

05; 11

© 1993

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ
В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ

Д.А. И г н а т ь к о в

Различные гипотезы образования остаточных напряжений (ОН) при электроосаждении (ЭО) электролитических покрытий (ЭП) (см. [1–4]) не вскрывают механизм их возникновения, поскольку не базируются на взаимосвязанном учете всех физико-химических явлений [5]. Ни одна из них вообще не учитывает влияния высоких давлений (ВД) на изменение электронной структуры (ЭС), которое обуславливает неравномерные фазовые превращения (ФП) как при ЭО, так и после выключения тока (ВТ). При наводороживании металла, а также накоплении водорода в порах возникают исключительно ВД [6, 7]. Кроме того, следует учитывать явления, происходящие при электрокристаллизации металлов, которые обосновываются следующей гипотезой, позволяющей дать непротиворечивый механизм образования ОН в ЭП.

В приповерхностной зоне при температуре катодной реакции образуется тонкий особый слой, сильно обогащенный водородом, в котором возникает ВД в связи с перестройкой ЭС при разряде ионов. При вхождении иона в решетку металлов могут возникать давления $\sim (20-40)$ ГПа [8], в то время как оценочная величина максимально возможного давления, приводящего к разрушению металла, составляет ~ 10 ГПа [9]. Поскольку процесс ЭО не прекращается, то принимаем, что при электрокристаллизации в условиях действия ВД водород обуславливает высокую подвижность атомов и понижение сопротивления пластическому течению, т.е. состояние, характеризующееся как квазижидкое. Возникающие ВД при перестройке ЭС в моменты периодических разрядов ионов приводят к образованию в водородной подсистеме поверхностного слоя метастабильных фаз аналогично случаю их формирования в объемных системах металл-водород при ВД газообразного водорода [7], а также неустойчивых кристаллических структур [10]. Такой слой, назовем его РН-слоем, существует при ЭО вплоть до ВТ.

В РН-слое движущейся поверхности непрерывно происходит образование неравновесной фазы или КС. Когда слой ЭО металла оказываются ниже границы поверхности, изменение ЭС атомов приводит к ФП с образованием устойчивой фазы или КС с соответствующим удельным объемом (УО). По мере движения поверхности в ЭП включаются все новые объемы металла, переходящего в устойчивое состояние, а также уже испытывавшего такой переход (см. рисунок). Основной причиной возникновения ОН является несовместность деформаций как между слоями растущего осадка,

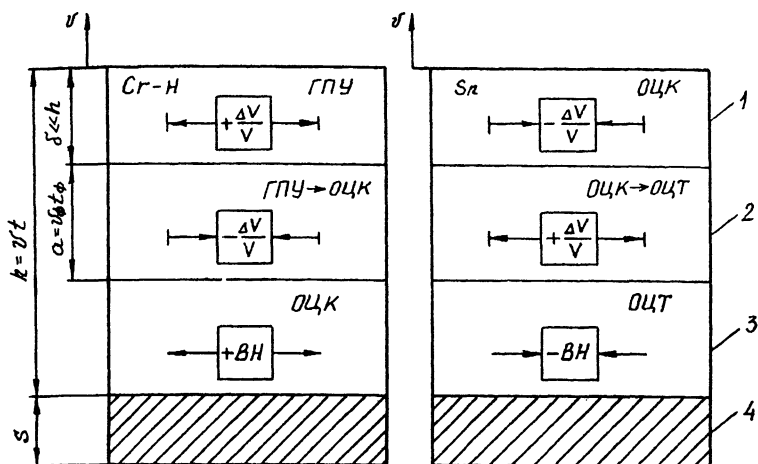


Схема формирования растягивающих и сжимающих ОН соответственно в ЭП хрома и олова. 1 - РН-слой, 2 - область ФП, 3 - зона завершившегося ФП и 4 - подложка. v - скорость роста осадка, t - время, v_ϕ и t_ϕ - скорость и время ФП, v - объем.

так и подложкой из-за разницы УО КС. Как при ЭО, так и после ВТ водород накапливается в порах с ВД при его захвате и переносе [6, 7, 11], причем параметры газопереноса зависят в большей мере от плотности дефектов в неоднородной структуре [11], возникающей в ходе ЭО [1-4]. Величина ВД водорода в порах обуславливает изменение его концентрационного содержания, образование и распад гидридов, обратные ФП и др. Рассмотрим ряд примеров образования ОН при ЭО металлов, которые, согласно критерию их знака, входят в характерные группы [3].

При ЭО переходных металлов ВД из-за перестройки ЭС при разряде ионов вызывает образование метастабильных гидридных фаз, стремящихся увеличить свой УО [7]. Вследствие несовместности деформаций РН-слоя и подложки в момент включения тока возникают временные напряжения (ВН) сжатия. Однако по мере роста осадка в слое, оказывающимся теперь ниже границы подвижной поверхности, изменение ЭС приводит к ФП с образованием КС с меньшим УО, с чем связано формирование в нем ВН растяжения. Такой взаимообусловленный процесс генерирования метастабильной фазы в РН-слое с развитием актов ФП в глубине растущего ЭП протекает до ВТ. После ЭО ВН растяжения переходят в растягивающие ОН. О правомерности указанного механизма формирования ОН при ЭО переходных металлов свидетельствуют экспериментальные зависимости, представленные в [1-4, 12, 13], подтверждающие существование РН-слоя, действие которого обнаруживается в первый момент ЭО [12, 13], а также кинетику ФП при распаде метастабильных гидридов [12].

Преобразование вида ОЦТ \rightleftharpoons ОЦК в S_n при температуре 300 К и ВД в 11000 МПа сопровождается изменением УО на $\pm 19\%$ [14]. Поскольку в РН-слое возникает неустойчивая ОЦК-модификация, то переход в устойчивую ОЦТ-модификацию обуславливает стремление приповерхностных слоев к расширению, что приводит к образованию ВН сжатия. После ВТ они переходят в сжимающие ОН. Подобные ФП при ВД свойственны для Ga , Sb , Tl , Pb и Bi [14]. Такой механизм вскрывает причину их ЭО с ОН сжатия [1-4]. Далее, после ВТ в осадках S_n в связи с ростом давления водорода в порах происходит обратное ФП, вызывающее сокращение УО. О его возрастании можно судить по виду их разрушения, связанного с образованием газовых пузырей и вспучивания ЭП [1]. Кроме того, поскольку плотность дефектов в крупнокристаллической структуре ЭП S_n , а также концентрация водорода не столь велики [1-4], то такие особенности [11], вероятно, обуславливают накопление водородного газа в порах с ВД. В процессе обратного ФП возникающие ВН растяжения приводят к постепенному снижению уровня первоначальных ОН сжатия, что подтверждается экспериментальными зависимостями [3]. Спад ВД водорода в течение длительного времени опять может вызвать очередное ФП вида ОЦК \rightarrow ОЦТ. С этим, очевидно, связано образование на поверхности ЭП S_n нитевидных кристаллов (НК), представляющих собой монокристаллы β - S_n [15]. При сильном обогащении межфазных границ водородом возникает Н-слой [16] и по механизму γ - $S_n \rightarrow H\text{-}\beta$ - S_n , но при комнатной температуре и высоком градиенте давления происходит экструдирование НК. Появление НК на поверхности ЭП Zn , Cd , Ag и др., вероятно, также связано с протеканием подобных процессов. Возможно, что возникновение дендритов при ЭО обуславливается пластическим течением металла в РН-слое и его экструдированием из осадка.

Анализ экспериментальных данных, относящихся к другим ЭО металлам и сплавам, на основе предлагаемой концепции РН-слоя свидетельствует об общности и едином механизме образования ОН в ЭП и их послеелектролизных изменений. Впервые сообщаемая нами концепция РН-слоя представляет значительный интерес как для прикладных применений, так и проведения фундаментальных исследований в области ЭО металлов и нанесения покрытий другими методами в водородсодержащих средах.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] И о ф ф е В.С. // Успехи химии. 1944. Т. 13. В. 1. С. 48-63.
- [2] В а г р а м я н А.Т., П е т р о в а Ю.С. Физико-механические свойства электролитических осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 206 с.
- [3] П о п е р е к а М.Я. Внутренние напряжения в электролитически осаждаемых металлах. Новосибирск: Зап.-Сиб. книжн. из-во, 1966. 335 с.

- [4] К о в е н с к и й И.М., П о в е т к и н В.В. // ЖПХ. 1989. Т. 62. В. 1. С. 37-44.
- [5] И г н а т ь к о в Д.А. Остаточные напряжения в неоднородных деталях. Кишинев: Штиинца, 1992. 302 с.
- [6] Г е л ь д П.В., Р я б о в Р.А., К о д е с Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. М.: Металлургия, 1979. 221 с.
- [7] Водород в металлах / Под ред. Алефельда Г. и Фелькля И. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с. Т. 2. 430 с.
- [8] У м а н с к и й Я.С. // МИС. 1940. Т. 20. В. 2-3. С. 170-178.
- [9] В о н с о в с к и й С.В., К а ц н е л ь с о н М.И. Квантовая физика твердого тела. М.: Наука, 1983. 336 с.
- [10] Г р и г о р о в и ч В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение атомов. М.: Наука, 1966. 287 с.
- [11] Взаимодействие водорода с металлами // Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.П. и др. М.: Наука, 1987. 296 с.
- [12] О с т р о у м о в В.В. // ЖФХ. 1957. Т. 31. В. 8. С. 1812-1819.
- [13] П а м ф и л о в А.В., М е л ь н и к П.М. // ЖПХ. 1962. Т. 35. В. 10. С. 2272-2275.
- [14] Свойства элементов / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1976. Ч. 1. 600 с.
- [15] Г о р б у н о в а К.М., Г л а з у н о в а В.К. // Защита металлов. 1984. Т. 20. В. 3. С. 342-358.
- [16] Ш а п о в а л о в В.И., К а р п о в В.Ю. // ФММ. 1983. Т. 55. В. 4. С. 805-810.

Институт прикладной физики
АН Республики Молдова

Поступило в Редакцию
26 декабря 1992 г.