

Д. А. Игнатков

К ОБРАЗОВАНИЮ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛАХ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. Бровка, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь*

Целью данной работы является изложение взглядов на природу и механизм образования остаточных напряжений (ОН) в электролитически осаждаемых металлах (ЭОМ), разработке которых посвящены публикации автора [1–7]. На основе положений теории ОН приводятся необходимые пояснения, важные для понимания сущности рассматриваемой проблемы. Взгляд на природу происхождения и механизм образования ОН базируется на учете внешних и внутренних нагрузочных воздействий, обуславливающих особое квазижидкое состояние поверхностного слоя, протекание процессов упруговязкопластического деформирования и структурно-фазовых переходов в осаждаемых металлах и сплавах. Базируясь на сведениях из литературы, достаточно детально проанализировано влияние фазовых превращений на формирование остаточного напряженного состояния электролитических покрытий при осаждении различных металлов. Показано, что экспериментальные данные находятся в хорошем качественном согласии с предложенной концепцией на природу и механизм образования ОН, а исходные предпосылки отвечают современным представлениям физики деформируемого твердого тела. Отмечается, что они могут быть применены для рассмотрения ряда явлений, происходящих в электрохимических процессах катодного осаждения, анодного растворения и электролитного нагрева металлов и сплавов.

Исходные сведения. Все известные электроосаждаемые металлы в стационарных условиях электролиза при температурах $< 100^{\circ}$ и, подчеркнем, отсутствии в чистых водных растворах электролитов добавок неорганических и органических веществ согласно критерию знака ОН делятся на три характерные группы [8]: I – переходные металлы (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Pt) с *sd*-конфигурацией валентных электронов всегда осаждаются с ОН растяжения $\sim (400 - 1100)$ МПа; III – металлы с конфигурацией валентных электронов $d^{10}s^2$ (Zn, Cd) и *sp* (In, Sn, Tl, Pb, Bi) осаждаются только с ОН сжатия величиной $\sim (10 - 80)$ МПа; металлы промежуточной группы II с конфигурацией валентных электронов $d^{10}s^1$ (Cu, Ag, Au) и *sp* (Ga, Sb) в зависимости от условий и режимов электролиза могут осаждаться с ОН как растяжения, так и сжатия со значениями $\pm (10 - 200)$ МПа [8–10]. Электрокристаллизация металлов группы I происходит с высоким перенапряжением катода в условиях значительного выделения водорода, при этом формируется мелкокристаллическая структура с размером зерна 10^{-4} – 10^{-6} см и с высокой концентрацией вакансий, значительно превышающей термодинамически равновесную [8, 9, 11, 12]. Электрокристаллизация металлов группы III протекает с низким перенапряжением катода и в зависимости от условий электролиза процесс может протекать с выделением водорода или без него. При этом образуется крупнокристаллическая структура с размером зерна 10^{-2} – 10^{-3} см и с избыточной неравновесной концентрацией междоузельных атомов [9]. Изменение дисперсности зерен для металлов группы II колеблется в пределах от 10^{-3} до 10^{-5} см, причем в зависимости от условий и режимов электролиза возможно появление значительного количества вакансий или междоузельных атомов. Водород взаимодействует со многими металлами указанных групп с образованием твердых растворов и соединений (гидридов) [13]. При электроосаждении переходных металлов происходит растрескивание их покрытий, приводящее к созданию сильной концентрации напряжений и в конечном итоге к снижению на 20–30% сопротивления

усталости упроченных и восстановленных деталей [14, 15]. Потеря устойчивости из-за действия высоких сжимающих ОН при недостаточной прочности сцепления покрытий из металлов группы III с подложкой, а также образование газовых пузырей с высоким давлением приводит к их вспучиванию и отслаиванию [16].

В покрытиях из многих металлов (Ni, Cr, Fe, Co, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Sn, Bi, In и др.) после электролиза происходит изменение напряженного состояния, причем независимо от знака напряжений, возникающих при электролизе, после выключения тока сжатие покрытий может длиться от нескольких минут до десятков и сотен суток [8, 9]. Это является причиной потери точности размеров и формы изделий. Поэтому проблема установления закономерностей образования, снижения и регулирования ОН в процессах электролитического осаждения покрытий из различных металлов и сплавов является актуальной задачей.

Единого мнения на природу и механизм образования ОН в электролитических покрытиях до сих пор нет, а различные точки зрения отражены в большом количестве гипотез, которые изложены в [8–10, 12, 16–28]. Вообще говоря, все они базируются на том, что возникновение ОН обусловлено несовместностью деформаций в системе подложка – покрытие из-за неравномерных объемных изменений при ЭОМ. Если при электроосаждении происходит увеличение объема металла, чему препятствуют адгезионные связи с поверхностью подложки, то в покрытии возникают ОН сжатия. И, наоборот, когда стремление электроосаждаемого металла к уменьшению своего объема встречает сопротивление со стороны подложки, то в покрытии образуются ОН растяжения. Поэтому, исходя из такой посылки, авторами в существующих гипотезах отражены лишь объемные изменения структурных элементов того или иного масштаба, причем спектр объяснений причин их появления необычайно широк. Так, например, к ним относят: изменение размеров кристаллитов и расстояний между ними; коалесценцию кристаллов; различие в процессе роста кристаллов периодов решетки поверхностных и внутренних слоев; изменение параметров решетки вследствие температурных воздействий при разряде ионов; включения чужеродных атомов; поглощения и выхода из осадка водорода и фазовых превращений; наличие вакансий и вакансионных потоков; различие концентраций точечных дефектов – вакансий и междоузельных атомов; изменение плотности дислокаций; включение в осадок полярных молекул поверхностно-активных веществ и чужеродных частиц; возникновение химических соединений и др. В рамках такого упрощенного подхода ни каждая из гипотез в отдельности, ни их частичное объединение не раскрывают полностью природы и механизма образования ОН в электролитически осажденных металлах [28]. Поэтому первостепенное значение имеет вопрос о природе происхождения и механизме образования ОН в электролитических покрытиях. Он пока остается открытым, поскольку существующие представления в виде большого числа противоречивых гипотез не отражают сущности процессов, приводящих к образованию ОН при электроосаждении металлов и сплавов. Они, по сути, не базируются на ряде основных положений механики деформируемого тела. Во-первых, отсутствует учет внешних и внутренних нагрузочных воздействий при электролизе металлов в водных растворах электролитов. Поэтому, во-вторых, не установлена связь между внешними и внутренними воздействиями, изменением структурных, упруговязкопластических и фазовых состояний металла в движущемся поверхностном слое и объеме растущего покрытия и возникающими вследствие этого полями временных напряжений при электролизе ОН после разгрузки. Поэтому для раскрытия природы и механизма образования ОН при электролитическом осаждении металлов и сплавов необходимы качественно новые физические представления. Поскольку в своей сущности ОН представляют собой память осажденного металла, в которой записана и законсервирована история протекания взаимосвязанных процессов упруговязкопластического деформирования и структурно-фазовых переходов под влиянием определенных внешних и внутренних воздействий (источников энергии), то их изучение дает дополнительную информацию о механизме электрокристаллизации металлов и природе ряда аномальных явлений, происходящих в электрохимических процессах [29–32].

Основные положения. Из фундаментальных положений механики деформируемого твердого тела следует, что к ОН относятся такие напряжения, которые существуют и уравниваются внутри твердого тела после снятия каких-либо внешних воздействий, вызвавших их появление, а причиной образования ОН является несовместность упругих остаточных деформаций в момент полной разгрузки тела [33, 34]. Отсюда очевиден принципиальный недостаток ранее предложенных гипотез о происхождении ОН в электролитических покрытиях, состоящий в отсутствии установления взаимосвязи между внешним воздействием, изменением деформированного, структурного и фазового состояний в осаждаемом металле и возникающими вследствие этого полями временных и остаточных напряжений. К отличительной особенности процесса ЭОМ относится то, что внешнее воздействие

при электролизе металлов осуществляется в завуалированном виде, поскольку оно, вполне очевидно, обусловлено явлениями, происходящими прежде всего при электрокристаллизации металла в движущемся поверхностном слое на атомно-кристаллических структурных уровнях. Поэтому отправной точкой для выяснения природы и механизма образования ОН при ЭОМ является естественно возникающий вопрос о том, по каким основным интенсивным параметрам (температура, давление, химический потенциал) поля внешнего и внутреннего воздействий обуславливают перевод осаждаемого металла в метастабильное состояние, переход из которого в стабильное состояние при разгрузке приводит к появлению остаточных упругих деформаций и, соответственно, ОН.

Рядом исследователей высказывалось предположение о наличии при ЭОМ высокотемпературного воздействия, однако такая точка зрения получила обоснованное возражение [27]. Поскольку большая часть переходных металлов гидрируются лишь в условиях действия высоких давлений водорода [13, 35–37], то это обстоятельство может означать, что в течение всего времени электролиза в движущемся поверхностном слое и объеме осаждаемого металла действуют силовые нагрузки, приводящие к образованию метастабильных фаз высокого давления. Следует отметить, что ранее в обзоре [31] обращалось внимание на необходимость учета давления для выяснения причин аномальных явлений, происходящих в электрохимических процессах. Фактор давления при ЭОМ может проявляться в виде механических напряжений, имеющих различное происхождение.

Как известно, движущей силой при ЭОМ служит электрическое поле с напряженностью порядка 10^8 В/см, которое обеспечивает доставку ионов к поверхности с высокой скоростью и их вхождение в формируемый поверхностный атомный слой с разрядом (восстановлением). Прямым следствием импульсных разрядов ионов с присоединением к ним определенного числа электронов является энергетическое возбуждение электронов в электронной подсистеме, изменение их концентрации и перераспределение электронной плотности, перестройка электронной конфигурации ионов и образование атомных связей в условиях сильного искажения полей силового взаимодействия близлежащих атомов из-за короткоживущих обрывов атомных связей и нескомпенсированных сил отталкивания и притяжения. Поскольку указанные аспекты играют фундаментальную роль в установлении силового межатомного взаимодействия в кристаллах, то логично предположить, что в моменты времени t_k разряда каждого i -го иона при вхождении их в наружный атомный слой импульсивный характер изменения всего электронно-энергетического состояния поверхностных атомных слоев порождает появление импульсных сил $F_i(t) = F_i \delta(t - t_k)$ (F_i – импульс, возникающий в момент времени $t = t_k$ и передаваемый по всем направлениям; $\delta(\tau)$ – дельта функция Дирака).

Существование при разрядах ионов периодических силовых импульсных воздействий на атомном структурном уровне в течение столь короткого времени невозможно установить имеющимися экспериментальными средствами. Однако результаты моделирования межатомных взаимодействий в ионной подсистеме методом молекулярной динамики, изложенные в [38], свидетельствуют, что при локальном нагружении атомного слоя внешней силой в кристаллитах возникают ударные волны. Их взаимодействие с дефектами и неоднородностями различного типа и масштаба (границы блоков, включения, области скопления дефектов, тепловые флуктуации) приводит к появлению отраженных волн, а также неравномерному распределению нагрузки, следствием чего является возникновение больших сдвиговых напряжений, определяющих характер поведения материала. При воздействии интенсивных ударных волн локальные области кристаллитов теряют способность сопротивляться сдвигу и ведут себя подобно несжимаемой жидкости.

Эти обстоятельства позволяют предполагать, что периодическое импульсное перераспределение сил атомного взаимодействия в ионной подсистеме приповерхностного слоя осаждаемого металла при периодических импульсных разрядах ионов приводит к возбуждению волн напряжений, а также ударных волн напряжений различной интенсивности, которая определяется условиями и режимами электроосаждения. Поскольку модули упругости являются второй производной от потенциальной энергии по межатомному расстоянию в кристаллической решетке, то косвенно можно предположить, что при установлении межатомных связей в процессе ЭОМ развиваются напряжения того же порядка. Таким образом, во время электролиза приповерхностные атомные слои осаждаемого металла и пограничный тонкий слой раствора электролита, прилегающий к поверхности катода, по-видимому подвергаются ударно-волновому нагружению. Источник начального поверхностного силового возмущения является составной частью электрохимической системы и его действие регулируется процессами, происходящими в самой системе.

Возникновение высокого давления в связи с накоплением водорода в разного рода ловушках (поры, границы зерен, вакансионные скопления, ядра краевых дислокаций и др.) является хорошо

известным фактом. Их значения даже превышают предельные величины, при которых образуются метастабильные гидридные фазы высокого давления в случае взаимодействия газообразного водорода с переходными металлами [13, 37], а также неустойчивые кристаллические структуры металлов и полуметаллов [40, 41]. Так, катодное наводороживание приводит к созданию в коллекторах давлений до 10 и более ГПа [42]. При концентрациях водорода в α – Fe равных 2,5 и 13,5 см³/100 г давление в полости трещин, образованных в результате слияния нескольких краевых дислокаций, оценивается величинами соответственно в 153 и 220 ГПа [43]. Давление в 100 МПа в порах с радиусом 0,1 мм развивается в Al при содержании в нем всего 10⁻¹¹ % (по массе) H₂ (~ 10⁻⁷ см³/100 г) [43]. В Cu с 0,3 ат.% водорода появляется при 25⁰ множество пузырей (10¹⁰ см⁻³) с давлением 0,1–0,2 ГПа [13]. Образование водородных пузырей и разрушение покрытий из Zn, Cd, Sn и Pb в виде вспучивания [16, 44] свидетельствует о постепенном его накоплении с высоким давлением. Согласно приведенным сведениям в [31], давление водорода в пузырях может достигать 10⁷ атм (1000 ГПа). Экспериментально установлено [44, 45], что причиной самопроизвольного роста количества диффузионно-подвижного водорода в цинковых покрытиях является деструкция различных органических включений. В ядрах дислокаций давление водорода может достигать нескольких сотен ГПа [13, 46]. Принимая глубину проникновения водорода в катод из Cu равной 10⁻⁷–10⁻⁶ см, авторы работы [47] получили значения давлений ~ 10–100 ГПа, причем максимальная величина давления близка к значению модуля всестороннего сжатия меди (137 ГПа). Рост давления водорода в ловушках до исключительно высоких значений происходит в результате увеличения концентрации водорода вследствие выделения из пересыщенных твердых растворов, переноса его атмосферы движущимися дислокациями, изменения двухосного напряженного состояния, деструкции активных веществ и др. [13, 35, 42, 45].

К появлению больших напряжений также приводят фазовые переходы, создающие высокое давление в матрице при превращениях с увеличением удельного объема кристаллических структур, микро- и макроконцентраторы напряжения (точечные дефекты, дислокации, границы блоков и зерен, включения, поры), изменение концентрации чужеродных атомов, вхождение их в кристаллическую решетку и др. Согласно оценкам А. Уббелоде и Я.С. Уманского, давление при вхождении ионов неметаллов в кристаллическую решетку металла может достигать значений 20–40 ГПа, в то время как оценочная величина максимально возможного давления, приводящего к разрушению, составляет ~ 10 ГПа [48]. Косвенным доказательством существования силовой нагрузки в процессе электролиза металлов может служить явление внедрения щелочных металлов вглубь материала катода на аномально большие расстояния [32]. Имеющиеся представления о сильновозбужденных состояниях в кристаллах [38, 49–51] позволяют корректно объяснить высокие скорости массопереноса в условиях «давление + сдвиг» [52]. Формирование при электроосаждении сильно измельченных структур с высокой концентрацией точечных дефектов и плотностью дислокаций косвенно может свидетельствовать о наличии ударно-волнового нагружения при ЭОМ, поскольку подобные дисперсные структуры с большой дислокационной плотностью наблюдаются в экспериментах по ударному нагружению материалов [51, 53]. Таким образом, в упругом приближении суммарное напряжение, действующее в локальных областях осаждаемого металла зависит от перечисленных факторов и прямо пропорционально давлению.

Несмотря на то, что при наводороживании возникают чрезвычайно высокие давления, разрушения металлов без приложения внешних нагрузок не происходит [54]. Известно [55], что при достаточно больших нагрузках, не сводящихся полностью к всестороннему сжатию, твердое тело, начиная с определенных критических значений сдвиговых деформаций и напряжений, переходит в гидродинамический режим деформации и ведет себя подобно жидкости. Бриджменом экспериментально установлено, что в условиях одновременного наложения высокого давления и сдвига деформируемые металлы испытывают квазижидкое течение. Очевидно, что высокое давление водорода, связанное с изменением его концентрации в дефектах различного типа и масштаба в движущемся поверхностном слое и объеме электролитически осаждаемых металлов, может приводить не только к возникновению метастабильных гидридных фаз высокого давления, но и при определенных условиях к сдвигонестойчивому состоянию. Подтверждением может служить открытый В.И. Шаповаловым и В.Ю. Карповым эффект вязкого течения армко-железа при его термоциклировании через $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение в среде водорода с высоким давлением [56]. В таких условиях в объеме металла возникают особые тонкие H-слои, обогащенные водородом и обладающие свойствами, близкими к свойствам жидкости вследствие высокой диффузионной подвижности атомов и аномального понижения сопротивления пластическому течению. Этот эффект не связан с высокотемпературной ползу-

чество и проявляется только в случае проникновения водорода в решетку железа при высоком давлении. Закономерности гидродинамического течения железа при структурном фазовом переходе в среде водорода объясняются теорией сильновозбужденных состояний в кристаллах [38, 49–51].

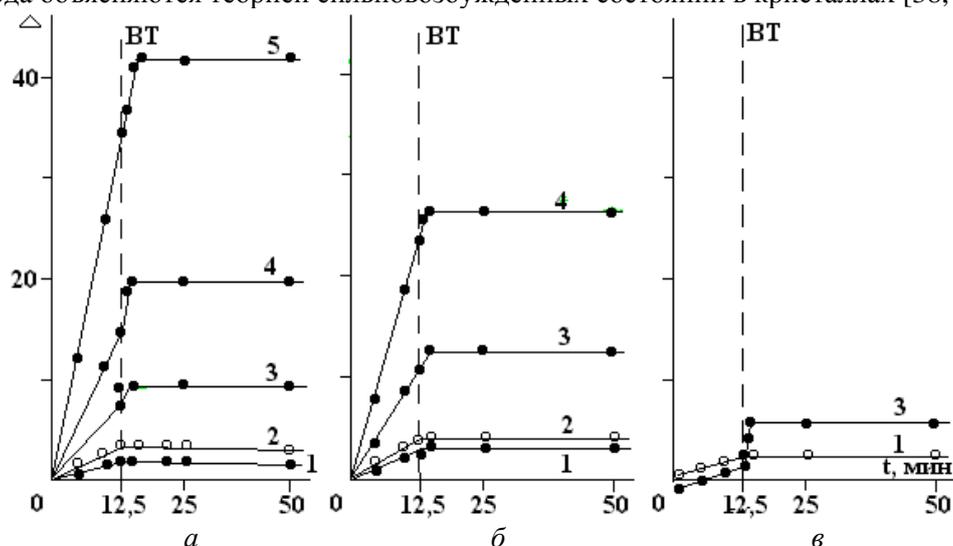


Рис. 1. Деформационные кривые катода в зависимости от плотности тока и времени электроосаждения Pd [22]. Плотность тока: 1 – 0,5, 2 – 1,0, 3 – 2,0, 4 – 4,0, 5 – 8,0 mA/cm^2 . Содержание в растворе электролита Pd (г/л): а – 20, б – 5, в – 1,2. BT – выключение тока.

Кольшоттер [17, 18] один из первых высказал довольно общую точку зрения, что металл первоначально осаждается в высокодисперсной форме с большим запасом свободной поверхностной энергии, а термодинамическое стремление к ее уменьшению с течением времени приводит к перестройке структуры в устойчивое состояние с укрупнением зерна, вследствие чего возникают ОН растяжения. Хотя такая концепция является противоречивой [8], поскольку допускает протекание рекристаллизации при нормальных условиях с высокой скоростью и не объясняет причину появления ОН сжатия, однако в ней впервые обращается внимание на наличие структурных фазовых переходов при осаждении металлов. Такой подход получил развитие в [21], согласно которому осадки Cr образуются путем первоначального возникновения кристаллитов метастабильной гексагональной ϵ -фазы с ГПУ решеткой и последующего ее разложения при формировании покрытия в устойчивую α -фазу с ОЦК решеткой. Процесс фазового превращения $\epsilon \rightarrow \alpha$ полагается состоящим из периодически повторяющихся циклов, частота которых зависит от температуры раствора электролита и в меньшей мере от плотности тока, причем при высоких температурах электролиза сразу возникает хром кубической сингонии, а устойчивость ϵ -фазы повышается при возрастании содержания водорода в осадке. Такая картина фазовых переходов имеет свое экспериментальное подтверждение. Установлена закономерность, состоящая в том, что в начальные моменты включения тока вслед за едва заметным расширением весьма тонких слоев, например Cr [57], Ni [58], Mn [59], Pd [22] и Cu [24], наблюдается их обратное сжатие, которое иллюстрирует рис. 1 [22]. Характер изменения перемещения Δ катода на начальных участках деформационных кривых 1 (рис. 1,б) и 3 (рис. 1,в) свидетельствует о наличии перехода временных напряжений сжатия в растягивающие в глубине соответственно $\sim 0,01$ и $\sim 0,1$ мкм поверхностного слоя при осаждении Pd из растворов электролита с низким содержанием Pd и небольших значениях плотности тока. Этот эффект в работе [22] объяснен тем, что водород, растворяясь в слое Pd, несколько увеличивает его удельный объем, но в дальнейшем процесс разрушения неустойчивой системы Pd–H вызывает настолько сильное сжатие твердой фазы, что оно перекрывает начальное расширение осадка. Однако такое объяснение требует уточнения. В начальные моменты времени после включения тока взаимодействие водорода с осаждаемым Pd сразу приводит к образованию в поверхностном слое гидроксида PdH_n. Поскольку возникновение гидроксида системы Pd–H сопровождается увеличением удельного объема решетки [37], то силы адгезии осаждаемого Pd с подложкой препятствуют расширению поверхностного слоя. Следствием этого является образование в нем временных напряжений сжатия, что влечет за собой выгибание гибкого катода в сторону осадка. По мере роста толщины осадка поверхностные слои зарастают в глубь катода, где вследствие снижения концентрации водорода происходит переход PdH_n \rightarrow Pd. При таком превращении резкое уменьшение удельного объема приводит к появлению в нижележащих слоях

временных напряжений растяжения. Поскольку процесс генерирования неустойчивого гидрида с движущегося поверхностного слоя в глубь растущего осадка с последующим его разложением повторяется непрерывно, то в течение всего времени происходит перераспределение временных напряжений. В начальном периоде осаждения это выражается в постепенном снижении текущих величин временных напряжений сжатия и одновременном расширении области действия в нижележащих слоях временных напряжений растяжения. Поэтому по мере увеличения толщины осаждаемого металла преимущественный вклад временных напряжений растяжения в текущие интегральные значения результирующих временных напряжений становится преобладающим, следствием чего является разгибание катода в противоположную сторону. Таким образом, ход отмеченных выше деформационных кривых четко указывает на то, что при электролитическом осаждении Pd до момента выключения тока происходит процесс образования метастабильной гидридной фазы в движущемся поверхностном слое с последующим разложением ее в толще осадка. Анализ деформационных кривых показывает, что скорость образования гидрида PdH_n, длительность его существования и скорость перехода PdH_n → Pd зависят от условий и режимов электролиза. Об этом свидетельствуют уменьшение расстояния от поверхности до точки перехода временных напряжений сжатия в растягивающие (на деформационных кривых в этой точке $d\Delta(t)/dt=0$) при возрастании содержания Pd в растворе электролита, величина которого становится незаметной в случае использования растворов электролита с большой концентрацией Pd (рис. 1,а), а также рост значений градиента перемещений $d\Delta(0)/dt$ катода при увеличении плотности тока. Некоторое повышение концентрации водорода вследствие транспортировки его вглубь осадка после выключения тока приводит к задержке разложения гидрида, на что четко указывают деформационные кривые на рис. 1. Далее, в работе [57] установлено, что в начальном коротком промежутке времени осаждения Cr переход сжимающих временных напряжений в растягивающие в глубине поверхностного слоя $\sim 100 \text{ \AA}$ связан с превращением метастабильной гидридной фазы в устойчивую α -фазу с меньшим удельным объемом. Экспериментальным подтверждением предположения [58] о том, что первоначальное расширение и последующее сжатие тонкого поверхностного слоя при осаждении Ni связано с образованием и распадом метастабильной фазы внедрения Ni-H, служат результаты рентгенографических измерений параметров решетки непосредственно в ходе катодного наводороживания, показавшие наличие в поверхностном слое метастабильного гидрида Ni с периодом ГЦК решетки большим на 6%, чем у чистого Ni [11, 37]. Следует отметить, что существуют такие условия и режимы электролиза Ni, при которых в монокристаллических пленках электролитического Ni толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$ образуется метастабильная фаза с ГПУ решеткой [11], разложение которой при 350° сопровождается уменьшением удельного объема решетки на $\sim 21\%$ [60]. По сведениям в [11], с ростом толщины осадка Co протекает постепенный переход его метастабильной модификации с ГЦК решеткой в устойчивую кристаллическую структуру с ГПУ решеткой. В начальном периоде осаждения Cu из сульфатного электролита появляются также временные напряжения сжатия, смена знака которых на противоположный наблюдается в глубине слоя $\sim 5 \text{ мкм}$ [24]. При осаждении Ag в поверхностном слое происходит непрерывное образование метастабильной гексагональной ϵ -модификации и ее постепенный переход в стабильную кубическую γ -модификацию, причем после выключения тока ϵ -модификация мгновенно исчезает [11]. Образование метастабильных фаз при электроосаждении металлов и сплавов является хорошо известным и экспериментально подтвержденным фактом [9, 11, 12, 21, 24, 27, 28, 61]. Следует отметить, что в зависимости от условий и режимов электролиза многих металлов возникает целая гамма промежуточных метастабильных структурно-фазовых модификаций. Так, при осаждении Cr насчитывается четыре типа кристаллических структур [11, 21, 62]. Кроме того, интересно отметить, что исследование влияния добавок муравьиной кислоты в хромовокислый электролит показало [63], что с увеличением содержания муравьиной кислоты фазовый состав покрытия изменяется от чистого Cr до аморфной фазы (АФ) в такой последовательности: $\text{Cr} + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr} + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{АФ} \rightarrow \text{АФ}$. Видно, что в зависимости от условий электролиза происходит образование смесей кристаллической и аморфной фаз разного состава, вплоть до появления только аморфной фазы. Согласно представлениям [38, 49–51], появление промежуточных фазовых структур в условиях воздействия внешних полей обеспечивает локализацию сильно возбужденных атомов в промежуточных структурно-фазовых состояниях и дополнительные каналы диссипации энергии при переходе метастабильных структур из сильновозбужденного состояния в устойчивое. Сильновозбужденными состояниями являются низкоэнергетические коллективные возбуждения в кристалле, не связанные с фононами, возникающие при сильных внешних воздействиях [50]. Такие состояния характеризуются [38, 49–51] как далекие от равновесия с нехарактерной структурой для основного состояния, устойчивость кото-

рой поддерживается внешним воздействием. В условиях сильных внешних воздействий поведение кристалла становится нелинейным, возможен гидродинамический характер течения, образуются метастабильные структуры и фазы, возникают эффекты массопереноса, скорости которого во много раз превышают скорости перескоковой диффузии. Переход кристалла из сильновозбужденного состояния в равновесное в зависимости от условий сопровождается появлением аморфной фазы, распадом на смеси кристаллической и аморфной фаз, возникновением дефектов идеальной кристаллической решетки различного типа, испусканием потока точечных дефектов. Поскольку перечисленные эффекты имеют место в электролитически осажденных металлах и сплавах [9–12, 24, 26–28, 32, 63], то необходимо кроме основного учитывать сильновозбужденные состояния при ЭОМ. Совокупность приведенных экспериментально установленных закономерностей свидетельствует в пользу того, что изменение знака временных напряжений тесно связано с наличием структурно-фазовых переходов в течение всего времени электролиза металлов, происходящих на различных структурных уровнях поверхностного слоя и всего объема осаждаемого металла, начиная с атомного и кончая макроскопическим.

Как известно [64], на поверхности электролитических покрытий и их кромках образуются сфероиды и дендриты, состоящие из системы образований, близких по форме к шару, фрактальные агрегаты в виде выдавленных лепестков и нитевидных кристаллов, что иллюстрируется фотографией 2, предоставленной автору А.И. Дикусаром. Явление, когда отдельный объем капиллярной жидкости, предоставленный самому себе, с течением времени приобретает форму шара, связано со стремлением жидкости в равновесных условиях принять форму, отвечающую минимуму свободной поверхностной энергии, т.е. сферическую. Такой процесс возможен в твердых телах при температурах, близких к точке плавления материала, при этом перенос массы вещества при образовании сфероидов может осуществляться по одному из возможных механизмов или их комбинации [65]: вязким течением, объемной диффузией, поверхностной диффузией и переносом через паровую фазу. Поскольку при ЭОМ температура поверхности $< 100^{\circ}$, то могут реализовываться только три первых механизма при условии, что состояние поверхностного слоя при электрокристаллизации металлов является квазижидким, подобным переохлажденной жидкости. Очевидно, что образование на поверхности электролитических покрытий сфероидов отражает текучее состояние поверхностного слоя при электролизе, а возникновение на ее кромках гроздеобразных дендритов связано с переносом вещества под воздействием ударно-волнового нагружения в гидродинамическом режиме вязкого течения и последующей его неравновесной кристаллизации на границах поверхности. Множество лепестков на поверхности (рис. 2,а) напоминает экструзии, образующиеся в условиях знакопеременного нагружения при усталости металлов [66]. Установлено [67], что механическое нагружение циклическими напряжениями является стимулятором роста нитевидных кристаллов. Учитывая эти факты, можно предположить, что экструдирование возникающих при ЭОМ квазижидких прослоек из приповерхностной области осадка обусловлено действием механических циклических напряжений.

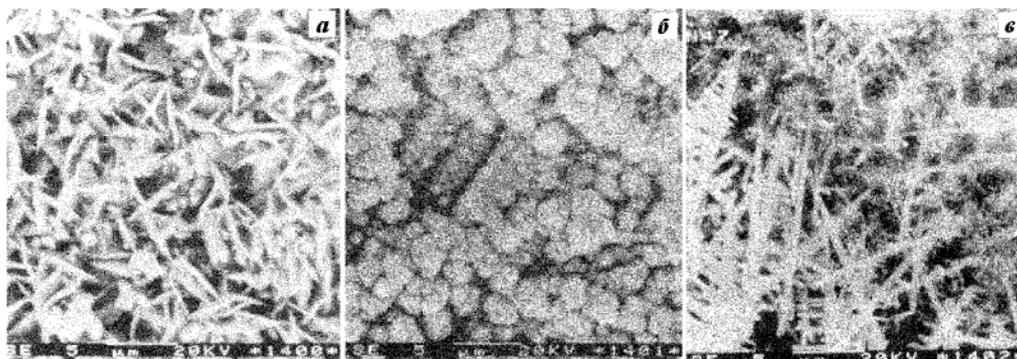


Рис. 2. Образование на поверхности фрактальных агрегатов при электроосаждении сплава $CuInSe_2$.

Анализ совокупности приведенных сведений показывает, что образование ОН при электроосаждении металлов тесно связано с наличием фазово-структурных переходов в течение всего времени электролиза и после его окончания, а новая концепция структурных уровней деформации твердых тел, разработанная академиком В.Е. Паниным с сотрудниками [38, 49–51], позволяет объяснить многие явления, происходящие при ЭОМ. В связи с этим выдвинутая ранее гипотеза о квази-

жидком состоянии поверхностного слоя при ЭОМ, названного впервые РН–слоем [1], в общем виде формулируется следующим образом. При ЭОМ в движущемся поверхностном слое существует сильновозбужденное сдвигоустойчивое состояние, подобное переохлажденной жидкости (квазижидкое состояние), которое возникает вследствие сильных коллективных колебательных движений, смещений и перемещений атомов, является диссипативным и обусловлено воздействиями внешних (ударно-волновое нагружение на атомно-кристаллическом структурных уровнях в связи с перераспределением электронной плотности в моменты импульсных разрядов ионов) и внутренних (связанных с действием в локальных объемах металла высоких давлений водорода) полей. Предполагается, что импульсивный характер перераспределения электронной плотности в каждые моменты импульсных разрядов ионов порождает ударно-волновую нагрузку, интенсивность которой определяется условиями и режимами электроосаждения металлов. При таком нагружении в движущемся поверхностном слое возникают возмущения различной природы (нагрузки, разгрузки, отражения и т.д.), распространяющиеся с определенными амплитудами и конечными скоростями, величина которых зависит от состояния поверхностного слоя и характера деформации, в виде волн нагрузки, волн разгрузки и отраженных волн. Состояние поверхностного слоя в зависимости от условий и режимов электроосаждения, степени интенсивности ударно-волнового нагружения и физико-механических свойств осаждаемого металла может быть упругим, вязким, пластическим, вязкопластическим, вязкоупругим, упругопластическим и т.д. Вследствие действия внешней поверхностной нагрузки движущейся поверхностный слой представляет собой сильно возбужденную систему, далекую от равновесия, в которой кристаллы находятся в сильновозбужденном состоянии. Прохождение ударных волн сжатия через микрообъемы осаждаемого металла и действие высокого давления водорода в ловушках приводит к образованию метастабильных гидридных структур подобно случаю их возникновения в объемных системах Me–H при высоких давлениях газообразного водорода или неустойчивых кристаллических структур высокого давления при отсутствии взаимодействия осаждаемого металла с водородом. Интенсивное механическое нагружение создает большие сдвиговые напряжения, вследствие чего в локальных областях возникают сдвигоустойчивые возбужденные состояния кристаллов с квазижидкой структурой и квазивязким характером течения в гидродинамическом режиме деформации. В условиях действия давления и взаимодействия осаждаемого металла с водородом возможно образование квазижидких межкристаллитных прослоек по типу H–слоя [56]. Ударно-волновое нагружение обуславливает передвижение квазижидкого вещества в РН–слое в гидродинамическом режиме деформации, фрагментацию объемов структурных элементов разного масштаба с их сдвигом и поворотом, ускоренный массоперенос элементов в условиях сильновозбужденного состояния по схеме «давление + сдвиг» [52], деформирование в режиме сверхпластичности и выдавливание квазижидких межкристаллитных прослоек в окружающую среду. В процессе зарастания движущегося поверхностного слоя переход от сильновозбужденного состояния метастабильных структур к равновесному проходит через стадии промежуточных структурно-фазовых переходов, сопровождающихся образованием смеси разного состава кристаллической фазы с искаженными структурами и аморфной; зарождением дефектов кристаллической решетки; испусканием потоков точечных дефектов и т.д., с изменением удельных объемов кристаллических структур. После разгрузки осаждаемого металла в момент окончания электролиза или в послеелектролизном периоде времени результатом упруговязкопластического деформирования и неоднородных объемных изменений являются упругие остаточные деформации и соответственно ОН.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Игнатков Д.А.* Механизм образования остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В.1. С. 70–74.
2. *Игнатков Д.А.* О механизме возникновения остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Изв. АН РМ. Физика и техника. 1993. № 1. С. 83–94.
3. *Игнатков Д.А.* Остаточные напряжения в электролитических покрытиях // Электронная обработка материалов. 1993. № 2. С. 45–53.
4. *Игнатков Д.А.* О происхождении остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 1. С. 113–123.
5. *Игнатков Д.А.* О природе остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Электронная обработка материалов. 1994. № 2. С. 18–37.

6. *Игнатков Д.А.* О природе некоторых явлений, происходящих в электрохимических процессах катодного осаждения и анодного растворения металлов // Тез. докл. междунаро. науч.-техн. симпозиума, посвященного 75-летию со дня рождения акад. Ю.Н. Петрова. Кишинев, 1996. С. 35–36.
7. *Игнатков Д.А.* О моделировании некоторых явлений, происходящих в электрохимических процессах осаждения, растворения и нагрева металлов // Математические методы в образовании, науке и промышленности. Тез. докл. науч.-практ. конф. Тирасполь, 1999. С. 111.
8. *Поперека М.Я.* Внутренние напряжения электростатически осаждаемых металлов. Новосибирск, 1966.
9. *Ваграмян А.Т., Петрова Ю.С.* Физико-механические свойства электролитических осадков. М., 1960.
10. *Ковенский И.М., Поветкин В.В.* О природе внутренних напряжений в электролитических осадках // Журнал прикладной химии. 1989. № 1. С. 37–44.
11. *Полукаров Ю.М.* Образование дефектов кристаллической решетки в электроосажденных металлах // Итоги науки. Электрохимия. 1966. М., 1968. С. 72–113.
12. *Гамбург Ю.Д.* Структура и свойства электролитически осаждаемых металлов // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 30. М., ВИНТИ. 1989. С. 118–169.
13. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. Ч.1., Ч.2. М., 1981.
14. *Дехтярь Л.И., Игнатков Д.А., Андрейчук В.К.* Выносимость валов с покрытиями. Кишинев, 1983.
15. *Игнатков Д.А.* Остаточные напряжения в неоднородных деталях. Кишинев, 1992.
16. *Иоффе В.С.* Внутренние напряжения в электролитических осадках металлов // Успехи химии. Т.13. М.-Л., 1944. С. 48–63.
17. *Kohlschutter V.* About the Nature of Spontaneous Structural Changes in Nickel Deposits // Helvetica Chim. Acta. 1920. V. 3. P. 614–618.
18. *Kohlschutter V., Jacober F.* Formation and Properties of Coherent Metal Layers // Z. Electrochem. 1927. Bd.33. S. 290–300.
19. *Soderberg K.G., Graham A.K.* Stress in Electrodeposits – Its Significance // Proc. Am. Electroplat. Soc. 1947. V. 34. P. 74–79.
20. *Wyllie M.R.J.* The Influence of Internal Stress on the Structure of Electro-Deposits // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 52–55.
21. *Немнонов С.А.* Природа гексагонального хрома и структура электролитических хромовых осадков // Журнал технической физики. 1948. Т.18. № 2. С. 239–246.
22. *Остроумов В.В.* Механические напряжения в электролитических осадках палладия // Журнал физической химии. 1957. Т. 31. № 8. С. 1812–1819.
23. *Hoar T.P., Arrowsmith D.J.* Stress in Nickel Electrodeposits // Trans. Inst. Metal Finishing. 1958. V. 36. P. 1–6.
24. *Kushner J.B.* Factors Affecting Residual Stress in Electrodeposited Metals – A Critical Evaluation // Metal Finishing. 1958. V. 56. N. 4. P. 47. N 5. P. 82. N 6. P. 56. N 7. P. 52.
25. *Gabe D.R., West J.M.* Internal Stress and Cracking in Electrodeposited Chromium // Trans. Inst. Metal Finishing. 1963. V. 40. P. 197–204.
26. *Полукаров Ю.М.* Влияние катодной поляризации на процессы упорядочивания кристаллической решетки меди // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 8. С. 937–941.
27. *Walker R.* Internal Stress in Electrodeposited Metallic Coatings. A Metal Finishing Journal Monograph. London, Industrial Newspapers Ltd. 1968. 39 p.
28. *Weil R.* The Origins of Stress in Electrodeposits // Plating. 1970. V. 57. N12. P. 1231–1237. 1971. V. 58. N1. P. 50–56. N 2. P. 137–146.
29. *Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И.* Процессы, возникающие на электродах при прохождении электрического тока через электролит // Электронная обработка материалов. 1966. № 1. С. 3–10.
30. *Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И.* Прохождение электрического тока через электролиты // Электронная обработка материалов. 1978. № 1. С. 5–9.
31. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* Аномальные явления при растворении металлов // Итоги науки. Электрохимия. Т. 7. М., 1971. С. 5–64.
32. *Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Кисилева И.Г.* Внедрение – новое направление в изучении кинетики электрохимического выделения и растворения металлов // Кинетика сложных электрохимических реакций / Отв. ред. В.Е. Казаринов. М., 1981. С. 200–239.
33. *Биргер И.А.* Остаточные напряжения. М., 1963.

34. Поздеев А.А., Няшин Ю.И., Трусов П.В. Остаточные напряжения: теория и приложения. М., 1982.
35. Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.Н. и др. Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А.П. Захаров. М., 1987.
36. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаиш И.Т. Переходные металлы VI–VIII групп при высоком давлении водорода // Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1570–1580.
37. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаиш И.Т. Свойства фаз высокого давления в системах металл-водород // Успехи физических наук. 1982. № 4. С. 663–705.
38. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск, 1990.
39. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. М., 1976.
40. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., 1979.
41. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение атомов. М., 1966.
42. Гельд П.В., Рябов П.В., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М., 1985.
43. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М., 1966.
44. Ляхов Б.Ф., Педан К.С., Лоскутов А.И., Кудрявцев В.Н. Влияние нестационарных форм тока на наводороживание стальной основы и цинковых покрытий при цинковании из цинкатного электролита с блескообразующими добавками // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 1–2. С. 24–27.
45. Ляхов Б.Ф., Педан К.С., Лоскутов А.И., Кудрявцев В.Н. Об эффекте самопроизвольной генерации диффузионно-подвижного водорода в блестящих гальванических цинковых покрытиях // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. № 1–2. С. 19–23.
46. Sabramanian P.K. Comprehensive Treatise of Electrochemistry / New York: Plenum Press. 1981. V. 4. P. 411–413.
47. Липсон А.Г., Бардышев И.И., Кузнецов В.А., Ляхов Б.Ф. Аномальное поглощение тепловых нейтронов в меди в присутствии сильных механических напряжений // Физика твердого тела. 1998. Т.40. № 2. С. 254–259.
48. Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И. Квантовая физика твердого тела. М., 1983.
49. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Хон Ю.А., Елсукова Т.Ф. Атом-вакансионные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. 1982. № 12. С. 5–28.
50. Егорушкин В.Е., Панин В.Е., Савушкин Е.В., Хон Ю.А. Сильновозбужденные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. 1987. № 1. С. 9–33.
51. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2 т. / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, П.В. Макаров и др. Новосибирск, 1995. Т.1.
52. Хон Ю.А., Панин В.Е. Об аномальном переносе в деформируемых материалах в условиях “давление + сдвиг” // Физика твердого тела. 1996. Т.38. № 12. С. 3614–3618.
53. Канель Г.И., Фортвов В.Е. Механические свойства конденсированных сред при интенсивных импульсных воздействиях // Успехи механики (Adv. mech.). 1987. Т. 10. № 3. С. 3–82.
54. Черепанов Г.В. Механика хрупкого разрушения. М., 1974.
55. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1963.
56. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. О природе аномальной спонтанной деформации квазижидкого состояния некоторых систем металл-водород // Физика металлов и металловедение. 1983. Т. 55. № 4. С. 805–811.
57. Cleghorn W.H., West J.W. Stress in Very Thin Chromium Electrodeposits // Trans. Inst. Metal. Finishing. 1966. V. 44. P. 105–108. 1967. V. 45. P. 43–47.
58. Памфилов А.В., Мельник П.М. Влияние присадок на внутренние напряжения электролитических осадков никеля // Журнал прикладной химии. 1962. Т. 35. № 9. С. 2272–2275.
59. Потапов Г.К., Санжаровский А.Т. Электрический метод определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях // Журнал физической химии. 1958. Т. 32. № 6. С. 1416–1419.
60. Баранова Р.В., Ходырев Ю.П., Семилетов С.А. О гидридах, нитридах и карбидах никеля // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 5. С. 923–927.
61. Бондарь В.В., Гринина В.В., Павлов В.Н. Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки. Электрохимия. Т. 16. М., ВИНТИ, 1980.
62. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1, 2. М., 1962.

63. Брехаря Г.П., Герту Е.Ю., Немошкаленко В.В. и др. Влияние состава электролита и условий осаждения на аморфизацию хромовых покрытий // Металлофизика и новейшие технологии. 1997. Т. 19. № 9. С. 74–79.
64. Горбунова Л.М., Глазунова В.К. Современное состояние проблемы самопроизвольного роста нитевидных кристаллов на электролитических покрытиях // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 3. С. 342–358.
65. Скоров Д.М., Дашковский А.И., Маскалец В.Н., Хижный В.К. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М., 1973.
66. Иванова В.С., Терентьев В.Ф. Природа усталости металлов. М., 1975.
67. Поздняков П.Г. Периодические напряжения как стимулятор роста нитевидных кристаллов // Кристаллография. 1994. Т.39. № 1. С. 141–144.

Поступила 16.10.2000

Summary

The hypothesis is expounded that at electrolytic precipitation of metals in the moving surface layer, a highly excited shift-unstable state analogous to the supercooled liquid takes place. Such layer is called PH-layer. General and common mechanism of residual stresses formation in electrolytical coating is offered on the base of this hypothesis.

А. В. Семенчук, И. И. Сафронов

О ФОРМЕ ЛУНКИ ЕДИНИЧНОГО РАЗРЯДА ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ

*Институт прикладной физики РМ,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

При исследовании влияния виброударной скорости на параметры электроискрового легирования при прямом [1] и косом [2] ударах электрода о деталь нами установлено, что форма лунок (в плане) единичного разряда соответственно круглая или эллиптическая, распределенная по одно- и двумерному логнормальному закону. В работе [3] уточнено, что данная форма лунок может рассматриваться лишь в первом приближении, в действительности же она имеет "амебообразную" форму. Для оценки отклонения формы лунки от эллиптической нами рекомендовалось использовать коэффициент высших гармоник разложения в ряд Фурье отклонений границ лунки от эквивалентного эллипса. Данный метод является обобщением предложенного в работе [4] отклонения формы лунки от эквивалентного круга при размерной обработке. Недостатками метода являются: 1. отсутствие строгого определения термина "эквивалентный эллипс" и замена его интуитивным представлением; 2. метод предполагает однозначность вдоль каждой центральной оси радиального отклонения формы лунки от эллипса (рис. 1,а), в то время, как в действительности в 20–25% реализаций отклонение формы лунок было многозначным (рис. 1,б), а в 1–2% реализаций форма лунок была даже многосвязной (рис. 2,в), состоящей из нескольких разобщенных областей.

© Семенчук А.В., Сафронов И.И., Электронная обработка материалов, 2001, № 5, С. 31–33.