https//doi.org/10.33136/stmaXXXX.XX.XXX
УДК 629.7.023.22:669.24+621.359
ISSN 2617-5525 (Print)
ISSN 2617-5533 (Online)
Creative Commons Attribution 4.0

Д-р техн. наук В. О. Заблудовський, https://orcid.org/0000-0001-9930-2356,
канд. фіз.-мат. наук В. В. Титаренко, https://orcid.org/0000-0001-6695-9810

ПРОГНОЗУВАННЯ ПАРАМЕТРІВ ІМПУЛЬСНОГО СТРУМУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ДРІБНОКРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ

Досліджено вплив параметрів імпульсного уніполярного струму на процес електроосадження нікелевих покриттів, структуру таких покриттів, субструктуру, механічні та захисні властивості з позицій створення покриттів для високонавантажених деталей ракетно-космічної техніки. На основі комплексних металографічних, рентгеноструктурних, електрохімічних і механічних досліджень встановлено оптимальні режими імпульсного електроосадження, за яких формується дрібнокристалічна структура нікелевих покриттів з високими показниками мікротвердості, міцності зчеплення та корозійної стійкості. Показано, що використання імпульсного струму забезпечує формування більш однорідної та гладкої поверхні без характерних дефектів порівняно з покриттями, отриманими за допомогою постійного струму. Встановлено, що за нерівноважних умов електрокристалізації формується дрібнокристалічна структура, що характеризується високою швидкістю зародкотворення, утворенням високодефектної субструктури, зменшенням розмірів блоків мозаїки та формуванням шаруватої структури покриттів у поперечному перерізі. Найкращі властивості досягаються при амплітуді густини імпульсного струму 15–50 А/дм², за якої формуються покриття з високою відбивною здатністю та мінімальною пористістю. Показано, що зміна частоти повторення імпульсів істотно впливає на концентрацію дефектів кристалічних ґрат, щільність дислокацій і вміст водню в покриттях. За низьких частот утворюється пересичений твердий розчин водню, що спричиняє підвищення внутрішніх напруг і розтріскування покриттів. Зі збільшенням частоти зменшується адсорбція водню, стабілізується субструктура покриттів і покращуються їхні механічні характеристики. Встановлено існування оптимальної тривалості імпульсу, за якої швидкість зародження кристалів переважає над швидкістю їх зростання, забезпечуючи формування дрібнокристалічної структури. Мікротвердість покриттів, отриманих в оптимальних імпульсних режимах, досягає 4 300 МПа, що майже утричі перевищує показники покриттів, осаджених за допомогою постійного струму, а міцність зчеплення зростає до 650 МПа. Після прискорених корозійних випробувань імпульсні покриття зберігають високі механічні властивості та характеризуються низькою пористістю. Підвищення механічних і захисних властивостей зумовлено формуванням дрібнокристалічної високодефектної структури, зменшенням вмісту водню в покритті й утворенням шаруватої структури покриттів. Отримані результати можуть бути використані для прогнозування режимів імпульсного електроосадження нікелевих покриттів, призначених для високонавантажених виробів, зокрема елементів ракетно-космічної техніки, що працюють в умовах інтенсивних термомеханічних і корозійних навантажень.

Ключові слова: електроосадження, імпульсний струм, нікелеві покриття, структура та властивості.

The paper investigates how the parameters of a pulsed unipolar current influence the process of applying nickel coatings by electrodeposition, as well as their structure, substructure, mechanical properties, and protective features, with a view to developing coatings for highly loaded components of rocket and space technologies. Based on comprehensive electrochemical and mechanical studies involving metallography and X-ray diffraction, the optimum parameters of a pulsed electrodeposition process have been determined to produce nickel coatings with fine-grained textures that feature high microhardness, adhesion strength, and corrosion resistance. The paper shows that, compared to coating deposition using direct current, the application of pulsed current promotes the formation of a more even and smoother surface that is free from typical defects. It has been found that non-equilibrium crystallization conditions produce fine-grained textures that feature fast rates of nucleation, highly defective substructures, smaller mosaic block size, and layered structures in cross-section. A pulsed current density amplitude of 15 to 50 A/dm² yields the best properties of coatings, including high reflectivity and minimum porosity. The paper demonstrates that the pulse repetition frequency significantly influences the concentration of crystal lattice defects, as well as the dislocation density and hydrogen content in coatings. Low frequencies generate a supersaturated solid hydrogen solution, leading to increased internal stresses and coating cracking. Higher pulse frequencies decrease the extent of hydrogen

adsorption, resulting in more stable coating substructures and better mechanical properties. The authors have determined an optimal pulse duration at which the crystal nucleation rate exceeds the crystal growth rate, thereby promoting the formation of a fine-grained texture. The microhardness of coatings deposited at the optimal pulsed current parameters reaches 4 300 MPa, which is almost three times higher than in coatings deposited using direct current. Moreover, the adhesion strength of electrodeposited coatings attains 650 MPa. The coatings retain their excellent mechanical properties and low porosity after accelerated corrosion testing. Better mechanical and protective properties result from the highly defective fine-grained texture, a reduced content of hydrogen, and the layered coating structure. The findings of the research can be used to predict the parameters of an electrodeposition process using pulsed current to apply nickel coatings to components that operate under extreme conditions, particularly components in rocket and space technologies that experience severe thermomechanical and corrosive loads.

Keywords: electrodeposition, pulsed current, nickel coatings, texture, properties.

Вступ

Високі вимоги до надійності, ресурсу та працездатності деталей сучасної ракетно-космічної техніки в умовах інтенсивних механічних, термічних і корозійних навантажень зумовлюють необхідність застосування функціональних захисних покриттів з високими механічними й експлуатаційними характеристиками. Гальванічні нікелеві покриття широко використовують під час виготовлення та ремонту камер згоряння та сопел рідинних ракетних двигунів, елементів турбонасосних агрегатів, деталей паливної арматури, трубопроводів високого тиску та нарізних з'єднань. Вони забезпечують високу зносостійкість, корозійну стійкість, опір ерозійному руйнуванню, зменшують схильність до водневого окрихчування та підвищують довговічність відповідальних вузлів, що працюють в агресивних середовищах і за високих температур. Сучасні тенденції розвитку аерокосмічної техніки також передбачають широке використання нікелю та нікелевих покриттів у технологіях електроформування регенеративно охолоджуваних камер згоряння та створенні багатофункціональних покриттів з підвищеною міцністю та термостійкістю.

Одним з найпоширеніших способів отримання нікелевих покриттів залишається електроосадження постійним струмом [1–4]. Формування необхідних властивостей покриттів у цьому випадку досягають зміною складу електроліту, температури, кислотності, а також введенням комплексоутворювальних і блискоутворювальних домішок. Проте такий підхід не завжди забезпечує можливість ефективного керування процесами структуроутворення й отримання дрібнокристалічної структури, яка визначає комплекс механічних і захисних властивостей покриттів.

Перспективним напрямом удосконалення технології електроосадження є застосування імпульсного електролізу, який дає змогу керувати кінетикою електрокристалізації без зміни складу електроліту лише шляхом регулювання параметрів катодного струму [5, 6]. Зміна параметрів імпульсного струму істотно впливає на значення та швидкість зміни катодної перенапруги (пересичення), що визначає швидкість утворення зародків і швидкість їх зростання, і відкриває широкі можливості для формування дрібнокристалічної структури покриттів [7–11]. Саме така структура забезпечує підвищення твердості, міцності, зносо- та корозійної стійкості нікелевих покриттів, що є особливо важливим для деталей ракетно-космічної техніки, які працюють в умовах циклічних термомеханічних навантажень [12–14].

У статті наведено результати дослідження впливу параметрів імпульсного струму на структуру, механічні та захисні властивості нікелевих покриттів і запропоновано метод вибору оптимальних режимів імпульсного електроосадження для отримання дрібнокристалічної структури покриттів з покращеним комплексом експлуатаційних властивостей для високонавантажених виробів, зокрема для елементів ракетно-космічної техніки.

Матеріали та методи

Нікелеві покриття отримували методом електроосадження з водного розчину електроліту такого складу (г/л): $Ni_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 300; H_3BO_3 – 30; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 50 при pH 5. Температуру електроліту підтримували постійною, 295 імпульсів струму *f*

змінювалася від 20 до 3 000 Гц. Шпаруватість імпульсів Q змінювалася від 2 до 50. Середня густина струму $j_{сер}$ становила 1 А/дм^2. Середню густину імпульсного струму було обрано таким чином, щоб покриття, що формується, мало якісний вигляд. Як анод під час електроосадження використовували пластину з чистого металу. Це дозволяло підтримувати постійну концентрацію іонів металу, який кристалізується, що позитивно впливало на повторюваність експериментів. Як підкладку під час електроосадження використовували мідну або залізну фольгу. Фольгу для підкладок готували таким чином. Спочатку підкладки піддавали механічному та хімічному поліруванню. Для хімічного полірування використовували 5 %-ний розчин азотної кислоти. Хімічне полірування зменшувало шорсткість і усувало наклеп, що утворився після механічного полірування. Потім підкладки знежирювали в розчині віденського вапна та промивали дистильованою водою.

Потенціостатичні вольт-амперні криві (рис. 1) отримували за допомогою потенціостата П-5827 М з лінійним розгортанням потенціалу 1–80 мВ/с. Перенапругу в імпульсних режимах осадження вимірювали на обладнанні, яке компенсує падіння омічного потенціалу в електроліті. Часові залежності струму та потенціалу електрода реєстрували за допомогою двопроменевих осцилографів С1–68, С1–69 з роздільною здатністю до 0,5 мВ/см. Значення потенціалу електрода фіксували відносно насиченого хлорсрібного електрода типу ЕВЛ-1МХ.

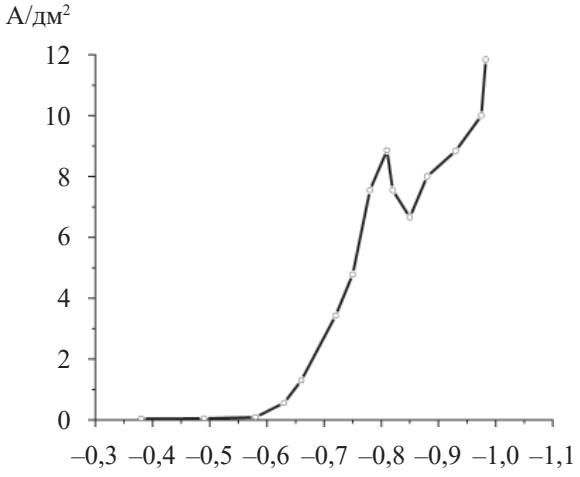


Рис. 1. Потенціодинамічна вольт-амперна залежність, отримана в електроліті нікелювання

На рис. 2 наведено осцилограми для осадження нікелю уніполярним імпульсним струмом.

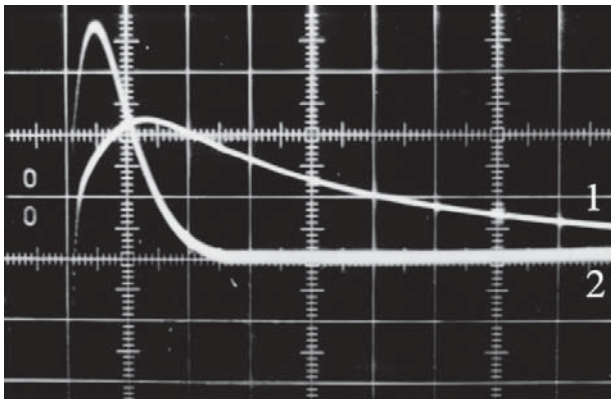


Рис. 2. Осцилограми зміни потенціалу нікелевого катода (1) і його перенапруги уніполярним імпульсним струмом (2)

Мікроструктуру металевих покриттів досліджували за допомогою електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопа TESLA BS 500. Концентрацію водню в кристалічних ґратах визначали методом вакуумного плавлення.

Результати та їх обговорення

Вибір ефективних параметрів катодних імпульсів струму пов’язаний з певними труднощами [15–18]. Проте, незважаючи на те, що діапазон можливих змін параметрів імпульсів струму дуже великий, він не є необмеженим. Далі наведено один з можливих експериментальних методів прогнозування параметрів імпульсів для отримання дрібнокристалічної структури покриттів. З позиції керування формуванням структури та властивостей гальванічних покриттів під час імпульсного електроосадження найбільш важливими є максимальне значення електродного потенціалу E_{max}, що входить до виразу визначення ефективної енергії активації процесу розряду $A_{еф}$ під час імпульсного електроосадження

$$A_{еф} = A_0 - \alpha z F \left(E - E_{max} \right),$$

а також швидкість зміни електродного потенціалу. Очевидно, що максимальна швидкість зміни електродного потенціалу (катодної перенапруги) за імпульсного електролізу відповідає прямокутній формі

імпульсів струму за заданого E_{max}. У свою чергу необхідні максимальні значення потенціалу визначають (за заданої частоти) значенням амплітуди густини струму J_{max} і тривалістю імпульсів t_i уніполярного струму. Крім того, частота повторення імпульсів, їх тривалість і амплітуда густини струму визначають середню густину струму $J_{сер}$ за період згідно з виразом

$$\frac{1}{ft_i} = \frac{J_{max}}{J_{сер}}.$$

Відомо [7, 11], що допустима за якістю покриттів густина струму $J_{доп}$ менше граничної за дифузією $J_{гр}$. При осадженні за допомогою постійного струму $J_{доп}$ значно нижче $J_{гр}$. Наприклад, для нікелювання в сірчанокислому електроліті $J_{гр}$ = 8–9 А/дм^2. Під час імпульсного електроосадження значення $J_{доп}$ може досягати значень $J_{гр}$, тобто

$$J_{доп} \approx J_{гр}.$$

При цьому слід мати на увазі, що в імпульсних режимах $J_{доп}$ не є амплітудним значенням густини струму, а є середнім значенням за період. Наприклад, для процесу нікелювання з сірчанокислого електроліту середня густина струму може досягати значень $J_{доп}$ = 2 А/дм^2, а амплітуда густини струму J_{max} = 25 А/дм^2 і більше за частоти імпульсів 50 Гц. Тоді нижню межу шуканої J_{max} можна визначити, наприклад, для прямокутних імпульсів як

$$J_{max} \geq Q \cdot J_{доп}$$

або, враховуючи, що $J_{доп}$ може досягати значень $J_{гр}$, як

$$J_{max} \geq J_{гр}.$$

В імпульсних режимах Q завжди більше одиниці, на практиці використовують ефективні режими з $Q >> 1$. Наприклад, для процесу нікелювання при отриманні дрібнокристалічної структури покриттів шпаруватість становила 50. Таким чином, діапазон значень J_{max}, що використовують, відповідає густині струму на висхідній ділянці потенціодинамічної вольт-амперної залежності (рис. 3), тобто на ділянці розкладання розчинника. Екстраполюючи на цій ділянці вольт-амперну залежність до перетину з віссю потенціалів, знаходимо найбільше значення E_{max}, яке можна реалізувати в цьому процесі, в цих термодинамічних умовах, тобто E_{max} знаходять з потенціодіаграми. Найменша амплітуда J_{max} відповідає точці перегину вольт-амперної залежності при переході її на вертикальну ділянку, тобто коли dE/dJ прагне до нуля.

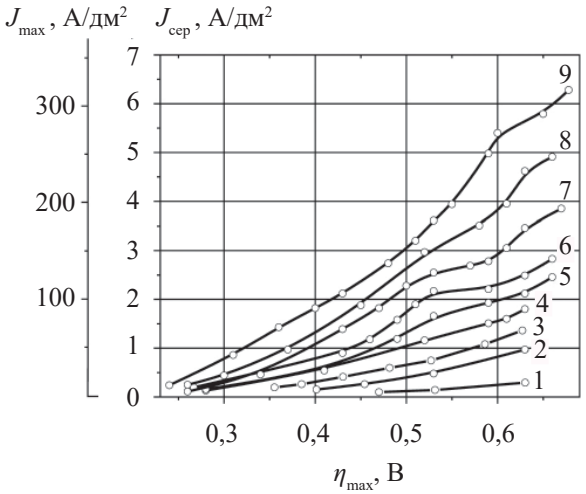


Рис. 3. Залежності амплітуди J_{max} та середнього значення $J_{сер}$ парціальної густини струму розряду іонів нікелю від амплітуди перенапруги нікелевого катода η_{max} при електроосадженні імпульсним струмом шпаруватістю 50 та частотою (Гц): 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 500; 7 – 700; 8 – 1 000; 9 – 3 000

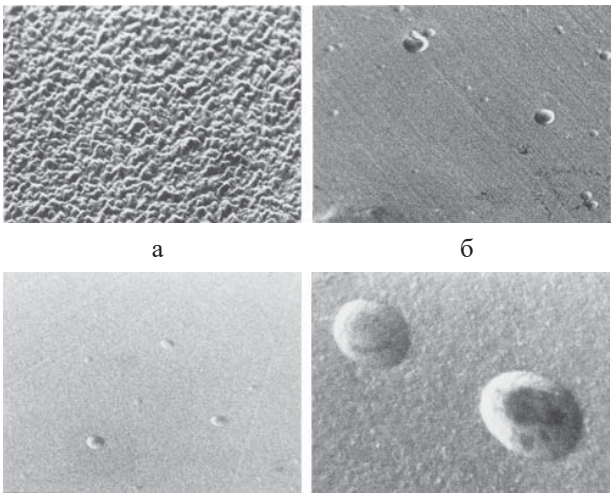
Іншим критерієм вибору значення J_{max} є відповідність тривалості імпульсу $t_i^{опт}$. З позицій ефективності імпульсних режимів під $t_i^{опт}$ слід розуміти таку тривалість імпульсів, за якої спостерігається найбільша нестаціонарність зміни катодного потенціалу протягом періоду імпульсного струму (рис. 2). За певних J_{max} і t_i величина $E(t)$ досягає певного значення ділянки «насичення». Зі скороченням горизонтальної ділянки (ділянки «насичення») кривої зменшується час зростання кристалічних зародків, утворюється характерна для зародкотворення крива потенціал-час (рис. 2). У цьому випадку швидкість зародкотворення велика, а швидкість їх лінійного зростання мала. У цьому випадку формується дрібнокристалічна структура покриттів. Тому практично $t_i^{опт}$ повинна дорівнювати часу від початку імпульсу струму до початкової точки ділянки насичення, тобто коли швидкість зміни потенціалу

dE/dt прагне до нуля. Причому якщо $t_i < t_i^{опт}$, досягти ділянки «насичення» шляхом підвищення J_{max} важко, тому найпростіший шлях досягнення амплітудного значення потенціалу є збільшення тривалості імпульсу.

Результати експериментальних досліджень свідчать, що оптимальними параметрами імпульсів струму для формування дрібнокристалічної структури нікелевих покриттів є: J_{max} = 25–60 А/дм^2; t_i = 0,6–1,2 мс; f = 30–80 Гц.

Покриття, отримані за таких параметрів імпульсного струму, мали дрібнокристалічну структуру. Розміри зерен, визначені електронно-мікроскопічним методом, становили 0,05–1 мкм. Таким чином, знаючи катодну потенціодинамічну залежність, а також знімаючи осцилограми $E(t)$ в імпульсних режимах, можна вибрати оптимальні параметри катодних імпульсів струму для отримання дрібнокристалічної структури покриттів.

Як показують дослідження (рис. 4), застосування імпульсного струму істотно впливає на зовнішній вигляд, мікрорельєф і структуру поверхні електролітичних покриттів.

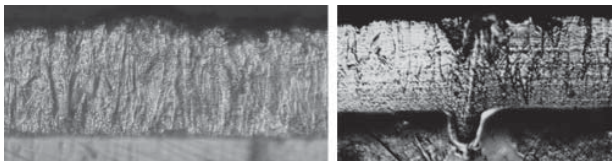


а б в г

Рис. 4. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні нікелевих покриттів, отриманих під час електроосадження струмом:
а – постійним, J = 0,5 А/дм^2; б, в, г – імпульсним уніполярним при f = 50 Гц і, відповідно, амплітудах J_{max} (А/дм^2): 15, 25, 25 (а, б, в – ×800, г – ×4 000)

На відміну від покриттів, отриманих за допомогою постійного струму, які характеризуються підвищеною шорсткістю, неоднорідністю та наявністю поверхневих дефектів, імпульсний режим сприяє формуванню більш гладкої та однорідної поверхні. При збільшенні амплітуди імпульсного струму спостерігається послідовний перехід від матових до блискучих покриттів, проте надмірно високі густини струму можуть призводити до підгоряння та погіршення якості покриття в крайових областях. При оптимальному поєднанні параметрів імпульсного струму поверхневі дефекти практично відсутні, а покриття набуває характерної мікросфероїдної структури. Крім того, імпульсний режим сприяє значному подрібненню кристалічної структури покриттів, внаслідок чого розміри зерен можуть бути за межами роздільної здатності світлової мікроскопії.

Найменші значення амплітуди уніполярного струму $J_{сер}$, за яких спостерігається осадження однорідних з високою відбивною здатністю покриттів нікелю, становлять 15–50 А/дм^2. При електроосадженні нікелевих покриттів за допомогою постійного струму в поперечному перерізі спостерігається стовпчаста структура (рис. 5, а). Перехід від постійного струму до імпульсного дозволяє отримати в поперечному перерізі шарувату структуру (рис. 5, б).



а б

Рис. 5. Мікрофотографії поперечного перерізу нікелевих покриттів, отриманих під час електроосадження струмом:
а – постійним, J = 0,5 А/дм^2; б – імпульсним (f = 50 Гц, J_{max} = 60 А/дм^2) (×1000)

Причиною шаруватої структури зростання є великі значення катодної перенапруги під час імпульсного електроосадження, що досягають 0,5–0,6 В, за яких найімовірнішим є зростання кристалітів за рахунок кроку, що повторюється [4]. При цьому пересичення стадії кристалізації досягає 7–10. Дослідження тонкої структури нікелевих покриттів показало, що в покриттях, отриманих за частоти імпульсів 10–20 Гц, спостерігаються деформаційні дефекти пакування типу впровадження досить великої концентрації, близько 6 %. У покриттях, отриманих при вищих частотах, 50–70 Гц, виявлено деформаційні дефекти пакування типу

віднімання з концентрацією близько 3 %. Подальше збільшення частоти приводить до зменшення концентрації дефектів пакування. Оцінювання концентрації водню, що впроваджується в кристалічні ґрати, за зміною періоду кристалічних ґрат нікелю свідчить про те, що в покриттях, отриманих за частоти імпульсів 10 Гц, міститься близько 2 ат. % водню (850 см^3 водню на 100 г нікелю). Сумарна кількість водню в цих покриттях, визначена шляхом вакуумного плавлення, становила 530–580 см^3 на 100 г нікелю. Тоді як за частот 50 Гц і вище пересиченого твердого розчину домішок водню в нікелі рентгенографічним методом не виявлено, а його сумарна кількість, визначена за допомогою газового аналізатора методом вакуумного плавлення, становила близько 1 см^3 на 100 г нікелю. У результаті за низьких частот спостерігається розтріскування нікелевого покриття. Тому, незважаючи на найбільш виражений вплив імпульсного струму на субструктуру покриттів за низьких частот, застосування таких режимів обмежено необхідністю зниження $J_{сер}$ для забезпечення необхідної тривалості імпульсу t_i. Розрахункові й експериментальні дослідження показали, що для кожного $J_{сер}$ існує оптимальна тривалість імпульсу, за якої спостерігаються екстремальні значення параметрів субструктури та властивостей покриттів (рис. 6).

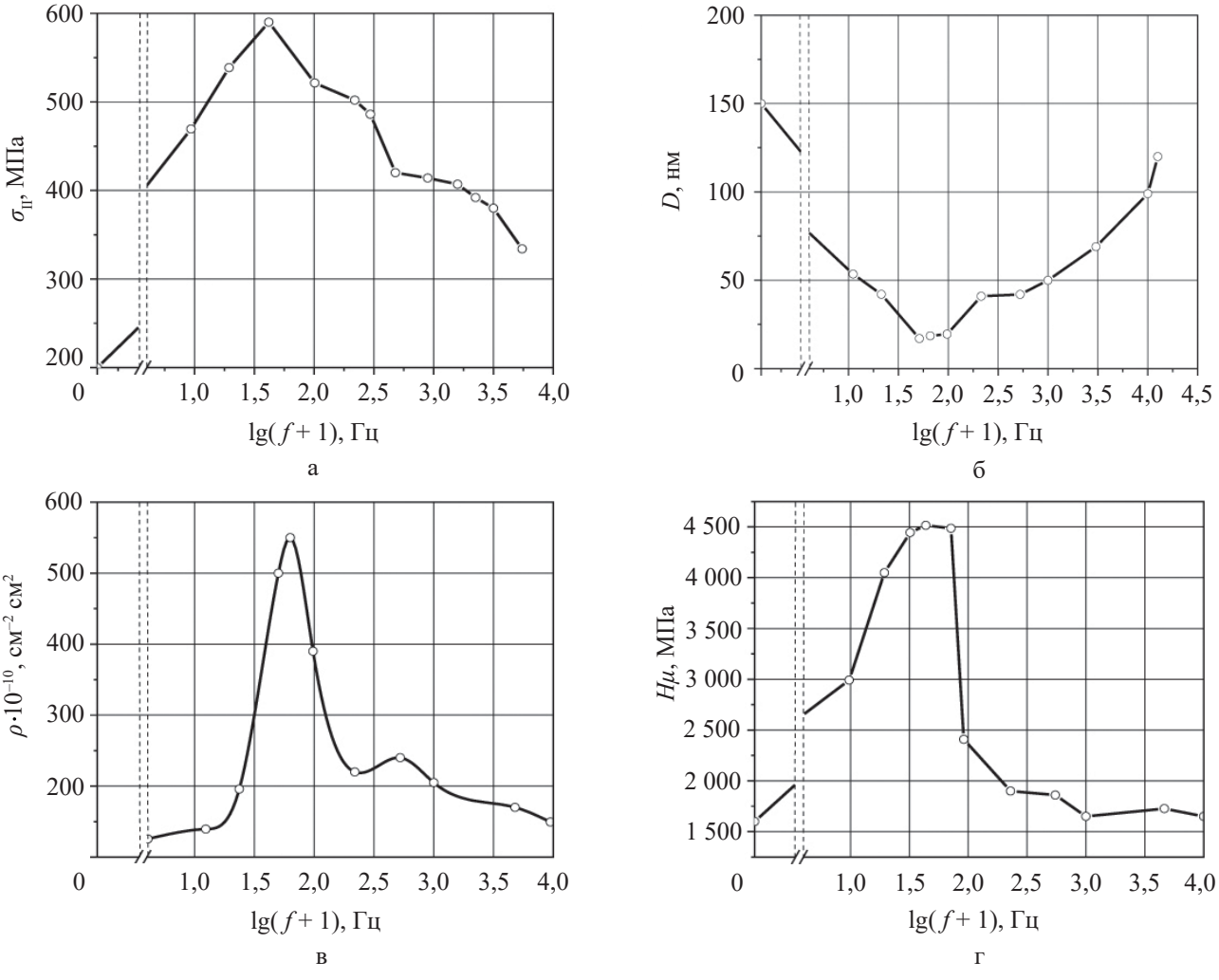


Рис. 6. Вплив частоти повторення уніполярних імпульсів струму:
а – на напруги другого роду (σ_{II}); б – на розмір блоків мозаїки (D); в – на густину дислокацій (ρ);
г – на мікротвердість ($H\mu$) нікелевих покриттів при J_{max} = 40 А/дм^2, $J_{сер}$ = 1 А/дм^2

Наприклад, в оптимальному діапазоні частот f = 20–80 Гц при $J_{сер}$ = 1 А/дм^2 оптимальна тривалість імпульсу становить 0,4–0,5 мс. Для підтримки зазначених $J_{сер}$ під час електроосадження на частоті 10 Гц потрібно збільшити t_i до 2 мс, що значно перевищує $t_i^{опт}$.

У роботах [19, 20] зазначено, що при t_i, що дорівнює кільком мілісекундам, значно пригнічена швидкість лінійного зростання

кристалів. У наших дослідженнях в оптимальній області частот $t_i^{опт} < 1$ мс, тому можна стверджувати, що при імпульсному струмі надвисоких амплітуд швидкість утворення зародків значно більша, ніж при постійному струмі.

Збільшення частоти понад 80 Гц приводить до формування покриттів у більш рівноважних умовах. Зазначений ефект припиняє впливати при частотах близько 1 000 Гц і вище. Пояснити цей ефект можна такими факторами. По-перше, зниженням амплітуди потенціалу E_{max} з підвищенням частоти, що приводить до утворення термодинамічно стійких зародків великих розмірів. Крім того, скорочення паузи зумовлює зменшення пульсацій електродного потенціалу; залежність $E(t)$ поступово «згладжується», наближаючись до потенціалу, що відповідає постійному струму.

У паузу E не встигає спадати нижче потенціалу осадження металу. Тому його осадження за період імпульсного струму високої частоти протікає безперервно, як і при постійному струмі. У результаті швидкість утворення кристалічних зародків зменшується. Покриття стають більш крупнокристалічними, про що свідчить збільшення розмірів блоків мозаїки до 150 нм. Також зі збільшенням частоти повторення катодних імпульсів струму значення катодного потенціалу зменшується. При цьому виділення водню на катоді також зменшується, а вихід металу за струмом зростає. Отже, за малих частот амплітудні значення катодного потенціалу досягають найбільших значень, що приводить до перерозподілу парціальних складових струмів відновлення нікелю та водню. Крім того, необхідно врахувати, що при частотах 10–20 Гц швидкість зміни катодної перенапруги невелика, близько 6 В/с. Це дозволяє водню, що виділяється у великій кількості на катоді, як проникати в кристалічні ґрати металу (не тільки в октаедричні, але і в тетраедричні пори), утворюючи пересичений твердий розчин проникнення водню (період кристалічних ґрат більше еталонного), так і, групуючись у молекули, утворювати поверхневі дефекти у вигляді зарощених водневих бульбашок (піттингів). При збільшенні частоти повторення катодних імпульсів струму швидкість зміни катодної перенапруги зростає, наприклад, при 104 Гц до 2 500 В/с, що приводить до безперервної зміни кута змочування, і бульбашки водню, не встигнувши вирости, відриваються від катода. Отже, такі фактори, як великі значення катодного потенціалу та мала швидкість зменшення катодної перенапруги, сприяють утворенню «сидячих» водневих бульбашок, а також проникненню значної кількості водню в кристалічні ґрати металу, що осаджується. Підвищення швидкості зміни катодної перенапруги при зменшенні η_{max} сприяє зменшенню концентрації водню в кристалічних ґратах металу. У результаті підвищується рухливість дислокацій, густина дислокацій знижується до рівня густини дислокацій в покриттях, отриманих за допомогою постійного струму тієї ж середньої густини. Паралельно змінюються внутрішні напруги, мікротвердість, міцність та інші характеристики.

Мікротвердість нікелевих покриттів досягає максимального значення 4 300 МПа при J_{max} = 15–50 А/дм^2, тоді як за межами цього діапазону вона знижується. Згідно з механізмом Холла-Петча [21] підвищення мікротвердості пов'язане з подрібненням зерен, оскільки міжзеренні межі перешкоджають руху дислокацій. Для покриттів, отриманих за допомогою постійного струму, мікротвердість становить 1 600 МПа, що майже втричі нижче, ніж за імпульсного режиму осадження.

Збільшення характеристик міцності електроосадженого нікелю супроводжується зменшенням його пластичності. Відносне подовження покриттів, отриманих за допомогою імпульсного струму, не перевищує 1 %, а внутрішні напруги досягають значень 700–800 МПа.

Оцінка міцності зчеплення штифтовим методом [22] показала, що для покриттів, отриманих за допомогою постійного струму, вона становить 250–300 МПа, а для покриттів, отриманих за допомогою імпульсного режиму осадження з амплітудою густиною струму 15–50 А/дм^2, – 600–650 МПа.

Після прискорених випробувань на атмосферну корозію зовнішній вигляд нікелевих покриттів, отриманих із застосуванням імпульсного струму, практично не змінився. Збереглися також високі значення мікротвердості. Характерне для нікелевих покриттів, отриманих за допомогою постійного струму,

значне піттингування відсутнє у покриттів, отриманих при імпульсному струмі в інтервалі J_{max} = 15–50 А/дм^2. До випробувань у покриттях завтовшки 20–25 мкм, отриманих за допомогою постійного струму, пористість становила 40–50 пор/дм^2. В імпульсному режимі безпористі покриття утворюються навіть за товщини 2–3 мкм. Після випробувань пористість становила: для постійного струму – 100 пор/дм^2; для імпульсного – 9 пор/дм^2.

Висновки

Установлено, що варіюванням частоти імпульсного струму можна керувати структурою та властивостями покриттів. Підвищення механічних і захисних властивостей покриттів, отриманих при імпульсному електроосадженні порівняно з постійним струмом, можна пояснити таким чином:

– більш високою дефектністю структури та малими розмірами блоків мозаїки покриттів. Відомо, що корозійно-хімічна поведінка металу дуже залежить від тонкої структури, оскільки дефекти кристалічних ґрат є активними центрами адсорбції компонентів розчину. Відомо також, що в місцях виходу на поверхню дислокацій створюються умови утворення сполук металу з киснем. Це спричинено високою адсорбційною здатністю лінійних дефектів і значною рухливістю в них атомів металу. Тоді велика густина дислокацій, розташованих у межах субзерен, дрібнокристалічна структура покриттів, а отже, і велика довжина меж субзерен зумовлюють підвищену адсорбцію кисню, що полегшує пасивацію та сприяє утворенню покриття з дуже високими захисними властивостями;

– зміною умов виділення водню внаслідок значної швидкості зміни електродного потенціалу. Коливання значення заряду та потенціалу поверхні приводять до безперервної зміни поверхневого натягу, а отже, крайового кута змочування. У результаті відбувається подрібнення та деформація бульбашок водню, що полегшує відрив їх від поверхні катода та забезпечує меншу адсорбцію покриттям. Крім того, велика концентрація нерівноважних вакансій сприяє їх взаємодії з атомарним воднем і утворенню бівакансій або комплексів вакансія – атом водню. Такі комплекси в 4–5 разів рухливіші за вакансії [8], що також є причиною меншого вмісту водню в покриттях, отриманих в імпульсних режимах;

– формуванням шаруватих структур у поперечному перерізі покриттів [23], що є найважливішим фактором підвищення захисних властивостей. Формування шаруватих структур можливе лише за дуже великих пересичень на стадіях кристалізації, тоді нормальне зростання кристалітів відносно підкладки змінюється тангенціальним зростанням.

Список використаної літератури

1. Boukhouiete A., Boumendjel S., Sobhi N.-E.-H. Effect of Current Density on the Microstructure and Morphology of the Electrodeposited Nickel Coatings. *Turkish Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45, No. 5. P. 1599–1608. https://doi.org/10.3906/kim-2102-46

2. Ul-Hamid A., Dafalla H., Quddus A., Saricimen H., Al-Hadhrami L. M. Microstructure and Surface Mechanical Properties of Pulse Electrodeposited Nickel. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257, Iss. 22. P. 9251–9259. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.120

3. Lebedeva O., Fishgoit L., Knyazev A., Kultin D., Kustov L. Electrodeposition of Iron Triad Metal Coatings: Miles to Go. *Metals*. 2023. Vol. 13, Iss. 4. Art. 657. https://doi.org/10.3390/met13040657

4. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Bersirova O. Design of Iron-Based Multifunctional Alloys Electrodeposited from Complexing Electrolytes. *Materials*. 2025. Vol. 18, Iss. 2. Art. 263. https://doi.org/10.3390/ma18020263

5. Jegan A., Venkatesan R. Characterization and Optimization of Pulse Electrodeposition of Ni/Nano-Al_2O_3 Composite Coatings. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2013. Vol. 20, Iss. 5. P. 479–485. https://doi.org/10.1007/s12613-013-0754-z

6. Hansal W. E. G., Sandulache G., Mann R., Leisner P. Pulse-Electrodeposited NiP–SiC Composite Coatings. *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 114. P. 851–858. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.182

7. Zabludovsky V. A., Shtapenko E. F. The Obtaining of Cobalt Multilayers by Programme-Controlled Pulse Current. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1997. Vol. 75,

Iss. 5. P. 203–204. https://doi.org/10.1080/00202967.1997.11871173

8. Tytarenko V. V., Zabludovs'kyy V. O. Structure and Properties of Composite Nickel Coatings Obtained by Program-Controlled Current. *Metallophysics and Advanced Technologies*. 2025. Vol. 47, Iss. 4. P. 415–425. https://doi.org/10.15407/mfint.47.04.0415

9. Tytarenko V. V., Gerasimenko D. V. Influence of Pulsed Current Parameters on the Structure Formation of Amorphous Co–W Alloys and Their Thermal Stability. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2025. Vol. 17, No. 3. Art. 03034. https://doi.org/10.21272/jnep.17(3).03034

10. Ait Layachi O., Moujib A., Khoumri E. M. Electrochemical Nucleation and Growth Mechanism of Metals. *Electroanalysis*. 2024. Vol. 36. Iss. 11. Art. e202400115. https://doi.org/10.1002/elan.202400115

11. Tytarenko V. V., Zabludovsky V. A., Shtapenko E. Ph., Tytarenko I. V., Grishechkin S. A. Structuring of Micro-Layered Nickel Coatings Obtained by Program-Controlled Current. *Metallophysics and Advanced Technologies*. 2020. Vol. 42, No. 3. P. 351–362. https://doi.org/10.15407/mfint.42.03.0351

12. Awasthi S., De S., Pandey S. K. Electrodeposited Carbon Nanostructured Nickel Composite Coatings: A Review. *Heliyon*. 2024. Vol. 10, Iss. 8. Art. e26051. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e26051

13. Guo L., He W., Chen W., Xue Z., He J., Guo Y., Wu Y., Gao L., Li D., Zhang Z., Wei L., Gao Y., Zhang T., Qiao J., Li Q., Guo H. Progress on High-Temperature Protective Coatings for Aero-Engines. *Surface Science and Technology*. 2023. Vol. 1, Iss. 1. Art. 6. https://doi.org/10.1007/s44251-023-00005-6

14. Pollock T. M. Alloy Design for Aircraft Engines. *Nature Materials*. 2016. Vol. 15, Iss. 8. P. 809–815. https://doi.org/10.1038/nmat4709

15. Ahmadkhaniha D., Tsongas K., Tzetzis D., Zanella C. Study of the Effect of Pulse Plating Parameters on the Electrodeposition of NiP and NiP/SiC Coatings and Their Microhardness Values. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2021. Vol. 99, Iss. 1. P. 29–37. https://doi.org/10.1080/00202967.2020.1819030

16. Mehranian M., Ahmadimoghadam H. Effect of Pulse Electrodeposition Parameters on the Properties of Ni-Co/SiC-CeO_2 Composite Coatings on Copper Substrates. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*. 2024. Vol. 21, Iss. 4. P. 79–90. https://doi.org/10.22068/ijmse.3745

17. Yang Y., Cheng Y. F. Fabrication of Ni–Co–SiC Composite Coatings by Pulse Electrodeposition – Effects of Duty Cycle and Pulse Frequency. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 216. P. 282–288. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.059

18. Guo L., Searson P. C. On the Influence of the Nucleation Overpotential on Island Growth in Electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, Iss. 13. P. 4086–4091. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.038

19. Karimi S., Foulkes F. R. Modeling the Effects of Different Pulse Current Waveforms on Grain Size of Electrodeposited Nickel Coatings. *Journal of the Electrochemical Society*. 2012. Vol. 159, No. 11. P. D659–D670. https://doi.org/10.1149/2.015211jes

20. Kim W., Weil R. Pulse Plating Effects in Nickel Electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*. 1989. Vol. 38, Iss. 3. P. 289–298. https://doi.org/10.1016/0257-8972(89)90091-1

21. Hughes G. D., Smith S. D., Pande C. S., Johnson H. R., Armstrong R. W. Hall–Petch Strengthening for the Microhardness of Twelve Nanometer Grain Diameter Electrodeposited Nickel. *Scripta Metallurgica*. 1986. Vol. 20, Iss. 1. P. 93–97. https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90219-X

22. Izuwa A., Nitta M., Inoue Y., Toyoda M., Tsukamoto M. Adhesive Strength Evaluation of Coating Layer by Modified Pin Test: Applicability of Stress Singularity Parameter for Evaluating Adhesive Strength of Coating Film (Phase 2). *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*. 1991. Vol. 9, No. 2. P. 275–281. https://doi.org/10.2207/qjjws.9.275

23. Shtapenko E. P., Zabludovsky V. O., Tytarenko V. V., Kraeva V. S., Afanasov A. M. Formation of Layered Structure in Films of Nickel at Electrodeposition by a Pulse Current. *Metallophysics and Advanced Technologies*. 2019. Vol. 41, No. 1. P. 27–37. https://doi.org/10.15407/mfint.41.01.0027

Стаття надійшла 06.08.2026

Дата прийняття статті до друку
після рецензування 18.09.2026

Дата публікації 02.11.2026