

УДК 539.2:669.24

Структура и свойства композиционных никелевых покрытий, полученных с помощью программируемого импульсного тока при лазерном облучении

В.В. Титаренко, В.А. Заблудовский, Э.Ф. Штапенко

*Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта им. ак. В. Лазаряна,
Украина, 49010 Днепр, Днепропетровская обл., ул. Лазаряна, 2
E-mail: dudkina2@ukr.net; shtapenko@rambler.ru
Поступила в редакцию 12 июня 2017 г., окончательный вариант — 17 января 2018 г.*

Разработан способ нанесения композиционных электролитических покрытий в процессе электроосаждения в электролите с микрочастицами ультрадисперсного алмаза (УДА) в режиме программируемого импульсного тока при одновременном лазерном облучении. Данный метод позволяет осуществлять послойное нанесение градиентных никелевых покрытий толщиной 15-20 мкм с переменным содержанием микрочастиц УДА по глубине покрытия. В слоях, осаждаемых в начальный период процесса, количество частиц УДА минимально (0,10-0,13 ат.%), в слоях, осажденных на более поздних стадиях процесса, концентрация частиц УДА возрастает до 0,19-0,26 ат.%. Градиент концентрации частиц УДА по глубине улучшает адгезионные свойства и повышает износостойкость покрытий, а также позволяет снизить на 16% расход частиц УДА при локальном повышении их концентрации частиц УДА в покрытии до 0,32 ат.%.

Ключевые слова: программируемый импульсный ток, лазерно-стимулированное электроосаждение, композиционные никелевые покрытия, частицы ультрадисперсного алмаза, структура, механические свойства.

DOI: 10.30791/0015-3214-2018-3-34-42

Введение

В последнее время большое внимание уделяется усовершенствованию электролитических металлических покрытий с помощью введения в состав водных растворов электролитов различных дисперсных частиц, которые внедряясь в покрытие улучшают его физико-химические свойства [1-7]. Исследования направлены как на поиск способов интенсификации процессов соосаждения метал-

лов и диспергированных частиц, так и на стабилизацию процессов с целью получения покрытий с заданными свойствами. К ним относятся исследования влияния реверсированного и асимметричного тока, наложения импульсного тока, ультразвука, магнитного поля и внешнего лазерного излучения [2,8-19]. Комплексным решением проблемы улучшения функциональных свойств поверхности представляется модифицирование металлической матрицы частицами ультрадисперсного алмаза

(УДА) с целью получения композиционных электролитических покрытий (КЭП) на основе никеля при нестационарных режимах электролиза с лазерным облучением в процессе электроосаждения.

Широкое использование КЭП на основе никеля [3,5,8,9-19] объясняется как физико-химическими свойствами электролитического никеля — высокой твердостью и износостойкостью, способностью защищать основной металл от коррозии и обеспечивать ему высокую декоративную отделку, — так и легкостью соосаждения с большинством дисперсных частиц различной природы.

Методика эксперимента

Электроосаждение композиционных покрытий проводили на подложку из малоуглеродистой стали из сульфатного электролита никелирования состава $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 300 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 50 г/л при pH 5 и температуре 293-298 К. Для осаждения композиционных никелевых покрытий использовали программируемый импульсный ток с равной длительностью пачек импульсов униполярного тока $t_{\text{и}} = 36$ мин, частотой $f = 50$ Гц, средней плотностью тока $j_{\text{ср}} = 100$ А/м² и последовательным от пачки к пачке изменением скважности импульсов Q : пачка I — 2, пачка II — 12, пачка III — 25, пачка IV — 38, пачка V — 50. Длительность импульсов $t_{\text{и}}$ изменялась от 10 до 0,4 мс при постоянном периоде $T = 20$ мс. Концентрация частиц УДА ($C_{\text{УДА}}$) в водном растворе электролита составляла 2 г/л. Для интенсификации процесса электроосаждения КЭП проводили на лазерно-электролитической установке (рис.1),

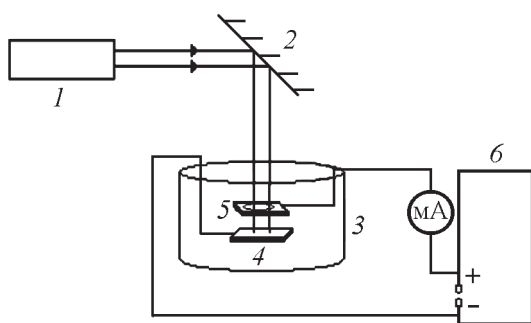


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 — источник лазерного излучения (CO₂-лазер); 2 — поворотное зеркало; 3 — электролитическая ячейка; 4 — катод; 5 — анод; 6 — источник питания.

Fig.1. Experimental installation diagram: 1 — laser radiation source (CO₂-laser); 2 — deflecting mirror; 3 — electrolytic cell; 4 — cathode; 5 — anode; 6 — power supply.

построенной на базе газоразрядного CO₂-лазера мощностью 25 Вт ($\lambda = 10,6$ мкм) при генерации в непрерывном режиме. Температура водного раствора электролита в прикатодной области облучения увеличивалась до 351 К.

Микротвердость покрытия измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,196 Н. Испытания образцов на износ осуществляли на машине трения с возвратно-поступательным движением образцов с частотой 0,5 с⁻¹ и амплитудой 0,15 м в условиях сухого трения о сталь 45 (ГОСТ 1050-74) при нагрузке 1,7 Н (ГОСТ 23.204-78). Путь трения проходил параллельно подложке. Износостойкость оценивали по потере массы покрытия.

Микрорентгеноспектральный анализ образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-64901LV. Фазовый состав пленок определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 в монохроматизированном Mo K_α-излучении.

Поляризационные зависимости снимали в трехэлектродной электролитической ячейке в потенциодинамичному режиме на потенциостате П-5827М при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. В качестве рабочего электрода (катада) использовалась медная пластинка, электродом сравнения служил хлорсеребряный, а вспомогательным — платиновый электрод. Перемешивание водного раствора электролита осуществлялось с помощью магнитной мешалки с целью удержания частиц УДА во взвешенном состоянии в объеме раствора электролита и предотвращения оседания частиц на дно электролитической ячейки.

Вязкость водного раствора электролита определяли с помощью вискозиметра капиллярного стеклянного типа ВПЖ-4 с диаметром внутреннего капилляра 1,12 мм.

Результаты и обсуждение

Для определения оптимальных режимов электроосаждения композиционных покрытий повышенной твердости и износостойкости изучалось влияние концентрации частиц УДА в электролите и температуры водного раствора электролита на кинематическую вязкость раствора ν (рис.2) и содержание частиц УДА в композиции (рис.3).

Из анализа полученных результатов следует, что с увеличением концентрации частиц УДА в водном растворе электролита от 0 до 15 г/л при постоянной температуре раствора $T = 293$ К кинематическая вязкость раствора электролита

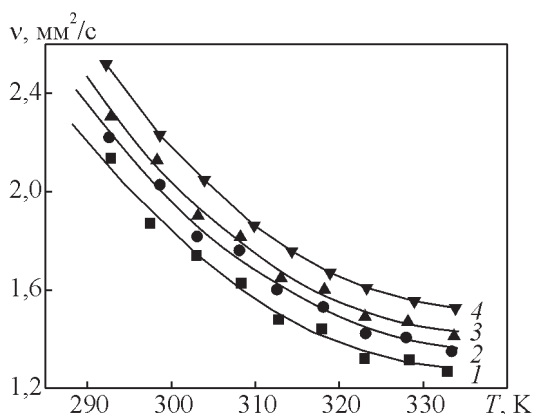


Рис.2. Зависимость кинематической вязкости водного раствора электролита никелирования от температуры и концентрации дисперсной фазы в электролите (г/л): 1 — 0; 2 — 2; 3 — 10; 4 — 15.

Fig.2. Dependence of the kinematic viscosity of an aqueous solution of nickel-plating electrolyte on the temperature and concentration of dispersed phase in electrolyte (g/l): 1 — 0; 2 — 2; 3 — 10; 4 — 15.

увеличивается от $2,14 \cdot 10^{-6}$ до $2,49 \cdot 10^{-6}$ м²/с, что повышает вероятность внедрения в покрытие частиц большего диаметра. При снижении температуры процесса вероятность включения в покрытие более крупных частиц также повышается, особенно при высоких плотностях тока. С увеличением температуры водного раствора электролита от 293 до 333 К вязкость раствора уменьшается в 1,6 раза, вследствие чего более крупные частицы УДА оседают в нижних слоях раствора электролита, и их количество в околокатодном пространстве резко уменьшается, а в покрытие включаются частицы более мелкой фракции.

На рис.4 представлены катодные поляризационные кривые при различной концентрации частиц УДА в водном растворе электролита никелирования. Как видно, присутствие дисперсных частиц в водном растворе электролита приводит к смещению катодного потенциала в электроотрицательную область. Так, при увеличении концентрации частиц УДА от 0 до 2 г/л смещение катодного потенциала в электроотрицательную область составляет 130 мВ, а при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения 215 мВ, что свидетельствует об увеличении сопротивления переносу заряда.

Увеличение катодного перенапряжения при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения можно объяснить увеличением потока ионов металла в направлении действия лазерного

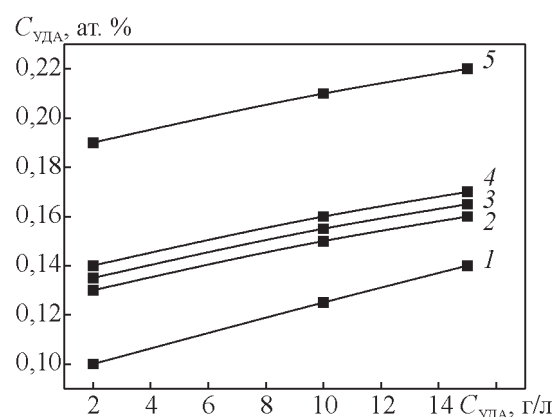


Рис.3. Зависимость количества частиц УДА (ат.%) в композиционном материале от концентрации дисперсной фазы в электролите (г/л): 1 — постоянный ток; 2-5 — импульсный ток ($j_{cp} = 100$ А/м², $f = 50$ Гц), скважность импульсов $Q = 2$ (2), $Q = 12$ (3), $Q = 25$ (4), $Q = 50$ (5).

Fig.3. Dependence of the ultra-dispersed diamond (UDD) particles quantity in the composite material (at.%) on the concentration of dispersed phase in electrolyte solution (g/l): 1 — direct current; 2-5 — pulse current ($j_{avg} = 100$ А/м², $f = 50$ Hz), pulse ratio $Q = 2$ (2), $Q = 12$ (3), $Q = 25$ (4), $Q = 50$ (5).

излучения и их адсорбции на поверхности частиц УДА. Образовавшиеся электроположительно заряженные сложные агрегаты, размер которых может превышать 100 нм, перемещаются к поверхности

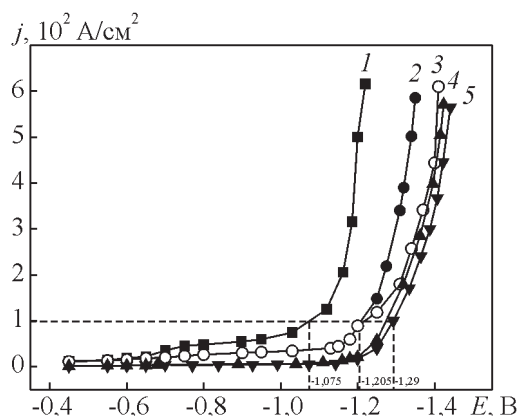


Рис.4. Катодные поляризационные зависимости, полученные в сернокислом электролите никелирования: 1 — без УДА; 2 — с УДА; 3 — с УДА при механическом перемешивании (44,2 об/с); 4 — с УДА при лазерном облучении; 5 — с УДА при лазерном облучении и механическом перемешивании (44,2 об/с).

Fig.4. Cathodic polarization curves in nickel-plating sulphate electrolyte: 1 — without UDD; 2 — with UDD; 3 — with UDD and mechanical mixing (44,2 rev./s); 4 — with UDD and laser irradiation; 5 — with UDD, laser irradiation and mechanical mixing (44,2 rev./s).

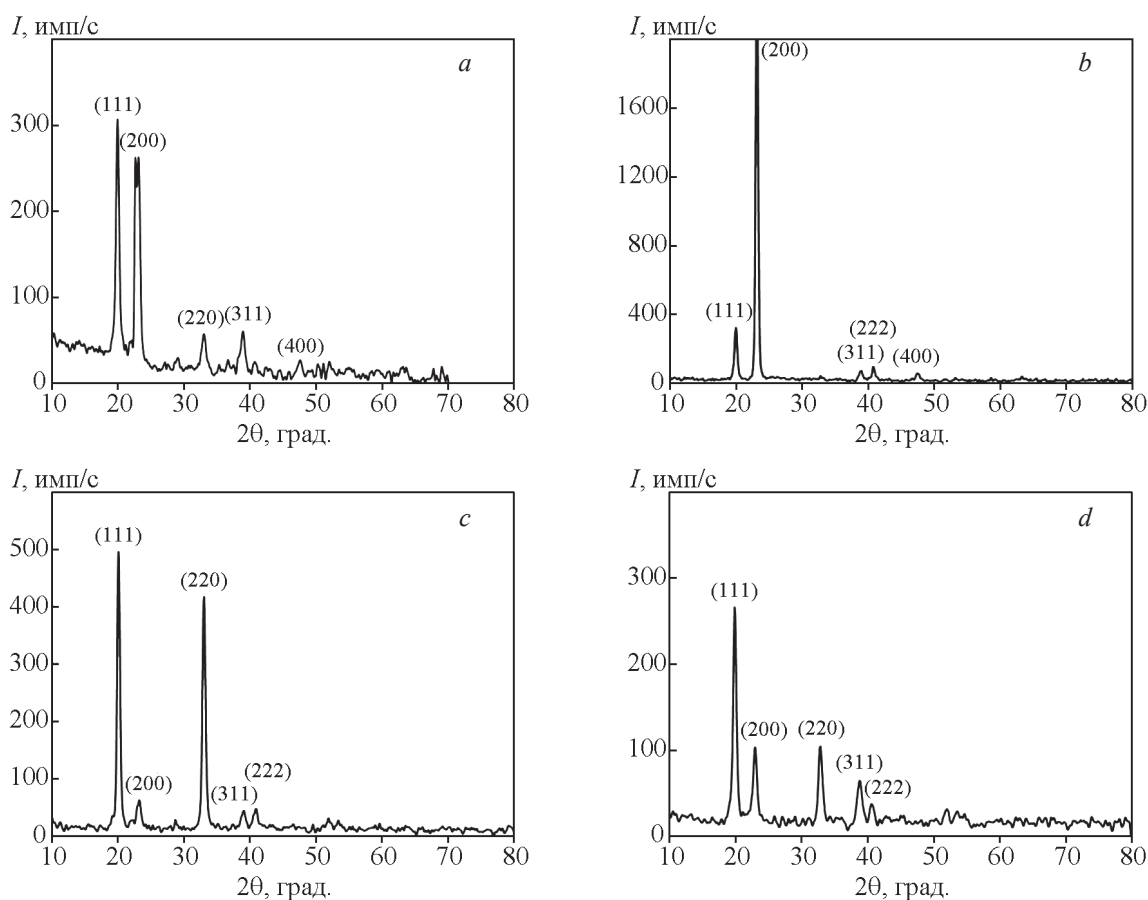


Рис.5. Дифрактограммы КЭП, полученных при лазерно-стимулированном осаждении: *a* — постоянный ток ($j = 100 \text{ A/m}^2$); *b, c* — импульсный ток ($j_{\text{cp}} = 100 \text{ A/m}^2, f = 50 \text{ Гц}$), скважность импульсов $Q = 2$ (*b*), $Q = 50$ (*c*); *d* — программируемый импульсный ток ($j_{\text{cp}} = 100 \text{ A/m}^2, f = 50 \text{ Гц}, Q = 2-50$).

Fig.5. Diffractograms of the laser-stimulated composite electrolytic coatings: *a* — direct current ($j = 100 \text{ A/m}^2$); *b, c* — pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2, f = 50 \text{ Hz}$), pulse ratio $Q = 2$ (*b*), $Q = 50$ (*c*); *d* — programmable pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2, f = 50 \text{ Hz}, Q = 2-50$).

катода и блокируют ее, приводя к уменьшению площади активной поверхности катода, то есть к ее пассивации.

Для исследования влияния частиц дисперсной фазы и лазерного излучения на структуру композиционных покрытий были проведены рентгено-структурные исследования образцов покрытий (рис.5). На приведенных дифрактограммах следов наличия алмаза в покрытиях не обнаружено, что, по-видимому, связано с тем, что дифракционные максимумы, соответствующие алмазной фазе углерода, накладываются на линии, соответствующие кристаллической фазе электролитического никеля, к тому же содержание частиц УДА в никелевом покрытии не превышает 1%.

При использовании в качестве дисперсной фазы частиц УДА тип кристаллической решетки материала покрытия не меняется, но при этом из-

меняются преимущественные направления роста кристаллов.

Композиционные покрытия, полученные с помощью импульсного тока со средней плотностью $j_{\text{cp}} = 100 \text{ A/m}^2$, частотой следования импульсов $f = 50 \text{ Гц}$ и скважностью $Q = 2$, имеют ярко выраженную текстуру [100] (рис.5*b*). На дифрактограммах образцов, осажденных с помощью импульсного тока при скважности импульсов тока $Q = 50$ (рис.5*c*) и программируемого импульсного тока (рис.5*d*), наблюдается перераспределение интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих отражению от плоскостей (111) и (220), что свидетельствует о формировании в покрытии композиционного электролитического никеля аксиальной текстуры типа [110].

На основании полученных результатов была разработана программа импульсного униполяр-

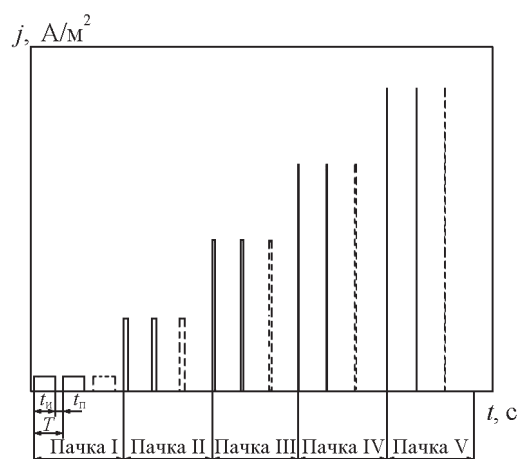


Рис. 6. Схема программируемого импульсного тока.
Fig. 6. Diagram of programmable pulse current.

ного тока (рис. 6) для нанесения градиентных по содержанию УДА композиционных никелевых покрытий толщиной 15-20 мкм.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава поверхности и металло-

графических исследований структуры поперечных сечений покрытий показали, что за время следования I-II пачек импульсов тока длительностью 10-1,7 мс плотностью 200-1200 А/м² осаждаются микрослои композиционного никелевого покрытия с наименьшим содержанием частиц УДА в металлической матрицы (0,10-0,13 ат.%), что повышает прочность сцепления металла с основой. Морфология поверхности КЭП, осажденных при таких режимах (рис. 7b), отличается отсутствием микротрещин, характерных для чистых электролитических никелевых покрытий (рис. 7a).

В поперечном сечении первых слоев покрытия (рис. 8d), осажденных за время следования I-II пачек импульсов тока, как и при лазерно-стимулированном режиме осаждения при постоянном токе (рис. 8b), формируется столбчатая структура роста.

Прерывистый характер импульсного тока, увеличение скважности импульсов и действие лазерного излучения способствуют тому, что за время следования III-V пачек импульсов тока длительностью 0,8-0,4 мс и плотностью 2500-5000 А/м² осаждаются микрослои композиционного ни-

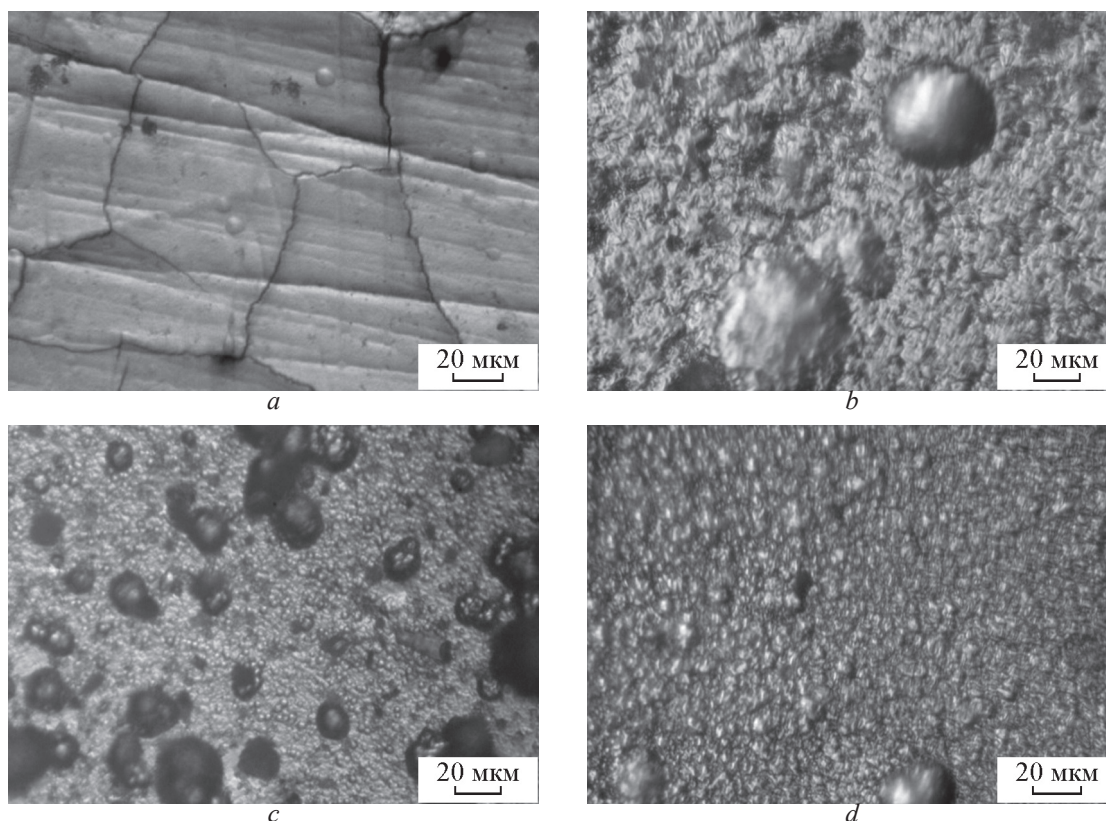


Рис. 7. Морфология поверхности КЭП: а — постоянный ток ($j=100$ А/м²); б, с — импульсный ток ($j_{cp} = 100$ А/м², $f=50$ Гц), скважность импульсов $Q=2$ (b), $Q=50$ (c); d — программируемый импульсный ток ($j_{cp} = 100$ А/м², $f=50$ Гц, $Q=2-50$).

Fig. 7. Surface morphology of the composite electrolytic coatings: a — direct current ($j=100$ А/м²); b, c — pulse current ($j_{avg} = 100$ А/м², $f=50$ Hz), pulse ratio $Q=2$ (b), $Q=50$ (c); d — programmable pulse current ($j_{avg} = 100$ А/м², $f=50$ Hz, $Q=2-50$).

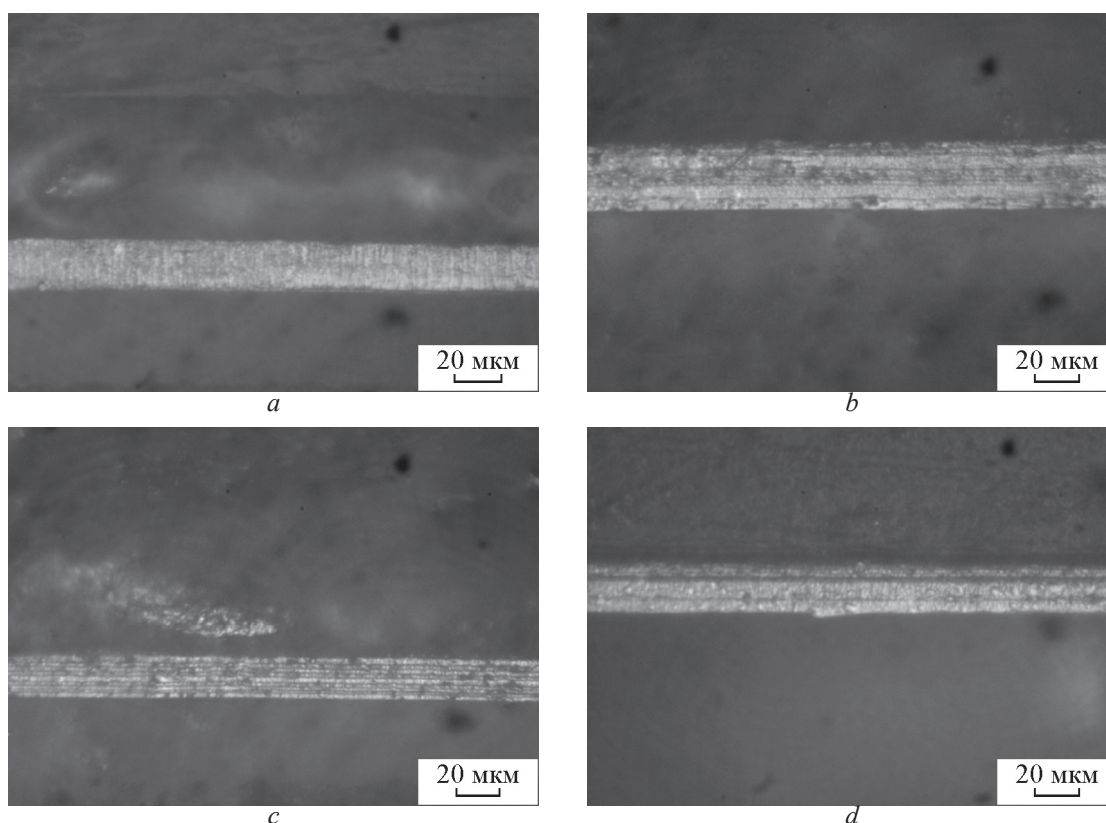


Рис.8. Структура КЭП в поперечном сечении: *a* — постоянный ток ($j = 100 \text{ A/m}^2$); *b*, *c* — импульсный ток ($j_{\text{сп}} = 100 \text{ A/m}^2, f = 50 \text{ Гц}$), скважность импульсов $Q = 2$ (*b*), $Q = 50$ (*c*); *d* — программируемый импульсный ток ($j_{\text{сп}} = 100 \text{ A/m}^2, f = 50 \text{ Гц}, Q = 2-50$).
 Fig.8. Structure in the cross section of the composite electrolytic coatings: *a* — direct current ($j = 100 \text{ A/m}^2$); *b*, *c* — pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2, f = 50 \text{ Hz}$), pulse ratio $Q = 2$ (*b*), $Q = 50$ (*c*); *d* — programmable pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2, f = 50 \text{ Hz}, Q = 2-50$).

келевого покрытия с наибольшим содержанием частиц УДА (0,26-0,32 ат.%). Более интенсивное проникновение частиц дисперсной фазы в формирующееся покрытие обусловлено, во-первых, высокими мгновенными плотностями тока в импульсах ($j_{\text{max}} = 5000 \text{ A/m}^2$) и, следовательно, восстановлением ионов никеля при более высоких значениях катодного перенапряжения ($\sim 1,00 \text{ В}$), и, во-вторых, увеличением скорости движения ионов металла в направлении действия лазерного излучения и их адсорбцией на поверхности частиц УДА, что способствует электрофоретическому соосаждению.

Следует отметить, что включение частиц УДА в состав покрытия усложняет поверхностную диффузию атомов металла и препятствует росту зародышей кристаллической фазы, что является причиной формирования более мелкокристаллической структуры покрытий (рис.7*d*).

Исследование торцевых шлифов показало, что наряду со столбчатой структурой роста формируются микрослои с четко выраженной слоистой

структурой роста в поперечном сечении (рис.8*d*), что обусловлено пассивирующим действием частиц УДА на поверхность формирующегося покрытия.

Увеличение содержания частиц УДА в покрытии, формирующемся в зоне лазерного облучения, приводит к повышению твердости и износостойкости КЭП. Измерения показали, что микротвердость покрытий, осажденных с помощью программируемого импульсного тока, увеличивается от 2000-2500 до 3500-4200 МПа, а износ уменьшается до 2,5%. Использование лазерного облучения в процессе электроосаждения композиционных никелевых покрытий программируемым импульсным током позволяет повысить локальную концентрацию частиц УДА в покрытии от 0,19 до 0,32 ат.%, что приводит к повышению микротвердости до 6400-6500 МПа и уменьшению износостойкости покрытий до 1,5% по сравнению с КЭП, полученными без лазерной стимуляции процесса осаждения.

Выводы

Показано, что использование программируемого импульсного тока с одновременным лазерным облучением в процессе электроосаждения позволяет послойно наносить градиентные композиционные никелевые покрытия толщиной 15-20 мкм, в которых содержание частиц УДА возрастает в каждом последующем слое.

Разработанный способ нанесения градиентных композиционных покрытий позволяет, во-первых, улучшить адгезионные свойства и повысить износостойкость покрытий, во-вторых, снизить расход добавки частиц УДА и, в-третьих, повысить локальную концентрацию частиц УДА в покрытии.

Литература

1. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Неверная О.Г. и др. Электроосаждение и свойства цинковых композиционных покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками. Конденсированные среды и межфазные границы, 2013, т.15, №4, с.466-469.
2. Зяблицева О.В., Зяблицев В.В., Великолуг А.М. Осаждение композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы. Гальванотехника и обработка поверхности, 2011, №2, с.36-42.
3. Кубрак П.Б., Дроздович В.Б., Жарский И.М., Чаевский В.В. Электролитическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы. Гальванотехника и обработка поверхности, 2012, т.20, №2, с.43-49.
4. Захаров В.Д., Нефедов В.Г., Королячук Д.Г. и др. Композиционные электролитические покрытия на основе меди с углеродными наноматериалами. ФХОМ, 2012, №1, с.18-25.
5. Головин Ю.И., Литовка Ю.В., Шуклинов А.В. и др. Никелевое гальваническое покрытие, модифицированное углеродными нанотрубками. Деформация и разрушение материалов, 2011, №1, с.31-37.
6. Gheorghies C., Rusu D.E., Bund A., Condurache-Bota S., Georgescu L.P. Synthesis and characterization of nickel-diamond nanocomposite layers. Appl.Nanosci., 2014, v.4, pp.1021-1033.
7. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Получение и свойства композиционных электрохимических покрытий цинк-алмаз из цинкатного электролита. Гальванотехника и обработка поверхности, 2001, №2, с.35-38.
8. Burkat G.K., Fujimura T., Dolmatov V.Yu., Orlova E.A., Veretennikova M.V. Preparation of composite electrochemical nickel-diamond and iron-diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds. Diamond and Related Materials, 2005, v.14, No.8, pp.1761-1764.
9. Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu. Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings. Mater.Sci.Eng.A, 2005, v.390, iss.1-2, pp.313-318.
10. Заблудовский В.А., Дудкина В.В., Штапенко Э.Ф. Лазерно-стимулированное электроосаждение металлов. Saarbrücken: Lambert Academic Publ., 2014, 185 с.
11. Дудкина В.В., Заблудовский В.А., Штапенко Э.Ф. Структура и свойства композиционных электролитических никелевых покрытий, полученных импульсным током. Металлофизика и новейшие технологии, 2015, т.37, №5, с.713-721.
12. Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Дудкіна В.В., Терещенко О.С. Спосіб отримання нікелевих гальванічних покриттів, модифікованих наноалмазами. Патент України №87842 (C25D15/00). Опубл. 25.02.2014, бюл. №4. (Укр.).
13. Заблудовський В.О., Штапенко Е.П., Дудкіна В.В. Спосіб осадження композиційних електролітичних покриттів. Патент України №101121 (C25D 15/00, B82B 1/00). Опубл. 25.08.2015, бюл. №16. (Укр.).
14. Титаренко В.В., Заблудовский В.А. Влияние частиц ультрадисперсных алмазов на структуру и свойства электролитических никелевых покрытий. Металлофизика и новейшие технологии, 2016, т.38, №4, с.519-529.
15. Заблудовський В.О., Титаренко В.В. Електроосадження нікелевих покриттів, модифікованих частинками ультрадисперсного алмазу. Фізика і хімія твердого тіла, 2016, т.17, №3, с.435-440. (Укр.).
16. Заблудовский В.А., Титаренко В.В., Штапенко Э.Ф. Структура и свойства композиционных никелевых покрытий, полученных с помощью программируемого импульсного тока. Металлофизика и новейшие технологии, 2017, т.39, №1, с.93-104.
17. Заблудовський В.О., Титаренко В.В. Композиційні нікель-алмазні покриття, електроосадженні імпульсним струмом. Матер. IV міжнарод. конф. "Современные проблемы физики конденсированного состояния". 07-10 октября 2015, Киев, с.64-66. (Укр.).
18. Титаренко В.В., Заблудовский В.А., Штапенко Э.Ф. Композиційні нікелеві покриття, отримані за допомогою програмованого імпульсного струму при зовнішньому лазерному опромінуванні. Тр. 77 міжнарод. конф. "Проблеми і перспективи розвитку залізничного транспорту". 11-12 мая 2017, Днепр, Украина. Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта им. акад. В.Лазаряна, с.285-287. (Укр.).
19. Tytarenko V.V., Zabloudovsky V.A., Shtapenko E.Ph. Composite nickel coatings obtained by pulse current programmable with external laser radiation. Abs. XVI Int. conf. of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI). May 15-20, 2017. Ivano-Frankivsk, Ukraine. Vasyi Stefanyk Precarpathian National University Publ., p.98.

References

1. Tseluykin V.N., Koreshkova A.A., Nevernaya O.G., et al. Elektroosazhdenie i svoystva tsinkovykh kompozitsionnykh pokrytiy, modifitsirovannykh uglerodnymi nanotrubkami [Electrodeposition and properties of zinc composite coatings modified with carbon nanotubes]. *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2013, v.15, No.4, pp.466-469. (In Russ.).
2. Zybaltseva O.V., Zybaltsev V.V., Velikolug A.M. Osazhdenie kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytiy s zadannym sodержaniem dispersnoy fazy [Deposition of composite electrochemical coatings with a specified content of the dispersed phase]. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 2011, No.2, pp.36-42. (In Russ.).
3. Kubrak P.B., Drozdovich V.B., Zharskiy I.M., Chaevskiy V.V. Elektroliticheskoe osazhdenie i svoystva kompozitsionnykh nikelovykh pokrytiy, sodержashchikh uglerodnые nanomaterialy [Electrolytic deposition and properties of composite nickel coatings containing carbon nanomaterials]. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 2012, v.20, No.2, pp.43-49. (In Russ.).
4. Zakharov V.D., Nefedov V.G., Korolyanchuk D.G., et al. Kompozitsionnye elektroliticheskie pokrytiya na osnove medi s uglerodnymi nanomaterialami [Composite electrolytic coatings based on copper with carbon nanomaterials]. *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2012, No.1, pp.18-25. (In Russ.).
5. Golovin Yu.I., Litovka Yu.V., Shuklinov A.V., et al. Nikelovoe galvanicheskoe pokrytie, modifitsirovannoe uglerodnymi nanotrubkami [Nickel galvanic coating modified with carbon nanotubes]. *Deformatsiya i Razrushenie Materialov* [Deformation and Fracture of Materials], 2011, No.1, pp.31-37. (In Russ.).
6. Gheorghies C., Rusu D.E., Bund A., Condurache-Bota S., Georgescu L.P. Synthesis and characterization of nickel-diamond nanocomposite layers. *Appl.Nanosci.*, 2014, v.4, pp.1021-1033.
7. Burkat G.K., Dolmatov V.Yu. Poluchenie i svoystva kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytiy tsink-almaz iz tsinkatnogo elektrolita [Preparation and properties of composite electrochemical coatings zinc-diamond from zinc electrolyte]. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti* [Electroplating and Surface Treatment], 2001, No.2, pp.35-38. (In Russ.).
8. Burkat G.K., Fujimura T., Dolmatov V.Yu., Orlova E.A., Veretennikova M.V. Preparation of composite electrochemical nickel-diamond and iron-diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds. *Diamond and Related Materials*, 2005, v.14, No.8, pp.1761-1764.
9. Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu. Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings. *Mater.Sci.Eng.A*, 2005, v.390, iss.1-2, pp.313-318.
10. Zabudovskiy V.A., Dudkina V.V., Shtapenko E.F. Lazerno-stimulirovannoe elektroosazhdenie metallov [Laser-stimulated electrodeposition of metals]. Saarbrücken: Lambert Academic Publ., 2014, 185 p. (In Russ.).
11. Dudkina V.V., Zabudovskiy V.A., Shtapenko E.F. Struktura i svoystva kompozitsionnykh elektroliticheskikh nikelovykh pokrytiy, poluchennykh impulsnym tokom [Structure and properties of composite electrolytic nickel coatings obtained by pulsed current]. *Metallfizika i Noveyshie Tekhnologii* [Physics of Metals and Advanced Technologies], 2015, v.37, No.5, pp.713-721. (In Russ.).
12. Zabudovskiy V.O., Shtapenko E.P., Dudkina V.V., Tereshchenko O.S. Sposib otrymannja nikelovykh ghaljvanichnykh pokryttiv, modyfikovanykh nanoalmazamy [Method for the production of nickel plated coatings modified with nanodiamonds]. Patent of Ukraine No.87842 (C25D15/00). Publ. 25.02.2014, Bull. No.4. (In Ukr.).
13. Zabudovskiy V.O., Shtapenko E.P., Dudkina V.V. Sposib osadzhennja kompozitsionnykh elektrolitychnykh pokryttiv [Method for deposition of composite electrolytic coatings]. Patent of Ukraine No.101121 (C25D 15/00, B82B 1/00). Publ. 25.08.2015, Bull. No.16. (In Ukr.).
14. Titarenko V.V., Zabudovskiy V.A. Vliyanie chastits ultradispersnykh almazov na strukturu i svoystva elektroliticheskikh nikelovykh pokrytiy [Influence of ultrafine diamond particles on the structure and properties of electrolytic nickel coatings]. *Metallfizika i Noveyshie Tekhnologii* [Physics of Metals and Advanced Technologies], 2016, v.38, No.4, pp.519-529. (In Russ.).
15. Zabudovsky V.O., Tytarenko V.V. Elektroosazhdennja nikelovykh pokryttiv, modyfikovanykh chastynkami uljtradispersnogho almazu [Electrodeposition of nickel coatings modified with ultrafine diamonds]. *Fizyka i Khimiya Tverdogho Tila* [Physics and Chemistry of Solid State], 2016, v.17, No.3, pp.435-440. (In Ukr.).
16. Zabudovskiy V.A., Titarenko V.V., Shtapenko E.F. Struktura i svoystva kompozitsionnykh nikelovykh pokrytiy, poluchennykh s pomoshchyu programmiruемого impulsnogo toka [Structure and properties of composite nickel coatings obtained with programmable pulse current]. *Metallfizika i Noveyshie Tekhnologii* [Physics of Metals and Advanced Technologies], 2017, v.39, No.1, pp.93-104. (In Russ.).
17. Zabudovskiy V.O., Tytarenko V.V. Kompozytsni nikel-almazni pokryttja, elektroosadzhenni impulsnym strumom [Composite nickel-diamond coatings electrodeposited by pulse current]. Proc. IV Int. conf. "Suchasni problemy fizyky kondensovanogho stanu" [Modern problems of condensed state physics], October 07-10, 2015, Kiev, pp.64-66. (In Ukr.).
18. Tytarenko V.V., Zabudovskiy V.A., Shtapenko E.F. Kompozytsini nikelovi pokryttja, otrymani za

dopomoghoju proghramovanogho impulsnogho strumu pry zovnishnjomu lazernomu oprominjuvani [Composite nickel coatings obtained with the help of a programmable pulsed current with external laser irradiation]. Proc. 77 Int. cong. "Problemy i Perspektyvy Rozvytku Zaliznychnogho Transportu" [Problems and Prospects for the Development of Railway Transport], May 11-12, 2017, Dnipro, Ukraine. V. Lazaryan Dnipropetrovsk National University of Railway Transport Publ., pp.285-287. (In Ukr.).

19. Tytarenko V.V., Zabudovsky V.A., Shtapenko E.Ph. Composite nickel coatings obtained by pulse current programmable with external laser radiation. Abs. XVI Int. conf. of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI). May 15-20, 2017. Ivano-Frankivsk, Ukraine. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University Publ., p.98.

Structure and properties of composite nickel coatings deposited with the help of programmable pulsed current under laser irradiation

V.V. Tytarenko, V.A. Zabudovsky, E.Ph. Shtapenko

*V. Lazaryan Dnipropetrovsk National University of Railway Transport, 2 Lazaryana st., 49010 Dnipro, Ukraine
E-mail: dudkina2@ukr.net; shtapenko@rambler.ru*

The objective of the article was to improve the functional properties of the surface by modifying the metal matrix with ultra-disperse diamond (UDD) particles to obtain the Ni-based composite electrolytic coatings (CEC) with the use of nonstationary electrolysis regimes and laser radiation in the process of electrodeposition. Deposition of composite coatings was carried out from an electrolyte water solution of nickel-plating with the addition of UDD particles with a concentration of 2 g/l. A method of production of composite electrolytic coatings in the process of electrodeposition in electrolyte with microparticles of ultra-dispersed diamond (UDD) particles in the regime of a programmable pulse current with simultaneous laser irradiation is developed. This method allows layer-by-layer deposition of gradient nickel coatings 15-20 μm thick with variable content of UDD microparticles in the depth of the coating. In the layers deposited in the initial period of the process, the number of UDD particles is minimal (0.10-0.13 at.%). In the layers deposited at later stages of the process, the concentration of UDD particles increases to 0.19-0.26 at.%. The gradient of the concentration of UDD particles in depth improves the adhesion properties and increases the wear resistance of coatings, and also allows a 16% decrease in the consumption of UDD particles with a local increase in their concentration in the coating up to 0.32 at.%.

Keywords: programmable pulse current, laser-stimulated electrodeposition, composite nickel coatings, nanodiamond particles, structure, mechanical properties.