

2. Золотых Б.Н. О физической природе электроискровой обработки металлов // Электрическая обработка металлов. М., Изд-во АН СССР. 1957. Вып. 1. С. 38–69.
3. Мик Дж., Кресс Дж. Электрический пробой в газах. М., 1960.
4. Фебер Е. Фракталы. М., 1991.
5. Головейко А.Г. Диспергирование металлов при импульсном разряде в жидких диэлектриках // Физические основы электроискровой обработки материалов. М., 1966.
6. Намитоков К.К. Электроэрозионные явления. М.: Энергия. 1978.
7. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М., 1994.
8. Vstovsky G.V. A controlled multifractal // Phys. Lett. A. 1992. 165. № 1. P. 41–46.

Поступила 22.08.2000

### Summary

In paper is determined fractal dimension of an anode mass flow and hardened surface at electrosark alloying depending on an erosion resistance of a material of the anode and power of discharge. Is fixed, that the structure of an anode mass flow is self-similar in broad scale spacing and approximates to regular fractals, as against structure of a matting, which one is self-similar in the bounded range of scales.

Д. А. Игнатьков

## К ОБРАЗОВАНИЮ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛАХ. II ЧАСТЬ

*Продолжение статьи, опубликованной в журнале Электронная обработка материалов, 2001, № 5. С. 21 – 31.*

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

**Механизм образования остаточных напряжений в электролитически осаждаемых металлах.** Механизм образования ОН представляется следующим образом. Пусть в рН-слое или приповерхностной области возникла метастабильная фаза с увеличенным удельным объемом кристаллической решетки. Когда слои осаждаемого металла зарастают в глубь покрытия, то ее превращение в устойчивую фазу сопровождается уменьшением удельного объема решетки. Сокращению объема препятствуют адгезионные связи с подложкой, что приводит к возникновению временных напряжений растяжения. По мере роста толщины покрытия их значения меняются вследствие наложения напряжений от вышележащих осаждаемых слоев. После электролиза временные напряжения растяжения становятся растягивающими ОН. Образование ОН сжатия происходит по обратной схеме: в рН-слое или приповерхностной области возникающая кристаллическая структура стремится сократить свой удельный объем, а в нижележащих слоях обнаруживается стремление их к расширению из-за появления устойчивой кристаллической структуры с большим удельным объемом. Если установление фазового равновесия происходит с запаздыванием, то процесс релаксации приводит к изменению значений временных напряжений в послеэлектролизном периоде времени по сравнению с тем уровнем, который был зафиксирован в момент выключения тока. После установления устойчивого фазового равновесия временные напряжения переходят в ОН. Пусть в момент выключения тока в покрытии действуют временные напряжения сжатия, а после

электролиза во множестве локальных объемов осажденного металла создается высокое давление вследствие перераспределения концентрации водорода, которое обуславливает обратное фазовое превращение с сокращением удельного объема решетки. В таком случае в приповерхностных слоях появляются временные напряжения растяжения. Это может приводить или к снижению уровня временных напряжений сжатия, или к полному изменению их знака на противоположный. В момент завершения обратного фазового перехода временные напряжения становятся ОН, знак и величина которых определяется степенью завершенности обратных фазовых превращений. Последняя схема поясняет возможные причины появления ОН того или иного знака из-за обратных неравномерных фазовых превращений в результате перераспределения значений давления водорода во множестве ловушек как во время электролиза, так и в после электролизном периоде времени. Наряду с этим объемные изменения могут происходить в условиях механического нагружения вследствие стока вакансий, выхода дислокаций на поверхность, а также диффузии элементов из-за наличия градиента концентрации элементов и градиента химического потенциала.

Для подтверждения правомочности выдвинутой концепции рассмотрим подробнее механизм образования ОН при электроосаждении покрытий из ряда металлов, которые, согласно критерию знака напряжений, входят в три характерные группы. Хотя для объяснений привлекаются данные о структурах гидридных фаз переходных металлов, полученных при высоких температурах и давлениях газообразного водорода, за исключением Ni и Fe, однако это не означает, что они не могут возникать при температуре ниже  $100^{\circ}$ , поскольку их синтез при таких условиях ограничивается кинетическими причинами [36].

**Образование остаточных напряжений растяжения при осаждении переходных металлов. Хром.** В зависимости от условий осаждения Cr кроме устойчивой  $\alpha$ -фазы с ОЦК решеткой ( $a = 2,8829 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$  [40]) осадки могут содержать несколько метастабильных фаз. Поглощение гомогенной  $\alpha$ -фазой водорода до состава  $\text{CrH}_{0,04}$  приводит к постепенному увеличению периода решетки от  $2,885$  до  $2,889 \text{ \AA}$  [11]. В покрытиях наблюдается присутствие устойчивой  $\alpha$ -фазы и метастабильной  $\epsilon$ -фазы с ГПУ решеткой ( $a = 2,722$ ,  $c = 4,43 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ), соответствующей составу гидрида CrH [68, 69]. В матовых осадках, получаемых при температурах электролиза до  $\sim 40^{\circ} \text{C}$ , содержится в основном  $\epsilon$ -фаза. Ее образованию способствует высокая концентрация  $\text{CrO}_3$  или окисно-гидроксидных соединений, низкое содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и пониженная температура электролиза [68, 71, 72]. При температурах ниже  $5^{\circ}$  и больших плотностях тока возникает  $\gamma$ -гидрид  $\text{CrH}_2$  с ГКЦ решеткой ( $a = 3,858 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) [68, 72, 73]. Предполагается [68], что при низких величинах рН прикатодного слоя ( $\sim 3$ ) происходит осаждение Cr только с ОЦК решеткой, а с ростом рН до 6 существуют промежуточные узкие интервалы значений рН, в пределах которых возможно образование или смеси  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -гидридов, или только их в отдельности. Имеются сведения о существовании неустойчивой модификации с решеткой типа  $\alpha$ -Mn ( $a = 8,7351 \text{ \AA}$ ;  $Z = 58$ ) [21,72], которая, возможно, является промежуточной структурой при превращении  $\epsilon \rightarrow \alpha$  [21]. Фазовый переход метастабильных модификаций в устойчивую кубическую форму происходит при  $25^{\circ}$  со значительным выделением водорода, при этом для  $\epsilon$ -фазы переход завершается после 40 дней, а для Cr с решеткой  $\alpha$ -Mn – через 230 дней. Он сопровождается уменьшением удельных объемов решетки на  $\sim 19\%$  (ГПУ) и  $\sim 20\%$  (ГКЦ), а для модификации типа  $\alpha$ -Mn – возрастанием на  $\sim 4\%$  ( $\Delta V/V = V_{\epsilon,\gamma}/V_{\alpha} - 1$ ;  $V_{\epsilon} = \sqrt{3}a^2c/2Z$ ;  $V_{\gamma} = a^3/4$  ( $Z = 4$ );  $V_{\alpha} = a^3/2$  ( $Z = 2$ )).

С увеличением плотности тока и уменьшением температуры хромирования возрастает содержание водорода в осадках [9, 68, 70–72, 74–76], причем матовые покрытия наводороживаются в большей мере, чем блестящие (температура осаждения  $40 - 60^{\circ}$ ) и молочные (выше  $65^{\circ}$ ) [68, 71, 75]. При высоком содержании водорода в осадке присутствует преимущественно  $\epsilon$ -фаза [75]. По мере снижения степени наводороживания появляется двухфазная система  $\epsilon + \alpha$  с различными количественными соотношениями между фазами [68, 70–72, 74–76]. Стадия перехода от смешанной структуры к чисто кубической начинается с образования гомогенной  $\alpha$ -фазы состава  $\text{CrH}_{0,04}$  [11].

При давлении 2,2 ГПа газообразного водорода и температуре  $150^{\circ}$  синтезирован гидрид состава  $\text{CrH}_{0,95}$  с ГПУ решеткой [36, 37, 77]. Его разложение при  $25^{\circ}$  происходит при давлении порядка 70 МПа. Граница области образования гидрида при температурах ниже  $100^{\circ}$  смещается к давлениям  $> 2,2$  ГПа с увеличением гистерезиса превращения  $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$  (разница между величинами давлений образования и разложения). Выделение водорода из  $\epsilon$ -фазы высокого давления при нормальных условиях приводит к скачкообразному уменьшению удельного объема решетки на  $\sim 19\%$ . Гидрид  $\text{CrH}_2$  пока не синтезирован в условиях даже более высоких давлений водорода [35, 36, 77].

Значительное влияние на величину ОН и тип образующейся структуры оказывает температура электролиза [9, 24, 25, 28, 68, 70–72, 74, 75, 78]. В работе [78] показано, что после достижения максимума при  $50^{\circ}$  ОН растяжения уменьшаются с ростом температуры до  $72^{\circ}$ , а затем снова несколько увеличиваются, достигая второго максимума при  $\sim 80^{\circ}$ . Низкие по величине ОН возникают в случае наличия в растворе электролита высокой концентрации  $\text{CrO}_3$  [25] с соотношением  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 15:1$  [79]. Как упоминалось выше, такие условия при электролизе приводят к образованию  $\epsilon$ -фазы. Добавка в электролит селеновой кислоты вызывает снижение ОН [80], которое связывается [81, 82] с образованием в осадке микротрещин. Повышению уровня ОН растяжения способствует введение в раствор электролита As [25]. С учетом таких особенностей механизм образования ОН представляется следующим образом.

В движущемся поверхностном слое в результате действия высокого давления происходит образование метастабильной  $\epsilon$ -фазы (рис. 1,а). Возникновение в начальный момент осаждения временных напряжений сжатия с переходом их в растягивающие при достижении осадком толщины  $\sim 100 \text{ \AA}$  [57] может служить подтверждением существования  $\epsilon$ -фазы. По мере прорастания поверхностных слоев в глубь растущего осадка протекает полиморфное превращение с зарождением и ростом зародышей устойчивой  $\alpha$ -фазы. Переход к устойчивой кристаллической структуре с меньшим удельным объемом ОЦК решетки ( $11,98 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ ), чем для ГПУ модификации ( $14,21 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ ) вызывает появление временных напряжений растяжения, которые после электролиза становятся ОН растяжения. В случае, когда в покрытии возникает двухфазная система, то их величина, вообще говоря, определяется результирующей величиной объемного изменения, которая зависит от количественного соотношения фаз в конечной смешанной структуре. Таким образом, особенности фазового перехода из метастабильного в устойчивое состояние накладывают отпечаток на уровень образующихся ОН.

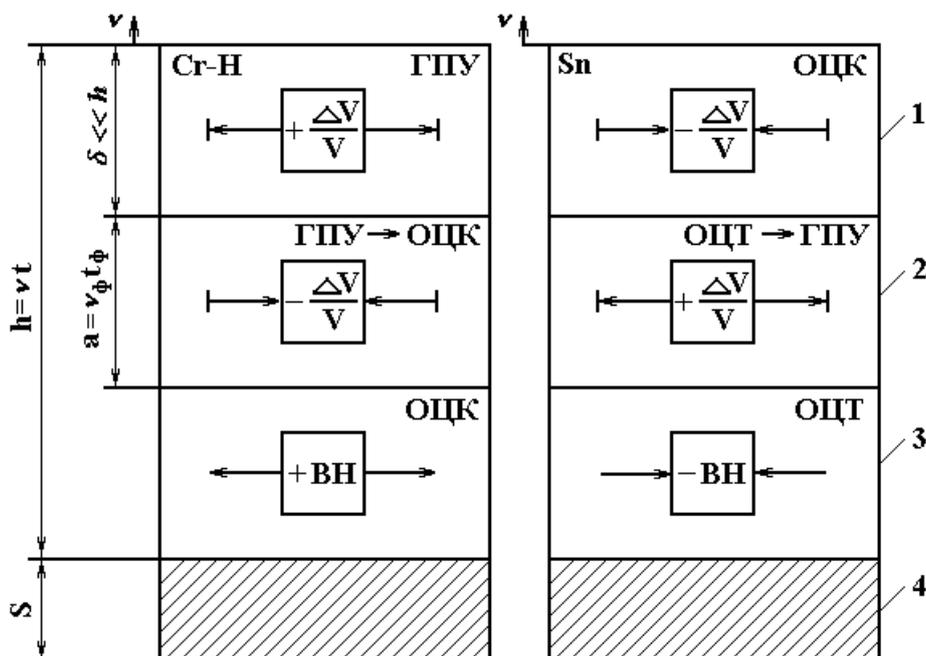


Рис. 1. Схема образования растягивающих (а) и сжимающих (б) ОН соответственно в электролитических покрытиях Cr и Sn. ВН – временные напряжения. 1 – рН-слой; 2 – область фазового перехода (ФП); 3 – зона завершившегося ФП; 4 – подложка;  $v$  – скорость роста покрытия;  $t$  – время;  $V$  – объем.

В зависимости от условий и режимов электролиза Cr фазово–структурные превращения от исходного квазижидкого состояния к конечному устойчивому могут происходить как в очень короткие промежутки времени, так и более замедленно с конечной скоростью  $v_{\phi}$  в течение некоторого времени  $t_{\phi}$  в зоне  $a = v_{\phi} t_{\phi}$  фазового перехода (рис. 1,а). Об этом свидетельствуют данные работы [76], где установлено, что после электролиза Cr на поверхности осадков с ОЦК решеткой существует тонкая аморфоподобная окисно-гидроксидная пленка толщиной в несколько ангстрем, в то время как в случае присутствия в них смеси фаз с ГПУ и ОЦК решетками или только  $\epsilon$ -фазы ее толщина

составляет более 100 Å. Поскольку предполагается, что рН–слой находится в сильновозбужденном квазижидком состоянии, то тем самым обеспечиваются условия для образования аморфной фазы в момент выключения тока. Полагают [76], что окисно–гидрооксидная пленка на поверхности обуславливает устойчивость  $\epsilon$ –гидрида CrH, поскольку препятствует выходу водорода из покрытия. Действительно, такая плотная пленка может служить барьером, обеспечивающим не только поддержание существующего уровня давления в ловушках, но и его рост, предотвращая тем самым разложение метастабильной  $\epsilon$ –фазы. Это связано с тем, что фаза может получать дополнительную стабильность в случае наличия высокого давления за счет третьего фактора в термодинамическом потенциале Гиббса  $G = E - TS + PV$  ( $E$  – внутренняя энергия;  $T$  – температура;  $S$  – энтропия;  $P$  – давление;  $V$  – объем) [83], а если упорядочение происходит по механизму фазового перехода I рода, то скачкообразное изменение объема зависит от градиента давления [84]. Поскольку для блестящих и молочных осадков Cr, осаждаемых при повышенных температурах, характерны высокая дисперсность зерен, кристаллическая структура с ОЦК решеткой, не столь значительное содержание водорода, как у матовых, получаемых при меньших температурах, и наличие разреженной сетки крупных и средних по длине трещин [9, 70, 72, 74, 75, 78], то это может означать, что их формирование происходит в условиях интенсивного ударно-волнового нагружения в приповерхностной области движущегося поверхностного слоя, а в толще осаждаемого металла происходит фазовый переход  $\epsilon \rightarrow \alpha$ , сопровождающийся уменьшением удельного объема на ~ 19%. В результате такого резкого фазового превращения возникают пороговые по величине растягивающие напряжения, достигающие значений предела прочности осаждаемого металла, которые приводят к растрескиванию осадка в виде разреженной сетки трещин, пронизывающих все его сечение. Несколько иная ситуация складывается при меньших температурах электролиза, когда осаждаются двухфазные покрытия, содержащие зародыши  $\alpha$ –фазы в матрице исходной  $\epsilon$ –фазы. Тот факт, что осаждение при низких температурах электролиза матовых осадков приводит к высокому содержанию в них водорода [75], формированию крупнокристаллической структуры, содержащей кристаллы гексагонального Cr [75], и образование сравнительно небольших по величине ОН растяжения [25], свидетельствует в пользу влияния высокого давления водорода на задержку фазового перехода  $\epsilon \rightarrow \alpha$ . Таким образом, в зависимости от концентрированного содержания водорода возникает различный спектр количественных соотношений между исходной  $\epsilon$ –фазой и вновь образующейся  $\alpha$ –фазой. С ростом давления количество зародышей  $\alpha$ –фазы уменьшается при увеличении концентрации водорода. Это, в частности, находит свое отражение в специфике разрушения осаждаемого Cr при низких температурах электролиза. Вполне очевидно, что появление множества мелких трещин [9, 70, 72, 74, 75, 78] связано с возникновением в многочисленных локальных объемах пороговых растягивающих напряжений за счет разности удельных объемов решеток зарождающейся  $\alpha$ –фазы в матрице исходной  $\epsilon$ –фазы. В случае действия еще более высоких давлений водорода ограничивается зарождение и рост множества кристаллов  $\alpha$ –фазы. Как следствие, это приводит к формированию осадков преимущественно с кристаллической структурой гексагонального Cr, что обуславливает получение бестрещиноватых покрытий с низким уровнем ОН растяжения.

М.Н. Полукаровым было установлено, что такие элементы, как As, Se, Te, S и другие, оказывают стимулирующее влияние на наводороживание металлов. Это обстоятельство может приводить к изменению уровня давления водорода в ловушках. При введении в электролит хромирования соединений Se его содержание в осадках составляет 25 – 55% [61]. При атмосферном давлении Se имеет гексагональную структуру с  $a = 4,3656$  и  $c = 4,9590$  Å;  $Z = 3$  [40]. В Se при изменении давления до 7 ГПа происходит уменьшение объема решетки на ~ 23% ( $a = 3,75$ ,  $c = 5,14$  Å). Исходя из принципа суперпозиции, допустим, что в движущемся поверхностном слое происходят противоположные по направлению действия эффекты: метастабильная  $\epsilon$ –фаза стремится увеличить свой объем, а кристаллическая структура Se, наоборот, – сократить свой объем. Когда слой осажденной композиции оказывается в глубине осадка, то при переходе в устойчивое состояние при низком давлении такие эффекты протекают уже в обратном направлении, вследствие чего результирующее изменение объема меньше, чем в случае осаждения Cr без Se. Следствием является снижение уровня ОН растяжения, что отмечается в исследованиях [80]. При давлении 6,5 ГПа и температуре 1200<sup>0</sup> образуется соединение Cr<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> с моноклинной решеткой [ASTM 22 – 579]. Для ряда соединений Cr с Se объемы решеток, приходящихся на одну формульную единицу, составляют: CrSe – 35,3 [ASTM 21 – 242]; Cr<sub>0,68</sub>Se – 32,6 [ASTM 23 – 931]; Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – 32,1 Å<sup>3</sup> [ASTM 23 – 930]. Таким образом, если в процессе осаждения Cr с Se образуются такие соединения с увеличенными объемами решеток, то этим можно объяснить и уменьшение уровня ОН растяжения. Поскольку плотность гексагонального Se 4,8 г/см<sup>3</sup>,

а стеклообразного –  $4,28 \text{ г/см}^3$  [85], то появление на поверхности осадка аморфной пленки Se обуславливает понижение растягивающих ОН, так как ее образование происходит с увеличением объема. Если такая аморфная пленка является барьером для выхода водорода из осадка, то, предотвращая спад давления, ею обеспечивается устойчивость метастабильной  $\epsilon$ -фазы и, как следствие, более низкий уровень ОН растяжения.

При атмосферном давлении As имеет ромбоэдрическую структуру ( $a = 4,132 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 54,13^\circ$ ;  $Z = 2$ ) [40] с удельным объемом  $21,5 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ . При давлении 12 – 15 ГПа возникает метастабильная фаза AsIII, с  $a = 8,691$  и  $c = 6,363 \text{ \AA}$  [86]. Таким образом, если повышение давления водорода в ловушках приводит к уменьшению удельного объема решетки As при наличии его в осадке, то это может явиться причиной роста ОН растяжений, что отмечается в [25]. Только при высоком давлении происходит образование соединения CrAs<sub>2</sub> (6,5 ГПа, 800 – 1200<sup>0</sup>) [86]. Если допустить, что при хромировании с добавкой стимулятора As возникает соединение CrAs<sub>2</sub> с моноклинной ( $a = 8,893$ ,  $b = 3,273$ ,  $c = 7,389 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 119,88^\circ$ ;  $Z = 4$ ), то в таком случае должны появляться ОН сжатия, поскольку объем, приходящийся на одну формульную единицу,  $46,6 \text{ \AA}^3$  значительно больше, чем у  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -модификаций Cr. В связи с тем, что этого не наблюдается [25], то рост ОН растяжения, по-видимому, связан с объемными изменениями в структуре As из-за высокого давления водорода.

**Никель.** Взаимодействие водорода с Ni приводит к образованию твердого  $\gamma_1$ -раствора ( $\text{H/Ni} \leq 0,1$ ) и  $\gamma_2$ -гидрида NiH<sub>n</sub> ( $n = 0,1-0,9$ ) [11, 13, 36, 37]. Период ГЦК решетки  $\gamma_1$ -фазы практически тот же, что и у чистого Ni ( $a = 3,5238 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) [40]. При изменении атомной концентрации  $n$  водорода от 0,1 до 0,85 сосуществуют одновременно фазы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , причем в системе Ni – H изменений периодов их решеток не происходит. В обогащенной водородом  $\gamma_2$ -фазе период решетки ( $a = 3,73 \text{ \AA}$ ) на 6% больше, чем у  $\gamma_1$ -фазы, что соответствует скачкообразному увеличению ее объема при изоморфном превращении на ~ 18%. В работе [60] установлено существование только двух гидридов Ni:  $\gamma_2$ -гидрид, который неустойчив при нормальных условиях и  $\epsilon$ -гидрид состава Ni<sub>2</sub>H с ГПУ решеткой ( $a = 2,66$ ,  $c = 4,33 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ), стабильный при нагреве до 350<sup>0</sup>. Образование  $\epsilon$ -фазы сопровождается увеличением объема решетки на ~ 21%.

При давлении ~ 630 МПа газообразного водорода и температуре 25<sup>0</sup> возникает  $\gamma_2$ -гидрид, который разлагается при давлении около 340 МПа [13, 36 37, 87]; значения давлений его образования и разложения при 65<sup>0</sup> несколько выше. Однако в обоих случаях наблюдается гистерезис ~ 300 МПа. Гидрид нестехиометрического состава  $\gamma_2$  образуется путем изоморфного перехода  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  со скачкообразным увеличением объема решетки на ~ 18% [36, 37].

По мере возрастания концентрации водорода приращение ее объема  $\Delta V(n)$  увеличивается по линейной зависимости и при  $n \cong 0,7$  составляет  $8 \text{ \AA}^3$  [37]. Гидрид предельного состава NiH<sub>1,11</sub>, синтезированный при  $P = 2 \text{ ГПа}$  и  $T = 523 \text{ К}$ , имеет ГЦК решетку с  $a = 3,74 \text{ \AA}$ , причем не исключается возможность наличия в ней примесей пока неизвестных мелкодисперсных или аморфных гидридов с  $\text{H/Ni} > 1$  [88]. При температурах близких к комнатной процессы образования и распада насыщенного твердого  $\gamma_1$ -раствора и  $\gamma_2$ -гидрида растягиваются на многие часы.

К важной особенности процесса никелирования относится наличие существенного изменения ОН при критическом значении  $\text{pH} \sim 5,0 - 5,6$  [89 – 91]. Этим величинам соответствует начало возникновения коллоидных частиц, которые, включаясь в осадок, повышают в нем содержание водорода [89]. С увеличением  $\text{pH}$  от 2,5 до ~ 5,0 – 5,6 рост растягивающих ОН незначителен, однако при больших  $\text{pH}$  наблюдается резкое возрастание их величин. Наряду с этим происходит аналогичное изменение содержания водорода, зависящее от кислотности электролита. При осаждении покрытий из растворов с  $\text{pH} 2,6 - 5,6$  количество водорода в них значительно меньше (0,1 – 0,3 ат.%), чем в случае их получения из растворов электролитов с  $\text{pH} 6,1$  (~ 4 ат.% [91]). Предполагают [91], что водород находится в решетке в виде пересыщенного твердого раствора внедрения, а его распад является одной из основных причин возникновения ОН. Рассмотрим механизм их образования в случае изоморфного превращения в покрытиях из Ni.

В движущемся поверхностном слое в результате действия высокого давления возникает неустойчивый  $\gamma_2$ -гидрид состава NiH<sub>n</sub>. После включения тока стремление к увеличению объема решетки  $\gamma_2$ -фазы вызывает появление временных напряжений сжатия. В процессе зарастания слоев в глубь осадка происходит превращение  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ , сопровождаемое уменьшением содержания водорода в ГЦК решетке. Стремление к сокращению объема решетки  $\Delta V = V(0) - V(n)$  приводит к образованию временных напряжений растяжения, которые после выключения тока становятся ОН. Если в ловушках покрытия действует давление водорода, препятствующее протеканию превращения  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ ,

то уровень ОН будет меньше, чем в случае, когда оно полностью завершается при давлении 340 МПа и ниже. Таким образом, полное разложение  $\gamma_2$  – гидроида вследствие спада давления водорода является причиной значительного роста ОН растяжения в покрытиях, получаемых из растворов электролитов с низкой кислотностью. Сохранению или изменению их уровня после выключения тока может способствовать плотная аморфоподобная пленка с включениями гексагональной гидроокиси никеля, которая образуется на поверхности блестящих покрытий Ni [73, 92], по-видимому, в результате неравновесной кристаллизации вещества сильновозбужденного рН–слоя. Если она выполняет роль поверхностного барьера для выхода водорода наружу, то это возможно за счет предотвращения полного разложения  $\gamma_2$ –фазы и даже снижения ОН растяжения вследствие обратного перехода  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  из-за роста давления по мере накопления водорода в ловушках.

Введение в растворы электролитов различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) оказывает значительное влияние на знак и величину ОН в никелевых покрытиях [8, 9, 11, 16, 24, 27, 28, 74, 89–95]. По своему воздействию на структуру осадков и ОН ПАВ условно подразделяются на две группы [8, 94]. В первую группу входят вещества, не испытывающие химических превращений на катоде. Вследствие физической адсорбции по границам зерен они выполняют роль “барьеров”, способствуя измельчению структуры. Ко второй группе причисляются ПАВ, содержащие в основном S. Изменение их концентрации в растворах электролитов может приводить к повышению или понижению ОН, а также вызывать перемену их знака [8, 94], например, при увеличении концентрации сахараина [95] и тиомочевины [93]. П.М. Мельник полагает, что захват осадком сульфидов является причиной снижения ОН растяжения и перехода их в сжимающие. Хемосорбция серосодержащих ПАВ на поверхности в процессе электрокристаллизации металлов группы Fe завершается полным разрывом связи S с исходной молекулой и включением ее в решетку [96]. В осадках Ni содержание S может быть выше 6% [96]. При наличии в покрытиях до 30% S они имеют ГКЦ решетку, а свыше 30% S – появляются рефлексы фазы  $Ni_3S_3$  [61]. Важно отметить, что влияние органических ПАВ на ОН мало зависит от того, имеет ли место физическая адсорбция молекул или хемосорбция [8].

Возможно, что отщепление S от молекул серосодержащих ПАВ происходит в результате действия ударно-волновых нагрузок в движущемся поверхностном слое. Поскольку S является сильным стимулятором наводороживания, то ее наличие может оказывать дополнительное влияние на рост давления водорода в ловушках. Получение различного характера остаточного напряженного состояния в покрытиях Ni при введении серосодержащих добавок в растворы никелирования, по-видимому, связано с эффектами объемных изменений в процессе многообразных полиморфных превращений S под воздействием высокого давления [40]. Наряду с этим существенное влияние может оказывать включение разнообразных по составу сульфидов никеля. Так, объем, приходящийся на одну формульную единицу, у соединения  $Ni_3 S_2$   $67,9 \text{ \AA}^3$  (гексагональная решетка;  $a=5,741$ ,  $c=7,139 \text{ \AA}$ ;  $Z=3$ [ASTM 8 – 126]) значительно больше, чем у  $\gamma_2$  – гидроида ( $12,97 \text{ \AA}^3$  / атом) и чистого Ni ( $10,94 \text{ \AA}^3$  / атом). Таким образом, его образование должно приводить не только к снижению ОН растяжения, но и при определенных количественных соотношениях между фазами – к появлению ОН сжатия.

**Марганец.** При атмосферном давлении Mn имеет четыре полиморфные модификации [40], из которых фаза  $\alpha$  – Mn с кубической структурой ( $a = 8,9136 \text{ \AA}$ ;  $Z = 58$ ) стабильна при  $20^0$ , а неустойчивая высокотемпературная фаза  $\gamma$ –Mn обладает ГЦК решеткой ( $a = 3,8623 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ). Имеются сведения [ASTM 17 – 910], что она относится к тетрагональной сингонии ( $a = 2,672$ ,  $c = 3,35 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ). При электролизе происходит образование как пластичной  $\gamma$ –фазы, так и хрупкой  $\alpha$ –фазы, причем возможно наличие в осадке одновременно обеих фаз [97, 98]. По данным [97] фаза  $\gamma$  – Mn имеет тетрагональную гранецентрированную решетку. Неустойчивая  $\gamma$ –фаза при  $25^0$  в течение 6 – 10 час превращается в  $\alpha$ –фазу, причем незначительное количество примесей в растворе электролита ускоряют этот переход и даже совершенно подавляют образование  $\gamma$ –фазы. Авторы [98] склонны считать, что Mn тетрагональной модификации является нестойкой гидридной фазой системы Mn – H, а кинетическим фактором, замедляющим ее разложение, может быть гидроксид марганца, который при включении в растущий осадок уменьшает свободу передвижения водорода и “капсулирует” фазу. С повышением рН раствора электролита от 2,5 до 7,5 увеличивается содержание водорода в осадке [98]. Его растворение в фазе  $\alpha$ –Mn вызывает рост периода решетки на 0,1 – 0,9% [62, 97]. После электроосаждения Mn на поверхности покрытий существует частично аморфная плотная пленка с включениями гидроксида марганца [98].

В результате взаимодействия Mn с водородом при давлениях 1 – 2 ГПа и повышенных температурах происходит синтез  $\varepsilon$  – гидрида с ГПУ решеткой ( $a = 2,68, c = 4,35 \text{ \AA}$  (H/Mn=0,80);  $a = 2,692, c = 4,361 \text{ \AA}$  (H/Mn=0,82);  $a = 2,697, c = 4,368 \text{ \AA}$  (H/Mn = 0,94)) [99, 100]. При изменении атомной концентрации H/Mn от 0,65 до 1,0 гидрид MnH<sub>y</sub> находится в однофазном состоянии, причем параметры решетки линейно возрастают с увеличением концентрации водорода. С уменьшением атомной концентрации от 0,65 до нуля происходит двухфазный распад MnH<sub>y</sub> →  $\alpha$  MnH<sub>y</sub> +  $\beta\alpha$  – Mn, причем средний состав по водороду снижается за счет увеличения количества  $\alpha$  – Mn, а параметры ГПУ решетки не изменяются ( $a = 2,668, c = 4,330 \text{ \AA}$ ). По мере увеличения концентрации водорода объем решетки возрастает по линейной зависимости. Гидрид Mn при нормальных условиях метастабильно устойчив. Поскольку в работах [13, 99, 100] не отмечено образования  $\gamma$ –модификации, как при электроосаждении Mn [97], то можно предположить, что она является промежуточной структурой при фазовых переходах в процессе электролиза Mn.

Механизм образования ОН в покрытиях из Mn представляется следующим образом. Очевидно, что при осаждении Mn в движущемся поверхностном слое в результате действия высокого давления происходит образование метастабильной  $\varepsilon$ –фазы, а по мере зарастания слоев в глубь осадка протекает фазовое превращение  $\varepsilon$ –Mn →  $\alpha$  – Mn, сопровождающееся уменьшением удельного объема решетки, что вызывает появление ОН растяжения. Возникновение частично аморфной плотной пленки с включением гидроксида марганца может служить косвенным подтверждением существования при электролизе Mn сильновозбужденного состояния в движущемся поверхностном слое. Поскольку такая пленка может являться барьером для выхода водорода наружу, то ею предотвращается спад давления водорода в ловушках, что обуславливает задержку разложения метастабильных гидридных фаз Mn. Благодаря этому обстоятельству может обеспечиваться пониженный уровень ОН растяжения в послеелектролизном периоде времени. Однако существенные изменения ОН происходят при введении в раствор электролита Se.

В случае осаждения Mn из раствора электролита, содержащего селенистую кислоту или селенат аммония, в покрытии присутствует интерметаллическая фаза MnSe, а Se в элементарном виде имеется в незначительном количестве [101]. Подчеркнем, что введение в раствор электролита селенита или селената резко снижает уровень растягивающих ОН вплоть до изменения их знака на противоположный [102]. Вновь обратим внимание на тот факт, что соединение MnSe образуется при давлении 9 ГПа и температуре 25<sup>0</sup> с гексагональной решеткой ( $a = 3,63, c = 5,91 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ) [ASTM 26 – 1247]. Поскольку ее объем 33,7  $\text{\AA}^3/\text{атом}$  значительно больше, чем у  $\alpha$ –Mn (12,2  $\text{\AA}^3/\text{атом}$ ) и  $\varepsilon$ –гидрида MnH<sub>0,94</sub> (13,8  $\text{\AA}^3/\text{атом}$ ), то это обстоятельство, очевидно, является одной из основных причин не только снижения уровня ОН растяжения, но и возникновения ОН сжатия, причем за счет образования фазы высокого давления.

**Кобальт.** Осаждение Co из раствора электролита с высокой кислотностью pH ~ 2 приводит к возникновению неустойчивой модификации  $\gamma$  – Co с ГЦК решеткой, при этом ОН растяжения имеют наибольшее значение ~ 310 МПа [103]. С повышением pH от 2,0 до 2,6 в осадках создается уже двухфазная система, состоящая из  $\gamma$  – Co и устойчивого при нормальных условиях  $\varepsilon$  – Co с ГПУ решеткой. В этом интервале значений pH наблюдается спад ОН растяжения по линейной зависимости до ~ 150 МПа. При увеличении pH до ~ 5,6 их значения остаются на этом уровне. Осаждение при pH 2,6 – 5,6 приводит к появлению только устойчивой  $\varepsilon$ –фазы.

Осаждение Co при pH ~ 1,0 – 2,5 происходит в условиях сильного выделения на катоде водорода [104]. Установлено [103], что покрытия, полученные при низких значениях pH 1,3 – 1,9, содержат значительно меньшее количество водорода, чем в случае осаждения при высоких pH 2,6 – 6,2. Водород, образуя твердый раствор внедрения с обеими модификациями Co, увеличивает параметры их решеток [62]. Период  $a$  решетки  $\varepsilon$  – Co возрастает от 2,501 до 2,512  $\text{\AA}$ , а  $c$  – от 4,066 до 4,072  $\text{\AA}$ . Параметр  $a$  решетки для  $\gamma$  – Co увеличивается от 3,548 до 3,557  $\text{\AA}$ . Водород является стабилизатором  $\gamma$ –модификации [62]. Плотные покрытия с мелкокристаллической структурой осаждаются при pH ~ 2, а при переходе к значениям pH выше 3 наблюдается образование более крупных кристаллов с развитой внутренней поверхностью, доступной для проникновения ионов иода [105]. Это обстоятельство может означать то, что хотя в покрытиях Co, осаждаемых при повышенных значениях pH, содержится большое количество водорода [103], однако не имеются эффективные барьеры для его выхода наружу. В таком случае, по-видимому, следует ожидать снижения уровня давления в ловушках.

В работе [106] показано, что в среде водорода при высоких давлениях и температурах происходит фазовый переход  $\varepsilon$  →  $\gamma$  с гистерезисом. С ростом давления водорода повышается его концен-

трация в твердом растворе внедрения, а с увеличением температуры – уменьшается. При  $P = 6,5$  ГПа и  $T = 225^0$  он имеет состав  $\text{CoH}_{0,51}$ . Процесс образования раствора Co – H определяется поверхностными эффектами, а не скоростью диффузии водорода. В системе Co – H при температурах выше  $150^0$  и давлениях до 6,5 ГПа не наблюдается расслоения твердого раствора на две фазы, то есть рост давления не сопровождается изоморфным превращением. Увеличение объема решетки, приходящегося на один атом Co в  $\epsilon$ -решетке, линейно растет с увеличением содержания водорода  $\Delta V_\epsilon/n = 1,65 \text{ \AA}^3$ . Важная особенность состоит в том, что распад раствора Co – H при нормальных условиях носит двухфазный характер, причем одной фазе соответствует структура с параметрами решетки твердого раствора с концентрацией водорода  $n$ , а второй – структура Co без водорода.

Механизм образования ОН при осаждении Co представляется следующим образом. Вследствие действия высокого давления возникают метастабильные гидридные  $\gamma$ - и  $\epsilon$ - фазы. По мере зарастания слоев в глубь растущего осадка фазовые переходы сопровождаются уменьшением удельного объема, что вызывает появление ОН растяжения. Образование двухфазной системы связано с тем обстоятельством, что превращение  $\gamma - \text{Co} - \text{H} \rightarrow \gamma - \text{Co}$  запаздывает относительно перехода  $\epsilon - \text{Co} - \text{H} \rightarrow \epsilon - \text{Co}$  из-за стабилизации фазы  $\gamma$ -Co водородом. Учитывая особенности разложения твердых растворов Co, суммарное уменьшение объема составляет  $\Delta V = \Delta V_\gamma + \Delta V_\epsilon$ , где  $\Delta V_\gamma = V_\gamma(0) - V_\gamma(n)$ ;  $\Delta V_\epsilon = \Delta V_\epsilon(0) - \Delta V_\epsilon(n)$ . Из этого соотношения следует, что уменьшение содержания водорода в осадке обуславливает снижение растягивающих ОН в случае изменения рН раствора электролита от  $\sim 2$  до  $\sim 2,6$ . Возможно, что при осаждении покрытий с рН раствора электролита больше 2,6 в движущемся поверхностном слое не происходит образования  $\gamma$ -фазы, а возникает только гидридная фаза  $\epsilon$ -Co. Тогда из такого допущения вытекает, что в результате спада давления из-за отсутствия эффективных барьеров для выхода водорода наружу протекает фазовый переход  $\epsilon - \text{Co} - \text{H} \rightarrow \epsilon - \text{Co}$ . Поскольку в этом случае величина  $\Delta V$  меньше, чем при совместном распаде твердых растворов  $\gamma$  и  $\epsilon$ , то образуются ОН растяжения с более низкими значениями.

Не останавливаясь далее подробно на других примерах, подтверждающих обоснованность предложенной концепции образования ОН в электролитических покрытиях, отметим только условия, при которых происходит возникновение гидридных фаз переходных металлов.

**Железо.** Хотя возможность образования твердого раствора внедрения водорода в Fe подвергается сомнению [107], не исключается вероятность возникновения его метастабильных гидридов, или, скорее всего, его гидридоподобных комплексов [108].

В работе [109] при давлении 6,7 ГПа газообразного водорода и температуре  $250^0$  получены сплавы системы Fe – H с содержанием водорода  $n \sim 0,65 - 0,81$ .  $\epsilon$ - гидрид имеет ГПУ решетку с  $a = 2,686$  и  $c = 4,380 \text{ \AA}$ . Скачок при изменении объема решетки при полиморфном превращении устойчивой  $\alpha$ -фазы с ОЦК решеткой в метастабильную  $\epsilon$ -фазу гидрида состава  $\text{FeH}_{0,8}$  составляет  $\sim 16\%$ , а для стехиометрии  $\text{FeH} - \sim 20\%$ . Исследования [109] показали, что гидрид Fe крайне неустойчив и при нормальных условиях практически полностью разлагается. Очевидно, это обстоятельство не позволяет установить его наличие в электролитических осадках Fe. Следует отметить, что при совместном сжатии Fe и водорода в ячейке высокого давления при комнатной температуре авторы работы [110] визуально наблюдали макроскопическое расширение железного образца, начинающееся при гидростатическом давлении в 3,5 ГПа. Рентгеноструктурные исследования показали, что при P выше 3,5 ГПа в расширяющемся образце появляются дополнительные линии, которые очень хорошо могут быть приписаны двойной гексагональной плотной упаковке атомов (*double – hexagonal close – packed, dhcp*) в кристаллической структуре Fe, появляющиеся помимо линий ОЦК решетки  $\alpha - \text{Fe}$  в спектре. Линии  $\alpha - \text{Fe}$  постепенно исчезают между 9,45 и 14,7 ГПа, в то время как линии *dhcp* структуры не изменяются вплоть до максимально приложенного давления в 62 ГПа. Установлено, что структурные изменения обратимы и при циклическом нагружении повторяются. Увеличение объема решетки при 3,5 ГПа объясняется образованием почти стехиометрического соединения  $\text{FeH}_{0,94}$ .

**Родий.** Показано [111], что содержание водорода при давлениях 4 – 6,0 ГПа в Rh составляет  $n \sim 0,4 - 0,65$ . При давлении 4 ГПа и температуре  $250^0$  происходит изоморфное превращение. Система Rh – H с содержанием водорода  $n \sim 0,4 - 0,5$  двухфазна и состоит из Rh с исходной ГЦК решеткой ( $a = 3,803 \text{ \AA}$ ) и гидридной фазы с той же решеткой, период ( $a = 4,02 \text{ \AA}$ ) которой на 6% больше, чем у чистого Rh. Параметр решетки не зависит ни от величины давления, ни от суммарного состава по водороду двухфазной смеси. Выделение водорода при  $25^0$  прекращается через несколько минут.

В осадках Rh возникают различные ОН растяжения, но введение Se способствует снижению их до нулевого уровня [74, 112, 113]. Ю.А. Величко и В.И. Лайнером показано, что содержание Se в покрытиях может достигать 6 – 9%. Влияние Se на ОН можно объяснить аналогичным образом, так как в случае осаждения Cr с Se, а также за счет образования селенидов родия с большим объемом решетки [ASTM 19 – 1047; 19 – 1048; 19 – 1050; 19 – 1051; 19 – 1053]. Также значимую роль может играть образование на поверхности аморфной стеклообразной пленки при осаждении Rh с Se. Поскольку ее возникновение в момент выключения тока сопровождается увеличением удельного объема [85], то это должно приводить к снижению ОН растяжения. Сам факт ее появления говорит в пользу того, что при электролизе движущийся поверхностный слой находится в сильновозбужденном состоянии.

**Палладий.** Увеличение давления водорода при 25<sup>0</sup> приводит к образованию  $\gamma_1$ -фазы в системе Pd – h с содержанием водорода  $n \sim 0,008$  [37], у которой период ГЦК решетки близок к параметру чистого Pd ( $a = 3,8902 \text{ \AA}$  [40]) [114]. При давлении  $\sim 6,7$  кПа происходит фазовый переход с образованием  $\gamma_2$ -гидрида со скачкообразным увеличением содержания водорода до  $n \sim 0,6$ . С ростом давления растворимость водорода в  $\gamma_2$ -фазе монотонно повышается до  $n \rightarrow 1$  [37]. Фазы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  имеют решетки одной и той же симметрии, но с большими значениями периодов [13, 37, 114]. С возрастанием содержания водорода до  $n \sim 0,7$  увеличение объема решетки, приходящегося на один атом Pd, составляет  $\Delta V_\gamma/n = 2,9 \text{ \AA}^3$  [13].

**Рений.** В работе [115] показано, что при температуре 250<sup>0</sup> растворимость водорода в Re монотонно увеличивается с ростом давления, достигая  $n = 0,06$  при давлении 7 ГПа и  $n = 1,13$  при давлении 9 ГПа. Включение водорода в решетку не изменяет ее симметрии, а лишь приводит к возрастанию параметров ГПУ решетки по линейной зависимости. Увеличение объема, приходящегося на один атом Re, составляет  $\partial V/\partial n \sim 2,5 \text{ \AA}^3$ . Для гидрида с составом ReH<sub>0,23</sub> параметры решетки имеют значения  $a=2,801$   $c=4,465 \text{ \AA}$ , и после выхода водорода они возвращаются к исходным величинам.

**Образование в покрытиях остаточных напряжений различного знака.** В группу металлов, которые при электроосаждении проявляют двойственность в знаке ОН, входят такие элементы, как Cu, Ag, Au, Ga и Sb. Очевидно, что такое явление обусловлено различным знаком объемных изменений при осаждении этих переходных и непереходных металлов. Выше выяснились возможные причины разного характера объемных изменений на основе учета неоднородных структурно-фазовых превращений в переходных металлах под действием того или иного уровня давления. Однако наличие двойственности знака ОН при осаждении таких полуметаллов, как Ga и Sb, указывает на необходимость рассмотрения объемных изменений не только в связи с давлением, но и с изменением электронного строения атомов в процессе электрокристаллизации. Поскольку нами предполагается, что движущийся поверхностный рН-слой находится в сильновозбужденном квазиджидком агрегатном состоянии, то при электрокристаллизации в первую очередь должно происходить восстановление нарушенных стабильных электронных конфигураций атомов. Известно, что величина объемных изменений при кристаллизации расплавленных металлов непосредственно связывается с электронным строением атомов и определяется вероятностью нарушения и возникновения при изменении агрегатного состояния атомов энергетически устойчивых (стабильных) электронных конфигураций атомов [83, 116, 117]. Поэтому проведем сопоставление знаков и величин объемных изменений при кристаллизации ряда металлов и полуметаллов, для которых характерен тот или иной знак ОН в зависимости от условий и режимов осаждения. В табл. 1 приведены значения изменения объема при кристаллизации некоторых элементов, заимствованные из работы [117].

Таблица 1. Изменение объема при кристаллизации элементов

Элемент	Электронная конфигурация	$\Delta V/V, \%$
<i>sd</i> -элементы, переходные металлы		
Cu	$3d^{10} 4s^1$	- 4,33
Ag	$4d^{10} 5s^1$	- 5,40
Au	$5f^{10} 6s^1$	- 5,67
<i>sp</i> -элементы, полуметаллы		
Ga	$4s^2 4p^1$	+3,33
In	$5s^2 5p^1$	- 1,98
Tl	$6s^2 6p^1$	- 3,23
Ge	$4s^2 4p^2$	+5,10
Sn	$5s^2 5p^2$	- 3,00
Pb	$6s^2 6p^2$	- 3,56
Sb	$5s^2 5p^3$	+0,95
Bi	$6s^2 6p^3$	+2,90

Видно, что для элементов группы меди (Cu, Ag, Au) характерна усадка, то есть уменьшение объема жидкого металла при его затвердевании, которая отражает изменение характера межатомной связи и взаимного расположения атомов при изменении агрегатного состояния. Поскольку стремление слоев кристаллизующегося металла к уменьшению объема порождает появление ОН растяжения, которые наблюдаются при определенных условиях и режимах осаждения Cu, Ag и Au, то это обстоятельство может служить косвенным подтверждением высказанного предположения, что состояние поверхностного слоя при электроосаждении действительно является квазижидким. Последнее хорошо согласуется с известным фактом возникновения ОН сжатия при осаждении Ga и Sb, формирование которых возможно вследствие увеличения объема при их кристаллизации, о чем свидетельствуют данные табл.1. Интересно отметить, что хотя при кристаллизации Bi происходит также увеличение объема, однако в его покрытиях всегда возникают только ОН сжатия в отличие от осадков Ga и Sb. Поэтому можно предположить, что появление при определенных условиях электролиза ОН растяжения в осадках Ga и Sb, а также ОН сжатия в покрытиях Cu, Ag и Au обусловлено преобладанием объемных изменений от структурно-фазовых превращений под действием давления в приповерхностной области и толще осаждаемого покрытия над объемными изменениями от перестроек электронных конфигураций атомов при электрокристаллизации в приповерхностном слое. Зависимость изменения удельного объема кристаллических структур ряда переходных металлов и полуметаллов от величины давления представлена в табл. 2 [118], а степень изменения их объемов при различных видах полиморфных превращений указана в табл. 3.

Таким образом, если в приповерхностной области удельный объем кристаллической структуры осаждаемого металла уменьшается вследствие действия высокого давления, то по мере зарастания слоев в глубь осадка стремление к увеличению объема из-за спада давления вызывает появление ОН сжатия.

Если в дальнейшем в покрытии возрастает давление водорода в ловушках, то это может повлечь за собой или снижение их величины, или возникновение ОН растяжения за счет обратного фазового перехода. Вполне возможно, что этим обстоятельством обусловлена двойственность знака ОН при осаждении Cu, Ag, Au, Ga и Sb. Помимо того, поскольку Cu, Ag и Au относятся к группе металлов, на которых водород адсорбируется, то рассмотрим также возможность изменения знака ОН вследствие фазовых гидридных превращений, а также фазовых переходов в образующихся при электролизе соединениях.

Таблица 2. Коэффициенты зависимости  $\Delta V/V = -aP + bP^2 - cP^3$ , описывающей изменение объема  $V$  от давления  $P$  (бар) ( $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ )

Элемент	Пределы изменения давления	$a \cdot 10^7, \text{ Па}$	$b \cdot 10^{12}, \text{ Па}^2$
Cu	0 – 45000	6,6211	1,0985
Ag	0 – 45000	9,0310	2,3167
Zn	0 – 45000	16,2710	5,6443
Cd	0 – 45000	21,1400	11,3580
In	0 – 45000	25,7090	20,1430
Sn	0 – 45000	18,1550	6,1227
Tl	0 – 35000	26,6460	14,6230
Pb	0 – 35000	23,6110	13,2220
Bi	0 – 25000	32,2860	26,5290
Для In $c = 1,2498 \cdot 10^{-16}$			

Таблица 3. Кристаллическая структура, вид и условия превращения некоторых полуметаллов при высоком давлении и температуре  $25^\circ$  [39 – 41, 86]

Кристаллическая структура	Вид превращения	$P, \text{ ГПа}$	$\Delta V/V, \%$
GaI, орторомбическая	GaI → GaII	>2,0	–10,0
GaII, тетрагональная			
SbI, ромбоэдрическая	SbI → SbII	7,0	–12,0
SbII, кубическая			
SbIII, моноклинная			
SbIII, тетрагональная	SbII → SbIII	13 – 16	–22,0
		8,5	–20,4

	SbII → SbIII		
BiI, ромбоэдрическая	BiI → BiII	2,5 – 2,7	–11,0
BiII, моноклинная	BiII → BiIII	3,55	–17,0
BiIII, моноклинная	BiIII → BiIII	2,7	–11,3
BiIII, тетрагональная	BiIII → BiIII	2,9	–13,0
BiIII, орторомбическая	BiIII → BiIII	9,0	–23,0
BiIV, кубическая	→ BiIV		
TIII, гексагональная	TIII → TIII	6,0	–5,0
TIII, кубическая	TIII → TIII		
PbI, кубическая	PbI → PbII	13,0	–18,0
PbII, кубическая	PbI → PbII		

**Медь.** В системе Cu – H существует неустойчивый  $\epsilon$ -гидрид CuH [62, 69, 107] с гексагональной решеткой типа вюрцита ( $a = 2,89$ ,  $c = 4,63$  Å;  $Z = 2$ ), а также  $\gamma$ -гидрид с ГЦК решеткой [69]. При возникновении  $\epsilon$ -гидрида объем решетки возрастает на  $\sim 40\%$  [62, 107]. Следовательно, фазовое превращение  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -гидридов в  $\gamma$ -фазу с ГЦК решеткой для чистой меди ( $a = 3,6148$  Å;  $Z = 4$  [40]) должно приводить к образованию ОН растяжения. Действительно, данные работы [24] свидетельствуют о том, что в начальные моменты осаждения Cu из сульфатного раствора электролита на подложку из чистого Ni вначале возникают временные напряжения сжатия, которые по мере роста осадка переходят в растягивающие в глубине слоя  $\sim 5$  мкм. Также обратим внимание на следующее обстоятельство.

В случае электролиза при низких значениях кислотности сернокислого раствора электролита в осадок внедряется закись меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  [101]. Исследования [119] полиморфизма  $\text{Cu}_2\text{O}$  (кубическая структура типа куприта,  $a = 4,27$  Å) при  $25^\circ$  и давлениях до 24 ГПа показывают, что с ростом давления происходит монотонное уменьшение объема решетки по линейной зависимости. Исходная кубическая структура I при давлении 10 ГПа переходит в модификацию II с гексагональной решеткой типа  $\text{CdCl}_2$  ( $a = 2,90$ ,  $c = 19,31$  Å) со скачкообразным уменьшением объема на 3,7%. Изменение объема со скачком на 11,1% имеет место при переходе модификации II в структуру III с решеткой того же типа, но с уменьшенными параметрами. При давлениях вплоть до 24 ГПа не происходит разложения  $\text{Cu}_2\text{O}$  на CuO и Cu, а при его снижении до нуля наблюдается возврат к исходной структуре. Таким образом, если в процессе электролиза захватывается  $\text{Cu}_2\text{O}$  и при этом действует высокое давление водорода, о чем свидетельствуют упомянутые выше данные работы [47], то стремление решетки к уменьшению объема вызывает появление временных напряжений растяжения. Его спад может обусловить не только снижение их уровня, но и создание сжимающих ОН. Появление на поверхности после осаждения Cu квазиаморфной пленки [120] указывает на наличие при электролизе меди сильновозбужденного состояния в поверхностном слое.

Введение сульфатного раствора электролита меднения 0,13 г/л сегментовой соли приводит к образованию ОН сжатия, при меньшем ее содержании – растяжения [121]. Подобная закономерность отмечается в [122], причем не наблюдаются различия в поведении ионов K и Na на формирование ОН [123]. Это обстоятельство, возможно, связано с влиянием давления на различный характер изменений объема интерметаллических соединений, возникающих в результате внедрения щелочных металлов в электроды [32], а также при образовании и разложении их гидридов [124] и протекания в них фазовых превращений [125, 126].

**Серебро.** Взаимодействие водорода с Ag приводит к образованию гидридов [40, 107], причем отмечается существование кристаллической структуры с ГЦК решеткой. При электроосаждении Ag появляется устойчивая  $\gamma$ -модификация с ГЦК решеткой и метастабильная  $\epsilon$ -фаза с ГПУ решеткой ( $a = 2,86$  Å;  $c/a = 1,63$ ) [11, 127, 128]. Предполагают [127], что существование  $\epsilon$ -фазы возможно только в виде тонких нитевидных кристаллов. В процессе осаждения с ростом толщины осадка происходит постепенный переход  $\epsilon \rightarrow \gamma$  [128]. После выключения тока  $\epsilon$ -фаза быстро исчезает, при этом наблюдается растворение тонких дендритов черного Ag и рост более крупных. По мнению авторов [11, 127, 128], структура кристаллов Ag определяется не кинетическими параметрами осаждения (перенапряжение катода, скорость процесса), а термодинамическими условиями зарождения и роста кристаллов  $\epsilon$ -фазы, причем в тонких слоях, по-видимому, термодинамически более выгодно образование  $\epsilon$ -модификации, чем кубической. При электролизе остаток Ag чернеет и увеличивается в объеме [107]. Если исходить из данных [128], то при превращении  $\epsilon$ -фазы в устойчивую  $\gamma$ -фазу ( $a = 4,086$  Å;  $Z = 4$  [40]) объем решетки возрастает на  $\sim 3\%$ . Следовательно, такой

переход должен сопровождаться появлением ОН сжатия. Обратим также внимание на следующее обстоятельство.

Важным фактором, влияющим на кинетику катодного восстановления Ag, является природа вводимой в раствор электролита серебряной соли [101]. Так, при введении Ag<sub>2</sub>O происходит постепенное и равномерное снабжение Ag прикатодного слоя за счет растворения Ag<sub>2</sub>O. Авторами работ [129, 130] показано, что в черных кристаллах Ag<sub>2</sub>O помимо нитевидной кристаллизации протекает процесс рекристаллизации с образованием бесцветных или желто-коричневых кристаллов Ag<sub>2</sub>O. Они допускают, что это связано с протеканием фазового перехода в условиях всестороннего сжатия давлением кристаллов состава Ag<sub>2</sub>O, приводящего к образованию твердого молекулярного Ag в гексагональной решетке AgO. При действии высоких давлений (до 29 ГПа) в кристаллах Ag<sub>2</sub>O происходит структурный фазовый переход решетки типа куприта ( $a = 1,736 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ) в гексагональную [119; 131]. Гексагональной структуре отвечают бесцветные кристаллы [129, 131]. Исследования [119] полиморфизма Ag<sub>2</sub>O свидетельствуют, что при давлении 0,4 ГПа протекает фазовый переход, сопровождающийся уменьшением объема решетки на ~ 6,5%. При давлении 1,17 ГПа объем предположительно гексагональной решетки ( $a = 3,220$ ;  $c = 21,728 \text{ \AA}$ ) уменьшается на ~ 6%. Существует еще одна фаза высокого давления с гексагональной решеткой ( $a = 4,71$ ,  $c = 7,86 \text{ \AA}$ ;  $Z = 3$ ), образование которой при давлении 0,4 ГПа сопровождается уменьшением объема на ~ 4,4% [131]. Итак, если допустить, что в осадок внедряется Ag<sub>2</sub>O, то действие высокого давления водорода из-за его накопления в ловушках Ag [13] может приводить к фазовым превращениям, сопровождающимся уменьшением объема решетки. Это обстоятельство может явиться одной из причин возникновения ОН растяжения, а его спад породить ОН сжатия.

**Золото.** В работе [132] синтезирован гидрид Au при высоком давлении водорода. После выдержки при  $28 \leq P_{H_2} \leq 65$  кбар и  $T \geq 350^0$  поверхность Au всегда покрывается слоем гидрида. При нормальных условиях гидрид Au имеет кристаллическую структуру с ромбической решеткой с  $a = 6,80$ ,  $b = 9,61$  и  $c = 7,85 \text{ \AA}$ .

#### **Образование сжимающих остаточных напряжений при осаждении полуметаллов.**

В полуметаллах Ga, Zn, Cd, In, Sn, Tl и Pb, обладающих кристаллическими структурами, промежуточными между структурами металлов и ковалентных кристаллов, а также в Sb и Bi с ковалентной связью, разрушение их направленных связей при высоком давлении приводит к уменьшению объемов их решеток [40, 41, 118] (см. 2 и 3). В Ga, Sb, Zn, Cd, Sn, Tl, Bi реакция выделения водорода идет без хемосорбции, но в процессе формирования покрытий возможно его адсорбирование по границам зерен [45]. Образование водородных пузырей и разрушение покрытий из Zn, Cd, Sn и Pb в виде вспучивания [16, 44] свидетельствует о постепенном его накоплении в ловушках с высоким давлением. Показано [44, 45], что причиной эффекта самопроизвольной генерации диффузионно-подвижного водорода в блестящих цинковых покрытиях является деструкция органических включений. Рассмотрим механизм формирования ОН сжатия в покрытиях из элементов этой группы, иллюстрируя его на примере осаждения Sn.

Следует отметить, что если при электрокристаллизации происходила только усадка осаждаемого Sn на 3% (см. табл. 1), но тогда возникли бы ОН растяжения, что экспериментально не подтверждается. Это указывает на то, что образование ОН сжатия обусловлено объемными изменениями вследствие фазовых переходов. Превращение  $\beta - \text{Sn} \rightleftharpoons \gamma - \text{Sn}$  при температуре 300 К и давлении ~ 11 ГПа сопровождается изменением объема решетки на  $\pm 19\%$  [39]. Устойчивая фаза  $\beta - \text{Sn}$  при нормальных условиях имеет ОЦТ структуру с  $a = 5,8317$  и  $c = 3,1813 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$  [40]. Модификация высокого давления  $\gamma - \text{Sn}$  при 300 К обладает ОЦК решеткой [39]. Если при электролизе в движущемся поверхностном слое возникает неустойчивая  $\gamma$ -фаза с ОЦТ решеткой, то фазовое превращение к устойчивой ОЦТ модификации обуславливает стремление нижележащих от подвижной поверхности слоев к расширению, что является причиной образования ОН сжатия (рис.3,б). Аналогичным образом объясняется возникновение ОН сжатия в покрытиях из других полуметаллов.

Коснемся кратко вопроса послеелектролизных изменений ОН. Как уже упоминалось выше, после окончания электролиза в покрытиях независимо от природы осаждаемого металла и знака ОН происходит их изменение, при этом, как правило, наблюдается сжатие осадка [8, 9, 11, 12, 22–24, 26–28, 95] и Pd [22] после выключения тока в течение нескольких минут отмечается рост ОН растяжения, а в осадках Zn, Cd, Sn и Bi обнаруживается существенное уменьшение во времени ОН сжатия, причем нередко со сменой знака на противоположный [8, 9, 24]. Отсюда вытекает вывод, что в послеелектролизном периоде времени осажденный металл находится в метастабильном состоянии. Последнее означает, что в осадках существует внутреннее нагрузочное воздействие, приводящее к

протеканию в осадках неравновесных термодинамических процессов. Очевидно, что причинами периодического динамического характера механического нагружения являются изменения давления водорода в ловушках, а также спонтанные фазовые превращения.

Рост растягивающих ОН после выключения тока, например, в покрытиях Ni и Pd можно объяснить тем, что в процессе замедленного спада давления некоторое время продолжается разложение метастабильных гидридов Ni и Pd, сопровождающееся уменьшением удельного объема решеток. О возможности протекания фазовых превращений после электролиза также свидетельствует образование на поверхности осадков Zn, Cd, Ag, Sn и других металлов нитевидных кристаллов, инкубационный период появления которых находится в пределах от нескольких недель до нескольких лет [64]. Рассмотрим влияние возможных обратных фазовых переходов на изменение ОН, например, в осадках Sn. В момент выключения тока в покрытии действуют временные сжимающие напряжения, которые, как показано выше, обусловлены возникновением при фазовом переходе устойчивой  $\beta$ -фазы. Очевидно, что после выключения тока рост давления водорода в ловушках, например, вследствие эффекта генерации диффузионно-подвижного водорода [45], вызывает обратный фазовый переход  $\beta - \text{Sn} \rightarrow \gamma - \text{Sn}$  с сокращением объема. Таким образом, процесс обратного фазового перехода обуславливает снижение первоначальных сжимающих напряжений, что отмечено в исследованиях [8]. В дальнейшем спад высокого давления водорода в течение определенного времени опять может вызвать обратное фазовое превращение, при котором уже осуществляется переход вида  $\gamma - \text{Sn} \rightarrow \beta - \text{Sn}$ . Очевидно, что результатом таких циклических структурно-фазовых переходов  $\gamma - \text{Sn} \rightleftharpoons \beta - \text{Sn}$  в условиях сильного обогащения межфазных границ водородом является не только изменение остаточного напряженного состояния, но и образование на поверхности нитевидных кристаллов. Поскольку они представляют собой монокристаллы  $\beta - \text{Sn}$  [64], то представляется, что на межфазных границах появляются квазижидкие H-слои и по механизму  $\gamma - \text{Sn} \rightarrow \text{H} \rightarrow \beta - \text{Sn}$ , подобному [56], но при комнатной температуре и действии градиента давления происходит экструдирование нитевидных кристаллов. Изменение ОН в послеелектролизном периоде времени и появление нитевидных кристаллов на поверхности покрытий Zn, Cd, Ag и других металлов, по-видимому, связано с протеканием подобных процессов.

Анализ предложенного нового подхода к исследованию природы и механизма образования ОН в электролитических покрытиях на основе экспериментальных данных литературы свидетельствует об удовлетворительной качественной трактовке наблюдаемых закономерностей. Из проделанной работы можно сделать вывод, что учет внешних и внутренних нагрузочных воздействий при электролизе металлов и рассмотрение движущегося поверхностного слоя в условиях механического нагружения как системы сильно возбужденных кристаллов, далекой от состояния равновесия, позволяет с единых позиций объяснить сложное взаимодействие различных явлений и процессов, происходящих в осаждаемых материалах. Поэтому проведенный анализ обоснованности выдвинутой концепции может явиться основой для создания расчетных моделей для определения и регулирования ОН в электролитических покрытиях. Однако этим дело не ограничивается. Как нам представляется, основные положения высказанной концепции в виде гипотезы могут быть использованы для объяснений ряда аномальных явлений, имеющих место в электрохимических процессах анодного и катодного растворения, катодного осаждения и электролитного нагрева металлов [29–32]. В этой связи предложена гипотеза [6, 7], что при анодном растворении металлов в движущемся поверхностном слое возникает сильновозбужденное сдвижгонеустойчивое состояние, обусловленное действием ударно-волновой нагрузки на атомнокристаллических структурных уровнях, появление которой связано с импульсивным характером перераспределения электронной плотности в каждые моменты времени ионизации атомов при их взрыве с поверхности. В зависимости от условий и режимов анодного растворения состояние поверхностного слоя может быть упругим, упругопластическим, вязкопластическим, вязким и т.д. Такой слой впервые назван P-слоем [6]. Обсудим кратко этот вопрос.

Действительно, в рамках только электрохимических представлений невозможно объяснить такие явления, как отделение от растворяемой поверхности анода микро- и макроскопических частиц металла с размерами  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  мм, их взрывной выброс в виде пылевидных облаков, отрыв анодных пленок от поверхности с частицами металла, распыление частиц металла при катодной поляризации, ускоренный массоперенос щелочных металлов в глубь катода и легирующих элементов при анодной электролитной химико-термической обработке, эмиссия высокой энергии (эффект Флейшмана – Понса), появление периодических и стохастических осцилляций потенциала и (или) тока, развитие неустойчивости их колебаний и др. При их анализе нетрудно заметить специфический характер

деформации и разрушения в процессе электрохимического анодного растворения материалов. Проведем некоторые аналогии. Так, П. Бриджменом [133] обнаружен эффект “взрывной эмиссии”, состоящий во взрывообразном выбросе вещества из зоны действия больших сдвиговых напряжений при образовании тангенциального разрыва движения среды, которые создавались в поворотной накопительной при давлении  $\approx 5$  ГПа (50 кбар). Если считать, что отделение анодных пленок происходит по откольному механизму, то следует учитывать ударно-волновой характер нагружения приповерхностной области растворяемого металла. Очевидно, что появление при анодном растворении отдельных частиц металла в шламах электролита связано с протеканием в приповерхностной области анода процесса разрушения по схеме “сдвиг–поворот–отрыв”, которая реализуется при периодическом воздействии механического поля [134]. Известно, что достаточно интенсивные механические воздействия, приводящие к созданию сдвиговых деформаций, сопровождаются излучениями электромагнитных волн в диапазоне от радиочастот до рентгеновских лучей, тепловых и  $\beta$ -электронов, электризацией поверхности и др. [135], а также эмиссией нейтронов из гетероструктур Ag/ Pd/ PdO, насыщенных водородом (дейтерием) электрохимическим путем [136]. Сопоставление только этих фактов уже говорит в пользу предположения о существовании ударно-волновых нагрузок в поверхностном слое при реализации электрохимических процессов. Вполне очевидно, их действие определяет не только напряженно-деформированное состояние материала поверхностного слоя, но и состояние тонкого приэлектродного пограничного слоя раствора электролита, поскольку механическое воздействие играет свою роль, как отмечается в [137], в образовании катодной пленки при хромировании. Возникает закономерный вопрос, какую роль, кроме отмеченных выше эффектов, могут играть сильновозбужденные рН- и Р-слои в электрохимической системе? Если их учитывать, то ее можно представить как автоколебательную систему, поскольку в таком случае в ней появляется один важный элемент. Как известно [138], необходимыми элементами автоколебательной системы являются: 1) собственно колебательная система; 2) источник постоянной энергии; 3) регулирующий (клапанный) элемент, управляющий поступлением энергии в колебательную систему; 4) цепь обратной связи между колебательной системой и регулирующим устройством. Поскольку полагается, что рН – и Р-слои находятся в сильновозбужденном состоянии, характеризуемое [49, 50] изменением числа степеней свободы и коллективными колебательными движениями атомов, то это обстоятельство приводит к появлению электрических полей, которые влияют на условия прохождения электронов через решетку, а также возникновению в электронной подсистеме возбужденных короткоживущих электронных состояний, связанных с беспорядком и поддерживаемые внешним воздействием [50]. Другими словами, в этих сильновозбужденных слоях электроны могут переходить из состояний, где их подвижность была велика, в состояния, где их подвижность много меньше. Этим обстоятельством, по-видимому, может быть объяснен эффект отрицательной дифференциальной проводимости, имеющий место при прохождении тока через систему раствор электролита – металл, например, при электролитном нагреве [29], поскольку падающая ветвь на вольт-амперной характеристике возникает в силу определенных особенностей или энергетического спектра носителей тока – электронов и (или) дырок, либо их взаимодействия с колебаниями решетки [139]. Таким образом, возможно, что рН- и Р-слои выполняют функции регулирующих (клапанных) механизмов в автоколебательной электрохимической системе, с чем, по-видимому, связано появление периодических и стохастических осцилляций потенциала и (или) тока, а также развитие их неустойчивости.

В данной статье развит концептуальный подход к рассмотрению проблемы образования ОН при ЭОМ и ряда явлений, происходящих в электрохимических процессах, многие доказательства которого носят пока еще качественный характер. Он может быть весьма полезным для понимания физической природы явлений, а также создания физических и расчетных моделей процессов, происходящих при электрохимическом осаждении, растворении и нагреве металлов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Игнатков Д.А.* Механизм образования остаточных напряжений в электролитических покрытиях // Письма в ЖТФ. 1993. Т.19. Вып. 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. междунар. 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 электролитически 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 осажденных 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. *Noar 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. В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, П.В. Макаров и др. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2 т. Т.1. Новосибирск, 1995.
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. Потанов 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., 1980.
62. Вол А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 1, 2. М., 1962.
63. Брехаря Г.П., Гертуц 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.
68. Snavelly C.A. Theory for the Mechanism of Chromium Plating // Trans. Electrochem. Soc. 1947. V. 92. P. 537–542.
69. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов. Киев, 1975.
70. Шлугер М.А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М., 1961.
71. Проскурников А.А., Крылов Е.И. Получение и свойства гидроксида хрома // Журнал неорганической химии. 1965. Т. 10. № 5. С. 1017–1021. 1967. Т. 12. № 4. С. 867–872.
72. Салли А., Брондз З. Хром. М., 1971.
73. Горбунова К.М., Шишакова Н.А. Структура и механизм образования блестящих электролитических осадков // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1953. Т. 17. № 2. С. 242–245.
74. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М., 1974.
75. Молчанов В.Ф. Эффективность и качество хромирования деталей. Киев, 1979.
76. Аджиев Б.У., Соловьева З.А. О механизме электрокристаллизации хрома разной фазовой структуры // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 116–118.
77. Понятовский Е.Г., Белаш И.Т. Образование и разложение гидроксида хрома при температурах до 400° и давлениях водорода до 20 кбар // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1171–1173.
78. Hume-Rothery W., Wyllie M.R.J. The Structure of Electrodeposited Chromium // Proc. Roy. Soc. 1943. V. 181A. P. 331–334.
79. Brown H., Weinberg M., Claus R.J. Corrosion Studies with Nickel-Chromium Plate // Plating. V. 45. P. 144–147.
80. Konishi S. Stress and Other Properties of Chromium Deposits. II. Stress in Chromium Deposits // J. Met. Finishing Soc. (Japan). 1962. V. 13. P. 339–343.
81. Safranec W.H., Hardy R.W. Use of Selenic Acid for Plating Microcracked, Protective and Decorative Chromium Plate // Plating. 1960. V. 47. P. 1027–1030.
82. Chessin H., Seyb Jr.E. Microcracking in Decorative Chromium Deposits // Plating. 1968. V. 55. P. 821–824.
83. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. М., 1976.
84. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М., 1988.
85. Косевич В.М., Сокол А.А., Бортник Б.И. и др. Релаксационные процессы, развивающиеся при кристаллизации аморфных пленок селена // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 5. С. 1045–1050.
86. Duggin M.J. A High-Pressure phase in arsenic and its relation to pressure-induced phase changes in group 5B elements // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. № 6. P. 1267–1271.
87. Антонов В.Е., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г. Фазовые Т-Р диаграммы систем Ni-D и Ni-H при температурах до 375°С и давлениях до 20 кбар // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 6. С. 1114–1117.
88. Иродова А.В., Глазков В.П., Семенов В.А. и др. Нейтроннографическое исследование структуры гидридов молибдена, родия и никеля // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 3. С. 769–771.
89. Ротинян А.Л., Иоффе Э.Ш., Козич Ю.С., Носова Ю.И. О влиянии водорода на механические свойства электролитического никеля // Докл. АН СССР. 1955. Т. 104. № 5. С. 753–755.
90. Полукаров Ю.М. Исследование строения и магнитных характеристик электролитических осадков ферромагнитных металлов и сплавов в зависимости от условий их получения. I. Никель // Журнал физической химии. 1958. Т. 32. № 5. С. 1008–1015.

91. Полукаров Ю.М., Семенова З.В. О состоянии водорода в электроосажденных слоях никеля по данным магнитных и рентгенографических исследований // Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов. М., 1969. С. 73–77.
92. Горбунова К.М., Ивановская Т.В., Шишаков Н.А. Структура и механизм образования блестящих электролитических осадков // Журнал физической химии. 1951. Т.125. № 8. С. 981–987.
93. Ильюшенко Л.Я. Электролитически осаждаемые магнитные пленки. Минск, 1972.
94. Kendrick R.J. The Effects of Aromatic Sulphonic Acid on the Stress, Structure and Composition of Electrodeposited Nickel // Trans. Inst. Metal Finishing. 1963. V. 40. N 1. P. 19–24.
95. Блестящие электролитические покрытия / Под ред. Ю.Ю. Матулиса. Вильнюс, 1969.
96. Сутягина А.А., Горбунова К.М. Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии добавок поверхностноактивных веществ, содержащих серу // Журнал физической химии. 1961. Т. 35. № 8. С. 1769–1773. № 11. С. 2514–2523.
97. Мусеев В.П., Попова О.С. Рентгенографическое исследование электролитических осадков марганца // Журнал физической химии. 1959. Т. 33. № 10. С. 2183–2189.
98. Агладзе Р.И., Гофман Н.Т., Кабзнадзе Э.В. Влияние водорода на модификацию электролитического марганца // Изв. АН ГССР. 1986. Т. 12. № 2. С. 126–132.
99. Понятовский Е.Г., Белаиш И.Т. Получение и свойства гидрида марганца // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 3. С. 607–608.
100. Белаиш И.Т., Пономарев Б.К., Тиссен В.Г. и др. Ферромагнетизм в системах Mn-H и Mn-D // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. № 2. С. 422–427.
101. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М., 1979.
102. Шулякас А.К., Яницкий И.В., Беленавичене Н.С. Внутренние напряжения марганцевых катодных осадков / Всесоюзная конференция по электрохимии. Тбилиси, 1969. С. 729–730.
103. Полукаров Ю.М. Исследование строения и магнитных характеристик электролитических осадков ферромагнитных металлов и сплавов в зависимости от условий их получения. II. Зависимость строения и коэрцитивной силы осадков кобальта от электрохимических условий их получения // Журнал физической химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 150–156.
104. Соловьева З.А., Абраров О.А. Влияние кислотности раствора на катодную поляризацию при электроосаждении кобальта и никеля // Журнал физической химии. 1956. Т. 30. № 7. С. 1572–1578.
105. Балашова Н.А., Раишков С.Т. Влияние кислотности электролита на свойства электролитических осадков кобальта // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 4. С. 896–898.
106. Белаиш И.Т., Антонов В.Е., Понятовский Е.Г. Система Co-H при высоком давлении водорода // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 1. С. 128–131.
107. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М., 1967.
108. Wallace J. Ordering of Hydrogen in  $\alpha$ -iron // Scripta Met. 1978. V. 8. № 9. P. 791–794.
109. Антонов В.Е., Белаиш И.Т., Дегтярева В.Ф. и др. Получение гидрида железа при высоком давлении водорода // Докл. АН СССР. 1980. Т. 256. № 6. С. 1384–1387.
110. Badding J.V., Hemley R.J., Mao H.K. High-Pressure Chemistry of Hydrogen in Metals: In Situ Study of Iron Hydride // Science. 1991. V. 253. N 5018. P. 421–424.
111. Антонов В.Е., Белаиш И.Т., Дегтярева В.Ф., Понятовский Е.Г. Получение гидрида родия при высоком давлении водорода / Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 2. С. 342–343.
112. Wiesner H.J., Meers H.A. Further Studies in Heavy Rhodium Plating // Plating. 1956. V. 43. P. 347–350.
113. Reid F.H. Some Experimental observations on the Effect of Addition Agents on Stress and Cracking in Rhodium Deposits // Trans. Inst. Metal Finishing. 1959. V. 36. P. 74–76.
114. Маккей К. Водородные соединения металлов. М., 1968.
115. Антонов В.Е., Белаиш И.Т., Малышев В.Ю. и др. Растворимость водорода в рении при давлениях до 90 кбар // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 617–619.
116. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М., 1978.
117. Самсонов Г.В. Физико-химическая природа объемных изменений при затвердевании расплавленных веществ // Физика и химия обработки материалов. 1975. № 6. С. 48–52.
118. Vaidya S.N., Kennedy G.C. // J. Phys. Chem. Solids. 1970. V. 31. № 10. P. 2329–2345.
119. Werner A., Hochheimer H.D. High-pressure x-ray study of Cu<sub>2</sub>O and Ag<sub>2</sub>O // Physical Review. B. 1982. V. 25. № 9. P. 5929–5934.

120. Федотьев Н.П., Хоникиевич А.А. Влияние плотности тока и концентрации серной кислоты на величину внутренних напряжений в электролитических осадках меди // Журнал прикладной химии. 1959. Т. 32. № 11. С. 2497–2502.
121. Федотьев Н.П., Круглова Е.Г. Защита серебряных зеркал меднением // Журнал прикладной химии. 1955. Т. 28. № 3. С. 275–284.
122. Newell T.L. Stress in Electrodeposited Metals // Metal Finishing. 1960. V. 58. № 10. P. 56–62.
123. Naemura T. Comparative Experiments with Potassium and Sodium Cyanide Baths for Copper Plating // J. Metal Finishing Soc. Jap. 1964. V. 15. P. 441–444.
124. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л., 1969.
125. Bashkin I.O., Dymova T.N., Ponyatovskii E.G. On the Structural Transition from NaCl to CsCl Type in Alkali Hydrides // Phys. Stat. Sol. (b). 1980. V. 110. N 1. P. 87–92.
126. Ponyatovskii E.G., Bashkin I.O. New Phase Transitions in Hydrides of the I-A, III-A and IV-A Group Metals // Z. Phys. Chem. N.F. 1985. Bd. 146. S. 137–157.
127. Полукаров Ю.М., Семенова З.В. Исследование структуры электролитических осадков серебра, полученных при больших плотностях тока // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 1. С. 79–84.
128. Полукаров Ю.М., Феклистов Г.А. Исследование начальной стадии электрокристаллизации серебра // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 3. С. 323–328.
129. Волл В.А., Струц А.В. Структурный фазовый переход в микрокристаллах окиси серебра // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 6. С. 35–40.
130. Волл В.А., Струц А.В. Фоторекристаллизация в окиси серебра // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 6. С. 41–45.
131. Серебрянная Н.Р. Полиморфизм  $Ag_2O$  при высоких давлениях // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 1034–1036.
132. Антонов В.Е., Антонова Т.Е., Белаиш И.Т. и др. Получение гидрида золота при высоком давлении водорода // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 376–380.
133. Bridgman P.W. Studies in Large Plastic Flow and Fracture. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press. 1964. Ch. 16. P. 279–292.
134. Панин В.Е., Плешанов В.С., Кибиткин В.В. Эволюция деформационных доменов и кинетика усталостного разрушения поликристаллов дуралюмина на мезоуровне // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 24. С. 51–57.
135. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М., 1973.
136. Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саков Д.М. Электрофизические свойства примесной фазы дейтерия (водорода) и эмиссия нейтронов в гетероструктуре Pd/PdO // Журнал технической физики. 1996. Т. 66. № 4. С. 174–185.
137. Матулис Ю.Ю. О теории электроосаждения Cr из хромовой кислоты // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1986. Т. 3. № 154. С. 3–15.
138. Ланда П.С. Автоколебания в системах с конечным числом степеней свободы. М., 1980.
139. Волков А.Ф., Коган Ш.М. Физические явления в полупроводниках с отрицательной дифференциальной проводимостью // Успехи физических наук. 1968. Т. 96. № 4. С. 633–672.

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.

---