

В.В. Титаренко, В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, І.В. Титаренко
**Кінетичні закономірності формування композиційних
електролітичних покриттів, що містять частинки
ультрадисперсного алмазу**

*Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, м. Дніпро, 9010, Україна,
tytarenko.valentina@gmail.com*

Сформульована задача сумісного електролітичного осадження іонів металу та частинок ультрадисперсного алмазу в металеву матрицю. Розроблено математичну модель, що описує механізм та кінетику катодного процесу, масоперенесення іонів металу та частинок ультрадисперсного алмазу. Отримано задовільну кореляцію з експериментальними даними. Визначено внесок теплової дії лазерного випромінювання в інтенсифікацію процесу співосадження частинок дисперсної фази та іонів металу. Встановлено, що більш інтенсивне проникнення частинок дисперсної фази у покриття, що формується у процесі стимуляції процесу електроосадження лазерним випромінюванням, обумовлене присутністю температурного градієнту, що забезпечує додаткове підведення іонів металу в області опромінювання. На підставі теоретичних та експериментальних досліджень встановлено закономірності впливу кількості та розміру наночастинок на зміцнюючі властивості композиційних металевих покриттів. Встановлено, що підвищення температури водного розчину електроліту у прикатодній області при лазерно-стимульованому процесі електроосадження призводить до збільшення густини потоку частинок ультрадисперсного алмазу, та, як наслідок, до збільшення концентрації дисперсної фази у нікелевих композиційних покриттях, що сприяє формуванню більш дрібнокристалічної структури покриттів, поліпшенню міцності, адгезійних властивостей та підвищенню зносостійкості покриттів.

Ключові слова: частинки ультрадисперсного алмазу, електроосадження, лазерне стимулювання процесу електроосадження, композиційні електролітичні покриття, механічні властивості.

Стаття постуила до редакції 28.01.2021 р.; прийнята до друку 09.08.2022 р.

Вступ

Отримання композиційних електролітичних покриттів (КЕП) є найважливішим напрямком фізики твердого тіла. У процесі нанесення КЕП можна отримати покриття, які істотно відрізняються від класичних гальванічних покриттів за своїми експлуатаційними характеристиками. Процес спільного електролітичного осадження (СЕО) знаходить застосування в таких галузях промисловості, як автомобілебудування, будівництво, виробництво електроенергії, а також в аерокосмічній галузі та нафтогазовому секторі. За допомогою процесу СЕО вдалося отримати покриття як з

магнітом'яких матеріалів для сенсорів [1, 2], так і з магнітотвердих матеріалів [3, 4]. КЕП знаходять широке застосування як зносостійкі покриття, покриття з низьким коефіцієнтом тертя, покриття для інструментів з високою твердістю, покриття для абразивного інструменту [5], компонента для дисперсійного зміцнення сплавів, а також для захисту від окиснення та високотемпературної корозії [6, 7].

Раніше авторами даної роботи було встановлено, що присутність наноалмазних частинок у металевих композиційних електролітичних покриттях істотно впливає на мікроструктуру, захисні та механічні властивості покриттів, що проявляється у їхній високій твердості, зносостійкості та корозійній стійкості [8-10]. Унікальні фізико-хімічні властивості

електроосаджених металевих покриттів значною мірою залежать від концентрації частинок вуглецевого наноматеріалу (ВНМ) у металевій матриці. Тому особливу увагу останнім часом викликає контроль та керування вмістом частинок ВНМ у композиційних металевих покриттях. Вирішення цієї задачі неможливе без вивчення механізму формування структури вуглецевмісних композиційних металевих покриттів. Проте процес спільного осадження на підкладці іонів металу та частинок ВНМ залишається до кінця не вивченим. Мета даної роботи полягає у розробці математичної моделі, що описує перенесення частинок ультрадисперсного алмазу (УДА) та іонів металу в об'ємі електролітичної ванни та кінетику процесу співосадження іонів металу та частинок УДА на катоді, а також у встановленні впливу теплового фактору при лазерно-стимульованому процесі електроосадження на розмір, концентрацію наночастинок у металевій матриці та зміцнюючі властивості композиційних електролітичних покриттів.

I. Матеріали і методика

Композиційні електролітичні покриття отримували з водного розчину електроліту отримання наступного складу: $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 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 рН-5, температурі 293 К і густині струму 100 А/м². У якості дисперсної фази (ДФ) використовували наночастинки УДА. Розміри частинок – 0,04-15 мкм.

З метою інтенсифікації процес електроосадження КЕП також проводили на лазерно-електролітичній установці, побудованій на базі газорозрядного CO_2 -лазера потужністю 25 Вт при генерації у безперервному режимі на довжині хвилі 10,6 мкм. Температура водного розчину електроліту у прикатодній області опромінювання збільшувалась від 293 до 351 К [11].

Катодом слугувала мідна підкладка ($1,8 \times 1,8 \text{ см}^2$), яка піддавалась механічному поліруванню, хімічній обробці у 3% розчині азотної кислоти та знежиренню віденським вапном. У якості аноду використовували пластину чистого нікелю, що дозволяло підтримувати концентрацію основної солі металу незмінною і позитивно впливало на повторюваність дослідів. Для однорідності електричного поля, створюваного потоком заряджених іонів, електроди розташовували паралельно відносно один одного. Концентрація частинок УДА (С, г/л) у водному розчині електроліту складала 2 г/л.

В'язкість водного розчину електроліту визначали за допомогою віскозиметру скляного капілярного типу ВПЖ-2 з діаметром внутрішнього капіляру 0,73 мм за ГОСТ 8.265-77.

Завдяки розвиненій поверхні та наявності великої кількості функціональних груп індивідуальні частинки наноалмазу (НА), середнього розміру частинок 4-5 нм утворюють міцні первинні агрегати, які, як правило, виступають у ролі неруйнівних частин наноалмазних порошків. Частинки НА схильні до

спонтанної агрегації між собою у надзвичайно міцні агрегати (40-100 нм) з подальшим утворенням менш міцних вторинних (до 1-5 мкм) [12-14].

Для визначення середнього розміру частинок використовувався метод, що ґрунтується на аналізі розподілу довжин хорд на поверхні покриття (метод хорд) [15].

Мікроструктуру та елементний склад поверхні покриттів досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-64901LV (Японія) з енергодисперсійним спектрометром INCA PENTAx3 (OXFORD Instruments).

Мікротвердість покриттів (Нц, МПа) вимірювали на приладі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 0,1 Н. Вимірювання мікротвердості проводили по діагоналі зразка. Випробування на знос проводили на машині тертя з зворотно-поступальним рухом зразків з частотою 0,5 с⁻¹ і амплітудою 0,15 м в умовах сухого тертя об сталь. Адгезійну міцність покриттів із мідною основою визначали методом багаторазового вигину. Міцність на розрив електролітичних металевих плівок випробовували на розривній машині МВ-44. Міцність зразків на розтяг оцінювали за співвідношенням поздовжньої сили до площі поперечного перерізу зразка.

II. Постановка задачі

Процес електроосадження схематично зображений на рис. 1. У початковий момент часу частинки нановуглецевого матеріалу перебувають у зваженому стані у товщі електроліту. Електролітична комірка складається із катоду, аноду та водного розчину електроліту, що містить іони Ni^{2+} та сферичні наночастинки УДА радіусом r із концентрацією $C_{\text{ВНМ}}$.

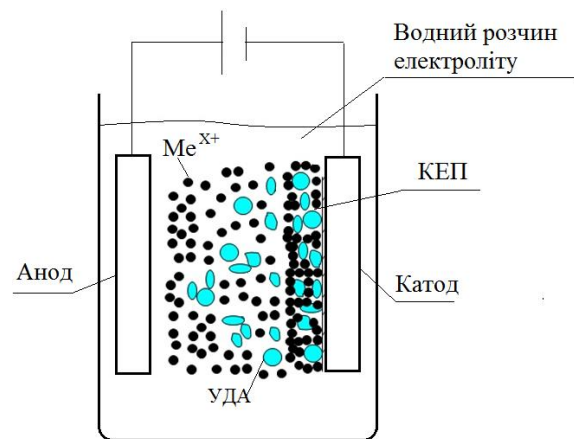


Рис. 1. Схема процесу електроосадження.

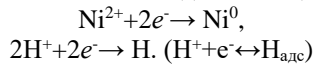
Кінетика катодного процесу визначається концентрацією іонів металу та частинок ДФ поблизу поверхні катоду, які відомі лише у початковий момент процесу електроосадження. У розчині електроліту, що переміщується, вони дорівнюють відповідним величинам концентрацій в об'ємі розчину електроліту. Але у початковий момент осадження величини концентрацій на межі катод-електроліт змінюються. Поблизу катодної поверхні формується шар

масоперенесення, за всією товщиною якого змінюється концентрація іонів металу. При побудові моделі задачі, що розглядається, зробимо такі припущення:

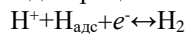
- за межами шару масоперенесення концентрації іонів металу та частинок ДФ не змінюються і дорівнюють величинам концентрацій в об'ємі розчину електроліту;
- через мінімальний розмір часток ДФ і вертикального розташування электродів можна знехтувати впливом сил Архімеда і гравітації.

III. Моделювання процесу спільного електролітичного осадження іонів металу та частинок УДА

При електроосадженні нікелю з сульфатного розчину електроліту на катоді протікають реакції відновлення іонів нікелю та виділення водню:



За стадією розряду іонів водню слідує видалення адсорбованих атомів водню з поверхні катоду шляхом їхньої електрохімічної десорбції



або хімічної рекомбінації



Повний катодний потік дорівнює сумі потоків кожної реакції. Рівняння повного катодного потоку, що приймає участь у масоперенесенні, можна записати у такий спосіб

$$j = j_F + j_H + j_{\text{ВНМ}}, \quad (1)$$

де j_F – парціальна густина струму розряду іонів металу; j_H – парціальна густина струму розряду іонів водню; $j_{\text{ВНМ}}$ – парціальна густина струму, що забезпечує перенесення частинок ВНМ.

Для встановлення механізму включення частинок ДФ у покриття, що формується, необхідно оцінити густину потоку частинок. Відповідно до рівняння Нернста-Планка [16] перенесення іонів та вуглецевих наночастинок у водному розчині електроліту визначається двома факторами: нерівномірністю їхнього розподілу, тобто градієнтом концентрації, та впливом електричного поля

$$J = -D \frac{dc}{dx} - \frac{D}{RT} ZFc \frac{d\varphi}{dx} = -D \left(\frac{dc}{dx} + \frac{ZFc}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (2)$$

де D – коефіцієнт дифузії ($\text{м}^2/\text{с}$).

У випадку, коли радіус частинки, що дифундує, значно більший за радіус молекули самої рідини, коефіцієнт дифузії може бути оцінений із співвідношення Стокса-Ейнштейна [17]

$$D \cong \frac{kT}{6\pi\eta \cdot r}, \quad (3)$$

де r – радіус частинки, η – коефіцієнт внутрішнього тертя (динамічна в'язкість) водного розчину електроліту.

Приймаючи електричне поле за однорідне і з огляду на те, що

$$\frac{ZFc}{RT} \frac{d\varphi}{dx} = \frac{ZFc}{RT} \frac{\Delta\varphi}{l} = \frac{\psi}{l} c, \quad (4)$$

де $\Delta\varphi$ – різниця потенціалу у подвійному електричному шарі (ПЕШ), l – товщина ПЕШ ($l = \sqrt{Dt}$, де t – час процесу осадження), $\psi = \frac{ZF}{RT} \Delta\varphi$ – допоміжна величина (безвимірний потенціал), отримаємо рівняння Нернста-Планку у вигляді

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} + \frac{\psi}{l} c \right). \quad (5)$$

Розв'язок рівняння (5) має вигляд [18]

$$J = \frac{D\psi}{l} \frac{c_0 - e^{\psi} c_l}{e^{\psi} - 1}, \quad (6)$$

де c_0 і c_l – концентрація іонів металу та частинок ВНМ в об'ємі водного розчину електроліту та поблизу поверхні катоду відповідно.

Рівняння (6) встановлює зв'язок густини потоку іонів металу та частинок ВНМ з двома величинами: 1) концентрацією іонів металу та частинок ВНМ у водному розчині електроліту; 2) електричним полем.

З метою встановлення механізму перенесення та співосадження частинок ВНМ, проаналізуємо окремий випадок рівняння (6):

1) $\psi = 0$, що означає або $Z = 0$ (нейтральні частки), або відсутність електричного поля ($\Delta\varphi = 0$), або те й інше. Після математичних перетворень отримуємо

$$J = \frac{D}{l} (c_0 - c_l), \quad (7)$$

ця модель (модель 1) враховує лише дифузійний механізм процесу спільного електролітичного осадження іонів металу та частинок УДА;

2) однакова концентрація вуглецевих наночастинок в об'ємі водного розчину електроліту (c_0) і поблизу поверхні катоду (c_l), тобто за наявності електричного поля

$$J = -\frac{D\psi}{l} c \quad \text{або} \quad J = -D \frac{ZF}{RT} \frac{\Delta\varphi}{l} c. \quad (8)$$

Модель 2 розглядає перенесення частинок ВНМ у водному розчині електроліту під дією електричного поля. У розрахунках густини потоку частинок ВНМ враховувалось, що під час осадження нікелю з простих сірчаноокислих водних розчинів електролітів на катоді підтримується перенапряга 0,5 В [19-21].

Відповідні дані, обчислені нами за (3) і (7) для моделі 1 та (3) і (8) для моделі 2 для частинок розміром від 10 нм до 0,1 мм, наведені у таблиці

Аналіз результатів розрахунків математичних моделей процесу спільного електролітичного осадження іонів металу та частинок УДА (табл. 1) показав, що основним фактором, який впливає на перенесення частинок ВНМ у водному розчині електроліту, є градієнт потенціалу. Розрахунок за формулою (6) показав, що внесок градієнту концентрації у густину потоку частинок є незначним. Експериментально отримане значення густини потоку частинок УДА для режиму осадження за допомогою постійного струму ($J = 5,8 \cdot 10^{-7} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$) корелює з результатами розрахунків математичної моделі 2

Таблиця 1.

Густина потоку частинок УДА у водному розчині електроліту нікелювання та їх концентрація у композиційному електролітичному покритті

r, мкм	D, м ² /с	l, мкм	Модель			
			1		2	
			J, кг/м ² ·с	C, мас.%	J, кг/м ² ·с	C, мас.%
100	10 ⁻¹⁵	2,7	4,7·10 ⁻¹⁰	0,002	1,5·10 ⁻⁸	0,056
10	10 ⁻¹⁴	8,5	1,5·10 ⁻⁹	0,006	4,6·10 ⁻⁸	0,17
1	10 ⁻¹³	27	4,7·10 ⁻⁹	0,02	2,9·10 ⁻⁷	1,08
0,1	10 ⁻¹²	85	1,5·10 ⁻⁸	0,035	9,3·10 ⁻⁷	3,38
0,01	10 ⁻¹¹	270	4,7·10 ⁻⁸	0,11	1,5·10 ⁻⁶	5,2

(табл. 1) для частинок розміром ~ 1 мкм.

Отже, перенесення частинок ВНМ відбувається переважно не за дифузійним механізмом, а під дією електричного поля. Також раніше у роботах [22-24] нами було встановлено, що перенесення частинок ВНМ з об'єму водного розчину електроліту до поверхні катоду можливе завдяки отриманню комплексом ВНМ/М (де М – метал) позитивного заряду. Густина потоку частинок ДФ визначається зарядом адсорбованих на поверхні частинки катіонів металу, що у результаті отримання частинками позитивного заряду, сприяє електрофоретичною співосажденню. Також нами було показано, що заряд більше +2e (e – заряд електрона) не утримується на частинці ВНМ, оскільки при послідовному приєднанні кількох іонів металу на частинці ВНМ, енергія зв'язку їх зменшується. При електрокінетичному потенціалі ±30 мВ, що відповідає стійкості колоїдної системи [25] (відсутня коагуляція частинок) елементарний заряд 1,6·10⁻¹⁹ Кл може адсорбувати частинка розміром ~1,5-2 мкм.

Для визначення концентрації дисперсної фази у покритті (у мас.%) (табл.) за виразом

$$C = \frac{m_{\text{УНМ}}}{m_{\text{УНМ}} + m_{\text{Ni}} \cdot \text{ВТ}} \cdot 100\% \quad (10)$$

виходячи з результатів розрахунку густини потоку частинок УДА (табл.), були оцінені: маса ВНМ ($m_{\text{ВНМ}}$) та маса нікелю (m_{Ni}), з урахуванням виходу металу за струмом (ВТ).

Порівняння результатів дослідження елементного складу покриттів та результатів оцінки концентрації дисперсної фази у покритті (в мас.%) за формулою (10) дає задовільну кореляцію з математичною моделлю 2 (табл.) для частинок розміром ~ 1 мкм.

При використанні джерел лазерного випромінювання основним механізмом лазерного стимулювання процесу електроосаждення є розігрів межі розділу фаз метал/електроліт [26]. У роботі [27] при використанні лазерного опромінювання у процесі електроосаждення композиційних покриттів спостерігалось збільшення густини струму електроосаждення через перемішування та підвищення температури. Таким чином, значний інтерес є вивчення теплового впливу лазерного випромінювання на процес співосаждення частинок ВНМ.

На рис. 2 наведені результати дослідження залежності кінематичної в'язкості (ν , мм²/с) від температури (Т, К) водного розчину електроліту

нікелювання, що містить частинки УДА концентрацією 2 г/л.

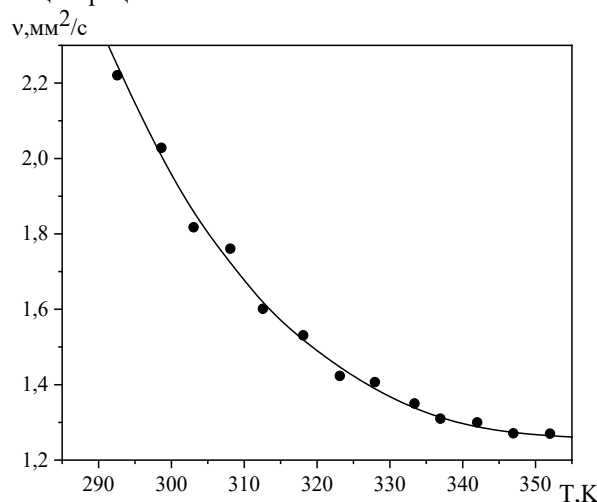


Рис. 2. Залежність кінематичної в'язкості від температури водного розчину електроліту нікелювання.

З аналізу отриманих результатів слідує, що зі збільшенням температури водного розчину електроліту від 293 К до 351 К в'язкість розчину зменшується у 1,7 рази, внаслідок чого більші за розміром частинки УДА осідають у нижніх шарах розчину електроліту, їх кількість у навколкатодному просторі різко зменшується і у покриття включаються частинки більш дрібної фракції.

Для аналізу розподілу частинок дисперсної фази за розмірами на поверхні композиційних електролітичних нікелевих покриттів проведена статистична обробка результатів досліджень концентрації частинок УДА у КЕП. Для встановлення функціональної залежності концентрації від розміру (діаметру) частинок використовувався програмний пакет для статистичного аналізу STATISTICA 12 [28, 29].

На рис. 3 наведені апроксимуючі криві експериментальних гістограм фракційного складу частинок УДА на поверхні композиційних електролітичних нікелевих покриттів.

З результатів мікрорентгеноспектрального аналізу елементного складу поверхні покриттів (рис. 3) слідує, що частка частинок певних розмірів залежить від режиму електроосаждення. Композиційні електролітичні нікелеві покриття, отримані при лазерному стимулюванні процесу

осадження, характеризуються більш високою концентрацією у покритті частинок меншого розміру $d \sim 0,1-1$ мкм (рис. 3).

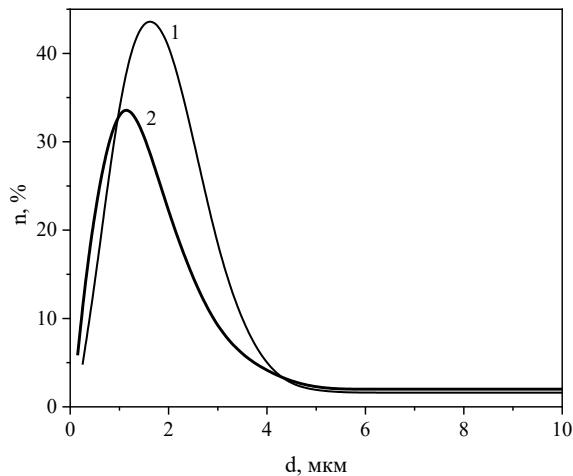


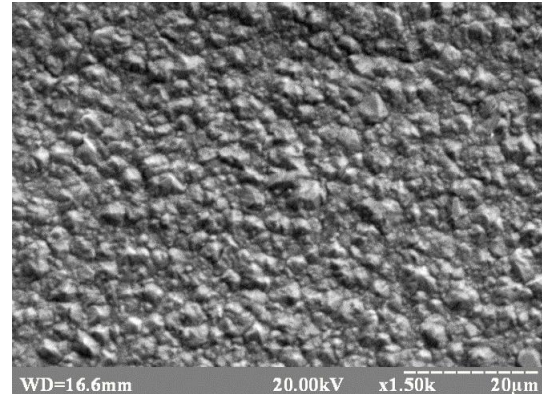
Рис. 3. Залежність ступеня заповнення поверхні КЕП частинками УДА ($n, \%$) від їх розміру (d) та режиму осадження за допомогою постійного струму ($j=100 \text{ A/m}^2$): (1) без лазерного опромінювання; (2) з лазерним опромінюванням.

Експериментально отримане значення густини потоку частинок УДА для режиму осадження за допомогою постійного струму при лазерному опромінюванні ($J = 9,8 \cdot 10^{-7} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$) та результат оцінки концентрації дисперсної фази у покритті в області опромінювання ($C = 4,46 \text{ мас.}\%$) корелюють з результатами розрахунків математичної моделі 2 (табл. 1) для частинок розміром $\sim 0,1$ мкм.

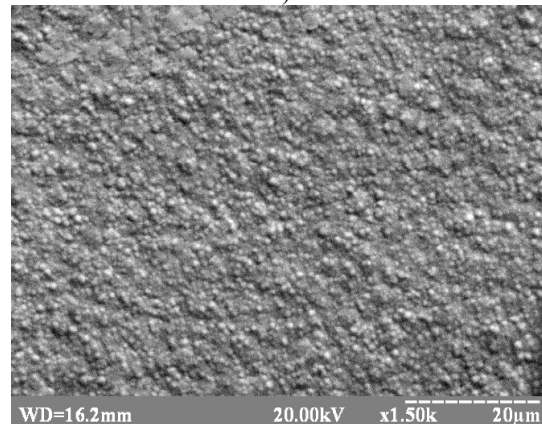
Більш інтенсивне проникнення частинок дисперсної фази у покриття, що формується в процесі стимуляції процесу електроосадження лазерним випромінюванням обумовлене присутністю температурного градієнту. Підвищення температури водного розчину електроліту у прикатодній області при лазерно-стимульованому процесі осадження призводить до збільшення коефіцієнту дифузії, що забезпечує додаткове підведення іонів металу до поверхні композиційного покриття, що формується, в області опромінювання. Крім того, відомо [30], що діелектрики, до яких відносяться введені в розчин електроліту частки ВНМ, при лазерному опромінюванні, втягуються в область опромінювання, що призводить до збільшення концентрації УДА у покритті.

Структура і механічні властивості композиційного покриття, що формується, значною мірою залежать від концентрації та розмірів частинок УДА у покритті. Результати досліджень фракційного складу частинок УДА на поверхні композиційних електролітичних нікелевих покриттів показують, що при електроосадженні за допомогою постійного струму частинки УДА більшого розміру досягають поверхні катоду (рис. 3 (1)). На поверхні КЕП утворюються агломерати частинок УДА розміром $1,5$ мкм, що призводить до формування більш крупнокристалічних покриттів (рис. 4 а), мікротвердість яких становить $1800-1950$ МПа.

Включення до складу покриття частинок УДА меншого розміру ($\sim 0,1-1$ мкм) в області лазерного опромінювання ускладнює поверхневу дифузію атомів металу і перешкоджає росту зародків кристалічної фази, що є причиною формування дрібнокристалічної структури покриттів (рис. 4 б). Композиційні покриття формуються більш дрібнозернистими, що визначило підвищення мікротвердості від 2500 МПа поза області опромінювання до 3700 МПа в області опромінювання (рис. 5).



а)



б)

Рис. 4. Морфологія поверхні композиційних електролітичних нікелевих покриттів, отриманих за допомогою постійного струму: а – без лазерного опромінювання; б – з лазерним опромінюванням.

Збільшення вмісту УДА у покриттях нікелю сприяє підвищенню зносостійкості покриттів. Покриття нікелю, електроосаджені з водного розчину електроліту без добавки УДА, за 5 годин зносу, втрачає 10% своєї маси, при додаванні у водний розчин електроліту частинок УДА концентрацією 2 г/л – $6-8\%$, а покриття отримані при лазерно-стимульованому електроосаді – $1-2\%$.

Випробування міцності зчеплення нікелевих покриттів товщиною $15-20$ мкм шляхом перегинання зразків на 180° (до зламу) показали, що на зразках, електроосаджених за допомогою постійного струму без включень частинок ВНМ, покриття відшаровувались вздовж усієї лінії зламу. На зразках КЕП, електроосаджених при лазерному опромінюванні, покриття не розтріскуються і не відшаровуються при вигині мідної основи до зламу.

Міцність композиційних електролітичних плівок

нікелю, отриманих за допомогою постійного струму без лазерного опромінювання, складає 580 МПа при товщині покриття 18-20 мкм, що перевищує міцність електролітичних нікелевих покриттів на 20%. Застосування лазерного опромінювання у процесі осадження дозволило збільшити межу міцності КЕП до 660 МПа.

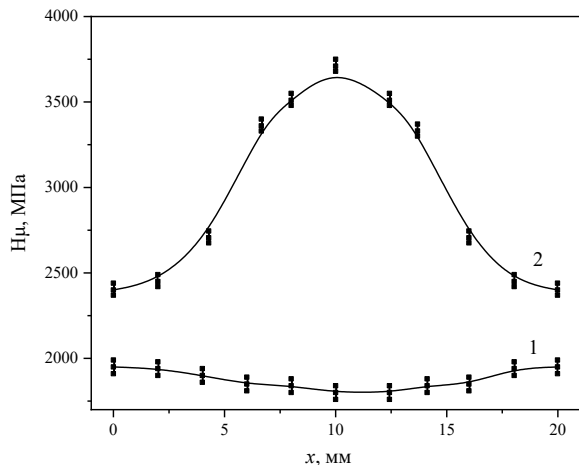


Рис. 5. Залежності мікротвердості поверхні композиційних електролітичних нікелевих покриттів, отриманих за допомогою постійного струму, від координати x діагоналі зразка: 1 – без лазерного опромінювання; 2 – з лазерним опромінюванням.

Conclusions

1. Розроблено математичну модель, що описує механізм та кінетику катодного процесу,

масоперенесення іонів металу та частинок ультрадисперсного алмазу. Встановлено, що основним фактором, який впливає на перенесення частинок ВНМ у водному розчині електроліту, є градієнт потенціалу. Отримано задовільну кореляцію експериментальних даних густини потоку частинок УДА та концентрації дисперсної фази у покритті із результатами розрахунків математичної моделі 2 (табл. 1) для часток розміром ~ 1 мкм.

2. Проведено дослідження теплового впливу лазерного випромінювання на процес співсадження частинок ВНМ. Встановлено, що КЕП, отримані при лазерному стимулюванні процесу осадження, характеризуються більш високою концентрацією частинок у покритті меншого розміру 0,1-1 мкм, що обумовлено присутністю температурного градієнта, що забезпечує додаткове підведення іонів металу в області опромінювання.

3. При лазерно-стимульованому процесі електроосадження КЕП покриття, що формується, досягають частинки УДА меншого діаметру, які блокують зростання зародків кристалічної фази, що призводить до формування більш щільноупакованого покриття і сприяє покращенню міцності та адгезійних властивостей, підвищенню зносостійкості покриттів.

Титаренко В.В. – к.ф.-м.н., доцент кафедри «Фізика»;
Заблудовський В.О. – д.т.н., професор кафедри «Фізика»;

Штапенко Е.П. – д.ф.-м.н., завідувач кафедри «Фізика»;

Титаренко І.В. – старший викладач кафедри «Інтелектуальні системи енергопостачання».

- [1] M. Takai, K. Hayashi, M. Aoyagi, T. Osaka, Electrochemical Preparation of Soft Magnetic CoNiFeS Film with High Saturation Magnetic Flux Density and High Resistivity. *Journal of The Electrochemical Society* 144(7), 203 (1997).
- [2] E. Gomez, S. Pane, E. Valles, Magnetic composites CoNi–barium ferrite prepared by electrodeposition. *Electrochemistry Communications* 7, 1225 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.08.016>.
- [3] B.Y. Yoo, S.C. Hernandez, D.-Y. Park, N.V. Myung, Electrodeposition of FeCoNi Thin Films for Magnetic MEMS devices. *Electrochimica Acta* 51, 6346 (2006); <https://doi.org/J.ELECTACTA.2006.04.020>.
- [4] P. R. Ebdon, The performance of electroless nickel/PTFE composites. *Plating and Surface Finishing* 75, 65 (1988).
- [5] J.L. Talbot, Investigation of electrodeposition using a rotating cylinder electrode. *Journal of The Electrochemical Society* 146, 4504 (1999).
- [6] T. Osaka, Takai M., K. Hayashi, K. Ohashi, M. Satto, K. Yamada, A soft magnetic CoNiFe film with high saturation magnetic flux density and low coecivity. *Nature*, 392, 796 (1998); <https://doi.org/10.1038/33888>.
- [7] G.A. Malone, Electrodeposition of Dispersion-Strengthened Alloys. *Plating and surface finishing*, 78, 58 (1991).
- [8] V.A. Zabłudovsky, E.Ph. Shtapenko, V.V. Tytarenko Program pulsed electrolysis of metals and composite materials, 2019). [in russian]
- [9] V. V. Tytarenko, V. A. Zabłudovsky, E. Ph. Shtapenko, Structure and properties of composite nickel coatings deposited by means of programmable pulsed current under laser irradiation. *Inorganic materials: applied research*, 10(3), 589 (2019); <https://doi.org/10.1134/S2075113319030419>.
- [10] V.V. Tytarenko, V.A. Zabłudovskyy, The effect of superdispersed diamond particles on the structure and properties of electrolytic nickel coatings. *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii* 38(4), 519 (2016); <https://doi.org/10.15407/mfint.38.04.0519>.
- [11] V.A. Zabłudovsky, V.V. Dudkina, E.Ph. Shtapenko, Laser-assisted electrodeposition of metals (Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2014). [in russian]
- [12] V.Yu. Dolmatov, Ultra-dispersed diamonds of detonation synthesis. Receiving, properties, application (SPPU: SPSPU, 2003). [in russian]
- [13] A.S. Barnard, M. Sternberg, Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry* 17(45), 4811 (2007); <https://doi.org/10.1039/B710189A>.
- [14] A.S. Barnard, Self-assembly in nanodiamond agglutinates. *Journal of Materials Chemistry* 18(34), 4038 (2008); <https://doi.org/10.1039/B808511K>.

- [15] Nonferrous metals. Analysis methods. General requirements: Collection of GOSTs (Publishing house of standards, Moscow, 2002.) [in russian]
- [16] A.V. Kovalenko, M.A. Urtenov Boundary Value Problems for the System of Electrodiffusion Equations. Part 1. One-dimensional problems (Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2011). [in russian]
- [17] I.P. Hansen, Y.R. Makdonald, Theory of Simple Liquids (Academic Press, London, 2003).
- [18] A.S. Chopchian, Ye.N. Korzhov, Boundary Value Problems for the Nernst-Planck and Poisson Equations. In the world of scientific discoveries 4-11 (10), 28 (2010). [in russian]
- [19] E. Ph. Shtapenko, V.A. Zabludovsky, V.V. Dudkina, Diffusion at the boundary between the film and substrate upon the electrocrystallization of zinc on a copper substrate. The Physics of Metals and Metallography 116(3), 256 (2015); <https://doi.org/10.1134/S0031918X15030126> .
- [20] V.V. Tytarenko, V.A. Zabludovsky, E.P. Shtapenko, I.V. Tytarenko, S.A. Grishechkin, Structuring of micro-layered nickel coatings obtained by program-controlled current. Metallofizika i Noveishie Tekhnologii 42(3), 351 (2020); <https://doi.org/10.15407/mfint.42.03.0333>
- [21] E. Ph. Shtapenko, V.A. Zabludovsky, V.V. Tytarenko, R.P. Ganich, Pulse current electric rhodium plating. Galvanotechnik 112, 317 (2021).
- [22] V.V. Tytarenko, E.Ph. Shtapenko, E.O. Voronkov, V.A. Zabludovsky, W. Kolodziejczyk, K. Kapusta, V.N. Kuznetsov, Quantum mechanical modeling of the interaction of carbon nanostructures with metal ions. Journal of surface investigation: X-ray, synchrotron and neutron techniques 15(4), 866 (2021); <https://doi.org/10.1134/S102745102104039X> .
- [23] V.V. Tytarenko, E.Ph. Shtapenko, E.O. Voronkov, Aruna Vangara, V.A. Zabludovsky, Wojciech Kolodziejczyk, K. Kapusta, S.I. Okovytyy, Adsorption of Co, Ni, Cu, Zn metal ions on fullerene C₆₀ and on single-wall carbon nanotubes C₄₈ as a driven force of composite coatings' electrodeposition. Journal of Chemistry and Technologies 29(1), 42 (2021); <https://doi.org/10.15421/082108> .
- [24] E. F. Shtapenko, V. V. Tytarenko, V. A. Zabludovsky, E. O. Voronkov, Quantum mechanical approach for determining the activation energy of surface diffusion. Physics of the Solid State 62(11), 2191 (2020); <https://doi.org/10.1134/S1063783420110311> .
- [25] O.N. Grigorov, Electrokinetic Phenomena (LSU, Leningrad, 1973). [in russian]
- [26] V.A. Zabludovsky, V.V. Tytarenko, E. Ph. Shtapenko, Laser-enhanced electrodeposition of nickel coatings. Transactions of the IMF 95(6), 337 (2017); <https://doi.org/10.1080/00202967.2017.1355463> .
- [27] Dai Xueren, Xu Kun, Zhang Zhaoyang, Zhang Lingyue, Wu Yucheng, Zhu Hao, Yang Shuai, Study on Cu-Al₂O₃ metal-matrix composite coating prepared by Laser-assisted electrodeposition. Journal of Electroanalytical Chemistry 904(1), 115855 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115855> .
- [28] T. Hill, P. Lewicki, Statistics methods and applications (StatSoft, Tulsa, OK, 2007).
- [29] V.V. Tytarenko, V.A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, Model of dispersed phase particle distribution in a composite electrolytic coating. Metallography, Microstructure, and Analysis, Springer 9(5), 651 (2020); <https://doi.org/10.1007/s13632-020-00679-6> .
- [30] A. Eshkin, Pressure of laser radiation. Advances in the physical sciences 110 (1), 101 (1973). [in russian].

V.V. Tytarenko, V.A. Zabludovsky, E. Ph. Shtapenko, I.V. Tytarenko

Kinetic regularities of the formation of composite electrolytic coatings containing ultradispersed diamond particles

Ukrainian State University of Science and Technologies, Lazaryana St., 2, Dnipro, Ukraine, 49010,
tytarenko.valentina@gmail.com

The paper formulates the problem of joint electrolytic co-deposition of metal ions and ultradispersed diamond particles into a metal matrix. It presents the developed mathematical model that describes the mechanism and kinetics of the cathode process, mass transfer of metal ions and ultradispersed diamond particles. A satisfactory correlation with experimental data was obtained. The contribution of the thermal action of laser radiation to the intensification of the process of co-deposition of dispersed particles and metal ions was determined. It was found that the more intense penetration of dispersed phase particles into the forming coating during the laser stimulation of the electrodeposition process is due to the presence of a temperature gradient, which provides an additional supply of metal ions in the irradiation region. Based on the theoretical and experimental studies, we established the regularities of the influence of the number and size of nanoparticles on the strengthening properties of composite metal coatings. It was found that an increase in the temperature of an aqueous electrolyte solution in the cathode region during a laser-stimulated deposition process leads to an increase in the flux density of ultradispersed diamond particles, and, as a result, to an increase in the concentration of the dispersed phase in nickel composite coatings, which contributes to the formation of a finer crystalline structure of coatings, an improvement in adhesion, strength properties and increased wear resistance of coatings.

Keywords: ultrafine diamond particles, electrodeposition, laser stimulation of the electrodeposition process, composite electrolytic coatings, mechanical properties.