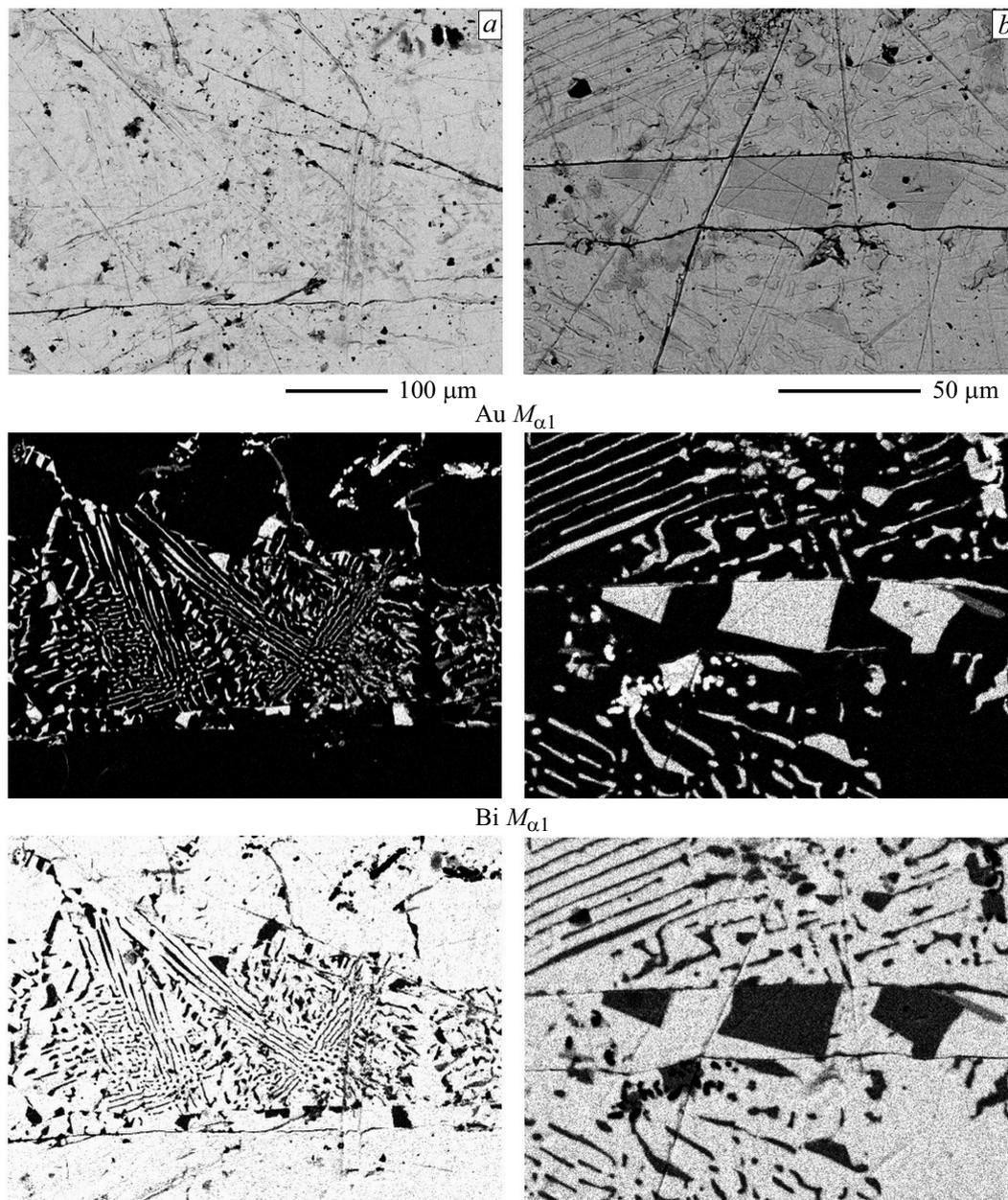
Картина скольжения по кристаллографическим плоскостям в зернах висмута зависит от локальной ситуации, и с повышением напряжения по некоторым из них происходит более существенный сдвиг, приводящий к слоевому расщеплению. Ультратонкое расслоение по плоскостям спайности происходит с выделением тепла, разрыв ван-дер-ваальсовых межслоевых связей вскрывает реакционно активированные параллельно-ориентированные поверхности, располагающиеся на достаточно малом расстоянии друг к другу. В результате формируется разветвленная сеть каналов перколяции, активируя масштабный массоперенос в системе.

На поле Au-фольги вследствие встраивания одной системы в другую с ультратонким взаимным проникновением металлов (рис. 6) и постепенным увеличением содержания доминантного компонента Bi, инициируется экзотермическая реакция образования интерметаллида и твердых растворов на его основе. Переход в упорядоченное состояние с новым взаимным расположением частиц вызывает образование легкоплавкого метастабильного эвтектоида  $Bi + Au_2Bi$ , обладающего вязкотекучими свойствами.

На данном этапе висмут начинает играть доминирующую роль на поле Au-фольги. Висмут в эвтектоидной смеси при кристаллизации увеличивается в объеме



**Рис. 6.** Au–Bi-фазы переменного состава в виде тонко организованной структуры взаимного проникновения компонентов друг в друга на границе с висмутом (*a*) и золотом (*b*).

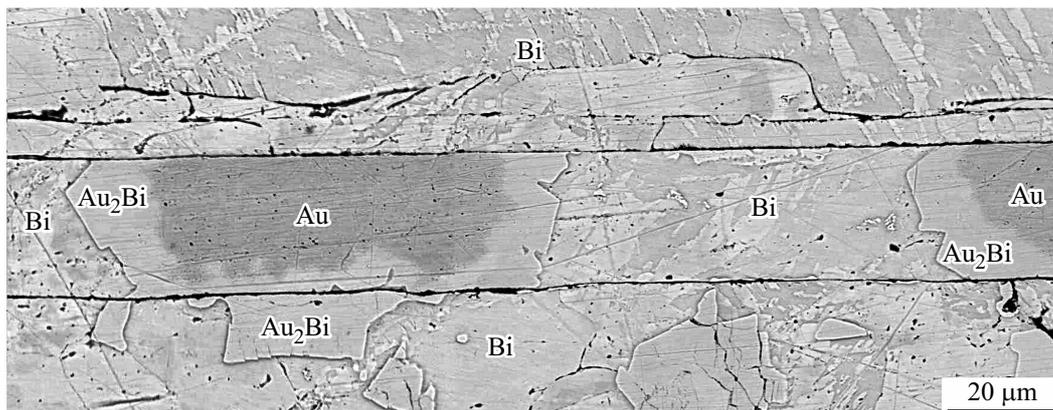


**Рис. 7.** Активизация процесса фазообразования и массопереноса на VI этапе эксперимента: *a*) участок с частичным слиянием границ между пластинами и фольгой; *b*) участок с хорошо проявленными границами раздела и наличием зон с непрореагировавшим золотом (электронные снимки в отраженных электронах (сверху) и карты распределения рентгеновского излучения  $Au M_{\alpha 1}$  (в середине) и  $Bi M_{\alpha 1}$  (снизу) по площади снимков (светлое поле)).

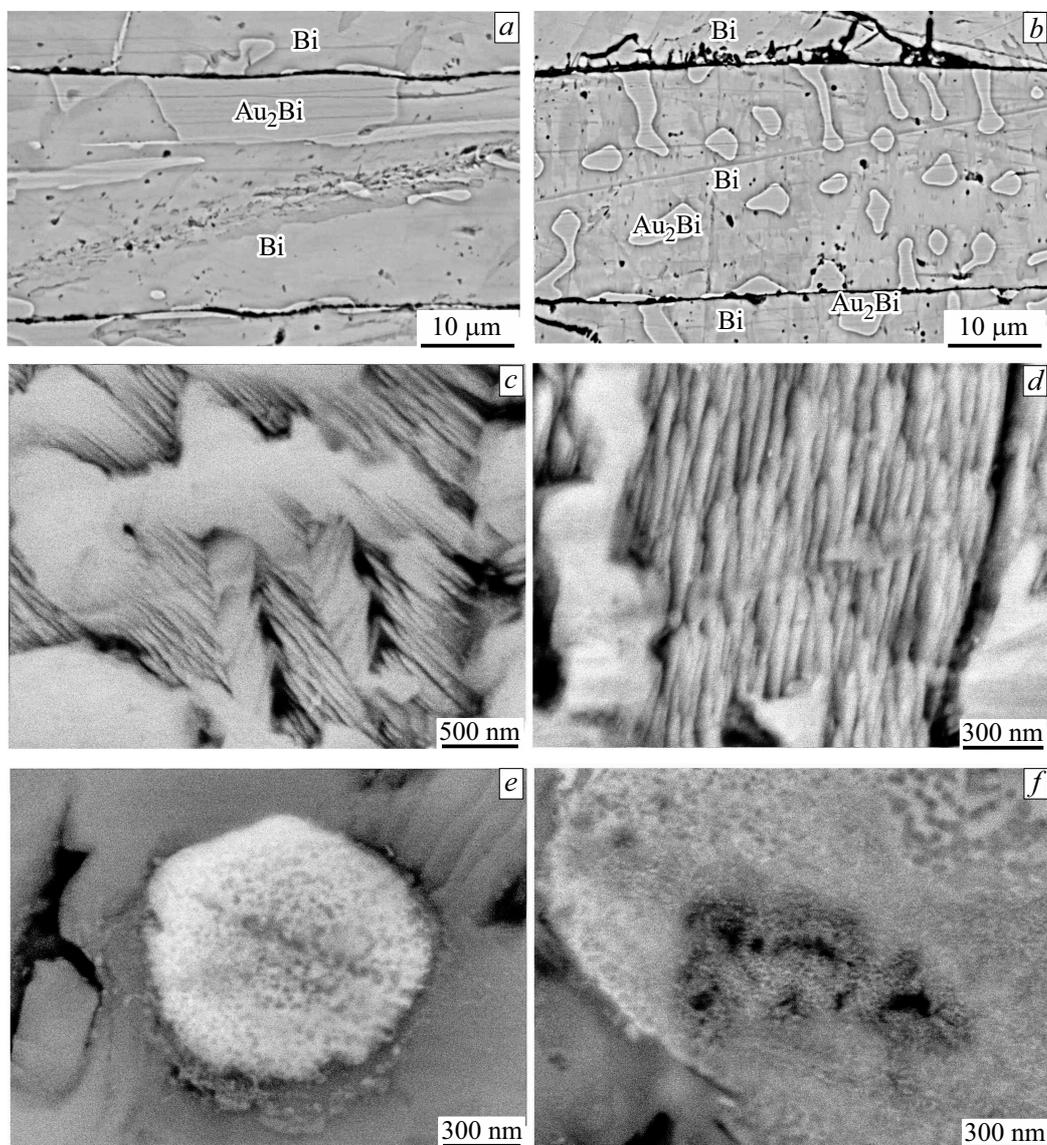
ме (таблица) и вытесняет интерметаллид в раскрытые перколяционные каналы, прилегающих к фольге зерен висмута, образуя полосчатые структуры чередования слоев висмут — интерметаллид (рис. 7). На поле фольги золото замещается висмутом (рис. 7, 8, 9, *a*), структурная организация (рис. 9, *b*) которого, имеет существенное сходство с описанными выше мезоструктурными компонентами исходного локально-деформированного висмута (рис. 1). Это структурно не плотно упакованные полигонизированные тонко столбчатые (игольчатые) частицы и пластины с поперечными размерами менее 100 nm. В Bi

присутствует примесь Au 0.34–0.98 mass.%. Возможно, присутствие Au в Bi обусловлено остаточным интерметаллидом, локализованным в мезоструктурных пустотах висмута.

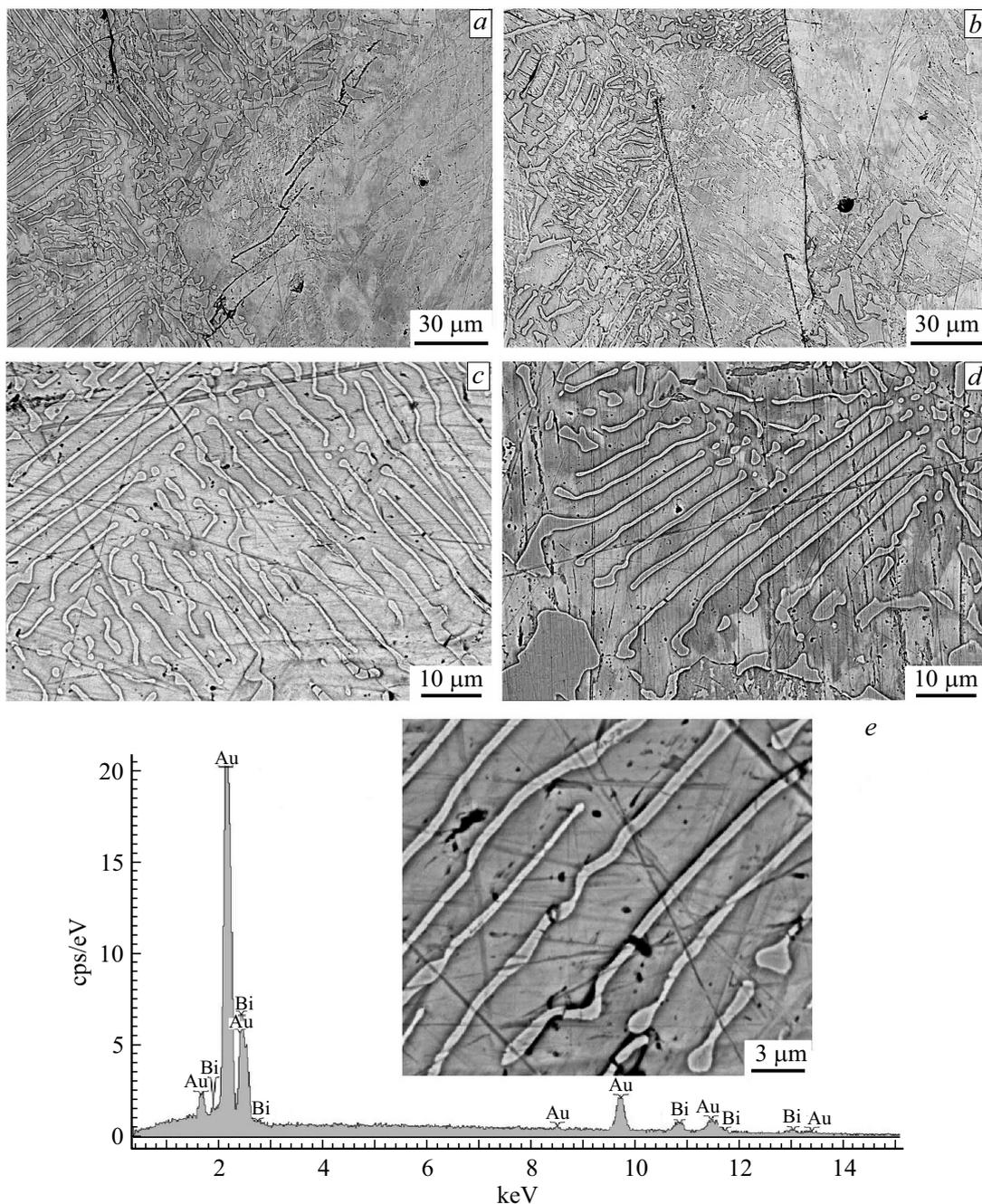
На поле фольги остались отдельные участки золота, не подвергнутого контактным реакциям (рис. 8). Участки не прореагировавшего золота имеют переходную зону шириной до 20 μm интерметаллида на контакте с висмутом на поле фольги, но на границе контакта с исходным висмутом переходный слой отсутствует (рис. 8). Вероятно, наличие таких участков связано с



**Рис. 8.** Взаимоотношение фаз исходного и вновь образованного состава: остаточные локальные зоны непрореагировавшего золота (Au), граничной фазы интерметаллида ( $\text{Au}_2\text{Bi}$ ) и висмут (Bi) исходный и заместивший золото на поле фольги.



**Рис. 9.** Структурные особенности фаз, оставшихся на поле фольги после замещения золота висмутом: интерметаллид  $\text{Au}_2\text{Bi}$ , локализованный на границе (a) и каплевидные обособления твердых растворов на основе  $\text{Au}_2\text{Bi}$  (b); мезоструктурные элементы висмута: двойниковый рост (c), спикулоподобная структура (d); губчатая структурная организация каплевидных обособлений твердых растворов (e) и неоднородность в их структурной организации (рыхлые зоны флокулярного строения) (f).



**Рис. 10.** Структуры эвтектической смеси  $\text{Bi} + \text{Au}_2\text{Bi}$  (*a, b*), образованные в результате массопереноса интерметаллида по внутренним каналам зерен висмута с выходом на поверхность наблюдения на зернах, непосредственно не контактирующих с фольгой, направленность в распределении полос интерметаллида в разно-ориентированных зернах (*c*), морфологическое разнообразие зон обособления интерметаллида и твердых растворов на его основе (*d*) и энергодисперсионный спектр доминантного интерметаллида  $\text{Au}_2\text{Bi}$  (*e*), локализующегося в межслоевых пространствах висмута (вкладка).

кристаллографической ориентацией контактирующих с ними зерен висмута. Плоскости структурных слоев в них параллельны плоскости контакта и перпендикулярны оси приложения нагрузки. Такая ориентация способствует существенному уплотнению зерен, вскрытие каналов стока не происходит. В ходе эксперимента образование структурно-необусловленных трещин непосредственно на кристаллических зернах висмута не зафиксировано.

Образование трещин в монокристаллах висмута происходит при нагрузке более 150 МПа [22].

Остаточный интерметаллид неравномерно распределен по полю фольги в виде обособлений различной конфигурации (рис. 9, *a*). Его химический состав не постоянен. Присутствуют фазы стехиометрического состава  $\text{Au}_2\text{Bi}$ , соответствующая мальдониту, и целая серия твердых растворов Au и Bi на его основе, которые

можно описать общей формулой  $Au_{2\pm x}Bi_{1\pm x}$  ( $x = 0.1$ ). Также установлены фазы эквиатомного состава  $AuBi$  и фазы со стехиометрией  $Au_3Bi_2$ . Структурная организация интерметаллида имеет губчатое строение, с выделением мезоструктурных компонентов округлых флоккул с размерами  $\sim 20$  nm (рис. 9, *c*).

Спектр комбинационного рассеяния от интерметаллида стехиометрического состава  $Au_2Bi$  представлен на рис. 2, *c* (спектр 1). При повышенном содержании Au в спектре появляется уширенный пик в области  $60\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, *c*, спектр 2), присутствующий в спектре золота (рис. 2, *b*, спектр 1), с повышением содержания Bi проявляются колебательные моды с частотой  $72$  и  $99\text{ см}^{-1}$ , характерные для висмута (рис. 2, *a*). Появление колебательных мод, характерных для золота и висмута, и структурная организация интерметаллида  $Au_2Bi$  дают основание предположить, что избыточные элементы не входят в его структуру, образуя твердые растворы, а формируют ультратонкие смеси двух фаз. Рентгенофазовые исследования системы на данном этапе показали, что висмут сохраняет ромбоэдрическую структуру, деформационные и температурные воздействия не вызвали полиморфных превращений.

Следует отметить, что внешне границы фольги незначительно изменились по отношению к исходному состоянию. Эффект слияния на границе наблюдается только в локальных зонах. Образование промежуточного слоя на границе, наблюдаемого в условиях контактного плавления и в низко-размерных экспериментах [3,5], не обнаружено.

В связи с тем, что система перешла к новой упорядоченности слагающих ее компонентов, дополнительной нагрузке она больше не подвергалась. Через семь суток на серии зерен висмута, не имеющих непосредственного контакта с фольгой и располагающихся от нее на более чем  $50\text{ }\mu\text{m}$  проявились структуры полосчатого эвтектоида  $Bi + Au_2Bi$  (рис. 10). Вероятно, интерметаллид, перемещаясь по внутренним каналам, различно ориентированных зерен висмута, был вытеснен на поверхность зерен, непосредственно не контактирующих с фольгой. Последующая серия наблюдений показала, что система без дополнительных воздействий сохраняет свое текущее состояние.

Висмут и соединение  $Au_2Bi$  образовали сложную поликомпонентную систему, представляющую собой структуру типа эвтектоидной смеси, морфологические характеристики которой определяются структурными особенностями висмута. Процессы разделения вещества и массопереноса осуществляются по структурно-обусловленным перколяционным каналам доминантного компонента.

Таким образом, кинетика и механизмы твердофазных взаимодействий в бинарной системе  $Bi-Au$ , компоненты которой имеют существенно различные реологические свойства, главным образом определяются повышением реакционной способности твердых тел в процессе или результате перестройки кристаллической

структуры висмута (эффект Хедвалла) и увеличением подвижности мезоструктурных элементов золота под нагрузкой.

В соответствии с представлениями неравновесной термодинамики [24], воздействия различной природы на твердое тело вызывают сложные процессы возбуждения и релаксации, которые могут протекать, последовательно сменяя друг друга или одновременно, в результате одна часть системы подвергается воздействию со стороны другой. При больших отклонениях от равновесия система неустойчива и переходит в новое состояние с абсолютным минимумом термодинамического потенциала, которое устойчиво по отношению к конечным отклонениям значений физических параметров от равновесных.

Металлические материалы являются диссипативными системами, способными рассеивать вносимую в них энергию. Механизмы диссипации заложены в их структурной организации. Замедление проявлений отклика системы на воздействие связано с процессом перераспределения энергии. Энергия деформации, приводит систему в неустойчивое состояние, что объясняется особенностями реологических свойств контактирующих материалов.

Контактно-деформационные взаимодействия сформировали метастабильно-связанную систему, которая в результате диссипативных процессов самоорганизации пришла к новому состоянию. Пройдя точку бифуркации, система стабилизировалась по отношению к новым условиям, и дальнейшая выдержка системы под давлением без увеличения нагрузки не вызвала каких-либо явных изменений. После снятия нагрузки в связи с отсутствием на большей части контактирующей поверхности слияния (сплавления) вещества наблюдается отделение пластин и фольги, с относительно хорошей сохранностью геометрии исходных форм.

Таким образом, в рассеянии вещества контактные механохимические процессы, протекающие с достаточно большими скоростями, вероятно, играют одну из основных ролей. Поступление энергии любой природы (термические и барические воздействия, энергетические всплески, связанные с сейсмической активностью и пр.) приводят к диспергированию зерен пластичных металлов, их обособлению и расширению каналов, по которым легко осуществляются процессы перколяции. Контактные взаимодействия на мезоуровне организации структуры с тонким взаимным проникновением металлов друг в друга активизируют реакции образования интерметаллидов. Динамические воздействия на хрупкие материалы способствуют их тонкому структурно-обусловленному растрескиванию, вызывая тем самым выделение значительного количества энергии и вскрытию реакционно активных поверхностей. По образующимся каналам происходит высокоскоростной массоперенос, создавая новый порядок ассоциативного взаимодействия. Такие процессы могут повторяться неоднократно, вызывая рассеяние и перераспределение вещества.

#### 4. Заключение

Таким образом, механизмы и скорость твердофазных реакций в бинарной системе Bi–Au, управляющим фактором в которых является деформационная нагрузка атермической природы, в значительной степени зависят от реологических свойств компонентов, контролируемых их структурной организацией.

Кинетика и механизмы твердофазных взаимодействий в бинарной системе Bi–Au под нагрузкой главным образом определяются увеличением подвижности мезоструктурных элементов золота и повышением реакционной способности висмута в процессе или результате трансформации его кристаллической структуры (эффект Хедвалла). В результате приложения нагрузки происходит динамическое активирование структуры контактирующих твердых тел, вызывая термодинамическую и структурную нестабильность. Активное состояние и повышенная способность к твердофазным реакциям наступает вследствие подвижности структурных составляющих компонентов системы под нагрузкой, обеспечивающей увеличение поверхности взаимодействия в следствии диспергации зерен золота и трансформации структуры кристаллов висмута. Реакции существенно активизируются благодаря нестабильности кристаллической решетки Bi в нагруженном состоянии, со сбросом энергии деформации в процессе двойникования и скольжения. Слоевое расщепление вносит дополнительную энергию в систему, образует перколяционные каналы с реакционно-активной развитой поверхностью.

В твердофазных реакциях, протекающих на плоской границе раздела поликристаллической фольги золота и пластин висмута, состоящих из разно-ориентированных кристаллических зерен, в условиях медленного нагружения при комнатной температуре, образования реакционного промежуточного слоя на границе раздела контактирующих компонентов не происходит. Нарушение границ контакта фольги и пластин в течении всего эксперимента незначительное, носит локальный характер.

Но, несмотря на отсутствие выраженной реакционной активности непосредственно на контактной границе, массоперенос в системе происходит с большой скоростью. В результате на поле фольги золото преимущественно замещается висмутом, остаются лишь отдельные участки не прореагировавшего золота и локальные обособления интерметаллида и твердых растворов на его основе. Основная часть золота в виде интерметаллида Au<sub>2</sub>Bi перераспределилась в межслоевое пространство кристаллических зерен висмута. Контактно-деформационные взаимодействия сформировали метастабильно связанную систему, которая в результате диссипативных процессов самоорганизации пришла к новому состоянию.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] J.A. Jones. ESA SP. 411 (1997).
- [2] C. Servant, E. Zoro, B. Legendre. *Calphad*. **30**, 443 (2006).
- [3] A. Paul, A.A. Kodentsov, G. de With, F.J.J. van Loo. *Intermetallics* **11**, 1195 (2003).
- [4] P. Swaminathan, J.S. Palmer, J.H. Weaver. *Phys. Rev. B* **78**, 115416-1 (2008).
- [5] P. Swaminathan, S. Sivaramakrishnan, J.S. Palmer, J.H. Weaver. *Phys. Rev. B* **79**, 144113-1 (2009).
- [6] D.E. Eakins, D.F. Bahr, M.G. Norton. *J. Mater. Sci.* **39**, 165 (2004).
- [7] G. Majni, C. Nobili. *J. Appl. Phys.* **52**, 4047 (1981).
- [8] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц*. Наука. М. (1982) 359 с.
- [9] Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер, Р. Розенберг, М. Салливан, Дж. Говард, Дж. Филлипс, Дж. Мак-Калдин, Т. Мак-Гилл, С. Лау, Д. Гупта, Д. Кэмпбелл, П. Хо, Ф. Д'Эрл, Дж. Бэглин, А. Синха, В. Ван дер Вег, Э. Николлиан, С. Майерс. *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции* / Пер. с англ. Мир, М. (1982) 576 с.
- [10] *Свойства элементов* / Под ред. М.Е. Дрица. Металлургия. М. (1985) 682 с.
- [11] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел*. Наука. М. (1974) 294 с.
- [12] *Свойства элементов* / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1976). Ч. 1. 600 с.
- [13] P. Fisher. *J. Phys. C* **11**, 1043 (1978).
- [14] У. Пирсон. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов* / Пер. с англ. С.Н. Горина. Мир, М. (1997). Ч. 1. 419 с.; Ч. 2. 471 с.
- [15] *Диаграммы состояния двойных металлических систем* / Под ред. Н.П. Лякишева. Машиностроение. М. (1996). Т. 1. 992 с.
- [16] А.Е. Вол. *Строение и свойства двойных металлических систем*. Наука. М. (1962). Т. 2. 982 с.
- [17] Н.В. Петровская. *Самородное золото*. Наука, М. (1973). 347 с.
- [18] В.И. Рождествина, Е.А. Мудровский, Ю.Т. Левицкий. *Неорган. материалы* **43**, 917 (2007).
- [19] D. Fausti. <https://www.rug.nl/research/portal/files/2715943/05-c5.pdf> (2008).
- [20] М.В. Классен-Неклюдова. *Механическое двойникование кристаллов*. Изд-во АН СССР, М. (1960). 262 с.
- [21] В.И. Башмаков, Т.С. Чикова. *Пластификация и упрочнение металлических кристаллов при механическом двойниковании*. УП „Технопринт“, Минск (2001). 218 с.
- [22] Ю.Т. Левицкий, Н.В. Левицкая. *Явления переноса в двойникованных полуметаллах*. Дальнаука, Владивосток (1997). 224 с.
- [23] В.М. Финкель. *Физика разрушения*. Металлургия, М. (1970) 376 с.
- [24] И. Пригожин, Д. Кондепуди. *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур* / Пер. с англ. Ю.А. Данилова и В.В. Белого. Мир, М. (2002). 461 с.

Редактор Т.Н. Василевская