

01.07.11

Твердофазная низкотемпературная эволюция бинарной системы Pb–Au: через контактные взаимодействия к интерметаллидам, через деструктуризацию к новому многоэлементному состоянию

© В.И. Рождествина

Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
Благовещенск, Россия

E-mail: veronikaps@yandex.ru

Поступила в Редакцию 10 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 8 июля 2020 г.

Принята к публикации 10 июля 2020 г.

Представлены результаты длительного эксперимента твердофазной трансформации металлической системы на основе Au–Pb, протекающей в условиях комнатных и криогенных температурах.

В результате установлено, что твердофазные контактные взаимодействия между золотом и свинцом приводят к образованию эвтектоида Pb + AuPb₃. Массоперенос и фазообразование обусловлены экструзией свинца по каналам перколяции, образующимся в результате субструктурной деструкции золота. Реакционный слой на границе контактирующих металлов не образуется.

Криотемпературный распад твердых растворов на основе интерметаллида AuPb₃ осуществляется через процесс деструктуризации вещества на наночастицы, вытеснение атомов примеси из объема к границам, интеграцию и упорядочение разделенных компонентов твердого раствора. Распад интерметаллида AuPb₃ приводит к образованию AuPb₂ и фаз переменного состава, а затем чистых компонентов Au + Pb. Распад осуществляется через стадию скоростного роста кристаллов свинца, сопровождающуюся образованием наночастиц золота рыхлого строения, которые постепенно приобретают огранку.

Результаты этих исследований могут быть полезны для решения вопросов создания многокомпонентных металлических материалов с эволюционным прогнозом их структурно-фазовых преобразований в условиях эксплуатации.

Ключевые слова: золото, свинец, интерметаллид, эвтектоид, твердофазная низкотемпературная трансформация, распад твердых растворов.

DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50049.084

1. Введение

При обсуждении теории фазовых превращений металлических систем рассматриваются два основных вопроса: причины, вызывающие изменения, и механизмы их реализации [1]. Для выяснения причин используют преимущественно методы классической термодинамики. Однако в полиметаллических системах расчет равновесных свойств связан с решением сложных статистических проблем, так как выбираемые межатомные взаимодействия являются очень неточным приближением к реальным силам связи. А применимость методов классической термодинамики при рассмотрении механизма превращений еще более ограничена, так как фазовые превращения представляют собой „самопроизвольные“ изменения системы, и для их описания в основном используют кинетические модели [1].

При рассмотрении процессов выделения новой фазы из кристаллического твердого раствора преимущественно используют классическую теорию зарождения, базирующуюся на идеях Гиббса–Фольмера–Вебера–Беккера–Дюринга. Все теории описывают рост новой фазы с позиции образования зародыша, последовательного транспорта и встраивания атомов в структуру расту-

щего кристалла. Определяющая роль отводится атомам примеси, которые в результате случайных блужданий в кристаллической решетке растворителя, преодолевая энергетический барьер при каждом очередном перескоке, участвуют в процессах: образования зародыша, диффузии вещества к поверхности выделившейся фазы, поверхностных реакциях, происходящих в процессе встраивания новых атомов к зародышу. Эти реакции должны протекать достаточно быстро, чтобы скорость роста фазы не определялась ими [2]. Но осуществление такой последовательности на практике весьма проблематично.

Альтернативным механизмом распада является спинодальный [3], который происходит благодаря малым флуктуациям в большом объеме и контролируется энергией активации диффузии атомов. Инкубационный период отсутствует. В морфологическом смысле спинодальный распад характеризуется тем, что выделившаяся и материнская фазы взаимосвязаны в объеме твердого раствора. Поверхность между фазами вначале очень диффузна, корреляционное расстояние (длина волны распада) развивается во времени. Затем поверхность становится менее диффузной, и классическая поверхностная энергия вновь начинает играть роль. Состав и характер распределения включений новой фазы зависит от температурно-

временных условий и концентраций компонентов сплавов. Нередко включения распределяются по определенным кристаллографическим плоскостям матрицы и формируют модулированные структуры [4].

Вопрос о механизме образования модулированных структур теоретически был рассмотрен Хачатуряном [5]. Он показал, что на начальной стадии распада выделения достаточно малы и имеют равновесную или пластинчатую форму в зависимости от соотношения между упругой и поверхностной энергиями. На более поздних стадиях распада эти включения собираются в отдельные комплексы; при этой перестройке обращается в нуль объемная часть энергии внутренних напряжений и, следовательно, свободная энергия понижается. Но модулированные структуры возникают и в системах, которые распадаются не по спинодальному механизму (например, выделения упорядоченных фаз).

Однако, многие авторы признают, что чисто флуктуационное зарождение избыточной фазы особенно в твердых растворах — событие исключительно редкое. Поэтому в классической теории зарождения большая роль отводится различного рода дефектам и границам раздела как местам, облегчающим образование критических зародышей. Считается, что различные несовершенства кристаллической структуры сплава оказывают существенное влияние на развитие фазовых превращений и скорость диффузионных процессов [1]. Полагают, что даже в условиях фазового равновесия вблизи таких дефектов возникают структурные напряжения, которые изменяют условия фазового равновесия и, следовательно, увеличивают вероятность зарождения и влияют на кинетику роста центров новой фазы. Однако исследования превращений в кристаллах с контролируемой дефектной структурой (в том числе в бездефектных нитевидных кристаллах) показывают, что дефекты кристаллического строения, скорее всего, играют роль катализаторов, ускорителей процесса, и то только в тех локальных объемах, где они расположены.

Объемная диффузионная подвижность атомов с понижением температуры существенно падает, а с переходом в область отрицательных температур стремится к нулю. Из-за малой диффузионной подвижности атомов превращения в низкотемпературной области фазовых диаграмм остаются экспериментально малоисследованными. Диффузные процессы, наблюдаемые при относительно низких температурах, объясняются вкладом границ зерен. Граничная диффузия доминирует в том случае, когда отношение коэффициентов диффузии превосходит отношение площадей поперечных сечений соответствующих каналов диффузии, причем последнее отношение имеет порядок 10^5 при размере зерна 0.1 мм, а температура находится в интервале 0.5–0.75 от температуры плавления сплава [1].

Обзор экспериментальных исследований [6] указывает на то, что процессы выделения фаз более сложные, чем нормальные процессы диффузии. Кинетика процессов, приводящих к образованию микроструктур в твер-

дых растворах при фазовых превращениях, несмотря на пристальное внимание исследователей, по-прежнему далека от исчерпывающего понимания механизмов и факторов, контролирующих их появление. Причиной этого является сложность рассматриваемых явлений, протекающих в неравновесных условиях, с участием различных масштабных уровней структурной организации металлических твердых растворов. Крайне мало сведений о степени стабильности металлических систем, кинетики фазовых преобразований при формировании эвтектоида и интерметаллических соединений (ИМС), их устойчивости и распада твердых растворов в условиях нормальных и отрицательных температур. В связи с этим изучение твердофазной эволюции металлических систем при низких температурах имеет как практическое значение, так и фундаментальный научный интерес.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование кинетических механизмов твердофазной эволюции в системе Au–Pb и твердых растворов на их основе. Результаты этих исследований могут быть полезны для понимания кинетики и механизмов твердофазных низкотемпературных трансформаций металлических систем, развивающихся во времени, которым уделяется сравнительно малое внимание, хотя именно эти процессы нередко определяют эксплуатационные свойства материалов.

Диаграмма состояния системы Au–Pb включает три перитектические и одну эвтектическую реакции [7]. По перитектической реакции образуются ИМС Au₂Pb (34.44% Pb при 681–685 К), AuPb₂ (67.76% Pb при 521–527 К) и AuPb₃ (75.92% Pb при 482–488 К), которые в соответствии с термодинамической оценкой системы моделируются стехиометрическими составами [8]. При низких температурах соединение AuPb₃ имеет тенденцию к разложению на Pb и AuPb₂. Эвтектика AuPb₂+Pb кристаллизуется при 482–488 К и 85% Pb.

В твердом состоянии Au и Pb имеют очень низкую растворимость друг в друге. Максимальная растворимость Au в Pb вдоль линии солидуса 0.19 at.% Au и 0.116 at.% Au при эвтектической температуре. Максимальная растворимость в твердой фазе Pb в Au ~ 0.11 at.% [7]. Ретроградная растворимость Pb в Au при температурах ниже температуры плавления свинца не превышает 0.04 at. [9].

Параметр самодиффузии Pb в поликристаллическом состоянии в интервале температур 480–597 К — $D_0 = 7.56 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, энергия активации $E = 116.81 \text{ кДж/моль}$; Au — $D_0 = 0.091 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, $E = 174.59 \text{ кДж/моль}$ [10]. Параметр взаимной диффузии Au в Pb в интервале температур 367–598 К — $D_0 = 4.1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $E = 39.15 \text{ кДж/моль}$ [10]; при 293 К — $D = 18.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ [9]. Экспериментальные данные по атомной подвижности компонентов твердых растворов указывают на иерархию скоростей диффузии атомов благородных металлов (Au, Ag) в матрице легкоплавких металлов (Sn, Pb, In, Tl), которые на 8–12 порядков превосходят скорости самодиффузии [11].

Изучению процессов твердофазных взаимодействий с формированием ИМС в системе Au–Pb посвящена серия работ [12–15]. Образование ИМС AuPb₃ было зафиксировано при изучении кинетики его выделения из твердых растворов на основе свинца при содержании примеси Au до 0.105 at.% и температуре от 333 до 403 К [12]. При осаждении Au на поверхность (111) кристалла свинца в результате ее экспонирования над расплавленным золотом, наблюдалась быстрая диффузия атомов Au в свинец, на поверхности образовалось ИМС, близкое по составу к AuPb₂ [13]. При осаждении Pb на поверхность (111) кристалла золота вначале формировался слой свинца, а затем промежуточный слой ИМС AuPb₂ [14]. Экспериментальные изучения [15] кинетики и механизмов твердофазного взаимодействия на плоской границе раздела поликристаллических пластин Au и Pb, приведенных в плотный контакт без дополнительной термической активации, показали, что на начальных этапах свинец проникает в межзерновые пространства золота, а затем активируются твердофазные реакции образования ИМС AuPb₃ с преобразованием системы в эвтектиод Pb + AuPb₃.

2. Методы и материалы исследования

Для систематических наблюдений процессов преобразования металлической системы и анализа исходных материалов использовалась приборная база аналитического центра минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН: растровый электронный микроскоп LEO-1420 (Carl Zeiss), растровый электронный микроскоп SIGMA (Carl Zeiss) с аналитической системой рентгеноспектрального микроанализа X-Max INCA Energy (Oxford Instrument). Рентгенографические исследования проведены на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 MAXima.X (Shimadzu) с рентгеновской трубкой Cu-анод с длинным тонким фокусом (PW2273/20, 2.2kW (Philips)) и монохроматором дифрагированного пучка CM-3121 и приставкой для анализа микрообъектов MDA-1101 (With Microscore unit), с областью локальности 2.00 mm. Параметры решетки уточняли методом наименьших квадратов, используя все доступные для измерения рефлексы. Размеры кристаллитов определяли по формуле Шеррера.

Исходными веществами в работе служили фольга золота (Au не менее 99.99 mass.% с примесью Pt ~ 0.003 mass.%) толщиной ~ 20 μm (Au-фольга) и поликристаллические пластины зонно-очищенного свинца (с остаточной примесью Sb ~ 0.001 mass.%) толщиной ~ 250 μm (Pb-пластина).

В основу эксперимента положены модельные исследования кинетики и механизмов твердофазного преобразования металлической системы под действием внешнего напряжения, активирующие контактные твер-

дофазные реакции на плоской границе раздела двух разнородных кристаллических материалов с образованием ИМС [15,16], и последующей их твердофазной эволюции в условиях криогенных температур. Из двух Pb-пластин, поверхности которых предварительно подвергались полировке и очистке, и Au-фольги формировали трехслойный пакет Pb–Au–Pb, который плотно закрепляли в специально изготовленное приспособление для наблюдения в растровом электронном микроскопе. После закрепления в устройстве поверхность для наблюдения, перпендикулярная плоскости Au-фольги, полировалась алмазными пастами до зеркального блеска. Для вытеснения воздушной прослойки на границах раздела и приведения в более плотный контакт пластин, систему Pb–Au–Pb помещали в вакуумный сушильный шкаф и выдерживали в течение 60 min при температуре $0.7 \cdot T_E = 337(\pm 1)$ К (где T_E — наименьшая точка эвтектического плавления, для системы Pb–Au: $T_E = 482$ К [7]) с последующим остыванием до комнатной температуры в вакууме. Для компенсации эффектов, вызванных температурно-вакуумным воздействием, без усилия подтягивали винты сжимающего устройства. В результате данных манипуляций Pb-пластины и Au-фольга были приведены в плотный контакт без проявления деформационных эффектов.

Далее проведена серия из 5 последовательных этапов, каждый из которых включал: 1) увеличение внешнего напряжения (поворотом винта приспособления на 90°) для обеспечения плотного контакта и создания упруго-напряженного состояния в металлах (деформации металлов и границ раздела не происходило); 2) релаксация системы в вакууме в течение семи суток при комнатной температуре; 3) наблюдения и анализ структурно-фазовых изменений, произошедших на поверхности наблюдения за период релаксации. Диффузионные процессы взаимного проникновения атомов металлов на начальных стадиях контролировались съемкой концентрационных профилей интенсивности рентгеновского излучения Pb $M_{\alpha 1}$ и Au $M_{\alpha 1}$ вдоль линий сканирования, перпендикулярных плоскости фольги. После того, как в системе произошли фазовые превращения, образец, закрепленный в устройстве, помещали в емкость, из которой откачивали воздух, и выдерживали при температуре 77 К. Общая длительность низкотемпературного эксперимента составила 2 года и 3 месяца. Контрольная фиксация изменений на поверхности наблюдения проводилась на каждые 30 сутки выдержки в криотемпературных условиях. Контейнер с образцом извлекали из криосреды и без вскрытия стабилизировали до комнатной температуры в течении суток. После проведения электронно-микроскопических и рентгеноспектральных исследований, образец, закрепленный в устройстве, вновь помещали в сосуд, из которого откачивали воздух, и погружали в жидкий азот.

Физические свойства контактирующих материалов [10,17–19]

Свойство	Au	Pb
Параметры решетки, Å	4.0785	4.950
Атомный радиус, Å	1.44	1.74
Характеристическая температура Дебая, К,	165	106
Среднеквадратичное смещение атомов при тепловых колебаниях ($T = 291$ К), Å	0.159	0.325
Энергией связи атомов, eV/at	3.78	2.04
Плотность, g/cm ³	19.3	11.34
Твердость по Бринеллю, kg/mm ²	18	4
Модуль упругости ($T = 293$ К), GPa	77.5	15.7
Сжимаемость, Pa ⁻¹	$0.617 \cdot 10^{-11}$	$2.23 \cdot 10^{-11}$
Коэффициент термического расширения поликристаллов ($T = 280$ К), К ⁻¹	$14.0 \cdot 10^{-6}$	$28.3 \cdot 10^{-6}$
Температура плавления, К	1337.58	600.65
Коэффициент усадки при затвердевании, %	-5.2	-1.4

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Контактные твердофазные взаимодействия в системе Au–Pb

Au-фольга, используемая в эксперименте ($Fm\bar{3}m$, $a = 4.0781(5)$ Å), имеет поликристаллическое строение с выраженной преимущественной ориентацией кристаллитов (текстура) в направлениях $\langle 311 \rangle$ [15], соответствующей обычно наблюдаемой текстуре проката. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в среднем по всем направлениям составляют ~ 50 – 100 nm. Структура фольги характеризуется микроискажениями на межблочных границах и коррелированным ансамблем дефектов. На рентгенограмме поликристаллического свинца проявлены все линии, статистическое распределение интенсивностей в пределах нормы ($Fm\bar{3}m$, $a = 4.9502(5)$ Å). Размеры ОКР свинца колеблются в пределах 25–50 nm, и с повышением до максимальной температуры 337(± 1) К, используемой в эксперименте, практически не меняются. Т.е. ОКР в свинце в среднем в два раза меньше чем в золоте.

Электронно-микроскопический и рентгеноспектральный анализ состояния поверхности наблюдения контактной системы Pb–Au–Pb после полировки и термически-вакуумной обработки показал, что геометрия границ не нарушена, деформационных и реакционных взаимодействий на межфазных границах и на пластинах металлов не произошло.

На первых трех этапах видимых изменений в контактной системе не зафиксировано. На четвертом этапе характер распределения интенсивности рентгеновского излучения $Pb M_{\alpha 1}$ по линейным профилям сканирования

перпендикулярным плоскости фольги, показал проникновение Pb на 1.5–2.5 μm в Au-фольгу без формирования переходного слоя на контактной границе. Как было показано [15,16], внешнее напряжение способствует активизации деструкции межзерновых границ в Au-фольге с существенным увеличением площади активированной поверхности и развитию сети перколяционных каналов.

При комнатной температуре свинец легко поддается пластической деформации любого вида, которая вызывает повышение его пластичности и размягчение. Золото мало прочный, легко деформируемый металл. В процессе пластической деформации оно упрочняется очень слабо из-за склонности к рекристаллизации, происходящей при температуре близкой к комнатной [10]. Золото в сравнении со свинцом менее сжимаемо, имеет меньший размер атомов и более высокую поверхностную энергию (см. таблицу). Величина отклонения атомных радиусов Au и Pb составляет 17.7%. В соответствии с законами классической диффузии направление объемных диффузионных потоков в данной системе должно соответствовать перемещениям Au \rightarrow Pb. Но так как металлы имеют поликристаллическое строение, и размеры кристаллитов Au-фольги в ~ 2 раз превышают размеры кристаллитов Pb — пластин, диффузионные потоки на начальных стадиях контактного взаимодействия осуществляются по границам зерен в направлении Pb \rightarrow Au.

Корреляционное соотношение между значениями энергии активации зерно-границной (E') и объемной (E) диффузии в металлах с ГЦК-решеткой описывается выражением $E'/E \approx 0.65$ – 0.80 [20]. Локализация пластической деформации вдоль межфазных границ гетерогенных систем может привести к локальному „плав-

лению“ структуры, различным структурным и фазовым переходам [21]. Так, например, многие бинарные эвтектики обладают структурной сверхпластичностью, что объясняется главным образом механизмом межфазного граничного скольжения [21–23]. Все это свидетельствует о развитии процесса тонкого проникновения свинца по границам зерен вглубь Au-фольги.

Свойства и структурная организация металлов исследуемой системы на начальных этапах способствуют активизации зернограничного массопереноса. Высокая дефектность межкристаллитных границ, упругие напряжения и дилатация кристаллической решетки в зонах контакта металлов приводит к разрыву слабых межзерновых связей, создавая каналы перколяционные структуры с активированной развитой поверхностью. Скольжение контактирующих поверхностей способствует микропластическому течению (атермическое „плавление“) и концентрированию тепловой энергии в локальных микрizonaх. Свинец под внешней нагрузкой, вероятно, приобретает квазивязкотекучие свойства. И с достижением критической величины энергии структурного напряжения на границах зерен и в их объеме на пятом этапе эксперимента активизируется низкотемпературный и высокоскоростной процесс массопереноса. Напряженное состояние, подвижность зерен золота и проникновения свинца по его межзерновым пространствам насыщают систему энергией и вызывают твердофазную экзотермическую реакцию образования ИМС. Рентгеноспектральные и рентгенофазовые исследования показали, что система представляет собой эвтектоид Pb + AuPb₃. В результате сформировалась новая структурная организация системы, в которой все золото перешло в ИМС AuPb₃, образовав со свинцом эвтектоидную смесь. Свободного золота в системе не осталось, ИМС AuPb₂ и Au₂Pb на данном этапе не обнаружено.

Таким образом, кинетика и механизмы твердофазных взаимодействий в бинарной системе изотропных пластичных металлов Au–Pb, компоненты которой имеют сопоставимые, но все же различные реологические свойства, главным образом определяются повышением реакционной способности твердых тел под действием внешнего напряжения, способствующего повышению подвижности мезоструктурных элементов металлов и свойством высокопластичного свинца переходить в квазивязкотекучее состояние. Следует отметить, что процесс образования эвтектоида при комнатной температуре идет без образования промежуточного слоя, а как процесс относительно медленной масштабной экструзии свинца по границам зерен золота и последующего скоростного образования ИМС и твердых растворов на его основе. Этап образования ИМС также, вероятно, связан с тонким взаимным проникновением веществ друг в друга и последующего перехода в упорядоченное состояние, которое наблюдалось в системе Bi–Au [16].

3.2. Кинетика и механизмы распада твердых растворов на основе ИМС в системе Au–Pb в условиях низких температур

От температуры плавления до характеристической температуры Дебая ($T_m > T > \Theta_D$) основной вклад в амплитуду колебаний атомов кристаллической решетки вносит тепловая энергия. Значения характеристической температуры Дебая Au и Pb лежат в криотемпературной области (см. таблицу). Межатомные расстояния в кристаллической структуре золота Au–Au 2.884 Å, свинца Pb–Pb 3.501 Å. Среднеквадратичное смещение атомов при 291 К Au — 0.159 Å, Pb — 0.325 Å (см. таблицу), это составляет 11.04 и 18.68% от размера атомов соответствующих элементов. То есть их кристаллическая структура в условиях комнатных температур имеет достаточно высокую емкость, обеспечивающую вхождение элементов примесей таких, как Pt и Sb, атомные радиусы которых (1.39 и 1.59 Å, соответственно) меньше атомов структурообразующих компонентов твердого раствора.

В результате контактных твердофазных взаимодействий сформировалась новая метастабильностьсвязанная система в виде эвтектоида Pb + AuPb₃. В искаженной тетрагональной структуре ИМС AuPb₃ ($I42m$, $a = 11.959(5)$ Å $c = 5.877(5)$ Å) межатомные расстояния Au–Pb 2.979 Å и Pb–Pb 3.281 Å [24]. Атомы примеси, входящие в исходные материалы, оказались в ином атомном окружении. Фиксируемых сегрегаций, включений элементов примеси на поле образованного эвтектоида не выявлено. Вероятно, атомы примеси адаптировались к структуре ИМС, образовав твердый раствор замещения. В структуре ИМС атомы Pt, наиболее вероятно, замещают Au, а Sb–Pb.

С переходом в область температур $T < \Theta_D$ объемная диффузия практически прекращается, атомы совершают колебания возле некоторого положения равновесия, интенсивность и амплитуда которых зависит от разности между характеристической температурой Дебая вещества и значением температуры системы ($\Delta T = \Theta_D - T$). Потенциал межатомного взаимодействия структурообразующих компонентов твердого раствора возрастает, соответственно, атомы примеси оказывают более существенное влияние, формируя неоднородное поле напряженного состояния кристаллической структуры ИМС.

При очень низких температурах, как отмечено в работах [25,26] в конденсированных средах возможна квантовая диффузия атомов, которая определяется квантовым подбарьерным туннельным движением атомов, в отличие от классической диффузии, которая определяется надбарьерными переходами атомов. Существенным отличием квантовой диффузии является то, что коэффициент квантовой диффузии отличен от нуля при стремлении температуры к нулю, а его значение на много порядков больше, чем коэффициент классической диффузии при тех же температурах. Но механизмы квантовой диффузии не определены.

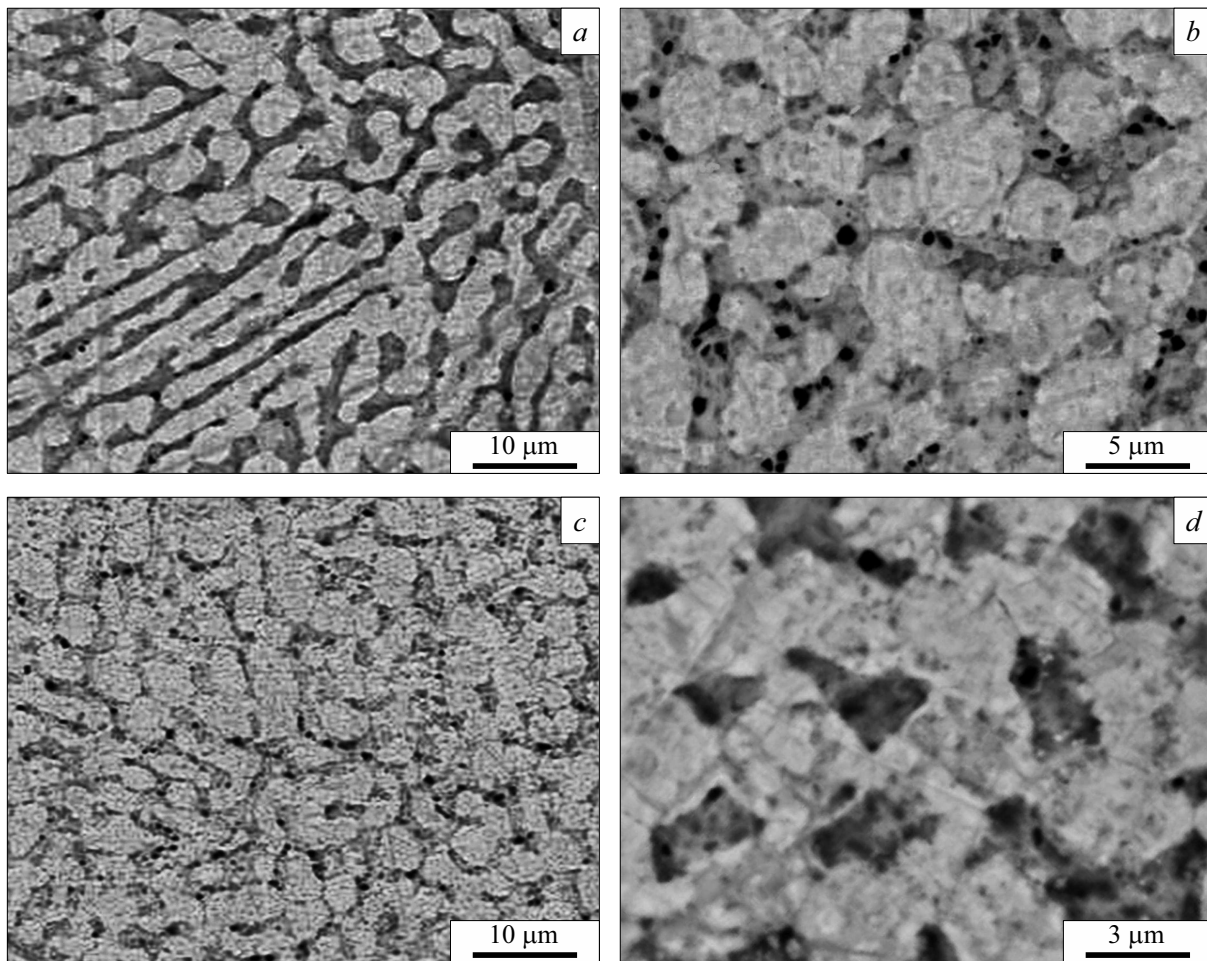


Рис. 1. Структурная трансформация эвтектоида в криотемпературных условиях: уплотнение границ и поверхности ламелей (*a*), активизация порообразования в пространстве между ламелями (*b*), появление микрорельефа на поверхности ламелей (*c*), флуктуации состава интерметаллида после низкотемпературной выдержки, с выделением зон, соответствующих стехиометрическим составам ИМС AuPb_3 и AuPb_2 (*d*).

Основываясь на этом, проведены экспериментальные исследования трансформации ИМС в условиях низких температур. Образцы, полученные в контактных твердофазных взаимодействиях в металлической системе Au-Pb , поэтапно выдерживались при температуре 77 К с периодической фиксацией структурно-фазовых изменений на поле эвтектоида.

В течении первого года выдержки на поле эвтектоида не наблюдалось выраженных изменений. Затем стал проявляться микрорельеф, уплотнение ламелей, появление микропор в зонах между ними (рис. 1, *a, b*). Постепенно структурные элементы микрорельефа стали более выраженными и интерметаллид подвергся деструктуризации (рис. 1, *c* и рис. 2). Вещество приобрело нанодисперсное строение с размерами флоккулов менее 10 nm, организованных в виде округлых глобул с постепенным уплотнением вещества от границы к центру (рис. 2, *a*). В расположении нанодисперсии на начальных этапах сохраняется структурно обусловленное упорядочение (рис. 2, *a*), а позд-

нее порядок в их взаимном расположении нарушается (рис. 2, *b*).

Такая эволюция ИМС обусловлена суперпозицией силовых полей внутренних упругих напряжений, возникающих вблизи атомов примеси в кристаллической структуре твердого раствора, делая ее локально-неоднородной. С понижением температуры амплитуда колебания атомов структурообразующих элементов уменьшается, потенциал межатомного взаимодействия увеличивается, напряжения в окрестности атомов примеси возрастает. Система, как целое, не находится в термодинамически устойчивом состоянии, в результате она переходит в неравновесное состояние, производя внутреннюю перестройку своих субструктурных элементов, приводящую к образованию диссипативных структур, то есть структур, сформированных для более интенсивного рассеяния энергии [27]. Движимая внутренними флуктуациями, система покидает неустойчивое состояние и переходит к новой структурной организации. Энергетически выгодным становится уменьшение

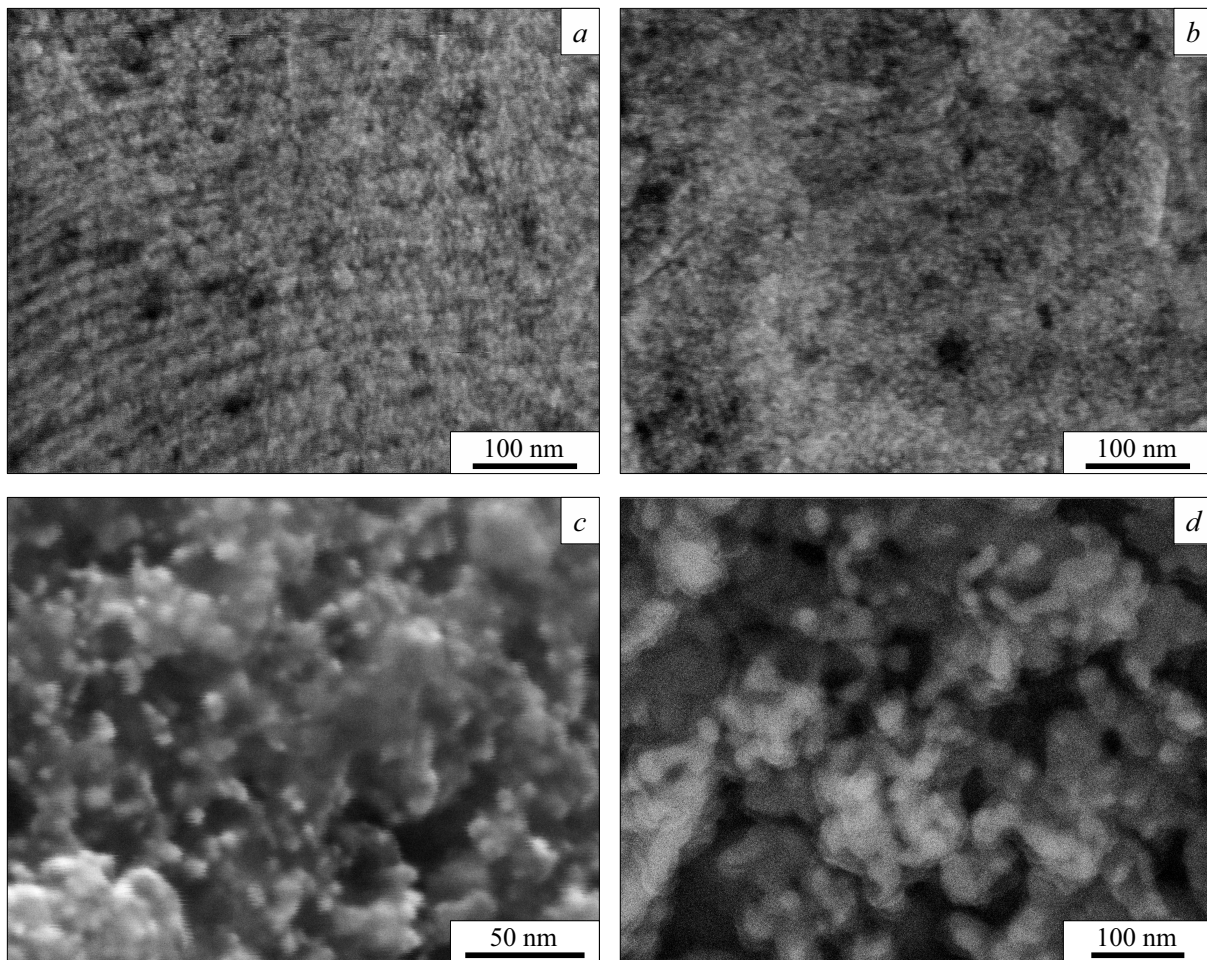


Рис. 2. Динамические процессы трансформации вещества ИМС в криотемпературных условиях (предраспадное состояние): деструктуризация с разделением на глобулярные нанообъемы со структурно обусловленной упорядоченностью (а), разупорядочение в расположении наноглобул (b); состояние распада твердого раствора — выделение (c) и коагуляция (d) компонентов.

области действия структурных искажений. В результате кооперативных действий атомов структурообразующих элементов твердого раствора происходит разделение вещества ИМС на дискретные нанообъемы („эффект квантования вещества“) в виде флоккул с постепенным уплотнением вещества от границ к центру. Устанавливается новая пространственно-временная организация системы.

Области возмущающего действия атомов примеси становятся сопоставимыми с объемами выделившихся нанофлоккул, размер и структурная организация которых способствует относительно легкому вытеснению атомов примеси из объема к структурно рыхлым границам. Освободившись от возмущающего действия атомов примеси, вытеснив их к границам флоккул, система, находящаяся в неравновесном состоянии, получила способность к повышению собственной степени упорядочения. Между нанофлоккулами активизируются процессы слияния, происходит пространственная трансформация в их структурной организации, а также в химическом составе локальных зон, с изменением взаимного содер-

жания Au и Pb (рис. 2, c). Затем из общей массы начинается обособление более крупных 25–50 нм частиц с выраженными плотными границами (рис. 2, d).

Дальнейшие периодические наблюдения за изменениями состояния системы показали развитие процесса слияния глобул с выделением зерен размерами 100–300 нм (рис. 3, a) и постепенного сглаживания рельефа на них с уплотнением вещества (рис. 3, b). Границы образуемых зерен хорошо выражены, контакт на границах прерывистый, с большим количеством пор (рис. 3, b). В процессе слияния флоккул, а затем и зерен атомы примеси отгесняются в структурно не плотные зоны и постепенно образуют локальные скопления (рис. 3, c, d и рис. 4). С накоплением вещества в этих зонах формируются наночастицы переменного Pt–Sb–Pb состава, зависящего от условий локального концентрирования. Наночастицы примесных фаз коагулируют, уплотняются, образуя индивиды различной морфологии (рис. 4). В процессе уплотнения и перекристаллизации индивиды постепенно очищаются от свинца (рис. 4, c). В результате зоны, занимаемые ИМС, представляют собой

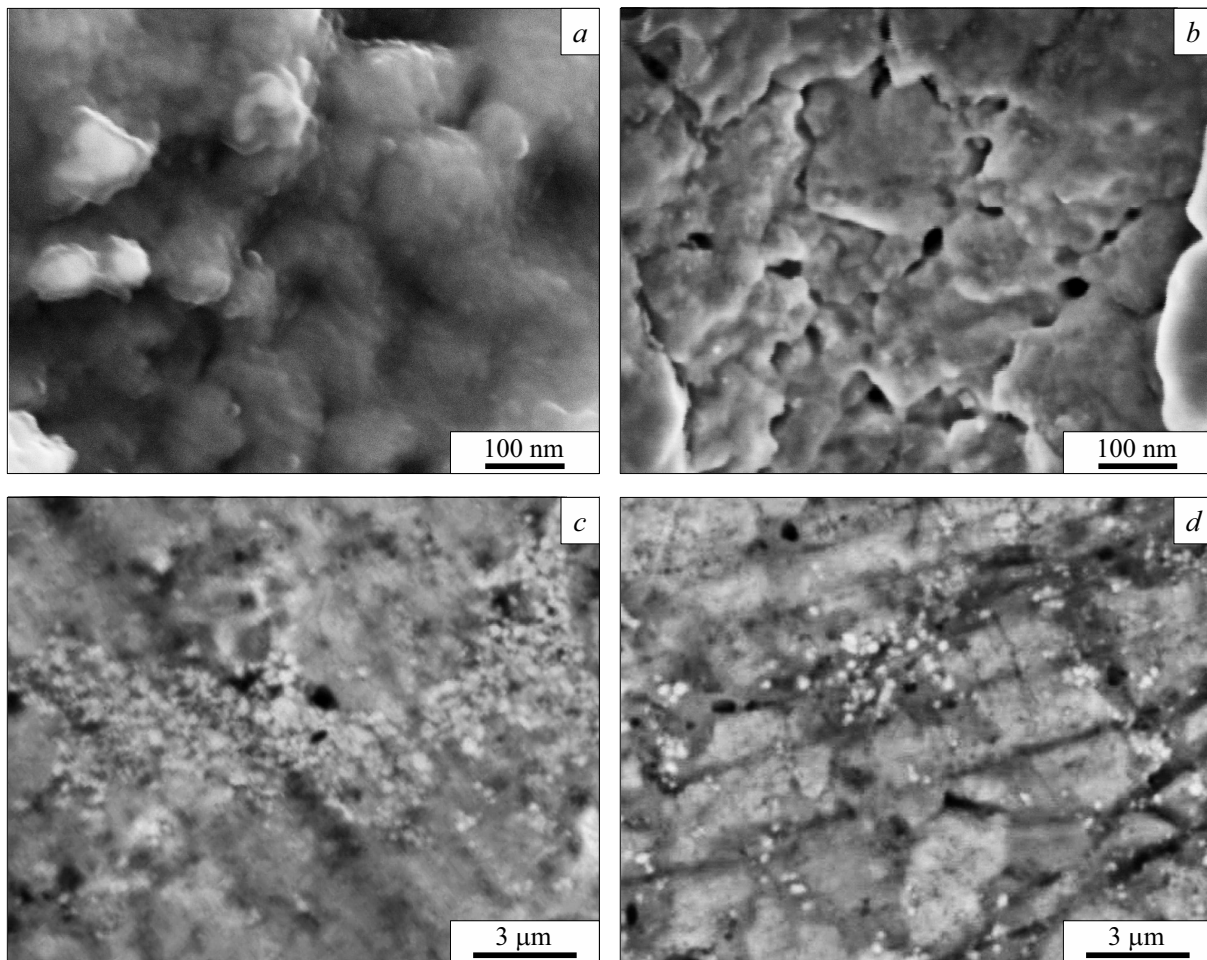


Рис. 3. Динамические процессы трансформации и слияния вещества ИМС в криотемпературных условиях (постраспадное состояние): выделение зерен размерами 100–300 нм в результате уплотнения и слияния глобулярных частиц (*a*), дальнейшее уплотнение вещества, сглаживание поверхности зерен, обособление их границ, появление пустот в межзерновом пространстве (*b*); выделение примесных компонентов в структурно рыхлые зоны (*c*), обособление и уплотнение соединений примесных компонентов (*d*).

структуры расслоения твердых растворов с выделением микрофаз преимущественно состава Pt–Sb–Pb и значительным количеством пор, образованных в результате слияния флоккул ИМС, которое сопровождалось оттеснением как примесных компонентов, так и газовой составляющей перераспределенной в веществе в связи с его разделением на нанобъемы. ИМС AuPb₃ перешло в полифазное состояние, сформированное из зерен Au–Pb состава, в межзерновых пространствах которых сосредоточены частицы выделившихся примесных фаз и поры.

Постепенное исчезновение микрорельефа в результате слияния частиц сопровождается и значительным снижением количества пор, образованных в процессе квантования вещества и последующего его слияния. Структура на микроскопическом уровне становится более плотной. Устанавливается новая пространственно-временная организация системы — распад твердого раствора замещения на основе ИМС AuPb₃ с микропримесями Pt и Sb состоялся (рис. 3, *c, d* и рис. 4). Процесс

наблюдаемого распада твердого раствора на основе ИМС в криотемпературных условиях длился в течение шести месяцев.

Таким образом, экспериментальные криотемпературные исследования позволяют достаточно наглядно представить процесс распада твердого раствора замещения. Значения характеристической температуры Дебая многих веществ лежат в области температур ниже температуры нормальных условий. Так, например, для 35 химических элементов значение температуры Дебая является отрицательным. Следовательно, процессы распада твердых растворов на основе таких элементов будут наиболее активно происходить при отрицательных температурах. Область температур от температуры плавления до характеристической температуры Дебая вещества является метастабильной областью существования твердых растворов. Полученные данные позволяют объяснить механизмы высокоскоростной квантовой диффузии, протекающие в области отрицательных температур.

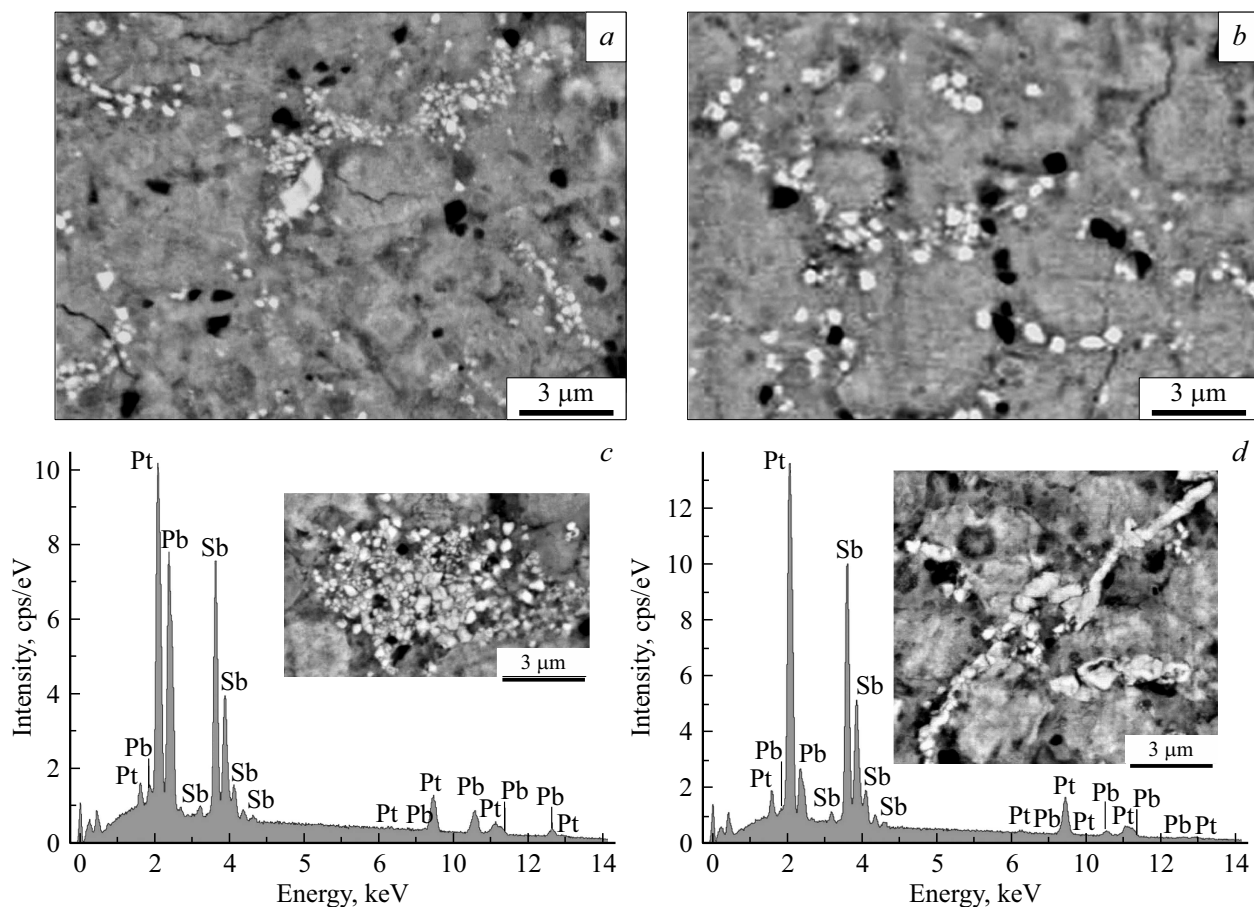


Рис. 4. Выделение микрочастиц на основе примесных компонентов и их перераспределение в структурно не плотных зонах эвтектоида: Pt–Sb-содержащие частицы на различных стадиях преобразования вещества (a), (b), рентгеновский энергодисперсионный спектр от скопления частиц примесных элементов (на вкладке) (c), рентгеновский энергодисперсионный спектр от плотных обособленных частиц примесных элементов (на вкладке) (d).

Кроме того, необходимо обратить внимание на эффект разделения вещества при подборе материалов, работающих под нагрузкой при отрицательных температурах. Обнаруженная низкотемпературная деструктуризация вещества, вероятно, является одной из основных причин их хрупкого разрушения в условиях холода, наблюдаемого на практике.

3.3. Эволюция твердофазных преобразований ИМС в системе Au–Pb

В общем случае сложные системы постоянно находятся в метастабильном состоянии, полной упорядоченности в интерметаллических фазах не достигается. Диссипация накопленной энергии в них проявляется как длительный многоступенчатый процесс. Легкость перехода Au и Pb в ИМС позволяет ожидать дальнейших качественных изменений исследуемой системы. Как известно, в природных объектах имеют место ассоциации самородных форм Pb и Au и их минералов интерметаллидов. Все ИМС бинарной системы Au–Pb имеют минеральные аналоги: анойит AuPb_2 , хуньчунит

Au_2Pb и новоднеприт AuPb_3 . Первые два обнаружены в россыпях, последний в зоне окисления золото–мышьяк-полиметаллического месторождения. Т.е., они образованы в условиях низких температур. В связи с этим можно предположить, что ИМС системы Au–Pb как искусственного, так и природного происхождения, не стабильны и склонны к распаду.

Процесс разделения ИМС AuPb_3 на нанофлуккулы и последующее их слияние после выделения атомов примеси из объема активировал также распад самого интерметаллида с выделением локальных зон изменения состава (рис. 2, c, d). Постепенно на поле интерметаллида начинает проявляться фазовая неоднородность (рис. 1, d и рис. 3, d). Рентгеноспектральные определения химических составов выделяющихся зон свидетельствуют о том, что на поле эвтектоида присутствуют фазы, состав которых близок к стехиометрии двух ИМС AuPb_2 и AuPb_3 , а также фазы переменного состава с различными вариациями отклонений от стехиометрии. В соответствии с фазовой диаграммой Au–Pb [8] при охлаждении сплава (~80% Pb) при 488 К происходит эвтектическая реакция $L = \text{AuPb}_3 + \text{Pb}$, а при дальней-

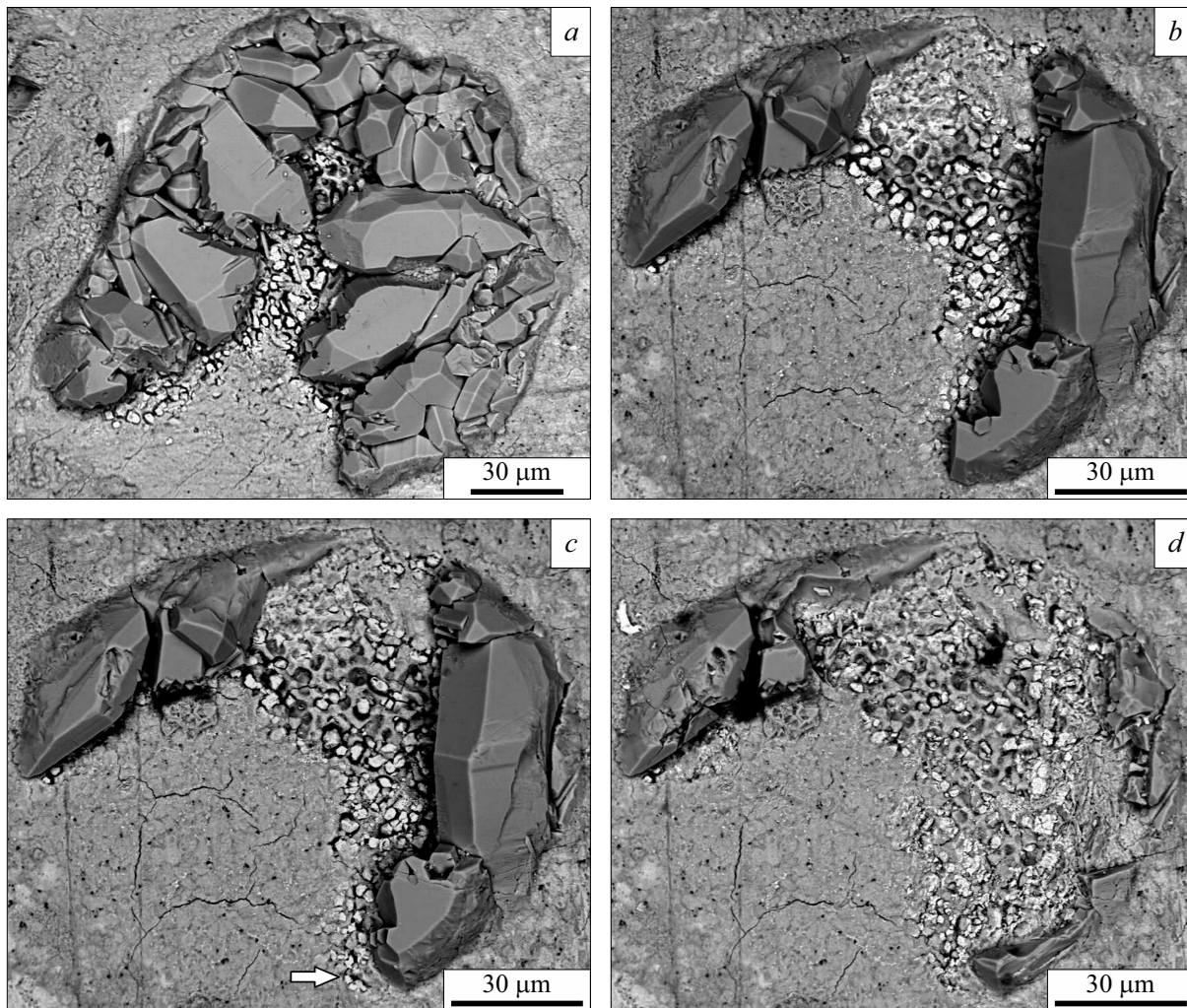


Рис. 5. Рост кристаллических сростков свинца и образование микрочастиц золота в процессе распада ИМС (*a*) и последовательные этапы деструкции кристаллов свинца (*b–d*).

шем охлаждении при 380 К эвтектика претерпевает распад $\text{AuPb}_3 = \text{AuPb}_2 + \text{Pb}$. Появление ИМС AuPb_2 в условиях криотемператур также связано с распадом AuPb_3 , образованном при комнатной температуре в процессе контактных взаимодействий.

Образец продолжили выдерживать в условиях низких температур (77 К) с периодической фиксацией картин трансформационных эффектов. После этапа активного выделения примесных фаз наблюдалось их постепенное оттеснение в менее плотные зоны в результате постраспадной многоуровневой рекристаллизации очищенного от атомов примеси ИМС. Следующие существенные качественные изменения в системе зафиксированы через 90 дней после первых появлений флуктуаций состава на поле ИМС. В локальных зонах вдоль границ эвтектоида со свинцом активизировался рост кристаллов с хорошо выраженной кристаллической огранкой (рис. 5, *a*). Кристаллы начинают расти от краев с постепенным разрастанием в виде друз и заполнением поля ИМС (рис. 5, *a*), также отмечаются зоны с ростом отдельных

кристаллов (рис. 6, *a*). Кристаллы в соответствии с рентгеноспектральным микро-зондовым анализом являются свинцовыми. Следует отметить, что на поле свинца, не участвующего в контактных реакциях с золотом, появления кристаллических многогранников не наблюдалось. Следовательно, появление кристаллов свинца связано с процессами низкотемпературной трансформации ИМС.

Вероятно, физическая кинетика их образования близка к образованию нитевидных кристаллов вископов, наблюдаемых в биметаллических системах с ИМС, например, Pb–Au и Pb–Sn [28], Sn–Cu [29]. Энергия активации для начала образования вископов в системе Pb–Au составляет 1.25 ± 0.1 eV [28]. Механизмы их роста связывают с релаксацией напряженного состояния, возникающего в системе в связи с локальным расширением объема в результате образования ИМС, различиями в коэффициенте теплового расширения материалов или внешними деформационными воздействиями термоактивированной и атермической природы. Кроме того, возможной причиной их появления в системе Pb–Au

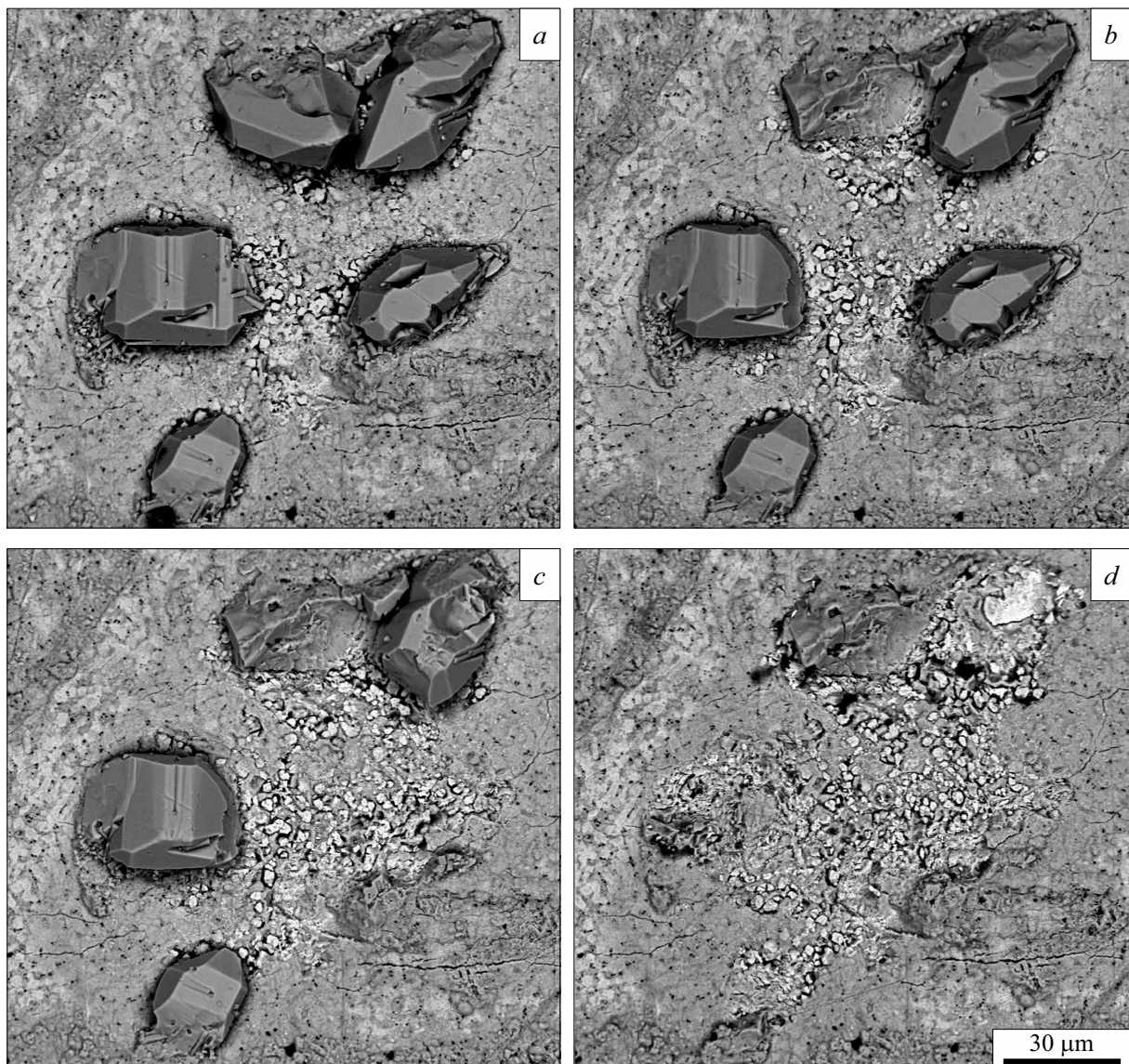


Рис. 6. Рост одиночных кристаллов свинца и микрочастиц золота на поле ИМС (*a*) и их последовательные этапы деструкции до полного исчезновения с остаточными частицами золота (*b–d*).

может являться разложение неравновесного ИМС AuPb_3 , с реализацией механизма экструзии металла. Коэффициент термического расширения и сжимаемость золота меньше, чем у свинца (см. таблицу).

Рост кристаллов свинца сопровождается эмиссией микрочастиц золота (рис. 5–7). Эти два процесса протекают параллельно. Микрочастицы золота появляются только в зонах роста кристаллов свинца (рис. 5, *a* и 6, *a*). Появившиеся частицы золота на начальных этапах имеют рыхлую структурную организацию, содержат свинец, который, вероятно, локализуется в мезоструктурных элементах: по границам субзерен, порам. В процессе дальнейшей выдержки в условиях криотемператур частицы золота уплотняются, начинаются процессы упорядочения с формированием граней (рис. 7, *c, d*). Содержание свинца в таких частицах существенно снижается.

В области локального сосредоточения наночастиц золота развиваются процессы, направленные на обособление и капсулирование микроиндивидов с постепенным структурным упорядочением, проявляющемся в виде граней, и очищением от свинца (рис. 7). Уплотнение частиц золота с формированием граней вызывает полное их отделение от вмещающей матрицы, частицы легко отделяются, оставляя после себя пустые углубления (рис. 7). Образование кристаллов свинца и золота — это единый процесс твердофазного распада ИМС.

Кристаллы свинца, образованные при криотемпературных преобразованиях ИМС, в условиях комнатных температур не стойкие. Независимо от того находятся они на воздухе или в вакууме происходит их постепенное исчезновение без появления продуктов разложения (рис. 5, 6, 8). Деструкция кристаллов начинается от

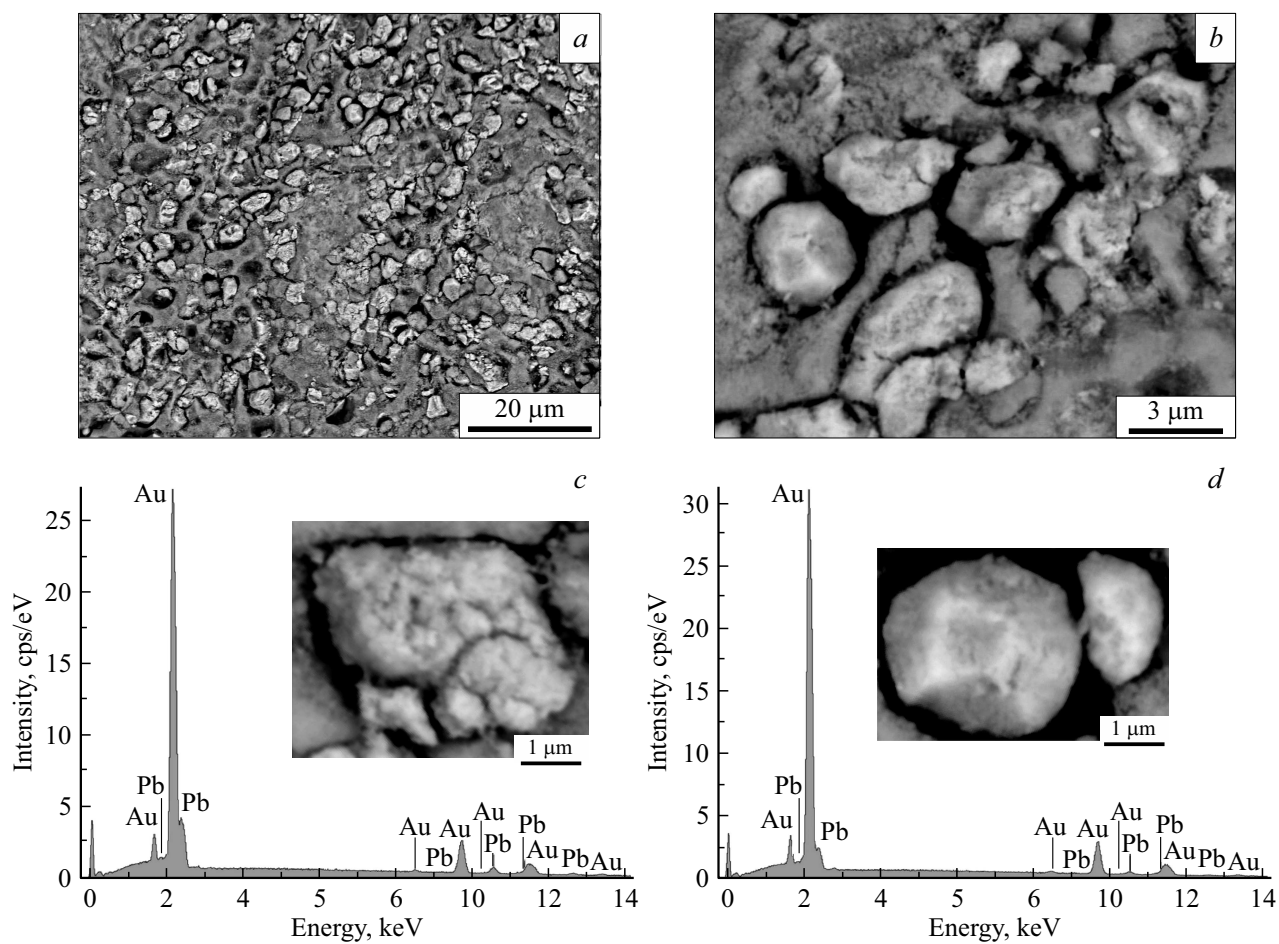


Рис. 7. Микрочастицы золота, остающиеся после исчезновения кристаллов свинца (*a, b*) на разной стадии их трансформации и энергодисперсионные спектры, характеризующие изменение их состава (*c, d*).

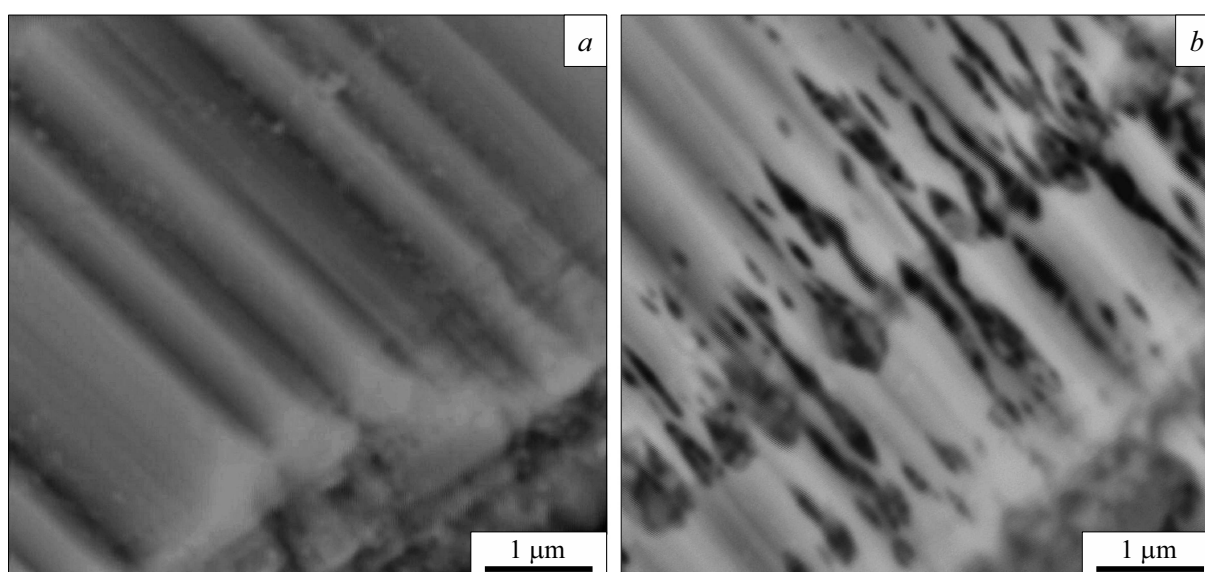


Рис. 8. Последовательные этапы изменения поверхности кристаллов свинца в процессе их деструкции: проявления субструктурных компонентов на поверхности кристаллов (*a*) и постепенная их деструкция (*b*) в условиях вакуума.

вершин, постепенно приближаясь к зоне закрепления (рис. 6). Визуально проявление данного процесса сопоставимо с испарением льда. Постепенно теряется гладкость граней, проявляется скульптура, плоскости спайности, границы двойников, слоистость, рыхлая упаковка и прочее (рис. 5, 6, 8). Деструкция начинается на границах сопряжение отдельных субиндивидов, постепенно развиваясь вглубь (рис. 8). После исчезновения кристаллов свинца вскрываются зоны, наиболее обогащенные частицами золота (рис. 5, 6). Зоны ИМС, не задействованные в процессе дезинтеграции твердого раствора замещения, вероятно вследствие неравномерности распределения атомов примеси, за время проведения эксперимента изменений не претерпели. Процесс исчезновения кристаллов свинца, сопровождаемый перекристаллизацией и очищением частиц золота, в условиях проводимого эксперимента в течение шести месяцев постепенно прекратился.

Характер движущих сил процесса распада ИМС или твердых растворов с сопоставимыми концентрациями элементов отличен от распада твердых растворов замещения с малыми концентрациями примесных атомов, являющихся локальными генераторами напряженного состояния в структурообразующем компоненте. В случае распада ИМС межатомные взаимодействия между однотипными атомами являются доминантными. Высокоскоростной распад ИМС можно представить, как обратный по отношению к механизму образования процесс, основанный на тонком проникновении (перколяции) пластичного свинца по структурно обусловленным каналам золота на различных масштабных уровнях. Т.е., при определенных условиях происходит экструзия свинца с эффектом быстрого разделения на компоненты и кристаллизацией.

4. Заключение

1. Контактные твердофазных реакции на плоской границе раздела между изотропными пластичными металлами Au и Pb под действием упругих напряжений, обусловленных внешним воздействием атермической природы ($T = 293–298$ K), приводят к образованию эвтектоида $S = Pb + AuPb_3$. Свободного золота в системе не остается. Образование реакционного промежуточного слоя на границе раздела контактирующих металлов не происходит. Кинетика и механизмы твердофазных взаимодействий, главным образом, определяются существенным увеличением площади активированной поверхности в результате деструктуризации Au-фольги и формированием структурно обусловленной развитой системы каналов перколяции, по которым под действием внешних упругих напряжений происходит процесс масштабной экструзии высокопластичного свинца. Скоростное образование ИМС и твердых растворов на их основе также, вероятно, связано с тонким взаимным проникновением металлов друг в друга по мезоструктурным элементам более низкого масштабного уровня и последующего структурного упорядочения.

2. Экспериментальные данные, полученные при наблюдении за криотемпературной трансформацией интерметаллида, позволяют описать механизм процесса распада твердого раствора замещения на основе ИМС. Определяющая роль в процессах распада принадлежит структурообразующему компоненту твердого раствора, согласованные кооперативные действия атомов которого включают механизм самоочистки от чужеродных атомов примеси, являющихся локальными источниками силовых полей внутренних упругих напряжений. При $T < \Theta_D$ потенциал межатомного взаимодействия возрастает, твердый раствор под действием суперпозиции силовых полей упругих напряжений переходит в локально неустойчивое состояние. И преодолев точку бифуркации, вещество разделяется на нанобъемы („эффект квантования вещества“), размер и структурная организация (флоккула с постепенным уплотнением вещества от границы к центру) которых позволяют легко вытеснить примеси из объема к границе. Затем система повышает собственную степень упорядочения — слияние флоккул и образование зерен с дальнейшим оттеснением и накоплением атомов примеси в структурно неплотных зонах (на границы зерен). Элементы примеси образуют новые фазы, химический состав которых определяется концентрационными соотношениями и свойствами элементов примеси в локальных зонах накопления. В результате таких процессов распад твердого раствора замещения с выделение примесных фаз осуществляется одновременно во всем объеме. Пространственное распределение и наличие элементов модуляции в расположении новообразованных частиц зависят от особенностей кристаллического строения структурообразующего компонента, концентрации и степени равномерности в распределении примеси в исходном твердом растворе. Полученные экспериментальные данные позволяют объяснить механизмы высокоскоростной квантовой диффузии, протекающие в области отрицательных температур.

3. Деструктуризация ИМС с разделением на нанофлоккулы и последующее их слияние после вытеснения элементов примеси из объема активируют распад самого интерметаллида. В условиях криотемператур ИМС претерпевает вначале распад $AuPb_3 = AuPb_2 + Pb$, а затем распадается, переходя в моноэлементное состояние $Au + Pb$. Процесс распада интерметаллидов проходит через образование кристаллов свинца и микрочастиц золота. Физическая кинетика образования кристаллов свинца, вероятно, соответствует росту его нитевидных кристаллов (вискерсов), обусловленному экструзией металла при разложении неравновесных ИМС.

Таким образом, экспериментальные низкотемпературные исследования эволюционной трансформации металлической системы Au–Pb и твердых растворов на основе их ИМС позволили наблюдать цикл изменений от исходного моноэлементного состояния контактирующих металлов через серию стадий деструктуризации и интеграции вещества к новому моноэлементному состоянию.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Пер. с англ. под ред. А.Л. Ройтбурда. Мир, М. (1978). 806 с.
- [2] В. Зайт. Диффузия в металлах. Процессы обмена местами. И.Л. (1958). 381 с.
- [3] Дж.В. Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. Наука, М. (1982). 584 с.
- [4] T. Miyazaki, S. Takagishi, H. Mori, T. Kozakai. *Acta Met.* **28**, 1143 (1980).
- [5] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [6] Ю.И. Установщиков. Выделение второй фазы в твердых растворах. Наука, М. (1988). 172 с.
- [7] H. Okamoto, T.B. Massalski. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **5**, 276 (1984).
- [8] J. Wang, H.S. Liu, Z.P. Jin. *CALPHAD* **28**, 91 (2004).
- [9] А.Е. Вол, И.К. Каган. Строение и свойства двойных металлических систем. Наука. М. (1976). Т. 3. С. 816.
- [10] Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. Металлургия. М. (1985). 682 с.
- [11] В.В. Брик. Диффузионные фазовые превращения в металлах и сплавах. Наук. думка, Киев (1985). 232 с.
- [12] A.N. Rossolimo, D. Turnbull. *Acta Met.* **21**, 21 (1973).
- [13] H. Oughaddou, C. Leandri, V. Aufray, C. Girardeaux, J. Bernardini, G. Le Lay, J.P. Biberian, N. Barrett. *Appl. Surf. Sci.* **212–213**, 291 (2003).
- [14] J.P. Bibérian. *Surf. Sci.* **74**, 437 (1978).
- [15] В.И. Рождествина, Е.А. Мудровский, Ю.Т. Левицкий. *Неорган. материалы* **43**, 917 (2007).
- [16] В.И. Рождествина. *ФТТ* **62**, 351 (2020).
- [17] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука. М. (1974). 294 с.
- [18] Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия. М. (1976). Ч. 1. 600 с.
- [19] P. Fisher. *J. Phys. C* **11**, 1043 (1978).
- [20] А.Н. Алёшин, Б.С. Бокштейн, В.К. Егоров, П.В. Куркин. *Поверхность. Физика, химия, механика* **10/11**, 111 (1992).
- [21] H. Miyamoto, T. Mimaki, S. Hashimoto. *Mater. Sci. Forum*, **294–296**, 637 (1999).
- [22] V.P. Kashyap, A. Arieli, A.K. Mukherjee. *J. Mater. Sci.* **20**, 2661 (1985).
- [23] R. Valiev, R.S. Mishra, J. Grosa, A.K. Mukherjee. *Scr. Mater.* **34**, 1443 (1996).
- [24] R. Wang, B.C. Giessen. *Met. Mater. Trans. B* **2**, 2195 (1971).
- [25] А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц. *ЖЭТФ* **56**, 2057 (1969).
- [26] Yu. Kagan, M.I. Klinger. *J. Phys.* **7**, 2791 (1974).
- [27] Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. / Пер. с англ. В.Ф. Пастушенко. Мир, М. (1979). 512 с.
- [28] D.E. Helling. *J. Mater. Eng. Performance* **28**, 4, 1936 (2019).
- [29] L. Qiangand, Z. Huang. *Microelectron. Rel.* **54**, 11, 2494 (2014).

Редактор Ю.Э. Китаев