

Національний технічний університет України
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Забалуєв Андрій Сергійович

УДК 621.357

Електроформування поліфункціональних нікелевих покриттів

161 Хімічні технології та інженерія

16 Хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А. С. Забалуєв

Науковий керівник Лінючева Ольга Володимирівна,
професор, д.т.н.

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Забалуєв А. С. Електроформування поліфункціональних нікелевих покриттів. – Кваліфікаційна праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Міністерство освіти і науки України, Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню водних цитратних електроліт та електролітів на основі НЕР реліну для електроосадження нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів, а також електрохімічних, механічних, протикорозійних та каталітичних властивостей покриттів, отриманих із відповідних електролітів. На основі ІЧ-спектроскопічних та ^1H ЯМР досліджень доведено формування реліну при приготуванні електроліту на основі низькотемпературної евтектичної суміші холін хлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2 М.

Здійснені порівняльні дослідження процесів електроосадження нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів із водних цитратних електролітів та електролітів на основі НЕР - реліну. Встановлено, що при молярному співвідношенні іонів нікелю до вольфраму 0,75 : 0,07 М у водному цитратному електроліті при збільшенні густини струму в інтервалі 0,5...5 А/дм² вміст вольфраму у нікелевому покритті зменшується від 16,3 мас.% до 6,14 мас.%. З одного боку співосадження вольфраму у нікелевий сплав супроводжується деполяризацією катодного процесу, з іншого боку відбувається подрібнення кристалічної структури покриття. Розмір кристалічного зерна для електроосаджених нікелевих покриттів товщиною 20 мкм варіюється в межах 2...5 мкм, а для нікель-вольфрамового сплаву із вмістом вольфраму 14 мас.% у межах 0,5...2 мкм. У цілому виходи за струмом як нікелю, так і нікель вольфрамового сплаву становлять близько 95

% і відповідають таким, що досягаються при класичному гальванічному нікелюванні з електроліту Уотса.

При електроосадженні нікелевих покриттів з електроліту на основі реліну отримано напівблискучі покриття з виходом за струмом близько 40 %, товщиною до 5 мкм. У цілому з електроліту на основі низькотемпературної евтектичної суміші електроосаджується більш грубокристалічні нікелеві осадки ніж з водного цитратного електроліту. Розмір кристалічних зерен зростає від 5 до 15 мкм при відповідній товщині покриття 20 мкм. Циклічні вольтамперні криві, отримані в чистому розчиннику на платиновому електроді, свідчать про можливість електрохімічного відновлення на катоді евтектичної суміші в області потенціалів електроосадження нікелю. Це у свою чергу може бути причиною відсутності співосадження вольфраму у сплав та малого виходу за струмом електроосадження нікелю. На основі потенціодинамічних вольтамперних вимірювань при електроосадженні нікелевих покриттів, доведено, що основним фактором впливу на перенапругу виділення металу є температура. Виявлено, що збільшення швидкості сканування потенціалу не призводить до виникнення чітко виражених максимумів граничного струму притаманних контролюючій дифузійній стадії, і може бути пов'язане як із маскуючим впливом побічного процесу виділення водню, так і наслідком переважаючого контролю стадії дисоціації комплексних іонів на основі нікелю. Визначено, що відсутність вираженого максимуму граничної густини струму є притаманним як водним цитратним, так і електролітам нікелювання на основі реліну.

Досліджено вплив введення легуючого компонента - вольфраму, складу електроліту та природи розчинника на фізико-механічні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю. SEM-дослідження морфології покриттів на основі нікелю показали, що з водних електролітів осаджуються більш дрібнокристалічні покриття ніж з неводних електролітів на основі НЕР. Для покриттів зі сплаву нікель-вольфрам, з вмістом вольфраму

14,6 мас.%, електроосаджених з водного цитратного електроліту та нікелевих покриттів осаджених з електроліту на основі НЕР мікротвердість зростає у два рази, а модуль Юнга зростає на 10...20 ГПа у порівнянні з відповідними характеристиками для гальванічних нікелевих покриттів осаджених з електроліту Уотса. На основі методів повторного багаторазового дряпання та безперервного вдавлювання та сканування індентором Берковича встановлено, що нікелеві та нікель-вольфрамові покриття також володіють підвищеною зносостійкістю з огляду на найменші осциляційні значення сили тертя та ширину канавок вдавлювання індентора. Таким чином встановлено, що найменша швидкість корозії та найбільша мікротвердість спостерігається для нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів отриманих з водного цитратного електроліту.

Встановлено, що нікелеві покриття отримані з електроліту на основі НЕР є корозійно нестабільними в хлоридному середовищі. Високі швидкості корозійного руйнування можуть пояснюватись особливостями кристалічної структури, наявністю тріщин та продуктів розкладу електроліту на основі НЕР в покритті. Проведені порівняльні прискорені корозійні випробування захисних властивостей та корозійної стійкості гальванічних нікелевих покриттів в камері оцтово-сольового туману. Сформульовані рекомендації, що при електроосадженні високо корозійностійких нікелевих покриттів слід уникати введення в електроліт сульфорогенних добавок, таких як сахарин. Проте відповідні блискучі сульфоровмісні покриття можуть бути використані як підшар з метою підвищення захисних властивостей нікелевих покриттів в цілому.

Досліджена електрохімічна активність покриттів на основі нікелю. Показано, що перенапряга виділення водню за катодної густини струму 5 мА/см² на нікелевих покриттях становить близько 0,3 В. Введення до складу покриття 14,6 мас.% W призводить до зменшення перенапряги виділення водню майже на 0,1 В у порівняння з чистим нікелем. Найменшою

перенапругою виділення водню і відповідно найвищими електрокаталітичними властивостями щодо відповідного процесу серед досліджуваних володіють покриття, отримані з електроліту на основі НЕР. Перенапряга виділення водню на них за катодної густини струму 5 мА/см^2 не перевищує $0,02 \text{ В}$. Це, зокрема, може бути наслідком формування покриттів із нановпорядкованою та високорозвинutoю структурою поверхні.

У роботі проведені порівняльні дослідження впливу корозійної фінішної обробки блискучих високо сірковмісних нікелевих осадів в концентрованій оцтовій кислоті та адсорбційної обробки в насиченому розчині сульфіді натрію матових безсульфоровмісних гальванічних нікелевих осадів на їх електрохімічну активність. На основі циклічної вольтамперометрії встановлено, що збільшення тривалості корозійної обробки блискучих нікелевих осадів, що містять сульфур, в концентрованій оцтовій кислоті сприяє підвищенню поверхневого вмісту сульфур, що, своєю чергою, призводить до зростання густини струму на циклічних вольтамперних кривих. Аналогічно, обробка безсульфурних нікелевих осадів у насиченому розчині сульфіді натрію також сприяє збільшенню катодної густини струму. Отже, незалежно від способу обробки, утворення сульфідів нікелю чи адсорбція сульфур (II) на поверхні електродного матеріалу забезпечує підвищення його електрохімічної активності. Таким чином, вперше показано, що в обох випадках, як при корозійній обробці блискучих сульфоровмісних нікелевих осадів в оцтовій кислоті, так і при адсорбційній обробці безсульфоровмісних нікелевих осадів в насиченому розчині сульфіді натрію відбувається стабілізація величини катодної густини струму після 24 годин проведення обох видів обробки. Показано, що сульфідні нікелю, які утворюються під час корозійної обробки, є найбільш стійкими та ефективними для електровідновлення кисню в помірнолужному середовищі.

Ключові слова: покриття, coating, нікель, нікель-вольфрамовий сплав, електроосадження, цитратний електроліт, НЕР, кристалічна структура,

мікротвердість, модуль Юнга, супротив до тертя, корозійна стійкість, корозійна фінішна обробка, сульфідні нікелю, електрохімічна активність, оцтово-сольова обробка, wet chemical treatment.

Список публікацій здобувача:

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Ущиповський Д.Ю., **Забалуєв А.С.**, Васильєв Г.С., Ліночєва О.В., Воробйова В.І. Вплив природи розчинника на електроосадження Ni та Ni-W покриттів, *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, Том 34 (73) № 2, 2023, С.46-51 <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/09>.

Фахове видання, Україна. **ISSN 2663-5941**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

2. **Забалуєв А.С.**, Ущиповський Д.Ю., Васильєв Г.С., Воробйова В.І., Ліночєва О.В., Вплив складу електроліту та природи розчинника на фізико-механічні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю, *Технічні науки та технології*, №3 (33), 2023, С.170-179 [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2023-3\(33\)-170-179](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2023-3(33)-170-179). Фахове видання, Україна. **ISSN 2411-5363**.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.

3. **Забалуєв А.С.**, Ущиповський Д.Ю., Васильєв Г.С., Ліночєва О.В., Воробйова В.І. Електрохімічні, механічні та каталітичні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю, *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, Том № 36 (75) № 1, 2025, С.155-163. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.1.1/23>. Фахове видання, Україна. **ISSN 2663-5941**.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.

4. Uschapovskyi D.Yu., **Zabaluyev A.S.**, Vorobyova V.I., Vasiliev G.S., Thorzhevsky D. P. The influence of electrolyte composition on the corrosion resistance of nickel-based metal-resistive coatings. *Visnyk of Kherson National Technical University*. Vol. №1 (92), 2025, P.249-256. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.1.1.33>. . Фахове видання, Україна. ISSN 2078-4481.. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базі Scopus:

5. **Zabaluiev A.S.**, Linyuchev O.G., Uschapovskyi D.Yu., Linyucheva O.V. Increasing the electrochemical activity of nickel-based electrode materials by corrosion treatment. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2024, 32(4), P.924-931 <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i4.317362>. Національне видання: Україна. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. ISSN 2663-2934. Четвертий квартиль **Q4**. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.

Статті у періодичних виданнях інших країн, що мають ISSN:

6. Лінючев О.Г., Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Забалуєв А.С. Вплив корозійної обробки на електрохімічну активність електродних матеріалів на основі Ni. *Actual Issues of Modern Science. European Scientific e-Journal*, 2024, 31, P.41-49. <https://doi.org/10.47451/inn2024-05-01>. ISSN 2695-0243. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.

Тези доповідей:

7. Ущাপовський Д.Ю., Васильєв Г.С., Букет О.І., Редько Р.М., **Забалуєв А.С.**, Куроченко Т.О. Дослідження корозійної стійкості гальванічних

нікелевих покриттів методом поляризаційного опору в парах та концентрованій оцтовій кислоті. *Матеріали міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 11»*, 23 – 24 грудня, Київ, 2021, С.56-59. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

8. **Забалуєв А.С.**, Ущаповський Д.Ю., Лінючева О.В., Васильєв Г.С. Дослідження впливу режиму електролізу на вміст вольфраму у гальванічному нікелевому покритті. *Матеріали міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 12»*, 15 грудня, Київ, 2022, С.37-38. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

9. Ущаповський Д.Ю., **Забалуєв А.С.**, Підвашевський Г.Ю. Електрохімічні властивості нікелевих покриттів після корозійної обробки в концентрованій оцтовій кислоті. *Матеріали V міжнародної наукової конференції «Пріоритетні напрями розвитку науки»*, 06 – 08 лютого 2023 р., Гамбург, Німеччина, С. 327 – 328. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

ABSTRACT

Zabaluiev A. S. Electroforming of polyfunctional nickel coatings. – Qualification work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 Chemical Technologies and Engineering. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to the study of aqueous citrate electrolytes and electrolytes based on a deep eutectic solvent (DES) reline for the electrodeposition of nickel and nickel-tungsten coatings, as well as the electrochemical, mechanical, anticorrosion, and catalytic properties of coatings obtained from the respective electrolytes. Based on IR spectroscopic and ^1H NMR studies, the formation of reline during the preparation of the electrolyte based on a low-temperature eutectic mixture of choline chloride and urea in a molar ratio of 1:2 M has been proven.

Comparative studies of the electrodeposition processes of nickel and nickel-tungsten coatings from aqueous citrate electrolytes and electrolytes based on a deep eutectic solvent (reline) were carried out. It was established that at a molar ratio of nickel ions to tungstate of 0,75 : 0,07 M in the aqueous citrate electrolyte, with an increase in current density in the range of 0,5...5 A/dm², the tungsten content in the nickel coating decreases from 16,3 wt.% to 6,14 wt.%. On the one hand, the co-deposition of tungsten into the nickel alloy is accompanied by depolarization of the cathodic process; on the other hand, it leads to the refinement of the crystalline structure of the coating. The grain size for electrodeposited nickel coatings with a thickness of 20 μm varies within 2...5 μm , and for nickel-tungsten alloy with a tungsten content of 14 wt.% – within 0.5...2 μm . In general, the current efficiencies for both nickel and nickel-tungsten alloy are about 95%, which corresponds to those achieved in a Watts nickel plating bath.

During electrodeposition of nickel coatings from the DES-based electrolyte, semi-bright coatings with a current efficiency of about 40% and a thickness up to 5 μm were obtained. In general, electrodeposition from the low-temperature eutectic mixture-based electrolyte produces coarser-grained nickel deposits than from the aqueous citrate electrolyte. The grain size increases from 5 to 15 μm at a coating thickness of 20 μm . Cyclic voltammetry curves obtained in the pure DES on a platinum electrode indicate the possibility of electrochemical reduction of the eutectic mixture at the cathode in the potential region of nickel electrodeposition. This, in turn, may be the reason for the absence of tungsten co-deposition into the alloy and the low current efficiency of nickel electrodeposition. Potentiodynamic voltammetry measurements during nickel electrodeposition have shown that the main factor influencing the metal deposition overpotential is temperature. It was found that increasing the potential scan rate does not lead to the appearance of well-defined limiting current maxima typical for a diffusion-controlled stage, which may be associated both with the masking effect of the side hydrogen evolution process and with the predominant control of the dissociation stage of nickel-based complex ions. It was determined that the absence of a pronounced limiting current density maximum is characteristic of both aqueous citrate and reline-based nickel plating electrolytes.

The influence of the introduction of an alloying component (tungsten), electrolyte composition, and solvent nature on the physical and mechanical properties of nickel-based coatings was studied. SEM investigation of the morphology of nickel-based coatings showed that finer-grained coatings are deposited from aqueous electrolytes than from non-aqueous electrolytes based on DES. For nickel-tungsten alloy coatings with a tungsten content of 14,6 wt.% electrodeposited from aqueous citrate electrolyte, as well as for nickel coatings deposited from a deep eutectic solvent DES-based electrolyte, the microhardness increases twofold, and the Young's modulus increases by 10–20 GPa compared to the corresponding characteristics of electroplated nickel coatings deposited from

Watts electrolyte. Based on repeated scratch tests and continuous indentation and scanning with a Berkovich indenter, it was established that both nickel and nickel-tungsten coatings also exhibit enhanced wear resistance, as indicated by the lowest oscillatory values of friction force and the narrowest indentation groove widths. Thus, it was found that the lowest corrosion rate and the highest microhardness are observed for nickel and nickel-tungsten coatings obtained from aqueous citrate electrolyte.

It was established that nickel coatings obtained from the DES-based electrolyte are corrosion-unstable in chloride environments. The high rates of corrosion destruction can be explained by the peculiarities of the crystalline structure, the presence of cracks, and the products of a DES decomposition in the coating. Comparative accelerated corrosion tests of the protective properties and corrosion resistance of electroplated nickel coatings were carried out in an acetic salt spray chamber. Recommendations were formulated that, for the electrodeposition of highly corrosion-resistant nickel coatings, the introduction of sulfur-containing additives such as saccharin into the electrolyte should be avoided. However, the corresponding bright sulfur-containing coatings can be used as an underlayer to improve the overall protective properties of nickel coatings.

The electrochemical activity of nickel-based coatings was investigated. It was shown that the hydrogen evolution overpotential at a cathodic current density of 5 mA/cm² on nickel coatings is about 0.3 V. The introduction of 14.6 wt.% W into the coating leads to a decrease in the hydrogen evolution overpotential by almost 0.1 V compared to pure nickel. The lowest hydrogen evolution overpotential and, accordingly, the highest electrocatalytic properties for this process among the studied coatings are exhibited by those obtained from the DES-based electrolyte. The hydrogen evolution overpotential on these coatings at a cathodic current density of 5 mA/cm² does not exceed 0.02 V. This may be due, in particular, to the formation of coatings with a nanostructured and highly developed surface.

The work includes comparative studies of the effect of corrosion finishing treatment of bright, high-sulfur nickel deposits in concentrated acetic acid and adsorption treatment in a saturated sodium sulfide solution of matte, sulfur-free electroplated nickel deposits on their electrochemical activity. Based on cyclic voltammetry, it was found that increasing the duration of corrosion treatment of bright, sulfur-containing nickel deposits in concentrated acetic acid promotes an increase in the surface sulfur content, which in turn leads to an increase in current density on the cyclic voltammetry curves. Similarly, the treatment of sulfur-free nickel deposits in a saturated sodium sulfide solution also promotes an increase in cathodic current density. Thus, regardless of the treatment method, the formation of nickel sulfides or the adsorption of sulfur(II) on the surface of the electrode material ensures an increase in its electrochemical activity. For the first time, it was shown that in both cases - corrosion treatment of bright sulfur-containing nickel deposits in acetic acid and adsorption treatment of sulfur-free nickel deposits in saturated sodium sulfide solution - the cathodic current density stabilizes after 24 hours of both types of treatment. It was shown that nickel sulfides formed during corrosion treatment are the most stable and effective for oxygen electroreduction in moderately alkaline media.

Keywords: electroplated coating, nickel, nickel-tungsten alloy, electrodeposition, citrate electrolyte, deep eutectic solvent, crystalline structure, microhardness, Young's modulus, friction resistance, corrosion resistance, corrosion finishing treatment, nickel sulfides, electrochemical activity.

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП	16
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	25
1.1. Актуальні проблеми в галузі нанесення гальванічних покриттів.....	25
1.2 Захисно-декоративні нікелеві покриття	26
1.2.1 Матові нікелеві покриття	26
1.2.2 Блискучі нікелеві покриття	28
1.3. Зносостійкі та антифрикційні покриття.....	30
1.3.1. Електроліти для осадження сплаву нікель-кобальт	35
1.3.2. Електроліти для осадження покриттів зі сплаву нікель-вольфрам	36
1.3.3. Електроліти для осадження покриттів зі сплаву нікель-молібден	38
1.3.4. Електроосадження композиційних покриттів на основі нікелю.....	39
1.4. Нікелеві покриття у електрохімічній енергетиці.....	45
1.4.1. Застосування покриттів на основі нікелю в електролізерах для отримання водню	45
1.4.2. Застосування нікелевих покриттів у ХДС.....	49
1.5. Використання електролітів на основі НЕР для нанесення гальванічних покриттів	52
1.5.1. Електросадження нікелевих покриттів з електролітів на основі НЕР	52
Висновки до літературного огляду.....	56
2. Методика експериментальних досліджень	60
2.1. Приготування розчинів електролітів та методика електроосадження покриттів на основі нікелю	60
2.2. Характеризація та підтвердження утворення НЕР	63
2.3. Методика дослідження морфології та складу гальванічних осадів.....	66
2.4 Методика поляризаційних вимірювань	68
2.5 Методика визначення фізико-механічних властивостей та зносостійкості нікелевих покриттів	71
2.6 Оцінка корозійної стійкості зразків із нікелевими покриттями.....	77

3. ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	81
3.1. Електроосадження нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів з цитратних електролітів на водній основі	81
3.2. Електроосадження нікелевих покриттів з електролітів на основі НЕР	88
3.3. Фізико-механічні властивості покриттів на основі нікелю	94
Висновки до розділу 3	102
4. ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ТА ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ	105
4.1. Визначення корозійної та електрохімічної активності гальванічних покриттів на основі поляризаційних вимірювань	105
4.2. Визначення захисних властивостей та корозійної стійкості покриттів на основі нікелю в камері оцтово-сольового туману	109
Висновок до розділу 4	113
5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ, ОТРИМАНИХ КОРОЗІЙНОЮ ОБРОБКОЮ.....	116
Висновки до розділу 5	126
ВИСНОВКИ.....	128
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	130
ДОДАТОК А.....	148

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЯМР – ядерно магнітний резонанс.

ІЧ – інфрачервоний.

EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.

ХДС – хімічні джерела струму.

НЕР – низькотемпературний евтектичний розчинник.

SEM – скануюча електронна мікроскопія.

ЕДРФА – енергодисперсійний рентгено-флюоресцентний аналіз.

i – густина струму.

E – електродний потенціал.

η – перенапруга.

pW – масовий відсотковий вміст вольфраму у сплаві.

НМ – твердість в шкалі Меєра.

G – модуль Юнга.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Гальванічні нікелеві покриття широко використовуються у промисловості як у якості захисно-декоративних, так і для надання поверхні деталей певних функціональних властивостей. Зокрема, тверді нікелеві покриття є як зносостійкими, однак за своїми механічними властивостями все одно поступаються твердим хромовим покриттям.

З метою покращення фізико-механічних властивостей нікелевого покриття легованого вольфрамом. Це призводить до підвищення зносостійкості, жаростійкості та корозійної стійкості нікелевих покриттів. Відомо, що покриття з 35 мас.% вольфраму володіють аналогічною мікроструктурою та фізико-механічними властивостями, що і тверді хромові покриття. Однак при цьому, електроосадження нікель-вольфрамових покриттів може бути більш економічно вигідним через вищий вихід за струмом у порівнянні з процесом гальванічного хромування.

Новітнім напрямом в сучасній гальванотехніці є використання для нанесення гальванічних покриттів з електролітів на основі НЕР, що являють собою продукт донорно-акцепторної взаємодії, наприклад, солей амінів (холін хлориду) із органічними кислотами, багатоатомними спиртами, карбамідом та його похідними. За своїми властивостями відповідні НЕР наближені до іонних рідин, а електроліти на їх основі є екологічно безпечними та дають змогу отримувати покриття із новими властивостями.

Відомо, що для електроосадження покриттів зі сплаву нікель-молібден, які характеризуються підвищеними твердістю та корозійною стійкістю, застосовуються електроліти, приготовані на основі НЕР реліну – суміші холін хлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2. Проте можливість отримання покриттів сплаву нікель-вольфрам з електролітів на

основі відповідного НЕР є мало описаною. Данні щодо антифрикційних властивостей нікель-вольфрамових покриттів та фізико-механічних властивостей нікелевих покриттів, електроосаджених з неводних розчинників на основі НЕР є малочисленими.

Таким чином, важливим завданням є проведення комплексу досліджень по визначенню фізико-хімічних та механічних властивостей гальванічних покриттів на основі нікелю отриманих з водних електролітів та з електролітів на основі НЕР і зробити їх порівняльний аналіз. Це, зокрема, дає змогу встановити перспективні напрямки впровадження та можливість удосконалення класичних електрохімічних технологій нанесення гальванічних покриттів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Робота виконана згідно з напрямком наукових досліджень кафедри технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та в рамках виконання двох проєктів наукових робіт молодих вчених за фінансуванням Міністерства освіти і науки України: «Електрохімічний 3D-друк для швидкісного прототипування та виробництва плат друкованого монтажу» (номер держреєстрації 0125U000705); «Створення селективно реакційних металічних та композитних наноматеріалів з використанням екологічних іонних рідин нового покоління» (номер держреєстрації 0121U100409).

Мета і завдання дослідження

Метою даної роботи є доведення можливості електроосадження поліфункціональних за своїм призначенням гальванічних покриттів на основі

нікелю з водних цитратних електролітів та електролітів на основі НЕР іонних рідин нового покоління.

З метою реалізації поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- розробити методику приготування та контролю утворення НЕР на основі реліну;
- опрацювати методики приготування та здійснити обґрунтування складу комплексних цитратних електролітів та електролітів на основі НЕР реліну;
- обґрунтувати вибір методів контролю хімічного складу гальванічних покриттів на основі нікелю;
- відпрацювати методику та технологічні параметри електроосадження дрібнокристалічних добре зчеплених з основою гальванічних покриттів на основі нікелю;
- обґрунтувати методики поляризаційних вимірювань при дослідженні процесів електроосадження, корозійної стійкості гальванічних нікелевих покриттів;
- обґрунтувати методику та здійснити прискорені корозійні випробування з метою оцінювання захисних властивостей та корозійної стійкості гальванічних нікелевих покриттів;
- визначити основні фізико-механічні параметри та показники, такі як мікротвердість та модуль Юнга для досліджуваних нікелевих покриттів, обґрунтувати вибір методики оцінки зносостійкості та мікротвердості гальванічних покриттів на основі нікелю;
- дослідити вплив структури поверхні та корозійної обробки на електрохімічну активність електродних матеріалів на основі нікелевих покриттів.

Об'єкт досліджень – склади розчинів електролітів та закономірності електроосадження поліфункціональних нікелевих покриттів з водних цитратних електролітів та електролітів на основі НЕР реліну.

Предмет досліджень – залежність фізико-механічних та захисних властивостей, зносостійкості, мікротвердості, корозійної стійкості, електрохімічної поведінки гальванічних нікелевих покриттів та електродних матеріалів на їх основі від складу електроліту, режиму електролізу та завершальної фінішної обробки.

Методи дослідження

Дослідження електролітів з підтвердженням утворення відповідної сполуки НЕР проводили методами ^1H ядерно-магнітно-резонансної спектроскопії з використанням Bruker MSL-300 ЯМР-спектрометра та методом інфрачервоної спектроскопії з використанням Bruker Tensor II ІЧ-спектрометра.

Електроосадження гальванічних покриттів здійснювали в гальваностатичному режимі із застосуванням стабілізованого джерела постійного струму Б5-43А. Вихід за струмом процесів нікелювання встановлювали гравіметричним методом (із застосуванням електронних аналітичних вагів RADWAG AS 220.R2), зважуванням з точністю $1 \cdot 10^{-4}$ г зразків з нанесеними покриттями.

Морфологію поверхні зразків нікелевих покриттів дослідували методом скануючої електронної мікроскопії із застосуванням мікроскопа TESCAN VEGA 3, оснащеному EDX аналізатором BRUKER QUANTAX EDS для визначення хімічного складу поверхні.

Хімічний склад гальванічних нікелевих осадів визначали енергодисперсійним рентгенофлюоресцентним аналізом (ЕДРФА) з використанням експрес-аналізатору EXPERT 3L Центру мікроскопічних досліджень «КПІ ім. Ігоря Сікорського».

Дослідження електродних процесів при осадженні та корозійної стійкості нікелевих покриттів здійснювали методами циклічної

вольтамперометрії та лінійної поляризації за допомогою цифрового потенціостату VersaStat3 2 AMP фірми AMETEC із встановленим на ПК програмним забезпеченням VersaStudio.

Мікромеханічні випробування та випробування зносостійкості електроосаджених нікелевих покриттів методами безперервного вдавлювання і дряпання індентором Берковича проводилися на універсальному мікротвердомірі-скреchtestері "Micron-gamma".

Прискорені випробування на корозійну стійкість та захисні властивості електроосаджених на сталеву основу нікелевих покриттів здійснювали у камері оцтово-сольового туману, корозивність якої нормували згідно зі стандартом ISO 9227:2012.

Завдяки комплексному підходу в дослідженнях, що включали вищевказані методи та методики вдалось встановити широкий спектр поліфункціональних властивостей та виокремити перспективні напрямки застосування розроблених нових електрохімічних систем для нанесення гальванічних покриттів в цілому.

Наукова новизна отриманих результатів

Показана можливість отримання покриттів сплавом нікель-вольфрам із вмістом останнього 10...14 мас.% з цитратного електроліту з виходом за струмом 90...96 %. Вперше співставлено, що для нікель-вольфрамових покриттів з вмістом вольфраму 14,6 мас.%, електроосаджених з водного цитратного електроліту та нікелевих покриттів, осаджених з електроліту на основі НЕР реліну, мікротвердість є більше ніж у два рази вищою у порівнянні з нікелевим покриттям, осадженим з електроліту Уотса.

Вперше показана можливість отримання напівблискучих нікелевих покриттів при товщині до 5 мкм з електроліту на основі НЕР - реліну без додавання блискоутворюючих добавок.

Вперше встановлено, що при товщині покриття в 20 мкм, отриманого із електроліту на основі НЕР реліну, сумарна перенапруга катодного процесу виділення водню при густині струму до 10 мА/см^2 , не перевищує 0,05 В через високо розвинуту структуру поверхні нікелевого покриття.

Показано, що введення в структуру нікелевих покриттів 14,6 мас.% вольфраму призводить до зменшення перенапруги виділення водню в нейтральному розчині хлориду натрію на 0,1 В, у порівнянні з нікелевими покриттями без вольфраму (нанесення відповідних нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів здійснювали в цитратному електроліті). При цьому виявлено, що нікель-вольфрамові покриття є більш дрібнокристалічними.

Встановлено, що при корозійних випробуваннях в концентрованій оцтовій кислоті, упродовж 2...24 год, гальванічних нікелевих сульфоровмісних покриттів, відбувається збагачення їх поверхні на сульфур у вигляді адсорбованого сульфору або у вигляді утвореного сульфідного шару. При цьому відбувається зростання електрохімічної активності досліджуваних покриттів, що проявляється у збільшенні катодної густини струму у 6 – 10 разів, при накладанні катодного потенціалу -0,4 В у 0,1 М розчині КОН.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані наукові результати дозволяють вдосконалити технологію нанесення захисно-декоративних та зносостійких гальванічних покриттів, а саме запропоновані та апробовані складі цитратних водних електролітів для електроосадження покриттів нікелем та нікель-вольфрамовим сплавом (останні мають підвищену твердість і зносостійкість).

Запропоновано спосіб електроосадження корозійностійкого нікель-вольфрамового покриття із високою захисною здатністю, що являють собою двошарову систему із підшаром із блискучого нікелю та верхнім шаром

нікель-вольфрамового покриття. На основі прискорених корозійних випробувань методом «сольового туману» показано, що тривалість експонування зразків із таким покриттям до початку прояву активного корозійного руйнування, у чотири рази перевищує відповідне значення для класичних мідно-нікелевих покриттів із верхнім шаром з блискучого нікелю.

Корозійна обробка блискучих сульфуровмісних гальванічних нікелевих покриттів в концентрованій оцтовій кислоті та нанесення покриттів з електролітів на основі НЕР можуть бути використані для створення високоефективних електрокаталізаторів та електродних матеріалів хімічних джерел струму та електролізерів по отриманню водню.

Результати досліджень впроваджені у навчальний процес кафедри технології електрохімічних виробництв Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" при викладанні освітнього компоненту «Основи процесів осадження та розчинення металів» в рамках освітньо-професійної програми першого бакалаврського рівня вищої освіти спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Особистий внесок здобувача

Аналіз науково-технічної інформації, основний обсяг експериментальної роботи, аналіз структурно-фазового складу, проведення корозійних випробувань, зняття поляризаційних кривих, дослідження зносостійкості, вимірювання мікротвердості нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів виконано автором особисто. Постановка мети і формулювання завдань дослідження, обговорення результатів та висновків, підготовка матеріалів до публікації проводились спільно з науковим керівником д.т.н., проф Лінючевою О.В. та к.т.н., доц. Ущиповським Д.Ю.

Автор вдячний к.х.н., доц. Бику М.В., к.т.н. доц. Косогіну О.В. та завідувачу кафедри технології електрохімічних виробництв к.т.н., доц. Букету О.І. за цінні поради та корисні зауваження при виконанні дисертаційного дослідження.

Автор висловлює свою подяку колективу кафедри технології електрохімічних виробництв Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського".

Апробація результатів дисертаційної роботи

Основні наукові положення дисертаційної роботи були представлені та обговорювались на трьох міжнародних наукових конференціях (Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 11», 2021, Київ; Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 12», 2022, Київ; V Міжнародна науково-практична конференція «Пріоритетні напрями розвитку науки», 2023, Гамбург, Німеччина).

Наявний акт впровадження результатів роботи у навчальний процес (ДОДАТОК А), хіміко-технологічного факультету Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського".

Публікації

За результатами досліджень опубліковано 9 наукових праць, у тому числі 4 статті у наукових фахових виданнях України, 1 стаття у періодичних науковому виданні, проіндексованому в науково метричній базі даних SCOPUS (квартиль Q4); 1 стаття у науковому виданні іншої держави; 3 тези доповідей в збірниках матеріалів міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота викладена на 148 сторінках друкованого тексту, складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Обсяг основного тексту дисертації становить 105 сторінок друкованого тексту. Робота має 7 таблиць та 39 рисунків. Список використаних джерел містить 142 найменування.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Актуальні проблеми в галузі нанесення гальванічних покриттів

Нанесення гальванічних покриттів застосовуються у багатьох галузях промисловості для захисту деталей від корозії та отримання нових функціональних властивостей: підвищеної поверхневої світло відбиваючої здатності, твердості, антифрикційних властивостей, зносостійкості тощо. За механічними та декоративними властивостями, корозійною стійкістю та економічною доцільністю гальванічні покриття перевершують усі інші. На даний момент галузь гальванотехніки доволі добре вивчена, а гальванічні підприємства працюють за незмінними технологічними регламентами вже котре десятиліття. Проте, зважаючи на передові тенденції ресурсо-орієнтованої економіки важливими завданнями є мінімізація витрат на виробництва та розробка комплексу високоефективних методів підвищення корозійної стійкості гальванічних покриттів та захисту металу від корозії. Тому новим викликом стандартам гальванотехніки стає зменшення товщини гальванічних покриттів зі збереженням та можливим підвищенням їх захисних та функціональних властивостей. Дана задача потребує комплексного підходу до її вирішення. Зокрема, удосконалення способів попередньої підготовки поверхні металів; обґрунтування та оптимізації режимів електролізу; розробки складів електролітів із підвищеною розсіювальною здатністю; дослідження впливу органічних поверхнево активних добавок на корозійну стійкість гальванічних покриттів, структуру покриття та розсіювальну здатність електроліту; підбір органічних поверхнево активних добавок для електроосадження наноструктурованих низько пористих високо корозійностійких гальванічних покриттів; підбір високоефективних способів завершальної обробки гальванічних покриттів.

1.2 Захисно-декоративні нікелеві покриття

1.2.1 Матові нікелеві покриття

Для осадження нікелевих покриттів у виробництві використовуються сульфатні, хлоридні, сульфаматні та фторборатні електроліти. Найбільш розповсюдженим є електроліт Уоттса, який складається з [1]: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 230-380 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 20-60 г/л, H_3BO_3 – 30-40 г/л. При цьому рН розчину становить 1,5-4,5, температура – 45-60°C, а щільність струму – 3-11 А/дм². Осади з цього електроліту виходять дрібнокристалічними навіть без спеціальних добавок. Основними недоліками таких електролітів є схильність до утворення дендритів і пітингів, високі внутрішні напруження покриттів і висока чутливість до домішок і забруднень. Для запобігання піттингу в електроліт додаються поверхнево-активні речовини, які знижують поверхневий натяг, сприяючи швидшому відведенню водню від поверхні катоду. До таких речовин належать натрійлаурилсульфат і натрійлаурилсульфатацетат, концентрація яких в електролітах нікелювання зазвичай становить 0,5-1,0 г/л і контролюється шляхом визначення поверхневого натягу [1].

Для підвищення твердості і механічних властивостей в електроліти додаються органічні добавки, що містять сірку. Проте, якщо до деталей висуваються високі вимоги щодо корозійної стійкості, слід уникати використання сірковмісних добавок, оскільки вони знижують корозійну стійкість покриття. Крім того, покриття, отримані з електролітів із сірковмісними добавками, не рекомендується піддавати обжигу, оскільки це збільшує їх крихкість. Для зменшення наводнення на катоді, що є характерним для процесу нікелювання, в електроліт додають сахарин або, рідше, сульфат кобальту. Оптимальна кількість сахарину складає близько 0,6 моль/л. Хлоридні електроліти рідко використовуються в електроформуванні через високі внутрішні напруження осадів, отриманих з них. Проте вони

мають перевагу через простоту приготування, коригування і контролю завдяки невеликій кількості компонентів [2].

Рекомендований склад і режим електролізу для такого електроліту наступні: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 300 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, pH – 5,4-5,8, T, °C – 40-70, i_k , A/дм² – 3-11. Висока електропровідність цього електроліту дозволяє працювати при нижчій напрузі, ніж в інших електролітах, що суттєво зменшує витрати електроенергії і робить процес електроформування економічно вигіднішим. Також цей електроліт менш схильний до утворення пітингів і дендритів порівняно з сульфатними. Осади, отримані з нього, мають твердість близько 350 кгс/мм² за Віккерсом [2].

Фторборатні електроліти дозволяють отримувати дрібнокристалічні покриття з високою пластичністю і низькими внутрішніми напруженнями порівняно з сульфатними електролітами. Анодні і катодні процеси в таких електролітах мають майже 100% ефективність, і дає можливість працювати при більших густинах струму, ніж сульфатні. Фторборатні електроліти мають високі буферні властивості, забезпечуючи стабільність pH під час роботи і мінімальну схильність до утворення дендритів. Недоліком таких електролітів є їх вища вартість порівняно з сульфатними і хлоридними електролітами, проте їх переваги часто компенсують ці витрати. Рекомендований склад і режим електролізу для фторборатного електроліту наступні: $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ – 300 г/л, HBF_4 – 4-35 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, pH – 2,0-3,5, T, °C – 40-80, i_k , A/дм² – 4-10 [1].

Сульфаматні електроліти набули значного поширення останнім часом в електроосажденні нікелю для електроформування. Це зумовлено можливістю проведення процесу при високих густинах струму і отримання осадів з низькими внутрішніми напруженнями. Нікелеві покриття із сульфаматних електролітів мають дрібнокристалічну структуру, світліший колір порівняно з осадами з інших електролітів, є гладкими, та еластичними. Склад сульфаматних електролітів подібний до сульфатних, але замість сульфату

нікелю використовується сульфамат нікелю. Розчинність сульфамату вища, ніж сульфату, що дозволяє застосовувати електроліти з більшою концентрацією сульфамату нікелю (від 300 до 650 г/л), забезпечуючи можливість осадження при високих густинах струму. З чистих сульфаматних електролітів осаджуються матові, відносно м'які і пластичні осади з твердістю за Віккерсом HV 180-220. Проте, сульфаматні електроліти мають дуже високий поверхневий натяг, що можливо призведе до утворення пітингів. Тому використання таких електролітів без добавок, що знижують поверхневий натяг, не доцільно. Для запобігання утворенню пітингів у сульфаматний електроліт зазвичай додають лаурилсульфат натрію. Рекомендований склад сульфаматного електроліту і режим електролізу: $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 340-360 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 3,0-3,5 г/л, H_3BO_3 – 30 - 35 г/л, Лаурилсульфат натрію – 0,1-1,0 г/л, сахарин – 0,01-0,1 г/л, pH – 3,0-4,0, T, °C – 55-60, i_k , А/дм² – 2,0-6,0, відношення площі анода до площі катода – 3:1 [3].

1.2.2 Блискучі нікелеві покриття

Близько 80% всіх блискучих нікелевих покриттів отримують безпосередньо під час електролізу. Такі покриття застосовують на деталях, які не потребують високої корозійної стійкості. Порівняно з матовим нікелюванням, блискуче нікелювання має деякі переваги: [3]

- 1) не потрібна операція механічного полірування;
- 2) зменшується витрата нікелю, оскільки при механічному поліруванні матового покриття знімається близько 3 мкм покриття;
- 3) зменшується число технологічних операцій і створюються умови для автоматизації всього технологічного циклу;
- 4) збільшується швидкість процесу осадження за рахунок застосування більш високих густин струму.

Основними недоліками блискучих покриттів у порівнянні з матовими є сильне наводнення, наявність внутрішніх напружень і більша кількість домішок, які погіршують механічні властивості покриттів.

Блиск покриттів виникає за рахунок додавання в електроліт блискоутворювачів. Одним з перших блискоутворювачів була натрієва сіль сульфованого нафталіну і використовувався в наступному складі і режимі електролізу: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200-300 г/л, H_3BO_3 – 25-30 г/л, NaCl – 3-15 г/л, NaF – 4-6 г/л, нафталін – 2-4 г/л, формалін – 1-1,5 г/л, pH – 5,8-6,3, T, °C – 20-30, i_k , А/дм² – 1-2. При додатковому перемішуванні електроліту, можна збільшити густину струму до 4-5 А/дм². Проте в таких покриттях присутні нерівномірність блиску та крихкість покриттів [1].

Блискоутворюючі добавки поділяють на слабкі та сильні. Комбінація двох типів добавок дозволяє отримувати пластичні покриття з рівномірним блиском. Типовим прикладом є електроліт наступного складу і режиму електролізу: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 260-300 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 40-60 г/л, H_3BO_3 – 30-40 г/л, сахарин – 0,7-1,2 г/л, бутиндіол, мл/л (р-н 35%) – 0,7-1,75 г/л, фталімід – 0,08-0,1 г/л, pH – 4,3-5,1, T, °C – 55-65, i_k , А/дм² – 2-8, i_a , А/дм² – 1-2,5. Додавання сахарину сильно знижує ступінь наводнення нікеля, бутиндіол зі фталімідом збільшують рівномірність покриття і збільшує робочий діапазон густин струму. Осади з такого електроліту мають інтенсивний блиск, високу твердість та пластичність [1].

Проте, більшість блискоутворюючих добавок є сульфосполуками. Під час електроосадження утворюється сульфамід нікеля. Вміст сірки в осадах негативно впливає на механічні і корозійні властивості покриттів. На властивості нікелевих покриттів впливає також режим електролізу. Збільшення температури та густини струму в заданих межах зменшує внутрішні напруження і збільшує блиск покриттів. Оптимальною вважається температуру 50-60 °C. Всі електроліти потребують перемішування, безперервного фільтрування і селективної очистки [4].

Зносостійкі покриття на основі нікелю займають важливе місце у сучасній науці та техніці завдяки своїм винятковим властивостям, таким як висока твердість, корозійна стійкість та здатність витримувати екстремальні умови експлуатації. Ці покриття знаходять широке застосування в авіаційній, автомобільній, нафтовій, газовій та багатьох інших галузях промисловості, де надійність та довговічність матеріалів є критично важливими. Сучасні методи нанесення покриттів, такі як плазмове напилення, електролітичне осадження та лазерне наплавлення, дозволяють створювати покриття з контрольованими властивостями та високою однорідністю. У цьому огляді буде розглянуто основні види зносостійких покриттів на основі нікелю, їх характеристики, методи нанесення та сфери застосування. Особлива увага приділяється останнім досягненням у розробці нановмісних покриттів та композитних матеріалів, що значно розширюють можливості використання нікелевих покриттів у найрізноманітніших галузях.

1.3. Зносостійкі та антифрикційні покриття

Нанесення зносостійких покриттів на робочі поверхні інструментів є ефективним засобом підвищення їх продуктивності. Ефективність інструменту може бути змінена за рахунок зміни механічних властивостей покриття, що впливає на міцність зчеплення з інструментом і контактну взаємодію з заготовкою. Властивості покриття залежать від його складу. В загальному комплексі міцності матеріалів, що забезпечують довговічність строку служби деталей, що з них виготовляються, слід виокремити твердість, зносостійкість та антифрикційність робочих поверхонь. Підвищена поверхнева твердість характеризує здатність матеріалу протистояти залишковій деформації при дії на нього вдавлюючих, або ударних зусиль з певним питомим навантаженням. Твердість металів, осаджених

електролітичним способом, завжди вище ніж твердість відповідних металів, отриманих іншими методами, зокрема, металургійним [5].

На думку дослідників [5], підвищена твердість пояснюється включенням при електролізі до структури осаду сторонніх часток різноманітної природи (атомів домішок, поверхнево-активних речовин), які є перешкодою на шляху руху дислокацій. Наприклад, при нанесенні покриттів з електролітів, які містять амонійні солі, одночасно з металом осаджуються колоїди. Твердість покриттів вимірюється методом статичного вдавлювання алмазної пірамідки під малими навантаженнями (від 0,02 до 2 Н), або так званим методом вимірювання мікротвердості за допомогою спеціального приладу – мікротвердометра ПТМ-3.

Зносостійкість є однією з важливіших характеристик покриттів та представляє собою властивість матеріалу чинити опір зносу в певних умовах тертя. Зношування – це процес руйнування і відокремлювання матеріалу від поверхні твердого тілу та (або) накопичення його залишкової деформації при терті, що виявляється в поступовій зміні розмірів і (або) форми тіла. Ступінь зносостійкості поверхневих шарів характеризується швидкістю зняття матеріалу при безперервному, або періодичному терті в певних умовах і залежить від фізико-хімічних властивостей пари, що треться, наявності, або відсутності абразивних часток, особливостей робочих або мастильних рідин, якщо вони присутні в зоні тертя. Численними дослідженнями показано, що поміж зносостійкістю та іншими властивостями не існує прямого зв'язку. Ні одна з механічних характеристик, що взята окремо, не може служити надійним критерієм для оцінки зносостійкості. Покриття, що мають близькі значення твердості, але різну структуру, часто мають різні значення зносостійкості, а мінімальний знос не завжди відповідає найбільшій твердості покриття. Випробування покриттів на зносостійкість здійснюється на приладі, що забезпечує зворотно-поступальний рух зразка. Зносостійкість

покриття визначають за часом стирання до оголення основи. При високій зносостійкості зразка визначають втрату його маси [6].

Антифрикційні властивості характеризуються коефіцієнтом тертя поміж даною поверхнею матеріалу покриття і якимось контртілом. Використання покриттів, які володіють антифрикційними властивостями, особливо в різних вузлах тертя, має велике значення і обумовлено наступними причинами, зокрема, прагненням до економії дорогих і дефіцитних антифрикційних кольорових металів і сплавів типу бабітів і бронз. Окрім того, антифрикційні покриття незамінні в умовах сухого тертя, коли подача мастильних рідин до поверхонь, що труться, з тих, чи інших причин неможлива. В цьому випадку спеціально підібрані покриття (з олов'янистої бронзи, з пористого хрому, з полімерів, що містять графіт) виконують роль сухих мастил [7].

Хромові покриття відзначаються високою жаростійкістю, значною твердістю (до 1000-1100 кгс/мм² за Брінеллем) і зносостійкістю, перевершують високовуглецеву сталь. Завдяки хромовим покриттям механічні властивості виробів збільшуються в 5-10 разів. Хромування широко застосовується в промисловості для підвищення твердості і зносостійкості таких виробів, як інструменти, вали, циліндри двигунів, друкарські форми. Окрім цього, хромові покриття використовуються для захисту від корозії і декоративної обробки деталей. Однак електролітично осаджений хром є пористим і схильним до розтріскування через наводнення поверхні, що обмежує його захисні властивості, при безпосередньому нанесенні на сталь. Для покращення якості покриття використовуються багат шарові покриття, що включають інші метали, такі як мідь, нікель і хром [7].

Нікель часто використовується для електролітичного осадження через високу корозійну стійкість і хороші механічні характеристики, при цьому процес нанесення є простішим і безпечнішим порівняно з хромуванням.

Механічні властивості нікелевих покриттів можуть варіюватися в залежності від складу електроліту і режиму осадження, наприклад, твердість може коливатися від 140 до 600 кгс/мм², межа міцності — від 35 до 140 кгс/мм², а відносне видовження — від 1,5 до 30% [3]. Керуючи параметрами осадження, можливо отримувати нікелеві покриття як м'які і пластичні, так і тверді з високою міцністю, проте крихкі. Наприклад, в електроліті Уотса при рН 1,5-4,5 отримуються покриття з твердістю за Віккерсом 140-160 кгс/мм², межею міцності 35,9 кгс/мм² і відносним видовженням 5-8%. При рН 5,4-5,8 твердість покриття збільшується до 350-500 кгс/мм², межа міцності — до 107 кгс/мм², а відносне видовження — до 30% [8]. Внутрішні напруження у нікелевих покриттях, отриманих із сульфатних електролітів, змінюються зі збільшенням товщини покриття, але стабілізуються на певному рівні. Наприклад, для покриттів із сульфатних електролітів внутрішні напруження зменшуються зі збільшенням товщини від 10 до 30 мкм [9].

Покриття, що складаються з одного металу, не завжди відповідають усім вимогам до їх характеристик, тому сплави набули значної популярності. Зокрема, нікель-кобальтові покриття вирізняються високою твердістю і зносостійкістю, що робить їх широко розповсюдженими для виготовлення формують деталей прес-форм. Крім того, ці сплави мають високу корозійну стійкість і є магнітотвердими. Твердість таких сплавів залежить від вмісту кобальту: зі збільшенням його частки твердість також зростає. Наприклад, покриття з вмістом кобальту 10-15 мас.% мають мікротвердість 400-440 кгс/мм², а при вмісті кобальту 35% мікротвердість досягає 516 кгс/мм². Подальше збільшення вмісту кобальту майже не впливає на підвищення мікротвердості [8].

Сплави нікелю з кобальтом, що містять 10-15% кобальту, відзначаються низькими внутрішніми напруженнями і можуть бути осаджені за допомогою швидкісного осадження з концентрованого сульфатного електроліту. Ці сплави твердіші за кований нікель і можуть експлуатуватися

при температурах вище 200°C , що перевищує межу для електроосадженого нікелю. Сплави нікелю і кобальту, отримані методом електроформування, використовуються при литті цинку та скла під тиском. У виробництві при пресуванні скла такі покриття замінюють механічні інструменти, що підвищує ефективність і знижує витрати [7].

Для заміни хромових покриттів увагу привернули нікелеві покриття, леговані іншими тугоплавкими металами, такими як вольфрам і молібден. Електроосадження нікель-вольфраму не тільки є екологічно безпечнішим, ніж хромування, але й забезпечує покриття з вищою корозійною стійкістю і зносостійкістю порівняно з гальванічними покриттями твердого хромування [11, 12]. З розвитком мікромеханічних технологій зростають вимоги до фізико-механічних властивостей покриттів. У цьому контексті сплави нікелю з вольфрамом стали оптимальним вибором для мікропристроїв завдяки високій жаростійкості та стабільній структурі при температурі 700°C . Сплав нікель-вольфрам, зокрема нікель з 15,8% вольфраму, є ефективним бар'єрним шаром для електричних контактів, оскільки має високу корозійну стійкість, зносостійкість і зменшує утворення інтерметалідів на межі поділу фаз. Традиційними процесами легування отримати такий сплав складно через значну різницю в температурах плавлення (нікелю $T_{\text{пл}} = 1445^{\circ}\text{C}$ і вольфраму $T_{\text{пл}} = 3410^{\circ}\text{C}$) та їх низьку розчинність. Електроосадження з певних електролітів є економічним і зручним методом, що дозволяє наносити однорідні покриття на деталі різних профілів [13].

Сплав нікелю з молібденом також заслуговує на увагу, хоча не має таких високих механічних властивостей, як вищезгадані сплави, але відзначається високою корозійною стійкістю, антифрикційними властивостями та здатністю каталізувати процес виділення водню з лужних розчинів. Чистий молібден неможливо електроосадити з водного розчину, але легко осаджується з іншими металами, зокрема, з металами групи заліза (нікель, кобальт), шляхом індукованого співосадження [14].

1.3.1. Електроліти для осадження сплаву нікель-кобальт

Для електролітичного осадження сплаву нікель-кобальт можуть використовуватися сульфатні, хлоридні, сульфатхлоридні, сульфаматні, пірофосфатні та аміакатні електроліти. Проте для електролітичного формування застосовують переважно сульфатні та сульфаматні електроліти. Для виготовлення формоутворюючих деталей прес-форм використовуються електроліти наступного складу (г/л) і режиму електролізу: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 19, NaCl – 15, H_3BO_3 – 30, рН 5,6, температура 20°C, щільність струму 1 А/дм². Недоліком сульфатних електролітів є підвищена крихкість отриманих осадів. Найбільш придатними для електролітичного осадження сплаву нікель-кобальт є сульфаматні електроліти, оскільки осади з цих електролітів менш крихкі і можуть піддаватися різним видам механічної обробки. Для отримання сплаву з високою межею на розрив (70 кгс/мм² в інтервалі температур від 200 до 300°C) і без нагрівання запропоновано наступний склад електроліту (г/л) і режим електроосадження: $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 380, $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 25, H_3BO_3 – 30, змочуюча добавка – 0,4, рН 4,0, температура 18-20°C, густина струму 2,5-8 А/дм² [7].

Зміна температури майже не впливає на склад сплаву, проте підвищення температури дозволяє збільшити робочу густину струму. У [15] запропоновано наступний електроліт (г/л): $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 430-440, $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 26-27, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 2-4, H_3BO_3 – 40, лаурилсульфат натрію – 0,7-1,0, сахарин – 0,1, рН 3,5-3,8, температура 55-60°C, густина струму 5 А/дм².

Для отримання осадів з мінімальними внутрішніми напруженнями, які зберігають високу твердість після впливу підвищеної температури, запропоновано використання висококонцентрованого сульфаматного електроліту (г/л): $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 600, $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,25-6,0, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 10, H_3BO_3 – 40, рН 4, температура 60°C,

густина струму 4 А/дм². Для цього електроліту використовують перемішування стиснутим повітрям і постійне фільтрування через активоване вугілля. [7, 15]

1.3.2. Електроліти для осадження покриттів зі сплаву нікель-вольфрам

Важливим науково-технічним завданням є осадження гальванічних покриттів із поліпшеними фізико-механічними характеристиками та корозійною стійкістю. Це, зокрема, може бути досягнуто завдяки підбору та введенню у металеве покриття певних легуючих компонентів та зміною складу електроліту.

Найбільшою твердістю і зносостійкістю серед функціональних гальванічних покриттів володіють хромові. Однак процес електроосадження відповідних покриттів є мало енергоефективним. У деяких випадках заміниками хромових покриттів можуть виступати тверді нікелеві покриття. З метою підвищення твердості та зносостійкості у нікелеві покриття вводяться легуючі елементи, зокрема, такі як вольфрам чи молібден. У роботах [16, 17] показано, що покриття з масовою часткою вольфраму 30...35 % мають аналогічну мікроструктуру та подібні фізико-механічними властивості, що і тверді гальванічні хромові покриття. Ще однією перевагою електроосадження нікель-вольфрамових покриттів є більший вихід за струмом у порівнянні з процесом електроосадження хрому. Це робить нанесення саме нікель-вольфрамових покриттів більш енергоефективним. При цьому, наприклад, електроосадження нікель-вольфрамових покриттів, може бути більш економічно вигідним через набагато вищу струмову ефективність у порівнянні з процесом гальванічного хромування (55...65 мас.% для нікель-вольфраму [16], проти 13...18 мас.% для хрому [7]).

У роботі [18] описано електроліт типу Уотса для отримання сплаву нікель-вольфрам із таким складом (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 250, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 21, H_3BO_3 – 30, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 4, pH 3,0, температура 40-50°C, густина струму 0,5-1,0 А/дм². З цього електроліту були отримані осади з вмістом вольфраму 4%, які є гладкими і добре піддаються поліруванню. Корегуючи склад і умови осадження, можна досягти вмісту вольфраму в покритті до 20%.

Сульфатно-цитратний електроліт містить від 0,04М до 0,4М Na_2WO_4 , 0,4М NiSO_4 , як джерела йонів металу, комплексоутворювач у вигляді 0,4М Na_3Cit і 2,0М NH_4OH . В залежності від вмісту вольфрамату можна підвищити робочу густина струму від 2,5 А/дм² до 6,5 А/дм², pH розчину становить 8,0 [19-21]. Було виявлено, що збільшення концентрації йонів Ni^{2+} і зменшення концентрації йонів Cit^{3-} можуть сприяти збільшенню катодного виходу за струмом. В деяких випадках для корегування pH електроліту використовується аміак. Оскільки аміак може діяти як ліганд для комплексів нікелю, можливе електроосадження плівок нікель-вольфраму із вмістом вольфраму до 50 мас.% [22].

Також відомий сульфатно-цитратний електроліт. Зміна pH електроліту впливає на вміст вольфраму в сплаві, мікротвердість і розмір кристалів. Оптимальне значення pH було визначене як 7,0. Склад і режим електролізу сульфатно-цитратного електроліту (г/л) [23]: $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 16,5, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 30, Na_3Cit – 90, температура – 60 °С, густина струму 5,0 А/дм². pH електроліту може значно впливати на вміст вольфраму у сплаві, мікротвердість покриття, розмір кристалів та вихід за струмом. У сульфатно-цитратних електролітах збільшення pH з 4 до 7 призводить до збільшення вмісту вольфраму і покращення мікротвердості. Проте подальше збільшення pH до 8, навпаки, призводить до зменшення вмісту вольфраму і погіршення мікротвердості покриттів. Найвищий вміст вольфраму і найбільша мікротвердість були досягнуті при значенні pH 7.

1.3.3. Електроліти для осадження покриттів зі сплаву нікель-молібден

У дослідженні [24] було розроблено сульфатно-цитратний електроліт для осадження високоякісних захисних покриттів нікель-молібден, які відзначаються однорідністю, гладкістю, компактністю і високою адгезією до основи. Ці покриття мають дрібнокристалічну структуру з розміром кристалів від 4 до 10 нм, причому розмір кристалів зменшується зі збільшенням вмісту Мо в сплаві. Склад запропонованого електроліту: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,3М, Na_2MoO_4 – 0,01М, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0,4М, рН 9,5, густина струму 2,5-3,5 А/дм².

Твердість сплаву досягає приблизно 8 ГПа при вмісті молібдену близько 19%. Зменшення вмісту молібдену призводить до зниження твердості. Зносостійкість сплаву нікель-молібдену приблизно вдвічі менша порівняно з покриттями хрому. Проте сплав нікель-молібден має кращі антикорозійні властивості, навіть при високих напруженнях деформації основи. При температурах вище 200°C корозійна стійкість хромових покриттів значно знижується, тоді як у сплаву нікель-молібден таких проблем не виникає. Для отримання сплаву нікель-молібден для електролізу води використовується наступний електроліт (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 18, Na_2MoO_4 – 48, Na_3Cit – 105, рН 9,5, густина струму 1,0-4,0 А/дм² [25].

У цьому електроліті [25] покриття, отримані при густині струму 1,0 А/дм², добре підходять для катодної реакції електролізу води, а сплав, отриманий при густині струму 4,0 А/дм², більш придатний для анодної реакції отримання кисню. Це пов'язано зі зміною структури покриття через різний вміст молібдену, що впливає на коефіцієнти a і b рівняння Тафеля. Також для осадження сплаву нікель-молібден використовують обертовий електрод, електроліт при цьому має наступний склад: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –

0,2M, Na_2MoO_4 – 0,03M, Na_3Cit – 0,95M, NH_3 – 0,28M, pH 9,9, T, °C 40, i_k 150 mA/cm^2 , V 400 об/хв.

1.3.4. Електроосадження композиційних покриттів на основі нікелю

Модифікація поверхні шляхом електроосадження композиційних електрохімічних покриттів металами у порівнянні зі звичайними покриттями забезпечує підвищення механічних і антифрикційних властивостей, а також корозійної стійкості. З метою підвищення зносостійкості та корозійної стійкості забезпечується співосадження у структуру покриття дисперсних часток, таких як: Al_2O_3 [26, 27], TiO_2 [28], SiC [29, 30], ZrO_2 [31, 32], WC [33, 34]), SiO_2 [35] тощо) у ряді металевих композиційних покриттів, у яких металевою матрицею виступають нікель, хром, кобальт та сплави відповідних металів. Як металева матриця нікель є найбільш підходящим матеріалом через його сумісність з більшістю інших матеріалів для покриття [36].

Карбід вольфраму досить часто використовується у якості дисперсної фази і характеризується підвищеною твердістю, високою термостабільністю і високою дисперсністю. Отримати ізотропне за властивостями композиційне покриття на основі SiC за допомогою процесу електроосадження непросте завдання, але контроль змінних параметрів вирішує цю проблему. Основними технологічними параметрами, що впливають на якість композиційного покриття, є показник кислотності розчину електроліту, гідродинамічний режим, температура, струмовий режим та форма імпульсу струму. Карбід вольфраму дуже важко осадити окремо, оскільки непровідні частинки карбіду створюють перешкоди для досягнення щільної межі розподілу метал-карбід під час електроосадження, але можуть бути нанесені разом з елементами перехідної групи. Електроосадження є одним з найбільш технологічно можливих і економічно вигідних технологій виробництва

композитів з металевою матрицею. Метод електроосадження широко використовується для виготовлення металевих матричних покриттів протягом багатьох десятиліть [37]. Останнім часом за допомогою імпульсного струмового режиму [27] та зворотньо імпульсного режиму електроосадження приділено велику увагу для покращення механічних, трибологічних та корозійних властивостей таких покриттів [38].

У роботі [39] зразок круглого диска діаметром 20 мм, виготовлений зі сталі, використовувався як катод, а пластина з нержавіючої сталі – як проти електрод (анод). Катод очищували та знежирювали ацетоном, промивали деіонізованою водою, травили у розчині H_2SO_4 при обробці ультразвуком протягом 10 хвилин у, щоб добре промити зразок перед введенням в електролітичний розчин. Параметри електроосадження були наступними: концентрація частинок WC становила 5 г/л, температуру електроліту підтримували на рівні $55^{\circ}C$, рН розчину доводили до постійного значення 2,5 відповідним додаванням розчинів 10% HCl або 3% NaOH. Електроосадження проводили при таких умовах: густина струму: 0,04; 0,06; 0,1 А/см², імпульсний струм, рН: 2,5, робочий цикл: 30%, частота: 100 Гц, температура електроліту: $55^{\circ}C$, швидкість перемішування: 250 об/хв, товщина осаду приблизно: 115 мкм. Отримані покриття були рівномірні з високими адгезійними властивостями на всіх зразках. Результат показує, що зниження робочого циклу до 30% при густині струму 0,04 А/см² забезпечує максимальне спільне осадження керамічних частинок WC в металевій матриці з нікелю. З тесту на мікротвердість композитного покриття Ni-WC можна зробити висновок, що твердість є функцією включення частинок, оскільки при густині струму 0,04 А/см² відбулося максимальне захоплення частинок WC (у середньому 48,78 мас.%). порівняно з іншими густинами струму (тобто при 0,06 А/см² - 30,55% WC та 0,1 А/см² - 17,64% WC). Отримане середнє значення твердості для композитного покриття, осадженого при густині струму 0,04 А/см² виявилося 929,43 HV за

Віккерсом, що вище за значення твердості інших покриттів (при $0,06 \text{ A/cm}^2$ – $843,43 \text{ HV}$ за Віккерсом і $0,1 \text{ A/cm}^2$ – $788,21 \text{ HV}$ за Віккерсом). Результати енергодисперсної рентгенівської спектроскопії та рентгеноструктурного аналіз підтверджують наявність фази WC в покриттях. Швидкість корозії для композитного покриття Ni-WC була $4,1378 \text{ мм/рік}$, що приблизно в 6 разів і 2 рази менше, ніж швидкість корозії основного матеріалу ($21,428 \text{ мм/рік}$) і покриття з чистого нікелю ($7,162 \text{ мм/рік}$) відповідно. Отже, композитні покриття Ni-WC мають вищу корозійну стійкість, ніж як матеріал основи, так і зразки з чистим нікелем.

У роботі [40] було показано, що такі параметри, як густина струму, концентрація частинок, pH, концентрація поверхнево-активної речовини, швидкість перемішування та температура, впливають на властивості покриттів. Показано, що густина струму позитивно впливає на зносостійкість покриттів, оскільки зі збільшенням густини струму зменшується розмір зерен нікелевої матриці, що зміцнює покриття та підвищує його зносостійкість [41]. Подібні спостереження зробили дослідники, які вивчали покриття Ni/Al₂O₃ [42]. Подібний вплив на зносостійкість покриття має вплив концентрація частинок, оскільки при збільшенні концентрації частинок, зважених у розчині, збільшується об'єм частинок, що впроваджуються в покриття під час осадження, що призводить до підвищення твердості покриття. [43,44]. У [45,46] показано, що зі збільшенням об'єму поверхнево-активної речовини збільшується і дзета-потенціал наночастинок, що запобігає агломерації частинок під час процесу електроосадження та покращує розподіл частинок, що позитивно впливає на зносостійкість покриття. Включення наночастинок у металеву матрицю та рівномірність її розподілу є вирішальними для досягнення якісного, зносостійкого покриття [47, 48]. Погане зчеплення між керамічними частинками та матрицею було важливою проблемою. Однак міцність зв'язку частинка-матриця може бути покращена шляхом термічної обробки після осадження. Існують лише

обмежені дослідження щодо впливу температури для полегшення активації механізмів ущільнення всередині покриття [49]. Проблеми, які виникають при визначенні відповідних температур термічної обробки для нанокомпозитних покриттів, засновані на відмінностях між властивостями керамічних частинок, металевої матриці та основи. Якщо температура термічної обробки занадто висока, може відбутися плавлення матриці або основи, а якщо температура занадто низька, ущільнення покриття не досягається. Кук і Хан показали, що режим термічної обробки має значний вплив на трибологічні характеристики покриттів Ni/TiO_2 [50]. Однак дані обмежуються впливом термічної обробки на мікроструктуру, термічну стабільність і трибологічну поведінку покриттів на основі нікелю, що містять інші типи армування. У цьому дослідженні було оцінено взаємо'язок між термічною обробкою, підвищеною температурною стабільністю та характеристиками зносу при ковзанні покриттів $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Морфологію поверхні покриття, фазовий аналіз та твердість також систематично досліджували та порівнювали з покриттям із чистого нікелю, яке було використано у якості еталонного. Відмінності в зносостійкості наплавлених покриттів, випробуваних при навантаженні, пояснювали високою пластичністю покриття з чистого нікелю. При дослідженнях, зокрема відбувалась пластична деформація у зоні контакту, під дією комбінованих навантажень стиснення та зсуву трибо елемента, трибоелемента виготовленого з пластичного матеріалу помірної твердості, такого як нікель. Велика пластична деформація зазвичай викликає велику швидкість зношування, оскільки поверхня зношування має схильність ставати шорсткою, а захисні шари поверхні легко руйнуються [46]. Якщо порівняти покриття з чистого нікелю з нанокомпозитними покриттями, то видно, що покриття $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ забезпечило найкращу зносостійкість. Наявність твердої армуючої фази в пластичній матриці знижує пластичність матриці в області контакту, не викликаючи крихкості. Крім цього, збільшення розміру часток

Al_2O_3 підвищує твердість покриття та зменшує швидкість зношування [51]. Відмінності, які спостерігаються між чистим нікелевим покриттям і нанокомпозитними покриттями, можна пояснити більш високою твердістю нанокомпозитних покриттів через присутність частинок Al_2O_3 . Порівняння характеристик зносу покриттів, підданих термічній обробці при 473 °К і 673 °К, показало, що глибина рубців зношування на первинній стадії незначно збільшилася для покриттів, підданих термічній обробці до вищої температури. Крім того, швидкість зношування на вторинній стадії зросла як для покриття з чистого нікелю, так і для покриття $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Хоча швидкість зношування нанокомпозитних покриттів нижча, ніж у покритті з чистого нікелю, загальна тенденція полягає в тому, що для нанокомпозитних покриттів швидкість зношування збільшується з підвищенням температури обробки.

У дослідженні [52] оцінювався вплив термічної обробки на механічне зношування при ковзанні для покриттів нікелю, а також покриттів нікелю, що містять наночастинки Al_2O_3 . Досліджено розподіл і відсоток вбудованих частинок в металевій матриці, а також мікроструктуру і мікротвердість покриття. Рентгеноструктурний аналіз покриттів свідчить про наявність недосконалої кристалічної решітки в нанесених покриттях $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Наявність наночастинок Al_2O_3 в покритті також, ймовірно, спричиняє мікронапруження всередині покриттів після осадження. Термічна обробка покриттів $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ призвела до зростання дифракційних піків за рахунок утворення більш стабільної кристалічної структури з більшим розміром зерен при вищій температурі термічної обробки. Вимірювання ефективності зносу вказує, що як навантаження, так і температура відпалу справляли значний вплив на швидкість зношування покриттів. Результати показують, що $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ є найбільш зносостійким при навантаженнях менше 25 Н. Частинок Al_2O_3 , додані до покриття $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, були більш чутливими до підтримки термічної стабільності покриття $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Нарешті, результати показують,

що чисті покриття нікелю та $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ більш ефективно зберігають свої механічні властивості при температурі нижче $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Хоча є достатньо велика кількість робіт про методи прямого та імпульсного електроосадження для виготовлення покриттів на основі нікелю, однак у них мало описано про систематичний вплив густини імпульсного струму на мікроструктуру, мікротвердість та трибо логічні властивості покриттів Ni-TiN , отриманих за допомогою імпульсного електроосадження. Наприклад, у [53] було досліджено композиційні покриття Ni/TiN , отримані за допомогою осадження за постійного струму, імпульсного струму та імпульсного струму з накладанням ультразвуку. Вони виявили, що Ni/TiN , отримані за допомогою ультразвукової технології, мають найкращу зносостійкість серед усіх покриттів. Чжу та ін. [54] повідомили про синтез Ni/TiN шляхом осадження в імпульсному режимі електролізу. Результати показали, що Ni/TiN були набагато більш стійкими до корозії, ніж покриття нікелю. У роботі [55] наночастинки TiN були використані як армуюча фаза для спільного осадження з іонами нікелю для отримання Ni/TiN . Також було досліджено вплив густини імпульсного струму на мікроструктуру, мікротвердість та зносостійкі властивості Ni/TiN . Густина імпульсного струму встановлювали на рівні 20, 60 і 100 mA/cm^2 . Склад електроліту та умови електроосадження: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г/л) – 280, NiCl_2 (г/л) – 25, H_3BO_3 (г/л) – 20, TiN (г/л) – 6, цетилтриметиламоній бромід (мг/л) – 60; густина струму – 20; 60; $100(\text{mA/cm}^2)$; робочий цикл (%) – 30; рН – 4.5; час осадження (хв) – 50, температура електроліту – $46\text{ }^\circ\text{C}$. Зокрема встановлено, що зі збільшенням густини імпульсного струму відповідному 20, 60, 100 mA/cm^2 вміст дисперсної фази TiN зростає і відповідно становить 5,7 мас.%, 10,5 мас.%, 9,8 мас.%, при цьому відповідними є значення мікротвердості покриттів: 693,2 HV; 922,1 HV; 479,5 HV. Значення мікротвердості є досить високими і максимум спостерігається для покриттів, отриманих при густині струму 60 mA/cm^2 . Такі високі значення мікротвердості пояснюються високою

дисперсністю частинок TiN і вмістом TiN в [56]. Відповідна густина імпульсного струму забезпечує формування більш компактних та однорідних покриттів. Крім того, підвищений вміст TiN може також забезпечувати підвищену мікротвердість покриття через високу твердість самих наночастинок TiN. Також було встановлено, що при відповідному збільшенні густини струму 20, 60, 100 мА/см²: швидкість механічного зношування покриттів змінювалась відповідно 1,45, 0,73 і 0,90 мг/хв. Коефіцієнт тертя зменшувався відповідно з 0,73 до 0,41 при збільшенні густини струму від 20 до 60 мА/см². Загалом, вміст наночастинок TiN та мікротвердість Ni-TiN покриттів були ключовими факторами для покращення коефіцієнта тертя [57].

Як правило, зносостійкість покриттів на основі нікелю пов'язана з їх структурою, вмістом армуючих частинок та мікротвердістю [58,59]. Відповідно чим більшим є вміст диспергованих частинок і більша мікротвердість, тим меншим є механічне зношування покриття. Підвищення рівномірності і компактності покриття Ni/TiN також сприяє поліпшенню зносостійкості.

1.4. Нікелеві покриття у електрохімічній енергетиці

1.4.1. Застосування покриттів на основі нікелю в електролізерах для отримання водню

Електрохімічне розкладання води є давно застосовуваним і добре відпрацьованим методом одержання водню, який має ряд безсумнівних переваг перед іншими методами одержання водню. До таких переваг відносяться висока чистота одержуваного водню, простота і надійність технології і апаратури, доступність сировини (вода), екологічно нешкідливий побічний продукт (кисень). Однак шляхом електролізу води у світі

одержують лише близько 4% водню. Широке застосування електрохімічного методу виробництва водню стримують суттєві затрати електроенергії на його здійснення, які складають біля 70% вартості одержуваного водню [60].

Омічні втрати в сучасних електролізерах зведені до мінімальних значень за рахунок вдосконалення їх конструкцій та використання провідників і контактних матеріалів, а також діафрагм і електролітів з низьким омічним опором. Однак в умовах реального електролізу водних розчинів величина напруги на електролізері у два рази перевищує теоретичне значення напруги розкладання води. Наступним шляхом зменшення напруги на клеммах електролізера, а відповідно і затрат електроенергії при одержанні водню електролізом водних розчинів є зниження перенапруг катодного та анодного процесів [61].

Катодна та анодна перенапруги при електролізі води, а також за струмом альтернативних анодних продуктів в значній мірі залежать від природи використовуваних електродних матеріалів. Найнижчі значення перенапруги катодного виділення водню спостерігається на платині, однак платина є коштовним металом і може бути рекомендована в якості катода тільки у виключних випадках. Серед доступних металів, які можна рекомендувати для виготовлення катодів водневих електролізерів, відносно низькі значення перенапруги виділення водню мають сталь та нікель [61].

Для зниження катодної та анодної перенапруг при одержанні водню електролізом лужного розчину було випробувано різноманітні підходи до модифікування поверхні електродів, направлені на створення більш розвиненої та поруватої поверхні, а також надання поверхні каталітичної активності у відповідній електродній реакції. В останні десятиліття запропоновані різноманітні дво- і багатокомпонентні одно- і багат шарові поверхні каталізаторів катодного виділення водню і анодного виділення кисню з лужних розчинів. Наприклад, для модифікації поверхні катодів перспективними є ренеєвські сплави (Ni-Al-Mo, Ni-Mo-Ti-Al, Ni-Mo-Zn, Ni-

Mo-Si-Al-O) та скелетні каталізатори на основі нікелю та його сплавів, одержані плазмовим напиленням. Ефективним деполяризатором анодного процесу в лужних розчинах є композиційне нікелеве покриття, що містить незначні кількості паладію. Сплав нікелю з молібденом часто використовується як каталізатор при електролізі води, тому до нього висуваються специфічні вимоги:

1. Велика питома площа поверхні;
2. Висока корозійна стійкість;
3. Висока електропровідність;
4. Низька перенапруга виділення водню;
5. Висока електрокаталітична активність;
6. Тривала стабільність електрохімічних параметрів.

Цей сплав успішно відповідає зазначеним вимогам. Його корозійна стійкість може знизитися до 20 мм/рік у розчині 1,0 М КОН, а коефіцієнт перенапруги η становить 120 mV, що свідчить про низьку перенапругу виділення водню. Завдяки включенню молібдену питома площа поверхні сплаву збільшується, роблячи її менш гладкою порівняно з нікелем [14].

В роботах [62] встановлено, що каталітична активність різних електродів в реакції катодного виділення водню сильно зростає при наявності на поверхні електродів адсорбованого кисню, оксидів або гідроксидів. При катодній поляризації таких електродів в розчині електроліту може відбуватись відновлення поверхневих оксидів та гідроксидів, в результаті чого утворюється дуже розчинена поверхня продуктів відновлення з високою каталітичною активністю по відношенню до реакції виділення водню.

Анодне виділення кисню фактично завжди відбувається на електродах, поверхня яких складається з оксидів. При цьому, наприклад, оксиди нікелю, які знаходяться на поверхні нікелевого анода, діють як хороші каталізатори анодного виділення кисню з лужних розчинів. В [63] показано, що нікелеві аноди для виділення кисню з лужного розчину можна активувати шляхом

осадження на них оксидів кобальту або заліза, а суміш цих двох оксидів ще більш активна, ніж окремі оксиди.

Найбільш широкого застосування, у якості катодних матеріалів процесу електровідновлення кисню (ЕК) у паливних елементах, набули матеріали на основі платини [64]. З метою підвищення електрохімічної активності та отримання високорозвиненої поверхні використовують, зокрема, дисперсний графіт, а також вуглецеві наноструктуровані матеріали активовані платиною [65, 66]. Використання металів платинової групи як електродних матеріалів обумовлено їх високою каталітичною активністю, а також найменшим перенапругою електродних процесів. Однак метали платинової групи є досить високовартісною сировиною, тому актуальною є їхня заміна на більш дешеві, але не менш ефективні матеріали.

Останнім часом у досить значному обсязі робіт автори приділяють увагу вивченню каталітичних властивостей та синтезу халькогенідних матеріалів, зокрема сульфідів металів групи заліза [67–69]. Показано використання даних матеріалів як каталізаторів електровідновлення кисню та водню, анодного виділення кисню та їх застосування для електродних матеріалів первинних джерел струму та паливних елементів [70,71]. Особливий інтерес становлять сульфіди нікелю типу NiS та Ni_3S_2 . Дані матеріали мають досить високу електричну провідність порівнянну з провідністю чистого нікелю [72,73]. Причиною високої каталітичної активності даних сполук особливо стосовно ЕК, згідно з [74], пояснюються впливом сірки на десорбцію продукту процесу електровідновлення кисню – OH^- іонів. Енергія зв'язку між нікелем і сіркою є більшою, ніж у нікелю з киснем, тому процес десорбції гідроксильних іонів полегшується, що і призводить до прискорення ЕК в нейтральному і лужному середовищі. Висока електрична провідність, а також можливість перебігу швидких окисно-відновних процесів на поверхні сульфідів нікелю, за умови високої питомої площі поверхні, визначають високі значення псевдоємності та

застосування даних сполук у якості електродних матеріалів суперконденсаторів [75, 76].

З метою отримання електродних матеріалів на основі сульфідів нікелю часто застосовується хімічний синтез [67, 75, 76]. Однак, цікавим є той факт, що у роботах присвячених вивченню корозійної поведінки нікелю допованого сіркою, вказується про формування на поверхні шару з Ni_3S_2 при анодній обробці в розведеній сірчаній кислоті [77]. У ході раніше проведених досліджень авторами даної роботи була показана можливість формування шару з Ni_3S_2 та сульфідів із більшим вмістом сірки при експонуванні гальванічних нікелевих осадів з підвищеним вмістом сірки в парах оцтової кислоти [78,79].

1.4.2. Застосування нікелевих покриттів у ХДС

ХДС, не так давно, були ледь не єдиним джерелом постійного струму. За останні часи з'явилося багато різновидів таких джерел. Змінюються електроди, які використовують, склад і стан електролітів. Не мала частка хімічних джерел струму використовують нікелеві електроди: нікель-кадмій, нікель-залізо, нікель-водневі та нікель-металогідридні [80].

Різноманіття ХДС викликано тим, що кожен з видів ХДС не може покрити всі потреби. Кожен з видів має свої переваги і недоліки порівняно з іншими.

Нікель-кадмієві та нікель-залізні ХДС довгий час займали друге місце в світі після свинцевих за поширеністю. Їх питома енергія практично така ж, як у свинцевих, і в залежності від типу і умов експлуатації лежить в інтервалі 20 - 35 Вт • год/кг або 40 - 70 Вт•год/л, але вони мають набагато більший ресурс - до 2000 циклів «заряд-розряд», також вони можуть розряджатися великими струмами, що зумовлює їх використання в апаратурі, яка споживає велику кількість струму. Також нікель-кадмієві акумулятори можуть мати

повністю герметичну конструкцію, яка не вимагає догляду. Якщо порівнювати нікель-кадмієві і нікель-залізні ХДС, то в нікель-кадмієвих вищі характеристики, проте в нікель-залізних немає дорогого і токсичного кадмію від якого стараються відходити [80].

В даний час використання нікель-кадмієвих акумуляторів сильно обмежена з екологічних міркувань, тому вони застосовуються тільки там, де використання інших систем неможливо, а саме - в пристроях, що характеризуються великими розрядними і зарядними струмами [81].

Особливе місце серед вторинних джерел струму займають нікель-водневі. Вони представляють собою своєрідну комбінацію традиційного акумулятора і паливного елемента. Особливість таких акумуляторів – поперемінне накопичення водню під тиском, а потім його витрати та зниження тиску, а також перетворення твердих активних фаз на електроді. Такі акумулятори не потребують просторового розділення водню та електроду, завдяки дуже повільної їх взаємодії. В конструкції використовуються оксидні нікелеві із запеченою основою. В водневих електрод вводяться невеликі кількості платинового каталізатора. Інколи також використовуються каталізатори із фторопласту. Електролітом служить 30% матричний розчин гідроксиду калію КОН [82].

Важливим елементом електрохімічної групи метал-водневих акумуляторів є сепаратор. Він повинен мати певну буферність для утримання певного об'єму електроліту і бути хімічним бар'єром для іонів металів, що дифундують до негативного електроду. Найчастіше їх виготовляють із органічних полімерів. Нікель-водневі акумулятори характеризуються дуже великими кількостями циклів, що досягають 20000 при 85% ефективності. Середній строк служби – 5 років, але при певних умовах експлуатації він може досягати 15 років. Питома енергія коливається від 40 до 60 Вт*год/кг. Нікель-водневий акумулятор був створений як альтернатива нікель-кадмієвому, що використовується для енергопостачання космічних апаратів.

Висока питома енергія, велика тривалість дії, контрольованість рівня зарядженості – такі якості забезпечили їх високу популярність. Великі перспективи нікель-водневі акумулятори мають у сфері електромобілів [82].

Основним недоліком нікель-водневих акумуляторів є високе значення саморозряду, яке іноді досягає 50% ємності за добу. Значення саморозряду пропорційне тиску водню в конструкції. Саморозряд зменшується зі зниженням температури. Наступним кроком у розвитку джерел живлення стало створення нікельметалогідридної акумуляторної батареї вперше запатентованої Віллом у 1975 р. Проте промислове виробництво даних вторинних хімічних джерел струму стало можливим після створення сплаву La-Ni-Co, який дозволяв оборотно адсорбувати водень протягом більше 100 циклів "заряд-розряд". Електрохімічна система складається з окисдно-нікелевого катода, анода, що зазвичай являє собою сплав декількох металів та лужного електроліту [82].

Основним матеріалом, що визначає характеристики нікель-металогідридного акумулятора, є сплав металів, що здатний абсорбувати в 1000 разів більший об'єм водню, ніж його власний. Зазвичай сплави металів складаються з металу А, який екзотермічно поглинає водень, та металу В, що утворює гідриди з поглинанням теплоти (ендотермічний процес). В залежності від складу сплавів їх розділяють на наступні типи: АВ, АВ₂, АВ₅, А₂В. При заряді та розряді нікель-металогідридного акумулятора відбувається розширення та стиснення на 15-25% кристалічної решітки сплавів через абсорбцію та десорбцію водню [83].

Для нікель-металогідридних акумуляторів не рекомендують проводити заряд при постійній напрузі, оскільки це може призвести до теплового виходу з ладу. Це пов'язано з тим, що в кінці зарядження відбувається підвищення зарядного струму, який пропорційний різниці між напругою електроживлення та напругою акумулятора, а напруга акумулятора в кінці заряду знижується через підвищення температури системи. У випадку

короткого замикання в одному з акумуляторів батареї відбуватиметься подача підвищеного струму на інші акумулятори [83].

1.5. Використання електролітів на основі НЕР для нанесення гальванічних покриттів

1.5.1. Електросадження нікелевих покриттів з електролітів на основі НЕР

Розвиток новітніх матеріалів і технологій нанесення покриттів є одним з вирішальних факторів у прогресі сучасної промисловості. В контексті підвищення ефективності і екологічності виробничих процесів, особливу увагу привертає застосування електролітів на основі НЕР для нанесення нікелевих покриттів і не тільки. Нікелеві покриття мають важливе значення для багатьох індустріальних сфер завдяки своїм антикорозійним властивостям, міцності та зносостійкості. Традиційно нікелювання здійснюється за допомогою водних електролітів, які можуть включати токсичні та шкідливі компоненти, такі як важкі метали та ціаніди. З огляду на сучасні екологічні вимоги та прагнення до "зелених" виробничих технологій, пошук безпечних та ефективних альтернатив стає пріоритетом. Використання НЕР відкриває нові горизонти в області електролітичних покриттів. Ці розчинники мають ряд переваг перед традиційними водними системами, включаючи нижчу температуру плавлення, хімічну стабільність, низьку леткість та інші. Ці характеристики роблять їх ідеальними для створення екологічно чистих та енергоефективних процесів нанесення покриттів [84, 85].

При використанні алюмінієвих деталей частим недоліком є погана стійкість до корозії в агресивних середовищах, і з цієї причини на поверхню деталі необхідно нанести захисний шар. Одною з проблем при електроосажденні на алюмінієві сплави є їх реакційна здатність з водою, що

викликає пасивацію поверхні, що запобігає адгезії захисного шару. З цієї причини розчини на водній основі не можуть використовувати без належної попередньої обробки [84, 85].

У роботі [84] розглянуто НЕР на основі сумішей холін-хлориду з донорами водневого зв'язку, такими, як карбамід, етиленгліколь та малінова кислота у молярному співвідношенні 1:2. В електроліт також входили безводні нікелеві солі 0,5 M NiCl_2 та 0.7 M NiSO_4 . Після спроб приготування виявилось, що розчинність нікелевих солей в евтектичній суміші замала (особливо сульфату нікелю). Хлорид нікелю розчинявся значно краще, але при використанні поступово утворював осад солей. Для вирішення цих задач було додано етилендіамін, який вирішив проблеми з розчинністю. Також етилендіамін покращив якість електроосадження. Осадження проводилося при густині струму 10 мА/дм² та при температурі 80°C. У результаті використання даного електроліту було отримано покриття з високою адгезією навіть при високих щільностях струму. Покриття у порівнянні з нікелевими покриттями з класичних водних електролітів характеризувалося більшою мікротвердістю та більшим модулем пружності. Окрім того, покриття виявилися не пористими, що позитивно впливає на корозійну стійкість і робить їх придатними для подальшого нанесення інших покриттів вже зі стандартних водних розчинів.

З точки зору отримання металів НЕР або іонні рідини є перспективними для електроосадження металів, сплавів і напівпровідників через їх широкий діапазон потенціалів електрохімічної стабільності [85,86]. Більшість НЕР є екологічно чисті, вони вважаються доброю альтернативою для процесів де використовуються електроліти з токсичними компонентами, такими, як ціаніди [87]. Хоча електроосадження серії металевих покриттів було продемонстровано в електролітах на основі стійких до повітря та води НЕР [88–93], проблеми такі, як все ж деяка токсичність, доступність компонентів та вартість можуть обмежити їх практичне використання [94,

95]. Серія чисто металевих покриттів, з таких металів, як нікель, цинк, хром і мідь були електродепоновані з електролітів на основі НЕР [96–101]. Зокрема у [101], було показано, що нанокристалічні покриття нікелю із середнім показником розміром зерен близько 6 нм були електроосадження з розчину хлориду нікелю в електроліті на основі холін-хлориду та етиленгліколю при кімнатній температурі. При цьому з такого ж електроліту, але при високій температурі близько 90 °С були отримані нікелеві покриття із високо розвинутою струкурою, подібні до утворення мікророзмірних «квітів», із супергідрофобними властивостями [97]. Тому електроліти на основі НЕР є перспективним середовищем для електроосадження металів з керованими мікроструктурою поверхні та функціональними властивостями. Електроліти на основі НЕР також можуть бути використані для отримання покриттів сплавами [100,101].

1.5.2. Електросадження покриттів зі сплавів на основі нікелю з електролітів на основі НЕР

Сплави нікелю з оловом застосовують у радіоелектроніці. Покриття цими сплавами відрізняються, зокрема високою корозійною стійкістю. Нікель-олов'яні сплави, як правило, електроосаджуються з водних електролітів, що містять хлорид / фтор або сполуки пірофосфатів. Перевагою електрохімічного осадження є можливість отримання стехіометричних сплавів нікель-олово зі складом приблизно 65/35 мас.% (атомне співвідношення 1: 1) [102]. Відповідно до термодинамічної фазової діаграми, інтерметалідна фаза з атомним співвідношенням нікелю до олова (1: 1) не може бути отримано пірометалургійним способом [103,104]. Електроосадження сплавів на основі Sn з водних електролітів обмежується окисненням Sn^{2+} до Sn^{4+} у гальванічній ванні. Окислення двовалентних до чотиривалентних видів олова можна мінімізувати в неводних електролітах

[105,106]. Використання електролітів на основі НЕР) є перспективною альтернативою класичному процесу осадженням сплавів на основі олова з водних розчинів. НЕР складаються з бінарних евтектичних сумішей, де одним компонентом є сіль четвертинного амонію, така як холін хлорид (2-гідроксиетил-триметил амоній хлорид), а іншим компонентом є молекул доноси водню, такі як амід, спирти або карбонові кислоти [107,108]. НЕР за своєю будовою наближаються до іонних рідин або розтопів і мають широке «вікно» потенціалів електрохімічної стабільності, високу в'язкість і низьку летючість, добре біологічно розкладаються і підлягають вторинній переробці. Електроосадження олова та олов'яно-цинкових сплавів з електролітів на основі НЕР описані в роботах [109, 110, 111]. Зокрема, було досліджувало електроосадження нікель-олов'яних сплавів під дією постійного струму в електролітах на основі різних типів НЕР на основі холіну хлориду, а саме: карбаміду та холіну хлорид; холін хлориду та етиленгліколю [112,113]. Отримані металічні осади були компактними і мали гарну адгезію до мідної основи.

Сплави нікель–кобальт широко використовувались як цінні технічні матеріали в промисловості через їх високу міцність, високу корозійну стійкість, теплопровідність та електрокаталітичну активність [114–119]. Серед різних методів їх отримання слід відзначити саме електроосадження [116–121] даний метод є простим та економічним з точки зору отримання, саме, покриттів зі сплаву нікель–кобальт без застосування високої температури і тиску. Більш того, мікроструктури і властивості електроосадженого металу можна легко змінювати, при зміні таких параметрів електроосадження, як: катодна поляризація, густина струму, параметри імпульсу при нестационарному режимі електроосадження, склад електроліту та температура [116,119,122]. Для електроосадження нікелевих покриттів та покриттів сплавом нікель-молібден застосовуються

електроліти, приготовані на основі НЕР – суміші холінхлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2 М [123]. Слід відзначити, що досить багато літературних робіт, та зокрема [84, 124, 126] присвячується електроосадженню гальванічних нікель-вольфрамових покриттів саме з водних розчинів. Дані про електроосадження відповідних покриттів з неводних електролітів на основі НЕР є доволі мало чисельними.

Висновки до літературного огляду

На основі проведеного аналізу літературних джерел показано, що гальванічні покриття на основі нікелю володіють чисельними поліфункціональними властивостями. Через високу зносостійкість та твердість нікелеві покриття використовуються для надання поверхням деталей антифрикційних властивостей. Зокрема, електроосадження нікелю та нікель-кобальтових сплавів використовуються при створенні пресформ для штампування пластмас, розплавів скла і легких та кольорових металів. З метою додаткового покращення фізико-механічних властивостей покриттів застосовують електроосадження нікелевих сплавів, а також композиційних покриттів. Співосадження вольфраму з нікелем та досягнення вмісту першого у сплаві на рівні 35 мас.% дає змогу отримувати покриття, які за своєю кристалічною структурою, мікротвердістю, зносостійкістю можуть виступати заміниками хромових. Проте актуальним завданням є підвищення струмової ефективності та дослідження можливості отримання високоміцних та зносостійких покриттів на основі нікелевого сплаву із меншим вмістом вольфраму.

Отримані електроосадженням матеріали та покриття на основі нікелю широко застосовуються у галузях виробництва хімічних джерел струму та отримання електродних матеріалів для електролізу води.

Новим напрямом у сучасній гальванотехніці є електроосадження покриттів з електролітів на основі НЕР або іонних рідин нового покоління, що являють собою розтопи сумішей на основі холін хлориду та таких сполуку, як етиленгліколь, карбамід та різні органічні кислоти. Такі електроліти дозволяють отримувати унікальні за властивостями покриття. Актуальним за даним напрямом є дослідження щодо вдосконалення складу електроліту та підбору екологічно безпечного складу, що давав би змогу отримувати покриття із найширшим спектром властивостей і застосувань. Також малочисленими є данні щодо антифрикційних властивостей нікель-вольфрамових покриттів та фізико-механічних властивостей нікелевих покриттів, електроосаджених з неводних розчинників на основі НЕР.

Результати аналізу наукової літератури, проведеного при підготовці даного розділу, наведено в наступних публікаціях:

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Ущаповський Д.Ю., **Забалуєв А.С.**, Васильєв Г.С., Лінючева О.В., Воробйова В.І. Вплив природи розчинника на електроосадження Ni та Ni-W покриттів, *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, Том 34 (73) № 2, 2023, С.46-51 <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/09>. Фахове видання, Україна. **ISSN 2663-5941**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

2. **Забалуєв А.С.**, Ущаповський Д.Ю., Васильєв Г.С., Воробйова В.І., Лінючева О.В., Вплив складу електроліту та природи розчинника на фізико-механічні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю, *Технічні науки та технології*, №3 (33), 2023, С.170-179 [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2023-3\(33\)-170-179](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2023-3(33)-170-179). Фахове видання, Україна. **ISSN 2411-5363**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень,*

обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.

3. **Забалуєв А.С.**, Ущাপовський Д.Ю., Васильєв Г.С., Лінючева О.В., Воробйова В.І. Електрохімічні, механічні та каталітичні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю, *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського*. Серія: Технічні науки, Том № 36 (75) № 1, 2025, С.155-163. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.1.1/23>. Фахове видання, Україна. **ISSN 2663-5941**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

4. Uschapovskyi D.Yu., **Zabaluyev A.S.**, Vorobyova V.I., Vasiliev G.S., Thorzhevsky D. P. The influence of electrolyte composition on the corrosion resistance of nickel-based metal-resistive coatings. *Visnyk of Kherson National Technical University*. Vol. №1 (92), 2025, P.249-256. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.1.1.33>. . Фахове видання, Україна. **ISSN 2078-4481**.. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базі Scopus:

5. **Zabaluiev A.S.**, Linyuchev O.G., Uschapovskyi D.Yu., Linyucheva O.V. Increasing the electrochemical activity of nickel-based electrode materials by corrosion treatment. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2024, 32(4), P.924-931 <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i4.317362>. Національне видання: Україна. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. **ISSN 2663-2934**. Четвертий квартиль **Q4**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

Тези доповідей:

6. Забалуєв А.С., Ущатовський Д.Ю., Лінючева О.В., Васильєв Г.С. Дослідження впливу режиму електролізу на вміст вольфраму у гальванічному нікелевому покритті. *Матеріали міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 12»*, 15 грудня, Київ, 2022, С.37-38. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Приготування розчинів електролітів та методика електроосадження покриттів на основі нікелю

Для приготування електроліту нікелювання використовувалися реактиви марок «х.ч.» або «ч.д.а.» та дистильована вода.

Склади електролітів та умови процесів електроосадження наведені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Склад електролітів та умови електроосадження гальванічних покриттів на основі нікелю

Електроліт близький за складом до електроліту Уоттса	Цитратний електроліт нікелювання	Цитратний електроліт для осадження Ni-W покриттів	Електроліт нікелювання на основі НЕР	Електроліт нікелювання на основі НЕР з додаванням вольфрамату натрію
Основні компоненти (М)				
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,9 ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,1; H_3BO_3 – 0,6	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,75; Na_3Cit – 0,5; NH_4Cl – 0,7; $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ – 0,1	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,75; Na_2WO_4 – 0,07; Na_3Cit – 0,5; NH_4Cl – 0,7; $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$ – 0,1	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,75; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 0,5	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,75; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 0,5; Na_2WO_4 – 0,07
Розчинник				
дистильована вода	дистильована вода	дистильована вода	розтоп холін- хлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2	розтоп холін- хлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2
Режим електролізу				
рН 4...4,5; $t = 50 \pm 3$ °С; $i = 1$ А/дм ²	рН 6,5...8,5; $t = 50 \pm 3$ °С; $i = 1$ А/дм ²	рН 6,5...8,5; $t = 50 \pm 3$ °С; $i = 1$ А/дм ²	рН ≈ 7; $t = 75 \pm 3$ °С; $i = 1$ А/дм ²	рН ≈ 7; $t = 75 \pm 3$ °С; $i = 1$ А/дм ²

Електроосадження нікелевих та нікель вольфрамових покриттів проводили з водного цитратного електроліту, вміст основних компонентів якого був аналогічним до приведенного у [84]. Додатково електроліт містив до 50 г/л хлориду амонію та тетраборату натрію. Водневий показник електроліту до рівня рН 6,5...8,5 доводили гідроксидом амонію. Для порівняння властивостей також отримували нікелеві покриття з електроліту Уотса. Температура при електроосадженні складала 50 °С. Також електроосадження нікелевих покриттів проводили із електроліту на основі низькотемпературної евтектичної суміші холін хлориду та карбаміду у молярному співвідношенні 1:2. Приготування електроліту здійснювали наступним чином. Холін хлорид та карбамід при температурі 80 °С підігрівали на водяній бані до утворення розтопу. Після чого в розтоп вводили $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та лимонну кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) у молярному співвідношенні 0,75 : 0,5 М. За допомогою інфрачервоної спектроскопії отриману суміш аналізували на утворення відповідної евтектичної сполуки. З метою дослідження можливості електроосадження нікелевих покриттів легованих вольфрамом в отриманий електроліт додатково вводили вольфрамат натрію. При цьому досягалось наступне молярне співвідношення компонентів $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{Na}_2\text{WO}_4 = 0,75:0,5:0,07$ М. Досліджувана температура становила 80 °С. З метою порівняння процесів електроосадження нікелевих покриттів в електролітах на водній основі та на основі НЕР молярні концентрації та молярні співвідношення солей нікелю та вольфраму були однаковими.

Електроосадження покриттів та нікелевої фольги проводили за постійної густини струму у стандартній двоелектродній комірці із використанням джерела постійного струму марки Б5-43А. Гальванічні покриття електроосаджували на прямокутні механічно поліровані зразки із мідної фольги марки М0 та сталеві стрічки марки 08 кп. Перед електроосадженням зразки механічно знежирювали кристалічним

карбонатом калію, після чого активували у 3 % розчині гідрохлоридної кислоти. Нікелеву фольгу електроосаджували на електроди з нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т, яку перед електроосадженням фольги знежирювали віденським вапном та промивали дистильованою водою. З метою визначення виходу за струмом до та після електроосадження зразки зважували на електронних аналітичних вагах RADWAG AS 220.R2 з точністю $1 \cdot 10^{-4}$ г. Електрохімічний еквівалент у випадку сплавів розраховували з умови вмісту вольфраму в сплаві до 20 мас.%, при цьому його значення майже становить 1,1 г/(А·год) і майже не відрізняється від відповідної величини для чистого нікелю.

Для дослідженням фізико механічних характеристик та оцінки зносостійкості на прямокутні зразки із сталеві стрічки марки 08кп електроосаджували гальванічні нікелеві покриття товщиною 40 мкм. Товщина сталеві стрічки складала 0,5 мм.

Дослідження електрохімічних властивостей також проводилось на електродах з електроосадженої нікелевої фольги товщиною 50 мкм та титанові фольги вкритої нікелевим покриттям товщиною 10 мкм. При створенні електродів на титанові основі можна виділити три основні етапи: 1 – підготовка поверхні електрода; 2 – електроосадження гальванічних нікелевих покриттів; 3 – корозійна обробка. Підготовка поверхні титанового електрода з фольги марки ВТ1 полягала у знежирюванні пастою карбонату калію з подальшим травленням в розчині, що містив 40 г/дм³ хлориду натрію та 100 г/дм³ сульфатної кислоти, за температури 80°C до активного виділення водню. Після цього на титанову фольгу електроосаджували нікелеві покриття. Базовий склад електроліту нікелювання для отримання матових покриттів та фольги відповідав наведеному у таблиці 2.1 і був близьким за складом до електроліту Уотса. З метою отримання блискучих нікелевих покриттів у відповідний електроліт вводили 3...6 г/л сахарину.

Електроди з блискучої нікелевої фольги та титанової фольги вкритої блискучим нікелевим покриттям експонували в закритих ексикаторах ємністю 2 л концентрованої оцтової кислоти за температури 18°C. Тривалість корозійної обробки в концентрованої оцтової кислоті варіювалась в межах 2...240 год. Після корозійних випробувань розчинні продукти корозії змивали дистильованою водою, а отримані електроди обережно просушували теплим повітрям [87, 126, 127].

Також у роботі досліджували електрохімічні властивості електродів отримуваних із електрохімічно сформованої матової нікелевої фольги товщиною 50 мкм. Відповідну нікелеву фольгу піддавали обробці в насиченому розчині сульфіді натрію протягом 2...72 год. Після обробки зразки ретельно промивали.

2.2. Характеризація та підтвердження утворення НЕР

При дослідженні електролітів на основі НЕР важливим є підтвердження утворення відповідної сполуки, шляхом виявлення утворення відповідного типу хімічних зв'язків. З цією метою у роботі використовувалася ЯМР спектроскопія. ^1H ЯМР спектрограми отримано за допомогою (Bruker MSL-300), зображення якої для досліджуваної НЕР на основі холін-хлориду та карбаміду приведено на рисунку 2.1.

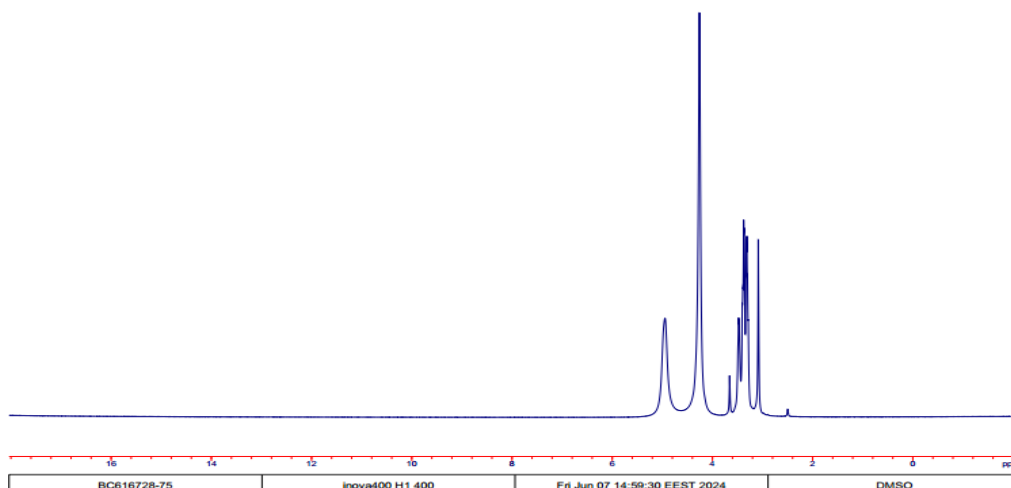


Рисунок 2.1 – Зображення ^1H ЯМР спектральний аналіз НЕР на основі холін-хлориду та сечовина у молярному співвідношенні 1:2 М

З отриманих спектрів, приведених на рисунку 2.1 можна зробити наступних висновків. Спектрограма показує кілька основних піків, розташованих у діапазоні від 2 до 5 ppm, які відповідають протонам різних груп у системі. Ці піки, характерні для складових НЕР, зокрема холін хлориду та карбаміду. Також є піки, які характерні водневому зв'язку, які ідентифікуються у зв'язку із утворенням НЕР. Утворення НЕР базується на взаємодіях між карбамідом та холін-хлоридом. Ці взаємодії зміщують хімічні зсуви протонів карбаміду (N-H) у бік більшого ppm через стабільні водневі зв'язки. Основний інтенсивний пік у районі 3.2–3.5 ppm пов'язаний із метильними ($-\text{CH}_3$) та метиленовими ($-\text{CH}_2-$) групами холіну, розташованими поблизу четвертинного азоту. Цей сигнал також може включати внесок протонів від метиленових груп у структурі холін-хлориду. Так, піки в діапазоні 3.1–3.2 ppm, вірогідно належать до триметил-амонійного катіону холін-хлориду. Інтенсивність відповідає співвідношенню трьох метильних протонів метильної групи ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3$). Сигнал в районі 3.4–3.6 ppm, вірогідно належить метиленовим (метиленова група ($-\text{CH}_2-$) протонам біля атома азоту холін-хлориду. Широкий сигнал у діапазоні 4.5–5.5 ppm притаманний

гідроксильному протону холін-хлориду. Широкі сигнали піків в діапазоні 5.5–6.5 ppm зазвичай характерні протонам NH_2 , які можуть зсуватися залежно від взаємодії з хлорид-іоном (Cl^-) та водневого зв'язку з молекулою холіну. Сигнал в діапазоні 4.5–5.5 ppm характерний протонам CH (карбамідний скелет) сечовини. Взаємодія між NH_2 (сечовини) і Cl^- (хлориду) створює сильні водневі зв'язки, які можуть сприяти зміщенню хімічних зсувів NH_2 протонів у спектрі. Зміщення протонів у ^1H ЯМР спектрі вказує на утворення координаційних взаємодій між холін-хлоридом і сечовиною, а також підтверджує стабільність НЕР. Висока в'язкість НЕР впливає на ширину сигналів, особливо для аміногруп сечовини [127].

Утворену НЕР досліджувано також за допомогою інфрачервоної спектроскопії з використанням Bruker Tensor II, спектрограма представлена на рисунку 2.2.

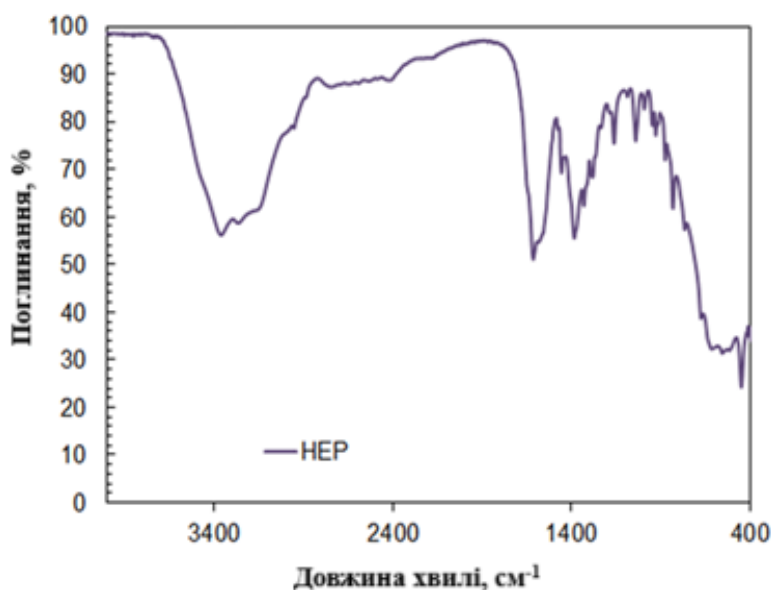


Рисунок 2.2 – ІЧ-спектроскопічне підтвердження утворення НЕР на основі холін-хлориду та карбаміду

Приведена на рисунку 2.2 ІЧ-спектрограма також підтверджує утворення НЕР завдяки водневим зв'язкам між компонентами системи

(карбамід-холін-хлоридом). Це видно з характерних піків для груп O-H, N-H і C=O, а також зі зміщення їх частот, що свідчить про специфічні взаємодії у НЕР. Широкі смуги у високочастотній області свідчать про складну мережу водневих зв'язків у системі, що є характерним для НЕР. Інтенсивність смуг для C=O і N-H демонструє стабільність зв'язків у евтектичній системі. Широка смуга в діапазоні 3300–3500 см^{-1} відповідає валентним коливанням аміногруп (N-H). Ця широка смуга свідчить про наявність водневих зв'язків у системі. Смуга в області 3200–3400 см^{-1} (з перекриттям зі смугою N-H) також вказує на валентні коливання O-H групи холіну, які беруть участь у водневих зв'язках. Невеликі піки в області 2800–3000 см^{-1} відповідають валентним коливанням C-H у метиленових (-CH₂-) і метильних (-CH₃) групах холіну. Смуга в діапазоні 1650–1700 см^{-1} відповідає валентним коливанням карбонільної групи (C=O) у карбаміді. Її зсув вказує на взаємодію з хлорид-іоном і водневими зв'язками. Смути в діапазоні 1300–1600 см^{-1} відповідають деформаційним і валентним коливанням C-N зв'язків, характерних для сечовини та холіну. Смуга в області 400–600 см^{-1} може відповідати асоціації хлорид-іона з іншими компонентами НЕР [128].

2.3. Методика дослідження морфології та складу гальванічних осадів

Морфологію поверхні зразків нікелевих покриттів, виконано на мікроскопі TESCAN VEGA 3 [129], оснащеному EDX аналізатором BRUKER QUANTAX EDS для визначення хімічного складу (рисунок 2.3). Основні характеристики даного мікроскопа є наступними. Джерелом електронів є термоємисійний вольфрамовий катод. Роздільна здатність 3 нм при 30 кеВ, детектор SE 8 нм при 3 кеВ, детектор SE 3.5 нм при 30 кеВ, детектор BSE. Збільшення безперервне від 2 до 1 000 000 разів. Внутрішній діаметр камери 230 мм. Діапазон енергій електронного пучка від 200 еВ до 30 кеВ. Струм

пучка від 1 пА до 2 мкА з безперервним регулюванням. Максимальне поле огляду 7.7 мм за $WD = 10$ мм, більше 50 мм за максимального WD . Час витримки: 20 нс - 10 мс на піксель, регулюється східчасто або безперервно. Варіанти сканування: повний кадр, виділена область, сканування по лінії та у точці.



Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд скануючого електронного мікроскопу
TESCAN VEGA 3

Вміст сульфору в блискучих нікелевих осадах визначали також за допомогою енергодисперсійного рентгенофлюоресцентного аналізу з використанням експрес-аналізатору EXPERT 3L центру мікроскопічних досліджень КПІ ім. Ігоря Сікорського. (рисунок 2.4). Основні метрологічні характеристики відповідного аналізатора є наступними [130]:

- одночасне визначення елементів магнію 12Mg до урану 92U (опція від натрію 11Na) за один вимір. Оцінка вмісту вуглецю 6C у сталях та чавунах;

- діапазон вимірюваних вмістів елементів – від 0.005 до 100%;
- межі виявлення елементів від 1-10 ppm;
- типовий час виміру 2-30 с.



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного експрес-аналізатору EXPERT 3L

2.4 Методика поляризаційних вимірювань

Дослідження електродних процесів при осадженні та корозійної стійкості нікелевих покриттів здійснено методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу, швидкість якої варіювалась в межах 1...100 мВ/с. Відповідні вимірювання проводилися за допомогою цифрового потенціостату VersaStat3 2 AMP, який підключали до комп'ютеру із встановленим програмним забезпеченням VersaStudio (рисунок 2.5).

Вольтамперні вимірювання отримували з використанням стандартної триелектродної коміри. При дослідженні електродних процесів робочим електродом слугував нікелевий циліндричний стрижень (марки Н0) запресований у тefлон, а допоміжним, відповідно, пластина з електролітичної нікелевої фольги (марки Н0). Дослідження електрохімічної стабільності електроліту на основі НЕР проводили із застосуванням у якості робочого і допоміжного двох платинових електродів. При знятті поляризаційних кривих у водному електроліті, насичений хлор-срібний електрод порівняння приєднувався в електричне коло через проміжні ємності з електролітом та капіляр Гебера, як це показано на рисунку 2.7.

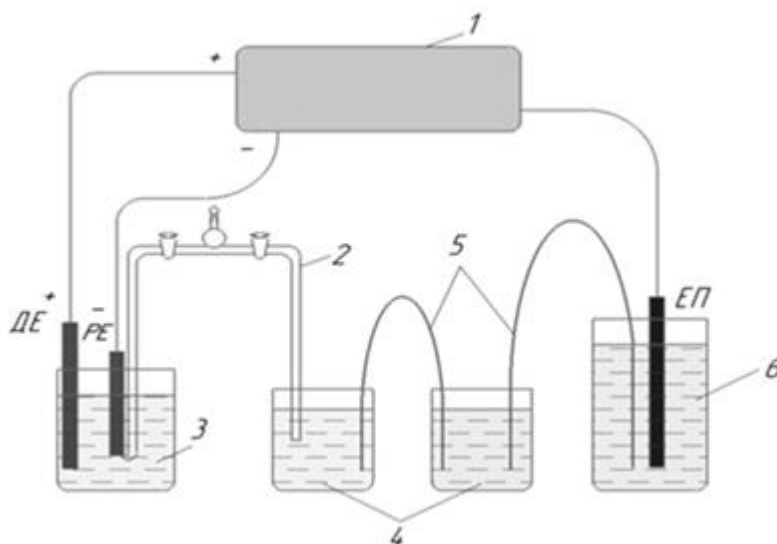


Рисунок 2.7 – Схема лабораторної установки для вольтамперних вимірювань: РЕ – робочий електрод; ЕП – електрод порівняння; ДЕ – допоміжний електрод; 1 – потенціостат; 2 – електролітичний ключ із капіляром Гебера; 3 – вимірювальна комірка; 4 – проміжні ємності; 5 – сольові містки; 6 – ємність з електродом порівняння

При знятті поляризаційних кривих у неводному електроліті на основі НЕР, через малу провідність середовища, електродом порівняння слугувала срібна дрітина, яку в поліпропіленовому капілярі розташовували безпосередньо в дослідній комірці (див. рисунок 2.8). Потенціал срібної

дротини додатково вимірювали відносно насиченого хлор-срібного електрода порівняння.

У даній роботі всі електродні потенціали наведені в шкалі відносно насиченого хлор-срібного електрода.

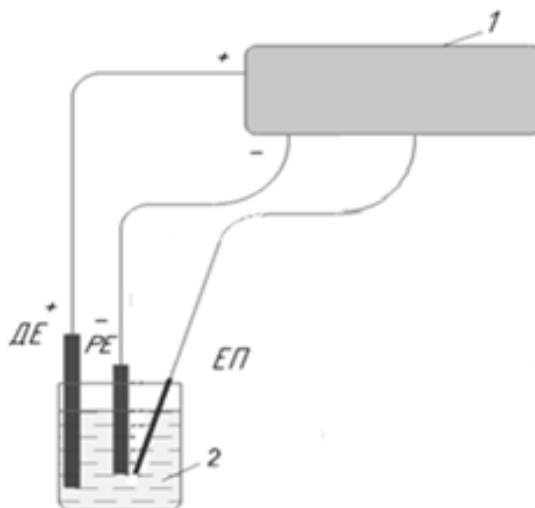


Рисунок 2.8 – Схема лабораторної установки для зняття поляризаційних кривих у електролітах на основі НЕР: РЕ – робочий електрод; ЕП – електрод порівняння; ДЕ – допоміжний електрод; 1 – потенціостат; 2 – вимірювальна комірка

2.5 Методика визначення фізико-механічних властивостей та зносостійкості нікелевих покриттів

Мікромеханічні випробування електроосаджених нікелевих покриттів проводилися на універсальному мікротвердомірі-скречтестері "Micron-gamma" [131] методами безперервного вдавлювання і дряпання індентором. "Micron-gamma" складається з двокординатного моторизованого предметного столу, що переміщається зі швидкістю 20 мкм/с, електромагнітного навантажувача індентора з максимальним зусиллям, що розвивається, 5 Н і датчиків нормального і тангенціального переміщень індентора з нанометричним дозволом.

Принципова блок-схема мікротвердоміра-скречтестера "Micron-gamma" приведена на рисунку 2.9.

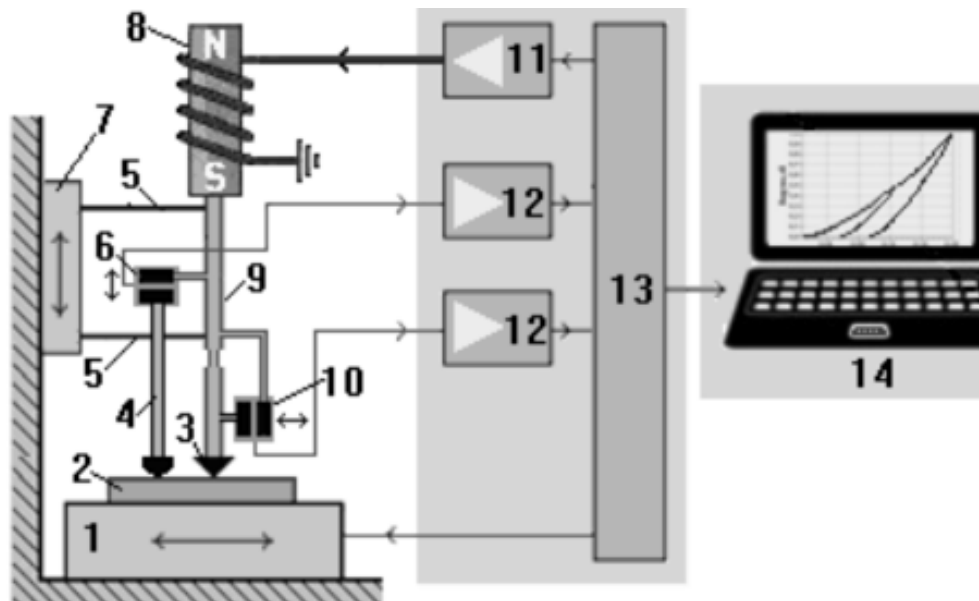


Рисунок 2.9 – Блок-схема приладу: 1 – двокоординатний стіл, 2 – зразок, 3 – індентор, 4 – щуп, 5 – плоскі пружини, 6 – датчик вертикальних переміщень, 7 – корпус навантажувача, 8 – електромагнітний навантажувач, 9 – шток, 10 – датчик тангенціальних переміщень, 11 – ЦАП, 12 – АЦП, 13 – мікропроцесор, 14 – комп'ютер [131].

Принцип роботи відповідного мікротвердоміра згідно рисунку 2.9 полягає в наступному. Шток 9 з індентором 3 і щуп 4 закріплені до корпусу блока навантаження 7 за допомогою плоских пружин 5, які забезпечують їх переміщення виключно у вертикальному напрямку в межах 0,5 мм. Під час поступового опускання корпусу навантажувача 7 індентор 3 та щуп 4 встановлюються на поверхню зразка 2. Після запуску програмного забезпечення та вибору відповідного навантаження і швидкості його прикладання індентор навантажується безконтактно за допомогою електромагнітного навантажувача 8, який керується цифро-аналоговим перетворювачем (ЦАП) 11. У процесі навантаження індентора 3 фіксується

глибина його втискання відносно щупа 4, який залишається в контакті з поверхнею зразка 2. Реєстрація глибини здійснюється датчиком малих переміщень 6 через аналого-цифровий перетворювач (АЦП) 12. Корпус датчика 6 прикріплений до щупа 4, а його якір (рухома частина) – до штока 9 з індентором 3. Завдяки цьому датчик 6 постійно вимірює переміщення штока 9 з індентором 3 відносно щупа 4, тобто відносно поверхні зразка. Мікропроцесор 13 відповідає за керування АЦП, ЦАП, двокоординатним предметним столом 1, а також за формування протоколів обміну даними з комп'ютером. Використання щупа (диференціального методу вимірювання) дозволяє суттєво зменшити вплив вібрацій і жорсткості конструкції приладу на результати вимірювань, оскільки визначається саме глибина втискання індентора відносно поверхні, а не прогини предметного столу чи стійки приладу. У режимі сканування датчик 10 реєструє тангенціальні переміщення індентора 3. Для прицільного позиціонування індентора та аналізу відбитків використовується вбудований цифровий мікроскоп з роздільною здатністю 5 Мр [131].

При проведенні відповідних досліджень зразки із покриттям розташовувались та фіксувались за допомогою двостороннього скотчу на пластині з нержавіючої сталі, як це показано на рисунку 2.10.



Рисунок 2.10 – Фотозображення розміщених для випробувань зразків сталеві стрічки із електроосадженими нікелевими покриттями

Мікромеханічні характеристики, такі як мікротвердість і модуль Юнга, визначалися методом вдавлювання індентора Берковича за постійної швидкості навантаження в $0,05 \text{ сН/с}$ з автоматичною реєстрацією навантаження на індентор та глибини його вдавлювання. При цьому максимальне навантаження складало 30 сН . Ці показники вимірювалися на основі визначення твердості та модуля пружності за діаграмами вдавлювання, які базуються на методі Олівера-Фара [133] прийнятого як міжнародний стандарт (ISO/FDIS 14577-1: 2002). Для кожного зразка покриття індентування проводили від 6 до 9 разів. Результати індентування опрацьовувалися та усереднювалися. Макрофотозображення поверхні зразка з нікелевим покриттям із відбитками індентора приведена на рисунку 2.11.



Рисунок 2.11 – Фотозображення поверхні нікелевого покриття із індентуваннями

Надалі оцінювали геометричні параметри відбитків індентора та діаграм вдавлювання індентора. Схематичні зображення діаграм індентування та зображення як невідновленого, так і відновленого відбитків представлені на рисунку 2.12. У цій схемі h позначає максимальну глибину вдавлювання, h_f – глибину відновленого відбитка, h_c – глибину контакту, h_s – зміщення контактної поверхні в процесі вдавлювання, h_e – пружне відновлення відбитка, а 2α – розмір відбитка на поверхні після зняття навантаження. Крім того, кути α і α_1 відображають відповідно кут між віссю та гранню під час навантаження і після його зняття.

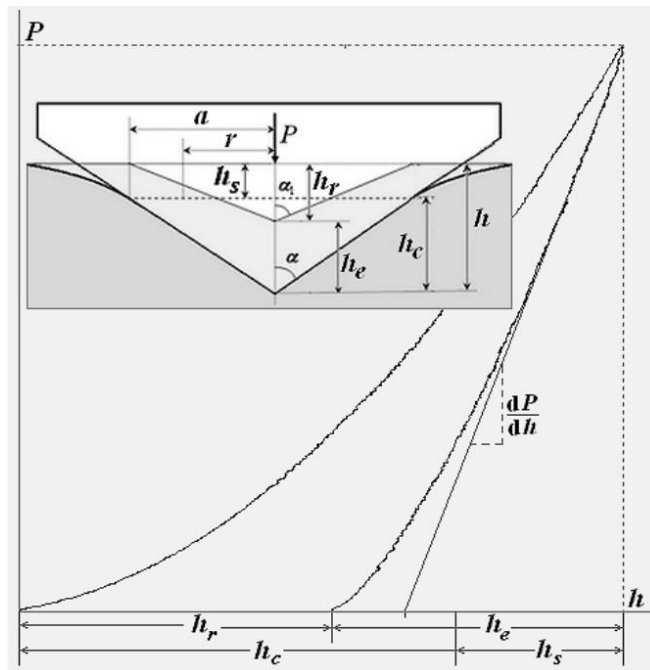


Рисунок 2.12 – Схематичне зображення вдавлювання індентора та діаграма індентування [132].

Згідно зі схемою відбитка, глибина контакту визначається як $h_c = h - h_s$, де h_c – відповідає зміщенню контактної поверхні під час втискання або пружному відновленню відбитка в точці $r = a$. Зазвичай $h_c = h - \varepsilon(P/S)$, де $S = dP/dh$ – контактна жорсткість, яка визначається під час лінійної апроксимації приблизно 30 % кривої розвантаження, починаючи від P або як похідну до кривої розвантаження в точці h ; ε – коефіцієнт, який залежить від форми профілю індентора. Для пірамід Віккерса і Берковича використовується $\varepsilon = 0,75$. За глибиною контакту h_c розраховується значення проекції контактної площі: $A = 24,5h_c^2$. Відповідно мікротвердість визначається за формулою:

$$H = \frac{P}{A} = \frac{P}{24,5h_c^2}.$$

А модуль пружності відповідно:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}},$$

відповідно поправочний коефіцієнт для індентора Берковича $\beta = 1,034$.

Також проводилася порівняльна оцінка спротиву до механічного зношування зразків з нікелевими покриттями методами безперервного вдавлювання та сканування індентором на приладі "Micron-gamma", за допомогою індентора Берковича [131]. Режими сканування: величина навантаження на індентор – 0,2 та 0,5 сН; швидкість навантаження – 0,05 сН/с; швидкість сканування – 40 мкм/с. Довжина траси близько 1 мм. Фактично супротив до механічного зношення або зносостійкість можна опосередковано оцінити на основі порівняння ширини траси або канавки, яку залишає на поверхні металу після себе індентор. Чим вужчою є канавка, тим вищою є відповідно зносостійкість покриття.

2.6 Оцінка корозійної стійкості зразків із нікелевими покриттями

Корозійні випробування зразків з електроосадженими нікелевими покриттями здійснювали у камері оцтово-сольового туману згідно зі стандартом ISO 9227:2012. Камера була виготовлена з поліпропілену і розділена на дві частини. Нижня частина містила приблизно 10-15 л робочого розчину. Занурення електричного нагрівача в розчин дозволило підтримувати температуру 30 °С в камері під час випробувань. Контроль температури проводився з точністю $\pm 0,1$ °С. Створення «сольового туману» реалізовували за допомогою ультразвукового генератору туману (ДД ПарГ-24/20). У верхній частині камери встановлювали вимірювач температури, розпилувач та дослідні зразки, зафіксовані кріпленням або в поліпропіленових дошках. Корозійно активний розчин розпилювався через розприскувач насосом.

Корозивність камери оцінювали та нормували відповідно до вимог стандарту ISO 9227:2012 з використанням сталевих зразків. Перед випробуванням зразки знежирювали, промивали, сушили на повітрі,

зважували і поміщали в камеру для тестування, де зрошували розчином NaCl (50г/л) та 6 мл/л оцтової кислоти.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в наступних публікаціях:

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Ущаповський Д.Ю., **Забалуєв А.С.**, Васильєв Г.С., Лінючева О.В., Воробйова В.І. Вплив природи розчинника на електроосадження Ni та Ni-W покриттів, *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, Том 34 (73) № 2, 2023, С.46-51 <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/09>. Фахове видання, Україна. **ISSN 2663-5941**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

2. **Забалуєв А.С.**, Ущаповський Д.Ю., Васильєв Г.С., Воробйова В.І., Лінючева О.В., Вплив складу електроліту та природи розчинника на фізико-механічні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю, *Технічні науки та технології*, №3 (33), 2023, С.170-179 [https://doi.org/10.25140/2411-5363-2023-3\(33\)-170-179](https://doi.org/10.25140/2411-5363-2023-3(33)-170-179). Фахове видання, Україна. **ISSN 2411-5363**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

3. **Забалуєв А.С.**, Ущаповський Д.Ю., Васильєв Г.С., Лінючева О.В., Воробйова В.І. Електрохімічні, механічні та каталітичні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю, *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, Том № 36 (75) № 1, 2025, С.155-163. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.1.1/23>. Фахове видання, Україна. **ISSN 2663-5941**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

4. Uschapovskyi D.Yu., **Zabaluyev A.S.**, Vorobyova V.I., Vasiliev G.S., Thorzhevsky D. P. The influence of electrolyte composition on the corrosion resistance of nickel-based metal-resistive coatings. *Visnyk of Kherson National Technical University*. Vol. №1 (92), 2025, P.249-256. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.1.1.33>. . Фахове видання, Україна. ISSN 2078-4481.. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базі Scopus:

5. **Zabaluiev A.S.**, Linyuchev O.G., Uschapovskyi D.Yu., Linyucheva O.V. Increasing the electrochemical activity of nickel-based electrode materials by corrosion treatment. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2024, 32(4), P.924-931 <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i4.317362>. Національне видання: Україна. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. ISSN 2663-2934. Четвертий квартиль **Q4**. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.

Статті у періодичних виданнях інших країн, що мають ISSN:

6. Лінючев О.Г., Ущиповський Д.Ю., Лінючева О.В., Забалуєв А.С. Вплив корозійної обробки на електрохімічну активність електродних матеріалів на основі Ni. *Actual Issues of Modern Science. European Scientific e-Journal*, 2024, 31, P.41-49. <https://doi.org/10.47451/inn2024-05-01>. ISSN 2695-0243. Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.

Тези доповідей:

7. Ущаповський Д.Ю., Васильєв Г.С., Букет О.І., Редько Р.М., **Забалуєв А.С.**, Куроченко Т.О. Дослідження корозійної стійкості гальванічних нікелевих покриттів методом поляризаційного опору в парах та концентрованій оцтовій кислоті. *Матеріали міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 11»*, 23 – 24 грудня, Київ, 2021, С.56-59. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

8. **Забалуєв А.С.**, Ущаповський Д.Ю., Лінючева О.В., Васильєв Г.С. Дослідження впливу режиму електролізу на вміст вольфраму у гальванічному нікелевому покритті. *Матеріали міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 12»*, 15 грудня, Київ, 2022, С.37-38. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

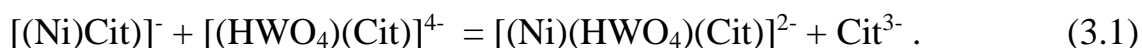
9. Ущаповський Д.Ю., **Забалуєв А.С.**, Підвашевський Г.Ю. Електрохімічні властивості нікелевих покриттів після корозійної обробки в концентрованій оцтовій кислоті. *Матеріали V міжнародної наукової конференції «Пріоритетні напрями розвитку науки»*, 06 – 08 лютого 2023 р., Гамбург, Німеччина, С. 327 – 328. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

3. ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

3.1. Електроосадження нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів з цитратних електролітів на водній основі

При із електроосадженні нікелевих покриттів з водного цитратного електроліту було встановлено, що за густини струму 1 А/дм^2 отримується матове покриття. Морфологія поверхні такого покриття приведена на рисунку 3.1 а. Як видно з цього рисунку, покриття є досить крупнокристалічним, має сферолітичну структуру із середнім розміром кристалічного зерна $2...3 \text{ мкм}$. Введення в електроліт вольфрамату натрію сприяє зменшенню розміру (до $0,5...2 \text{ мкм}$) та зміні форми кристалічних зерен до більш вираженої пірамідальної (рисунок 3.1 б).

Отримані катодні поляризаційні криві у базовому розчині та у розчині із додаванням Na_2WO_4 приведені на рисунку 3.2 і свідчать про наступне. В цитратному електроліті нікелювання без додавання вольфрамату натрію гранична густина струму електроосадження нікелю відповідає величині близько $3,5 \text{ А/дм}^2$. Введення в електроліт вольфрамату сприяє лише незначному зменшенню нахилу поляризаційної кривої, що свідчить про можливу зміну механізму, але у той же час про продовження співосадження нікелю і вольфраму у сплав. У цілому поляризація електроосадження нікель вольфрамового сплаву є меншою ніж чисто нікелю, що узгоджується з даними робіт [84, 124, 125] і може бути пояснене меншими, у порівнянні з чистим нікелем енергетичними витратами на процес розряду спільних біядерних комплексів нікелю та вольфраму. У електроліті за реакцією може утворюватись комплекс [124]:



У процесі електроосадження нікель–вольфрамового покриття перебігає наступна катодна реакція:

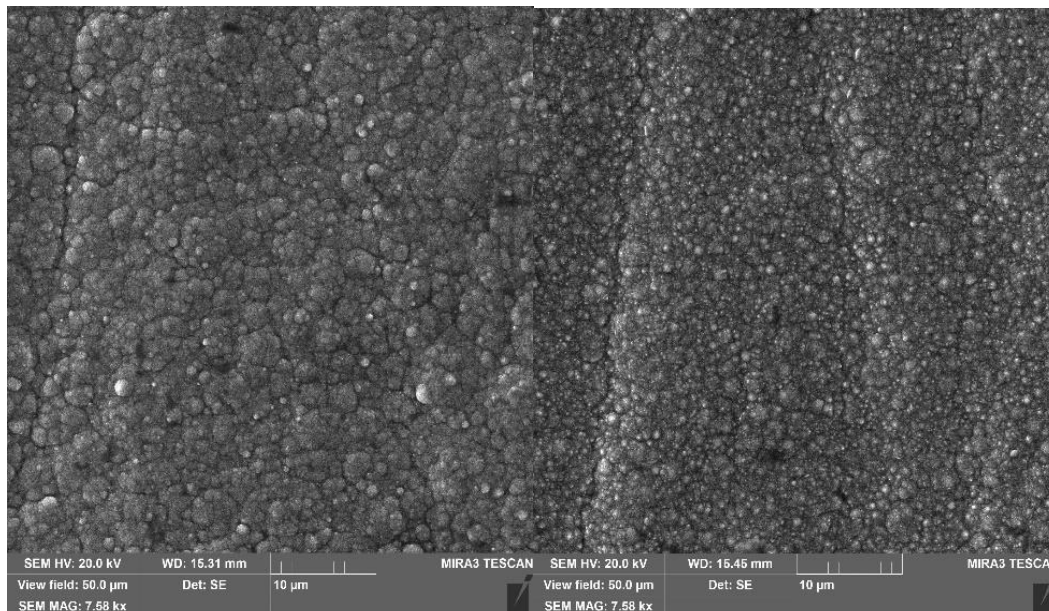
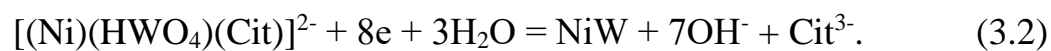


Рисунок 3.1 – SEM-зображення поверхонь гальванічних нікелевих (а) та нікель-вольфрамових (б) покриттів товщиною 20 мкм електроосаджених з цитратного електроліту

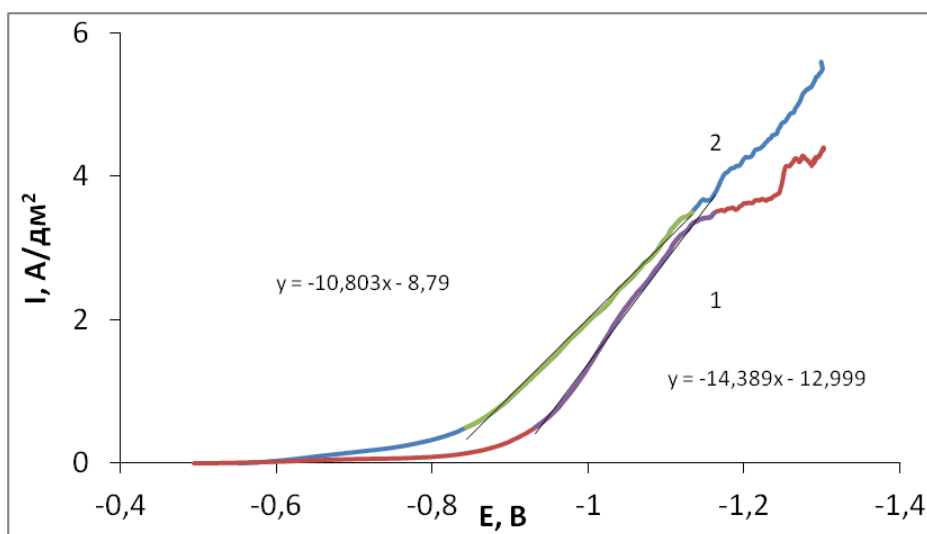


Рисунок 3.2 – Катодні поляризаційні криві електроосадження нікелю (1) та нікель-вольфрамового сплаву (2) із цитратного електроліту

В ході досліджень складу нікель вольфрамових покриттів методом ЕДРФА було встановлено наступне. У свіжоприготованому цитратному розчині електроліту рН складає 7,2. За відповідних умов електроосаджується сіре, компактне, проте напружене покриття, що має тріщини. Вміст вольфраму у такому покритті становить 23 мас.%. При збільшенні рН до 8,5 вміст вольфраму у сплаві знижується до 16,3 мас.% (рисунок 3.3), а тріщини у покритті зникають.

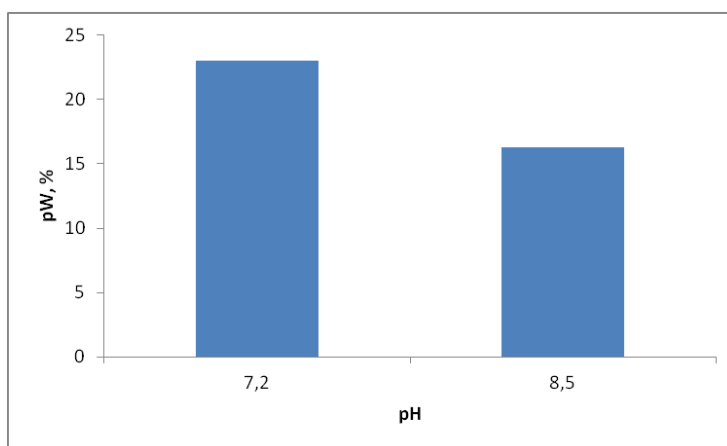


Рисунок 3.3 – Вплив рН на вміст вольфраму у сплаві, електроосадженому з цитратно-аміакатного електроліту, густина струму 0,5 А/дм², температура 50 °С.

Як показали дослідження, збільшення температури електроосадження від 19 до 70 °С має екстремум вмісний вплив на вміст вольфраму в сплаві (рисунок 3.4). Найбільший вміст відповідного компонента (близько 14 мас.%), за умови електроосадження при постійній густині струму 1 А/дм², досягається за температури 50 °С.

Також було встановлено, що зі збільшенням робочої густини струму від 0,5 до 5 А/дм², вміст вольфраму у сплаві зменшується від 16,3 мас.% до 6,14 мас.% (рисунок 3.5). Зокрема, при густині струму 1 А/дм², вміст вольфраму у сплаві становить близько 14 мас.%, що також узгоджується із результатом

EDX аналізу елементного складу поверхні покриття зробленому при дослідженні морфології катодних осадів.

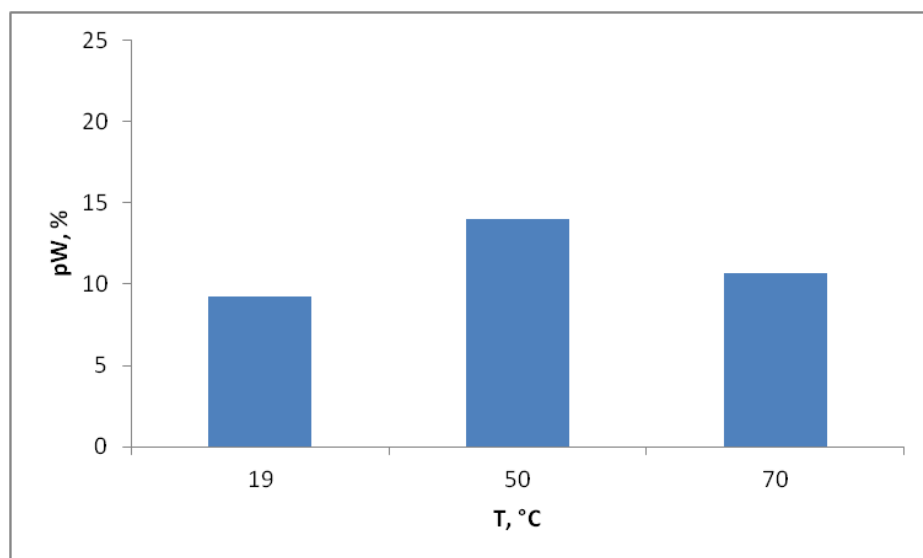


Рисунок 3.4 – Вплив температури електроліту на вміст вольфраму у сплаві, електроосадженому з цитратно-аміактного електроліту, густина струму 1 А/дм², рН 8,5

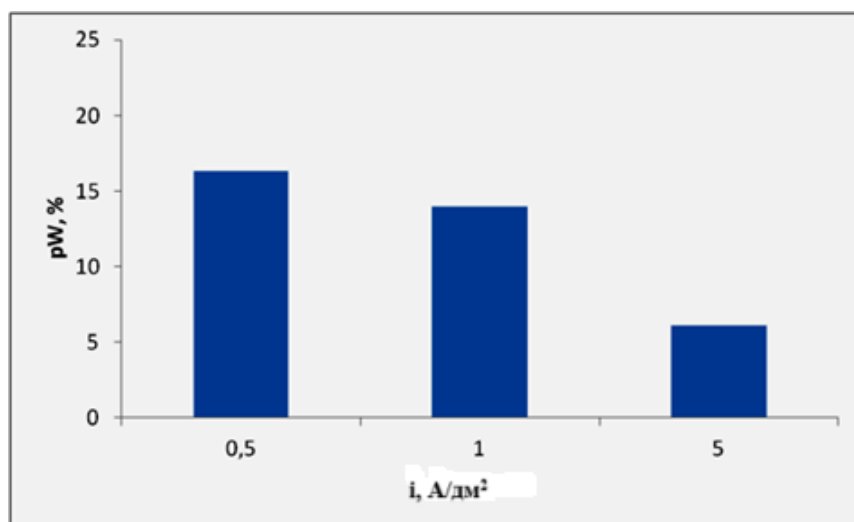
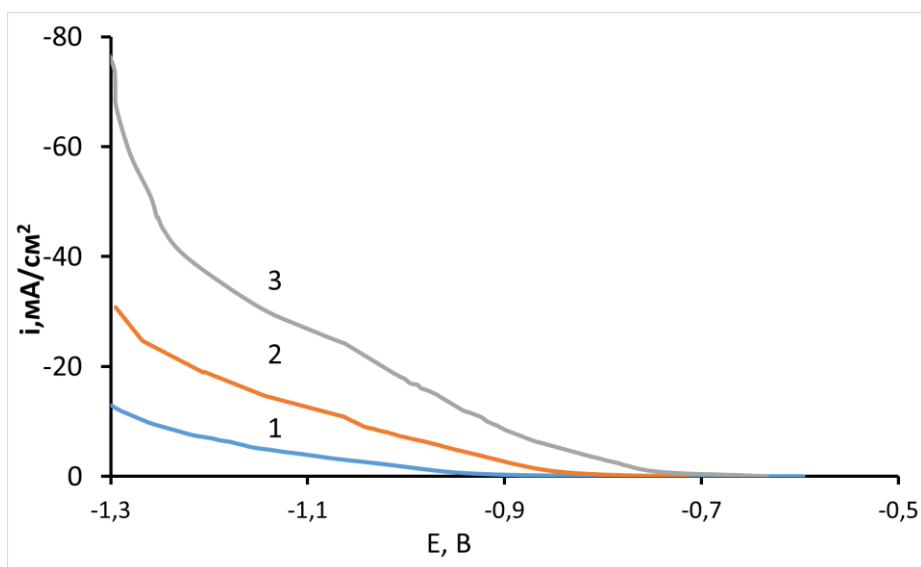


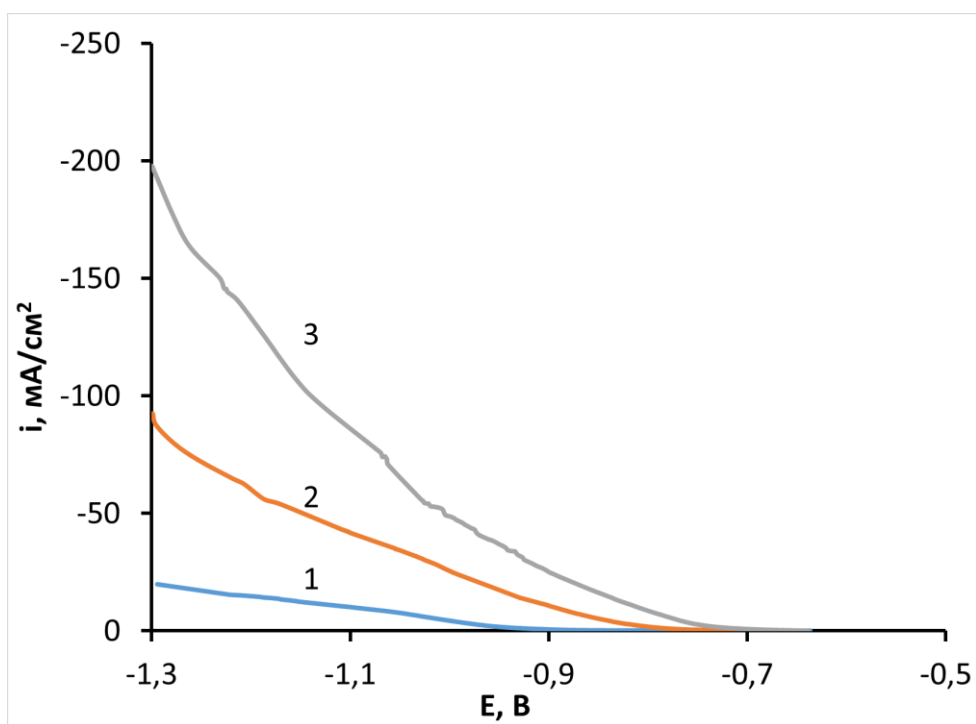
Рисунок 3.5 – Гістограма залежності вмісту вольфраму у нікелевому сплаві, електроосадженому з цитратного електроліту, від густини струму

Якщо розглядати інтервал густин струму $0,5 \dots 3,5 \text{ А/дм}^2$, то чим більшою є густина струму, тим меншою є різниця між поляризаціями електроосадження нікель-вольфрамового сплаву та чистого нікелю (рисунок 3.2). Крім цього зі збільшенням густини струму вміст вольфраму у сплаві зменшується (рисунок 3.5). Таким чином, між ходом поляризаційних кривих і вмістом вольфраму у сплаві є узгодження, яке вказує на перерозподіл катодного процесу на користь більш переважного електроосадження нікелю при збільшенні густини струму. Загалом було встановлено, що вихід за струмом як чистого нікелю, так і нікель-вольфрамових сплавів у досліджуваному цитратному електролітах варіюється в межах $93 \dots 95 \%$.

З метою більш глибокого вивчення катодного процесу, у водних розчинах електролітів також були проведені дослідження по визначенню впливу температури на поляризаційні характеристики нікелевого електрода. Як і очікувалось зі збільшенням температури катодна поляризація та нахили катодних кривих зменшуються (рисунок 3.6). З отриманих поляризаційних кривих видно, що збільшення температури очікувано призводить до зростання струму на поляризаційних кривих і відповідно до зменшення перенапруги катодного виділення металу. При знятті катодних кривих було помічено, що осади нікелю отримані на катоді при температурі $19 \text{ }^\circ\text{C}$ були напруженими, тріскались і відшаровувалися від поверхні катода. При $70 \text{ }^\circ\text{C}$ осади були грубокристалічними і темними. Найбільш якісні світлі і дрібнокристалічні осади нікелю та нікель-вольфрамового сплаву були отримані при температурі $50 \text{ }^\circ\text{C}$, тому для водних розчинів подальшим дослідженням піддавали нікелеві осади, отримані саме за такої температури.

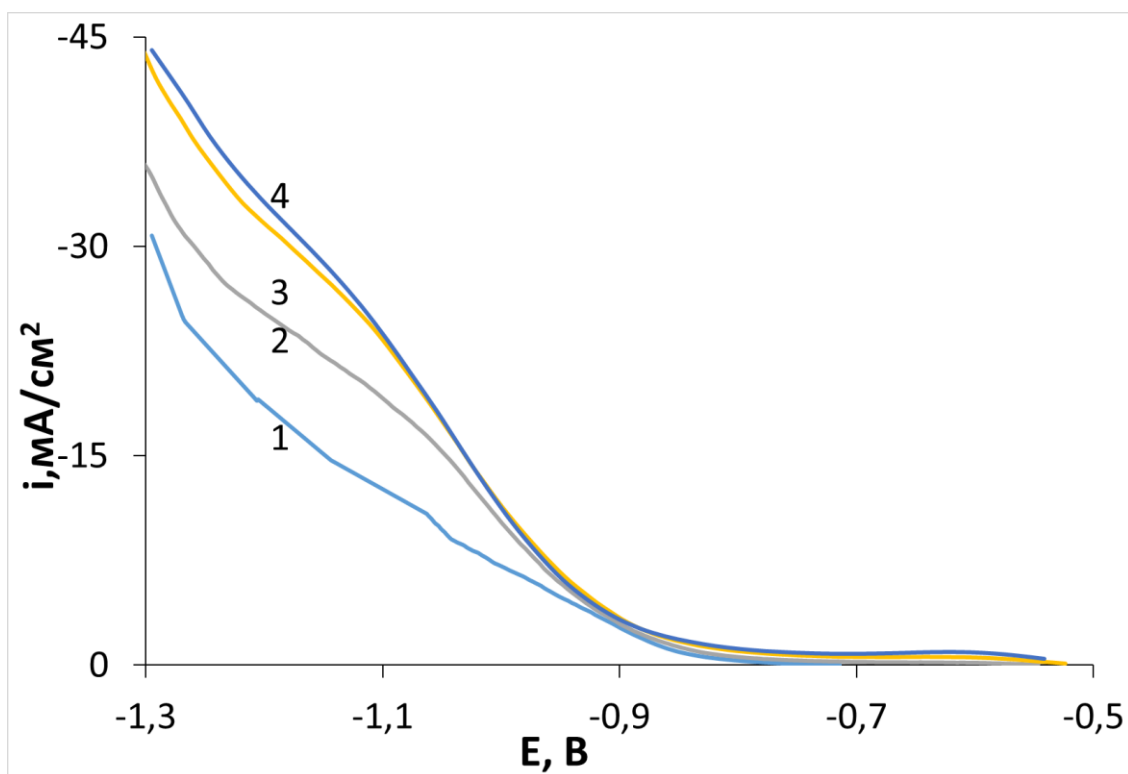


а

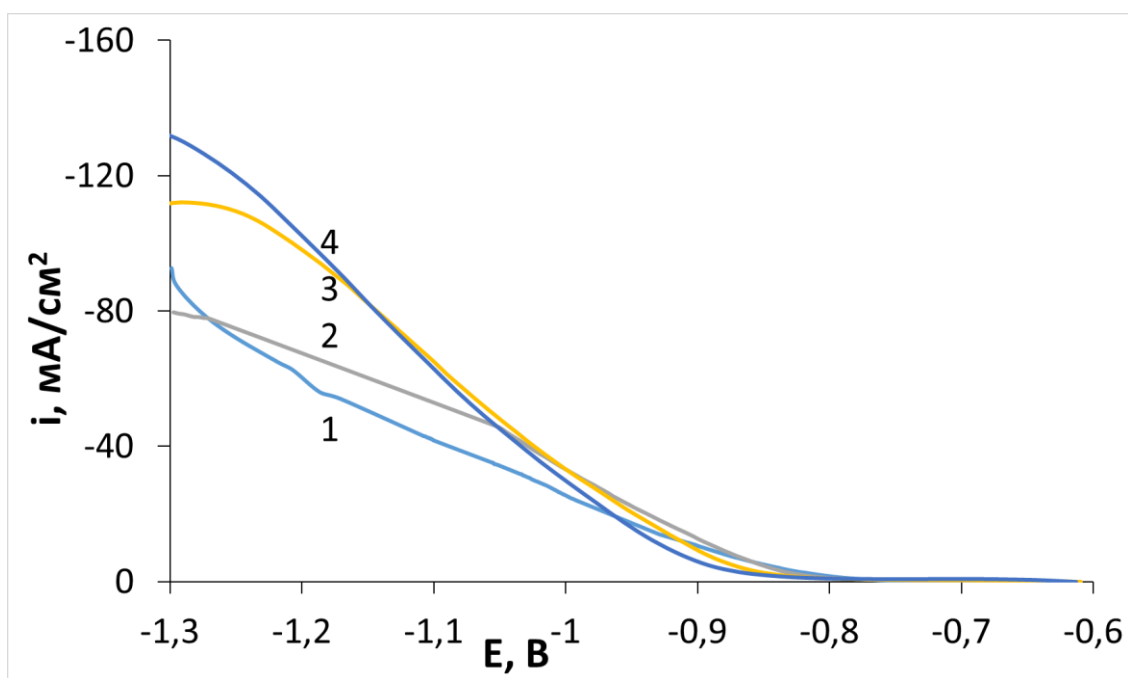


б

Рисунок 3.6 – Катодні потенціодинамічні поляризаційні криві електроосадження нікелю (а) та нікель-вольфрамового сплаву (б) отримані при різних температурах, швидкість сканування потенціалу 1 мВ/с, температура, °C: 1 – 19; 2 – 50; 3 – 70.



а



б

Рисунок 3.7 – Катодні потенціодинамічні поляризаційні криві електроосадження нікелю (а) та нікель–вольфрамового сплаву (б) при різних швидкості розгортки потенціалу за температури 50 °С, швидкість розгортки потенціалу, мВ/с: 1 – 1; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100

З метою встановлення контролюючої стадії катодного процесу електроосадження нікелю у досліджуваних розчинах були отримані катодні потенціодинамічні криві при різній швидкості розгортки потенціалу (рисунок 3.7). Як видно із відповідного рисунку, зі збільшенням швидкості розгортки нахил катодної кривої збільшується. Однак на поляризаційних кривих як для осадження нікелю, так і для нікель-вольфрамового сплаву, в цитратних електролітах чітко вираженого граничного струму із максимумом не спостерігається. Причиною цього може бути інтенсивне виділення водню в області потенціалів, від'ємніших за $-1,0$ В, що відбувається паралельно із електроосадженням нікелю та нікель вольфрамового сплаву. Таким чином, отримані результати свідчать про те, що не можна однозначно стверджувати про переважну стадію доставки комплексних іонів нікелю до поверхні катода. Більш вірогідно, що саме їх подальша адсорбція та дисоціація комплексних іонів, які утворюються за реакцією (3.1), визначають загальну швидкість катодного процесу (3.2). Також з рисунків 3.6 та 3.7 видно, що значення катодних густин струму на кривих осадження сплаву нікель-вольфрам є вищими ніж для електроосадження чистого нікелю. З одного боку, це пов'язано з особливостями процесу сплавоутворення. З іншого боку, відомо [133], що нікель-вольфрамові сплави є більш каталітично активними щодо процесу виділення водню. Відповідно, цей побічний процес на сплаві перебігає більш інтенсивно, особливо в області високих значень катодного потенціалу.

3.2. Електроосадження нікелевих покриттів з електролітів на основі НЕР

З метою електроосадження нікелю, нікель-молібденових та кобальт-молібденових сплавів у роботі [134] було запропоновано електроліт на основі низькотемпературної евтектичної суміші холін хлориду і карбаміду із

молярним співвідношенням 1:2. Запропоновано використання відповідної суміші для приготування електролітів осадження нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів. З метою порівняння із процесом електроосадження нікелевих покриттів із водного цитратного електроліту, молярні концентрації та співвідношення іонів нікелю та вольфраму у електроліті на основі НЕР мали ту саму величину.

У ході проведених досліджень було встановлено, що блискучі нікелеві покриття можуть бути отримані при густині струму 1 А/дм^2 при невеликій (до 5 мкм) товщині (рисунок 3.8).

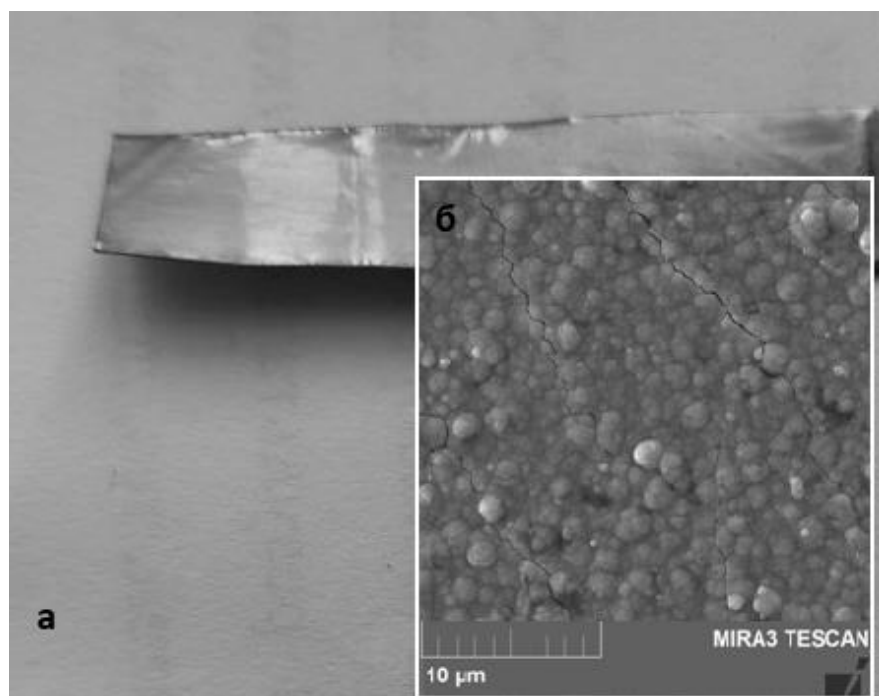
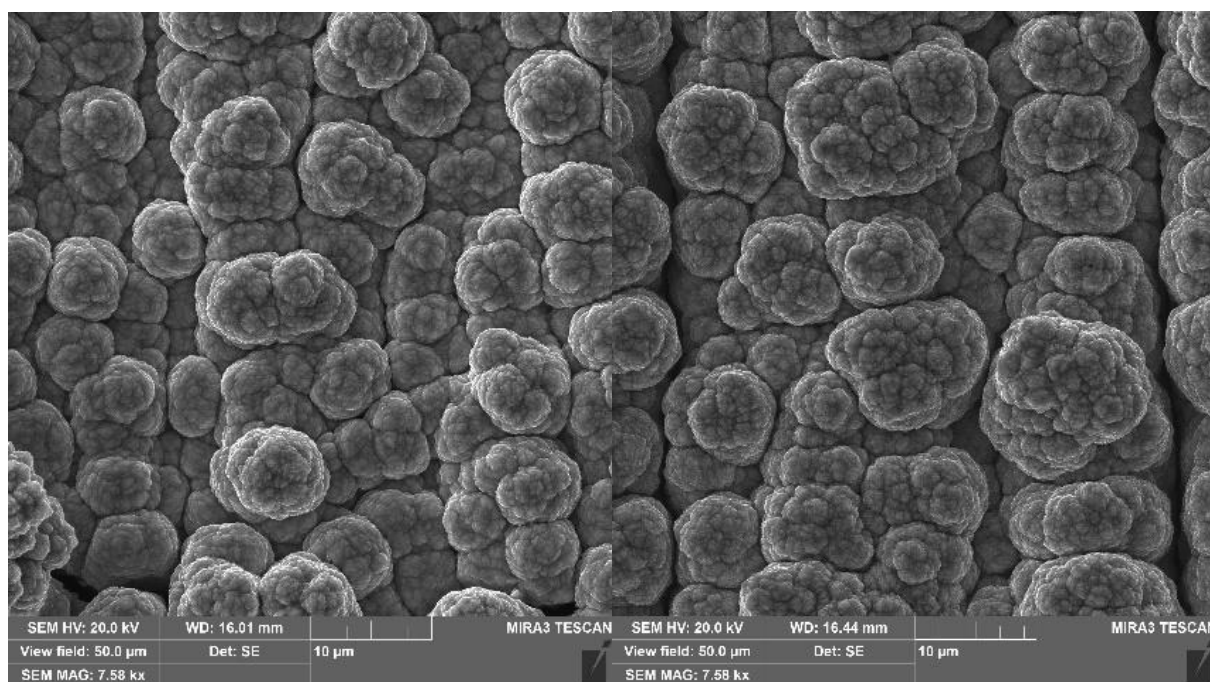


Рисунок 3.8 – Фото зображення (а) та SEM-зображення поверхні зразка блискучого нікелевого покриття (б), товщина покриття 4 мкм

Як свідчать дані SEM-досліджень (рисунок 3.8 б) покриття має мало виражену сферолітичну структуру, однак крім цього у ньому є тріщини. Слід відзначити, що вихід за струмом нікелю у досліджуваному електроліті не перевищує 50%. Основним побічним катодним процесом, окрім виділення водню, може бути електровідновлення компонентів НЕР – основи

електроліту. При збільшенні товщини покриття до 20 мкм відбувається електроосадження сірих грубокристалічних покриттів, SEM-зображення поверхні яких приведено на рисунку 3.9. Збільшення розміру кристалічних зерен та їх переважний ріст у напрямку перпендикулярному до основи може свідчити про наявність дифузійних обмежень у процесі електрохімічної кристалізації осаду металу, які зумовлюються більшою, у порівнянні з водним розчином, в'язкістю неводного електроліту.



а

б

Рисунок 3.9 - SEM-зображення поверхні гальванічних нікелевих покриттів товщиною 20 мкм, електроосаджених з базового (а) та з електроліту на основі НЕР із додаванням вольфрамату натрію (б), густина струму 1 А/дм²

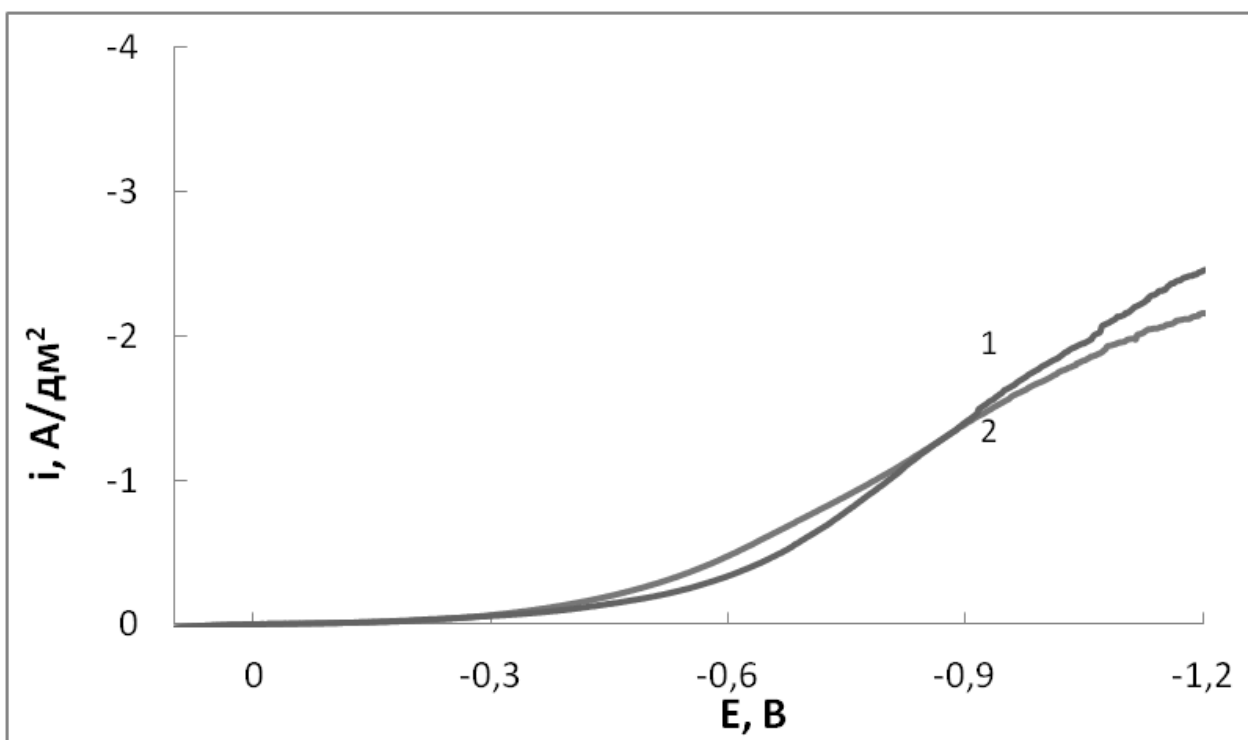


Рисунок 3.10 – Поляризаційні криві електроосадження нікелю в електролітах на основі НЕР: 1 - базовий електроліт; 2 – при введенні 20 г/л Na_2WO_4

Як свідчать дані поляризаційних вимірювань (рисунок 3.10) рівноважні потенціали нікелевого електрода, в досліджуваному електроліті значно зсунуті в позитивний бік. Це якраз підтверджує можливість перебігу паралельного процесу електрохімічного відновлення компонентів НЕР, який також наведено на циклічній вольтамперограмі (рисунок 3.11). З прямого ходу циклічної вольтамперограми (рисунок 3.11), знятої в евтектичній суміші холін хлориду та карбаміду на платиновому електроді видно, що катодний процес починається приблизно за потенціалу + 0,65 В, а граничний струм першої хвилі припадає на значення потенціалів, що відповідають початку катодного процесу електровідновлення нікелю з кривої 1 на рисунку 3.10.

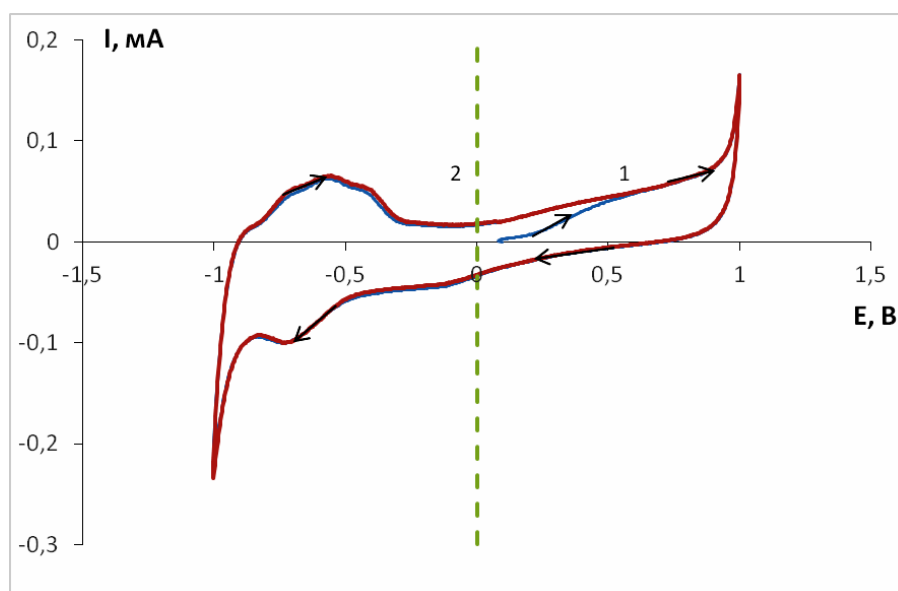


Рисунок 3.11 – Циклічна вольтамперограма (1), знята в низькотемпературній евтектичній суміші холін хлориду з карбамідом 1:2 М та позначена штрих-пунктирною лінією (2) величина безструмового потенціалу в електроліті нікелювання на основі НЕР

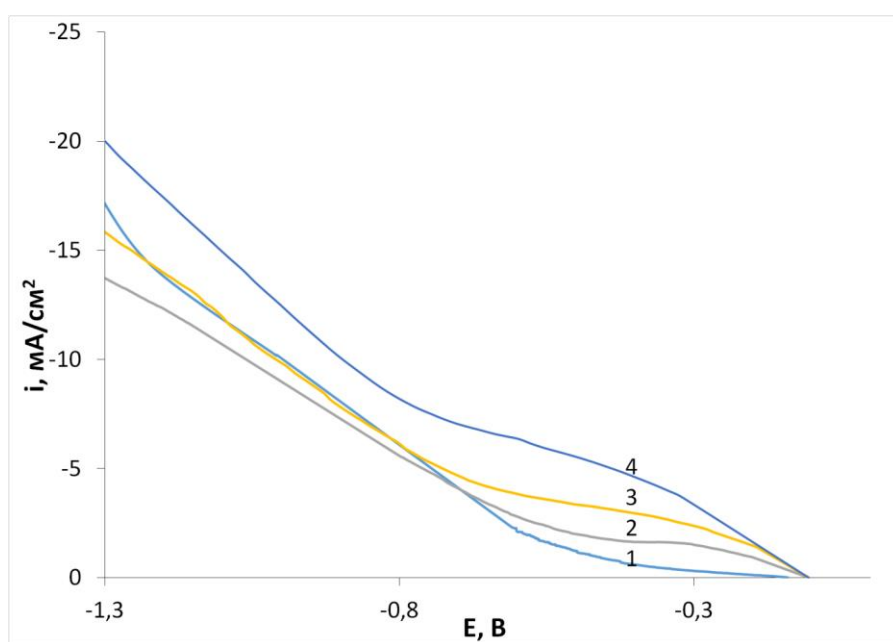


Рисунок 3.12 – Катодні потенцодинамічні поляризаційні криві електроосадження нікелю з електроліту на основі НЕР за температури 75 °С, швидкість сканування потенціалу, мВ/с: 1 – 1; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 100

При дослідженні катодних процесів у електролітах на основі НЕР було виявлено наступне. Осадження нікелю з відповідного електроліту проводили за температури 75 °С. Отримані при різній швидкості сканування потенціалу поляризаційні криві приведені на рисунку 3.12. Як видно з відповідного рисунку на поляризаційних кривих в інтервалі потенціалів -0,5...-0,75 В спостерігається чітко виражений граничний струм першої хвилі катодного процесу, який зростає зі збільшенням швидкості розгортки. Проте за умови найменшої швидкості розгортки 1 мВ/с, яка відповідає стаціонарним умовам електроосадження, відповідна хвиля майже не спостерігається. Це вказує на те, що саме першочерговим може відбуватись перетворення самого НЕР. Таким чином, у даному випадку, аналогічно як і для водного розчину, контроль катодного процесу не є дифузійним. Хоча через підвищену в'язкість електроліту на основі НЕР рухомість катіонів металу є набагато нижчою ніж у водному розчині. У даному випадку іони нікелю теж можуть досить міцно зв'язуватись у комплексні сполуки компонентами НЕР, відповідно руйнація яких або дисоціація комплексу, так само може бути переважаючою подібно до водних цитратних електролітів.

Введення в досліджуваний електроліт нікелювання вольфрамату натрію призводить до електроосадження покриття із дещо більш грубокристалічною структурою (рисунок 3.9 б). Вихід за струмом при цьому становить 65%. Однак хід поляризаційної кривої майже не змінюється (рисунок 3.10, крива 2), тому і дослідження впливу швидкості розгортки на хід катодних кривих у відповідному електроліті не проводилося.

Визначення елементного складу покриттів, зокрема, при SEM-дослідженні показали, що введення в електроліт на основі НЕР вольфрамату натрію не призводить до співосадження вольфраму у сплав. Це також узгоджується із відсутністю у зміні ходу поляризаційної кривої катодного процесу (рисунок 3.10). Отриманий результат може свідчити про наступне. НЕР на основі суміш холін хлориду та карбаміду, виступає в електроліті

лише у ролі розчинника і не є комплексоутворювачем, який би забезпечував утворення біядерного комплексу нікелю й вольфраму за реакцією (3.1). Адже з результатів досліджень [84] із електроосадження нікель-вольфрамових сплавів із водних електролітів відомо, що умовою співосадження вольфраму у сплав є утворення біядерних спільних комплексів нікелю та вольфрамат іонів. Основним лігандом для таких комплексів, у даному випадку, є саме цитрат іон. Тобто відсутність співосадження вольфраму у сплав може бути зумовленим саме малим вмістом цитрат іонів (лимонної кислоти), що є недостатнім для утворення відповідних біядерних комплексів. Ще однією причиною відсутності співосадження вольфраму у сплав може бути перебіг побічного процесу електровідновлення органічних сполук – компонентів НЕР.

3.3. Фізико-механічні властивості покриттів на основі нікелю

Як було показано у попередніх підрозділах даної роботи при електроосадженні нікелевих покриттів з водних цитратних електролітів за густини струму 1 А/дм^2 був досягнутий вміст вольфраму в сплаві близько 14 мас.%. В електролітах на основі НЕР, із вмістом солей нікелю та вольфраму як у відповідному водному цитратному електроліті, співосадження вольфраму у сплав не було досягнуто. В обох випадках введення вольфрамат іонів у електроліт призводить до утворення більш дрібнокристалічної структури покриття. Зокрема, для водних електролітів, осадження більш дрібнокристалічних покриттів сплавом нікель–вольфраму супроводжується меншою перенапругою електроосадження ніж для чисто нікелевих покриттів. Це пояснюється меншою енергією активації утворення відповідної більш щільно упакованої та дрібнокристалічної структури сплаву, у порівнянні з чистим нікелем [135, 136]. Зміна складу та відповідних параметрів процесу електроосадження буде в значній мірі впливати на фізико-механічні

характеристики покриттів. Тому у даному розділі наведені дослідження впливу складу електроліту на основні фізико-механічні характеристики гальванічних покриттів. Встановлення відповідних характеристик здійснювали за допомогою універсального мікротвердоміра-скречтестера "Micron-gamma". При проведенні відповідних досліджень зразки із покриттями товщиною 20 мкм розташовувались та фіксувались за допомогою двостороннього скотчу на пластині з нержавіючої сталі. Дослідженням підлягали п'ять видів зразків покриттів, отриманих з електролітів, склад яких наведено у таблиці 2.1. У якості еталонного використовувалось нікелеве покриття, отримане з електроліту склад якого був близьким до електроліту Уотса.

На першому етапі досліджень здійснювалась фіксація діаграм вдавлювання індентора Берковича та їх усереднення. Відповідні діаграми вдавлювання індентора (індентування) представлені на рисунках 3.13 та 3.14. Основним оціночним параметром, при первинному дослідженні відповідних діаграм, виступала глибина вдавлювання індентора, яка для відповідних покриттів наведена у таблиці 3.1.

З даних приведених на рисунках 3.13 та 3.14 можна зробити наступні висновки. Чим більшою є мікротвердість покриття, тим відповідно меншою є глибина вдавлювання індентора при досягненні максимального навантаження. Таким чином нікелеві покриття, отримані з цитратного комплексних електролітів є більш твердими, ніж отримані з електроліту Уотса (рисунок 3.13, таблиця 3.1). Вдавлювання у сплав вольфраму забезпечує осадження найбільш твердих покриттів серед відповідних досліджуваних (рисунок 3.13 крива 3, таблиця 3.1). Покриття нікелем, отримані з електроліту на основі НЕР теж мають доволі високу мікротвердість (рисунок 3.14 крива 1, таблиця 3.1), порівняну з нікелевими покриттями отриманими з водного цитратного електроліту.

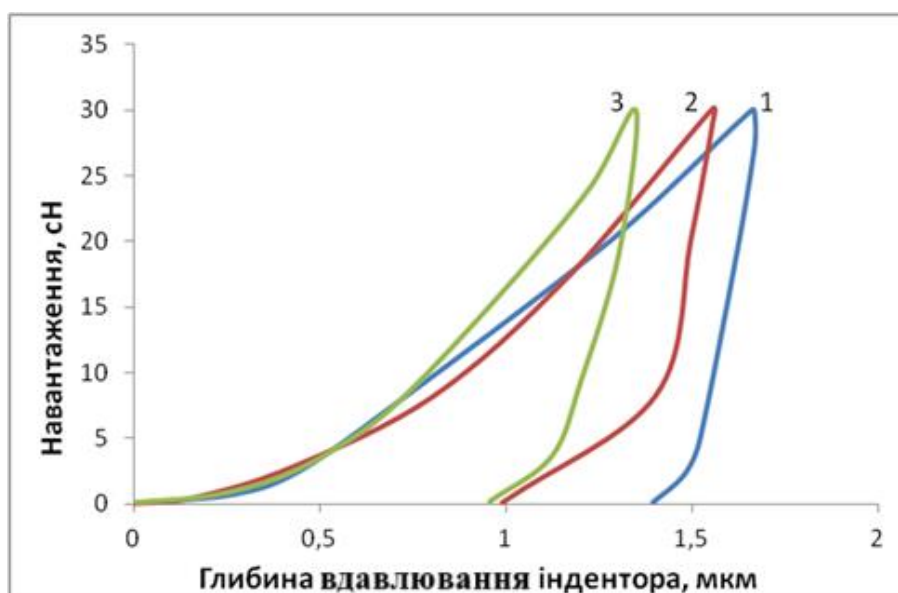


Рисунок 3.13 – Діаграми вдавлювання індентора Берковича для зразків нікелевих покриттів: 1 – осадженого з електроліту Уотса; 2 – осадженого цитратного електроліту нікелювання; 3 – отриманого з цитратного електроліту для осадження сплаву нікель-вольфрам.

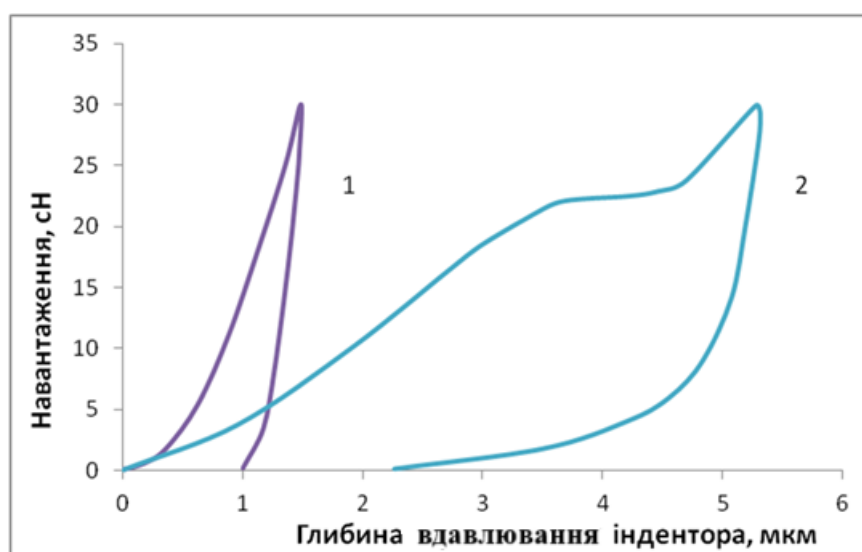


Рисунок 3.14 – Діаграми вдавлювання індентора Берковича для зразків нікелевих покриттів: 1 – осадженого з електроліту нікелювання на основі НЕР; 2 – осадженого з електроліту нікелювання на основі НЕР з додаванням вольфрамату натрію

Таблиця 3.1 – Оцінювання мікротвердості досліджуваних нікелевих покриттів

Глибина вдавлення індентора при навантаженні 30 сН, мкм				
Нікелеве покриття отримане з електроліту Уотса	Нікелеве покриття отримане з цитратного електроліту	Покриття сплавом Ni-W, (вміст W 14,6 мас.%) отримане з цитратного електроліту	Нікелеві покриття, отримані з електроліту на основі НЕР	Нікелеві покриття, отримані з електроліту на основі НЕР з додаванням Na_2WO_4
1,67	1,56	1,35	1,48	5,31

Введення в електроліт на основі НЕР вольфрамату натрію, хоча і не призводить до включення в структуру покриття вольфраму, проте сприяє отриманню більш крихких і механічно не стабільних покриттів, які руйнуються при відповідних дослідженнях. Про це також свідчить форма кривої 2 на рисунку 3.14, де проявляється значна величина вдавлення індентора та плато, яке відповідає навантаженню у 22 сН, що пов'язана із руйнуванням покриття під дією накладеного механічного навантаження відповідної величини. На основі діаграм вдавлення, за методикою наведеною у розділі 2, були отримані значення мікротвердості та розраховані модулі Юнга для гальванічних нікелевих покриттів, які представлені у таблиці 3.2.

Отримані зміни фізико-механічних властивостей можуть бути пов'язані із відмінністю кристалічної структури, а саме, з цитратних електролітів осаджуються покриття з більш дрібнокристалічною і щільно упакованою структурою металевго осаду ніж з електроліту Уотса.

Таблиця 3.2 – Основні фізико-механічні характеристики гальванічних покриттів на основі нікелю

Нікелеве покриття отримане з електроліту Уотса		Нікелеве покриття, отримане з цитратного електроліту		Нікель-вольфрамове покриття, отримане з цитратного електроліту		Нікелеве покриття, отримане з електроліту на основі НЕР		Нікелеве покриття, отримане з електроліту на основі НЕР з додаванням вольфрамату натрію	
НМ, ГПа	G, ГПа	НМ, ГПа	G, ГПа	НМ, ГПа	G, ГПа	НМ, ГПа	G, ГПа	НМ, ГПа	G, ГПа
3,6	170	6	180	8	180	7	150	Встановити не вдалось	Встановити не вдалось

Додаткове ущільнення та формування ще більш дрібнокристалічної структури покриття досягається за рахунок введення вольфраму (рисунок 3.1) в структуру нікелевого покриття, що також сприяє додатковому підвищенню мікротвердості. В електроліті нікелювання на основі НЕР більша твердість покриття може бути пояснена включенням в структуру покриття молекул органічних речовин – компонентів розчинника і, за рахунок цього, видозміною кристалічної структури з утворенням дислокацій. Введення в електроліт нікелювання на основі НЕР вольфрамату натрію призводить до осадження крихких покриттів, мікротвердість та модуль Юнга для яких встановити не вдалось.

Оцінка здатності гальванічних покриттів щодо спротиву до механічного тертя здійснювалась методом повторного багаторазового дряпання індентором Берковича. При отриманні циклічних залежностей зміни сили тертя у часі використовувався індентор із радіусом закруглення 30 мкм, яким здійснювалось 2 зворотно-поступальні коливання в секунду. Час випробування 100 с. Результати проведених досліджень представлені на рисунку 3.15.

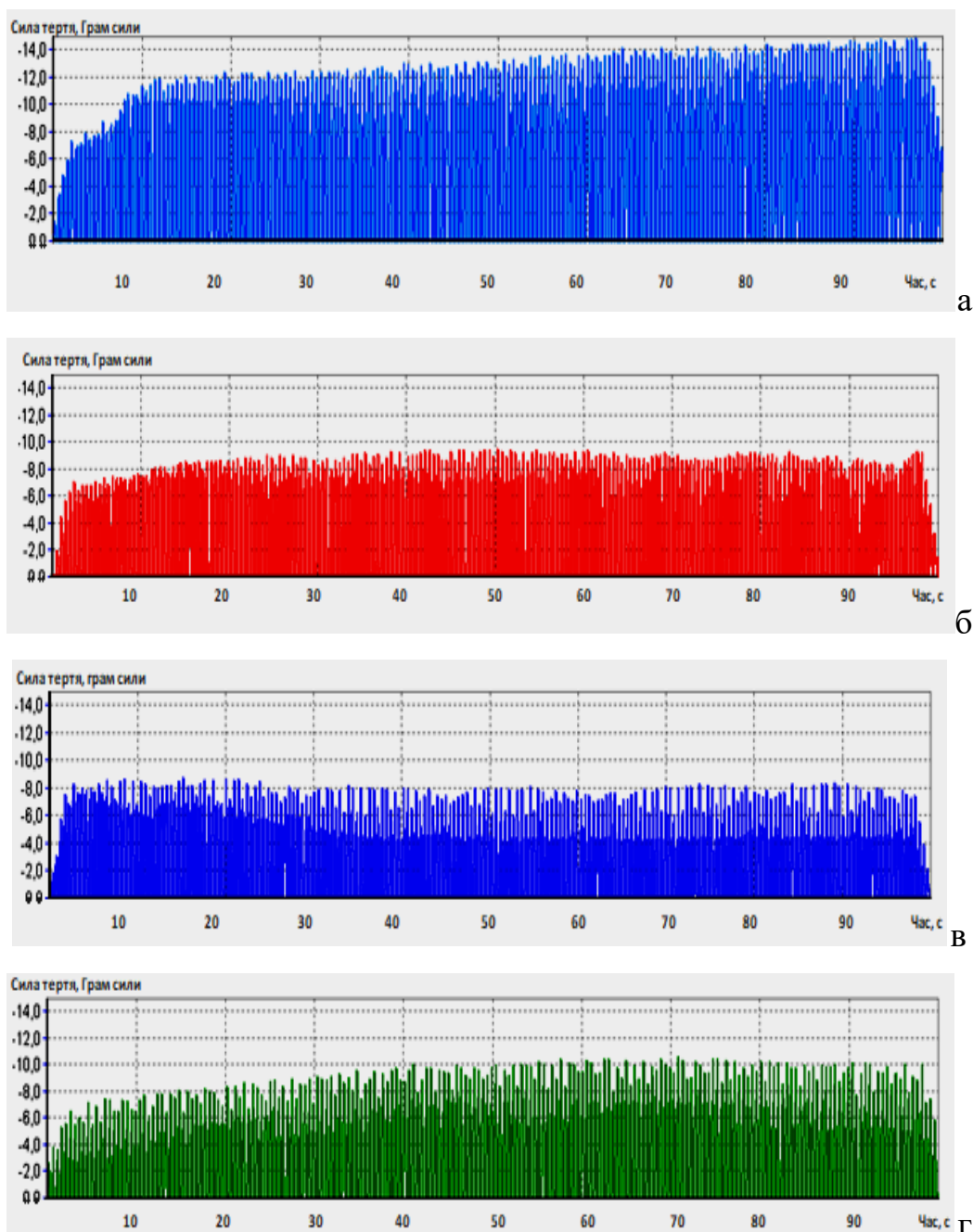


Рисунок 3.15 – Діаграма залежності зміни в часі сили тертя при циклічному навантаженні для сталевих зразків із гальванічними покриттями: а) нікелевого, електроосадженого з електроліту Уотса; б) нікелевого, електроосадженого з цитратного електроліту нікелювання; в) нікель-вольфрамового (14 мас.% Вольфраму), електроосадженого з цитратного електроліту нікелювання; г) нікелевого, електроосадженого з електроліту на основі НЕР

Аналізуючи дані наведені в таблиці 3.2 та на рисунку 3.15 можна прийти до наступних висновків. Для досліджуваних зразків із покриттями: чим більшим є значення мікротвердості, тим менших значень набуває сила тертя на діаграмах. Відповідно найменші значення сили тертя спостерігаються для нікель-вольфрамових покриттів (осаджених з водного цитратного електроліту) та покриттів нікелем отриманих з електроліту на основі НЕР (рисунок 3.15 в, г).

Також проведена порівняльна оцінка спротиву до механічного зношування зразків з нікелевими покриттями методами безперервного вдавлювання та сканування індентором на приладі "Micron-gamma", за допомогою індентора Берковича. Режим сканування: величина навантаження на індентор 20 та 50 сН; швидкість навантаження 5 сН/с; швидкість сканування 40 мкм/с. Довжина траси близько 1 мм. Фактично супротив до механічного зношення або зносостійкість можна опосередковано оцінити на основі порівняння ширини траси або канавки, яку залишає на поверхні металу індентор. Чим вужчою є канавка, тим вищою є відповідно зносостійкість покриття. Відповідні мікрофотографії канавок після індентора Берковича приведені на рисунку 3.16, а усереднені значення їх товщини у таблиці 3.3.

Як видно з рисунку 3.16 та таблиці 3.3 найменша ширина канавок яку залишає індентор, що особливо помітно при навантаженні 20 сН, спостерігається для нікель-вольфрамових покриттів (осаджених з водного цитратного електроліту) та покриттів нікелем отриманих з електроліту на основі НЕР. З огляду на вищенаведені результати мікромеханічних та трибологічних досліджень можна стверджувати, що відповідні зразки покриттів також володіють найбільшою мікротвердістю і зносостійкістю серед інших досліджуваних.

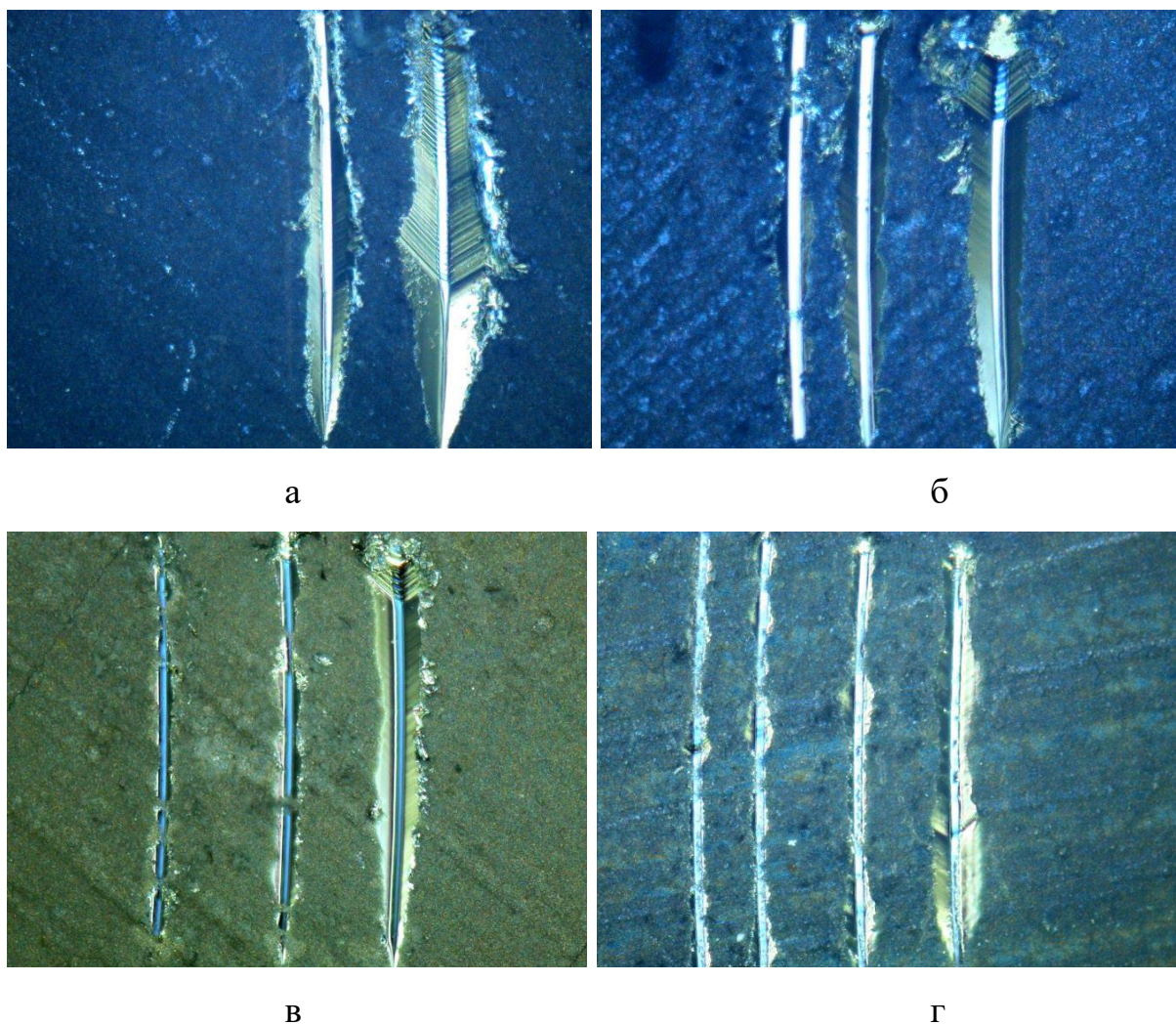


Рисунок 3.16 – Фотозображення канавок безперервного вдавлювання і сканування індентора Берковича для сталевих зразків із гальванічними покриттями (зліва більш тонкі канавки - навантаження 20 сН, справа більш широка одна канавка - відповідно навантаження 50 сН): а) нікелевого, електроосадженого з електроліту Уотса; б) нікелевого, електроосадженого з цитратного електроліту нікелювання; в) нікель-вольфрамового (14 мас.% Вольфраму), електроосадженого з цитратного електроліту нікелювання; г) нікелевого, електроосадженого з електроліту на основі НЕР

Таблиця 3.3 – Дослідження покриттів методом безперервного вдавлювання та сканування індентором Берковича

Нікелеве покриття отримане з електроліту Уотса		Нікелеве покриття, отримане з цитрат-ного електроліту		Нікель-вольфрамове покриття, отримане з цитратного електроліту		Нікелеве покриття, отримане з електроліту на основі НЕР	
Ширина канавки впровадженн індентора при відповідному навантаженні, мм							
20 гс	50 гс	20 гс	50 гс	20 гс	50 гс	20 гс	50 гс
0,12±0,02	0,18±0,03	0,08±0,02	0,13±0,03	0,05±0,01	0,1±0,02	0,06±0,01	0,1±0,02

Висновки до розділу 3

Встановлено, що електроосадження нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів із водного цитратного електроліту відбувається з високим виходом за струмом 93...95 %. При цьому, зі збільшенням густини струму вміст вольфраму у сплаві зменшується. За густини струму 1 А/дм² та температури 50 °С були отримані дрібнокристалічні покриття із вмістом вольфраму близько 14 мас. %.

При електроосадженні нікелевих покриттів з електролітів на основі низькотемпературної евтектичної суміші холін хлориду та карбаміду, з вмістом солей нікелю та вольфраму відповідим досліджуванним водним цитратним електролітам, встановлено наступне. Отримувані нікелеві покриття володіють більш грубокристалічною структурою ніж такі, що отримані з водних електролітів. Співосадження вольфраму у покриття не відбувається, а вихід за струмом нікелю змінюється в межах 40...65 %. Це може бути зумовлене недостатнім вмістом додаткового

комплексоутворювача – цитрат іонів. Крім цього, на основі циклічної вольтамперометрії показана можливість електровідновлення компонентів НЕР. Подальші дослідження будуть спрямовані на вдосконалення складу електролітів на основі НЕР з метою досягнення співсаджень і підвищення вмісту вольфраму в нікелевих покриттях.

Встановлено, що склад електроліту в значній мірі впливає на мікромеханічні та антифрикційні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю. Вдавлення в структуру покриття вольфраму (14 мас.%) та використання електроліту на основі НЕР сприяє майже двократному підвищенню мікротвердості гальванічного нікелевого покриття, що також супроводжується підвищенням зносостійкості. Це може бути пояснено видозміною морфології та кристалічної структури покриття через включення в структуру легуючого компонента (W) або органічних молекул у випадку неводного електроліту на основі НЕР.

Результати експериментальних досліджень даного розділу, наведено в наступних публікаціях:

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Ущаповський Д.Ю., **Забалуєв А.С.**, Васильєв Г.С., Лінючева О.В., Воробйова В.І. Вплив природи розчинника на електроосадження Ni та Ni-W покриттів, *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, Том 34 (73) № 2, 2023, С.46-51 <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/09>. Фахове видання, Україна. ISSN 2663-5941. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

2. **Забалуєв А.С.**, Ущаповський Д.Ю., Васильєв Г.С., Воробйова В.І., Лінючева О.В., Вплив складу електроліту та природи розчинника на фізико-механічні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю, *Технічні науки та технології*, №3 (33), 2023, С.170-179 <https://doi.org/10.25140/2411->

[5363-2023-3\(33\)-170-179](#). Фахове видання, Україна. ISSN 2411-5363. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

3. **Забалуєв А.С.**, Ущাপовський Д.Ю., Васильєв Г.С., Лінючева О.В., Воробйова В.І. Електрохімічні, механічні та каталітичні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю, *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського*. Серія: Технічні науки, Том № 36 (75) № 1, 2025, С.155-163. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.1.1/23>. Фахове видання, Україна. ISSN 2663-5941. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

Тези доповідей:

4. Ущাপовський Д.Ю., Васильєв Г.С., Букет О.І., Редько Р.М., **Забалуєв А.С.**, Куроченко Т.О. Дослідження корозійної стійкості гальванічних нікелевих покриттів методом поляризаційного опору в парах та концентрованій оцтовій кислоті. *Матеріали міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 11»*, 23 – 24 грудня, Київ, 2021, С.56-59. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

5. **Забалуєв А.С.**, Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Васильєв Г.С. Дослідження впливу режиму електролізу на вміст вольфраму у гальванічному нікелевому покритті. *Матеріали міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 12»*, 15 грудня, Київ, 2022, С.37-38. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

4. ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ТА ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ

4.1. Визначення корозійної та електрохімічної активності гальванічних покриттів на основі поляризаційних вимірювань

Відповідні дослідження проводили із застосуванням зразків гальванічних покриттів нікелем товщиною 20 мкм нанесених на сталеву основу. Корозійним дослідженням підлягали зразки гальванічних нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів отриманих з водних цитратних електролітів та електролітів на основі НЕР. На основі знятих катодних та анодних поляризаційних кривих в корозійному середовищі здійснена побудова корозійних діаграм у напівлогарифмічних координатах (перенапряга – десятковий логарифм від густини струму). Катодні та анодні криві на досліджуваних зразках знімали у 3,5 % розчині хлориду натрію за температури 18 °С. Швидкість сканування потенціалу становила 2 мВ/с. Для зняття поляризаційних кривих застосовували стандартну триелектродну комірку, таку ж як і при дослідженні катодного процесу електроосадження нікелевих покриттів. Допоміжним електродом слугувала платинова пластина площею 1 см², у якості електрода порівняння використовували насичений хлорсрібний. Отримані поляризаційні криві представлені на рисунках 4.1 та 4.2.

З рисунків 4.1 та 4.2 видно, що для нікелю та нікель-вольфрамового сплаву спостерігається область активного розчинення при значенні анодної перенапряги до +0,3 В, при більш високих значеннях перенапряги спостерігається початок переходу металу в пасивний стан, як для чистого нікелю, так і для сплаву. Для зразків нікелевих покриттів, отриманих з електроліту на основі НЕР струми анодного розчинення є набагато вищими. З метою порівняння значення швидкості корозії, визначені на основі рисунків

4.1 та 4.2, в таблиці 4.1 представлені корозійні характеристики, а саме, $\lg(i_{\text{corr}})$, i_{corr} , E_{corr} .

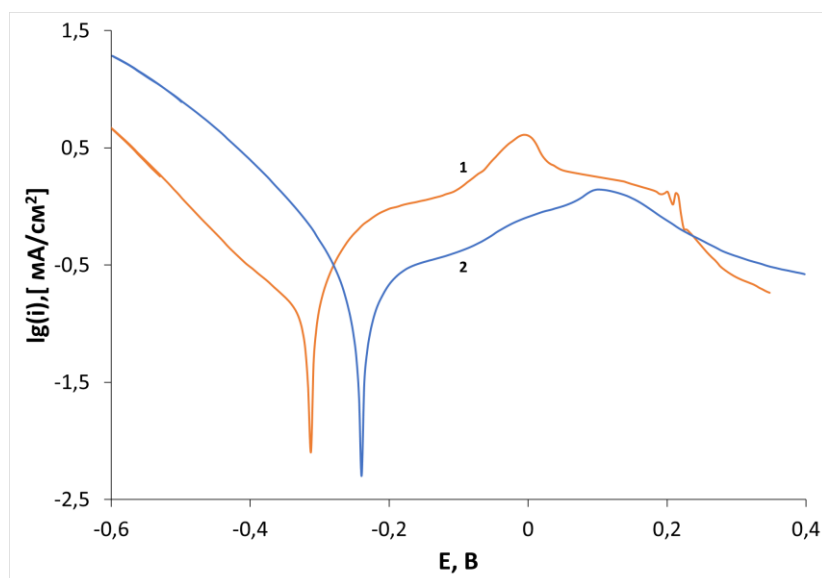


Рисунок 4.1 – Поляризаційні криві для нікелевого (1) та нікель-вольфрамового (2) покриттів отриманих з водних цитратних електролітів

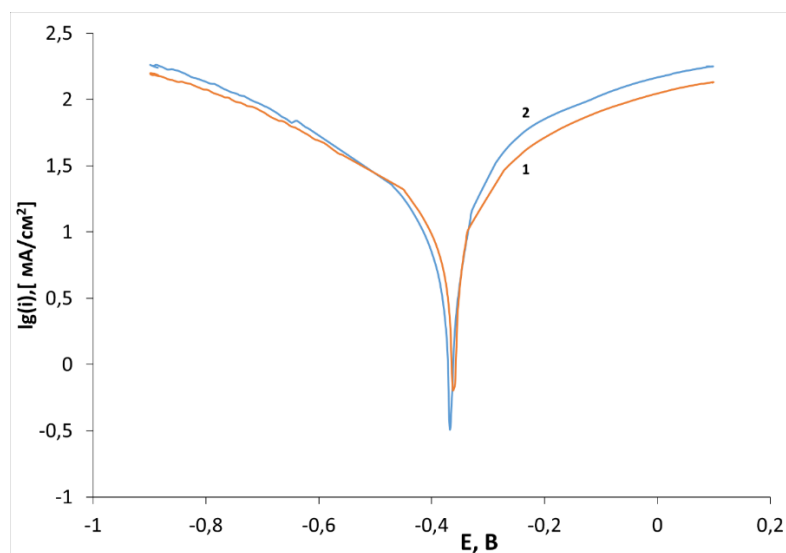


Рисунок 4.2 – Поляризаційні криві для нікелевого (1) та нікель-вольфрамового (2) покриттів отриманих з електролітів на основі НЕР

Таблиця 4.1 – Корозійні характеристики покриттів на основі нікелю

	Гальванічні нікелеві покриття, отримані з водних електролітів	Покриття сплавом Ni-W, (вміст W 14,6 мас.%)	Нікелеві покриття, отримані з електроліту на основі НЕР
$\lg(i_{\text{corr}})$, [мА/см ²]	-0,65	-1	0,8
i_{corr} , мА/см ²	0,22	0,1	6,3
E_{corr} , В	-0,31	-0,24	-0,37

З таблиці 4.1 видно, що найменша швидкість корозії очікувано спостерігається для нікель-вольфрамових покриттів. Дещо, проте досить незначно вищою є швидкість корозії нікелевих покриттів отриманих із водного цитратного електроліту. Покриття отримані з електроліту на основі НЕР є корозійно нестабільними в хлоридному середовищі. Такі високі швидкості корозійного руйнування, можуть, зокрема пояснюватись особливостями кристалічної структури покриття, наявністю крупнокристалічних зерен та тріщин. Крім цього низький вихід за струмом (близько 60 %) виключає включення до складу покриття продуктів розкладу електроліту на основі НЕР, які можуть пришвидшувати корозійне руйнування. Про це також свідчать, наведені у таблиці 4.1, значення потенціалів корозії.

Електрохімічну активність щодо процесу виділення водню оцінювали на основі аналізу катодних поляризаційних кривих, отриманих в у 3,5 % розчині хлориду натрію та побудованих у координатах перенапряга – густина струму (рисунок 4.3).

З огляду на дані, приведені на рисунку 4.3 можна констатувати, що введення до складу покриття 14 мас.% вольфраму призводить до зменшення перенапряга виділення водню майже на 0,1 В у порівняння з чистим нікелем. Це узгоджується з даними наведеними у [134] і пояснюється появою каталітично активних центрів завдяки включенню вольфраму в сплав. Найменшою перенапрягою виділення водню і відповідно найвищими електрокаталітичними властивостями щодо відповідного процесу серед

досліджуваних володіють покриття, отримані з електроліту на основі НЕР – перенапряга виділення водню за катодної густини струму 5 mA/cm^2 не перевищує $0,02 \text{ В}$. Це у першу чергу пов'язане із високорозвинутою структурою поверхні покриттів, отриманих з електролітів на основі НЕР.

Таким чином, аналізуючи проведений комплекс досліджень можна дійти наступних висновків, що покриття нікелем, осаджених з електролітів на основі НЕР, характеризуються підвищеною твердістю та високою електрохімічною активністю щодо процесу катодного виділення водню в нейтральному середовищі. Проте їх низька корозійна стійкість обмежує використання таких покриттів у якості захисно-декоративних.

Нікелеві та нікель-вольфрамові покриття, отримані з водних цитратних електролітів, є високо корозійностійкими, зносостійкими і мають підвищену твердість. Відповідні покриття можуть бути використані у якості захисних, захисно-декоративних та зносостійких. Саме ці покриття були обрані для визначення їх захисних властивостей в умовах прискорених корозійних випробувань.

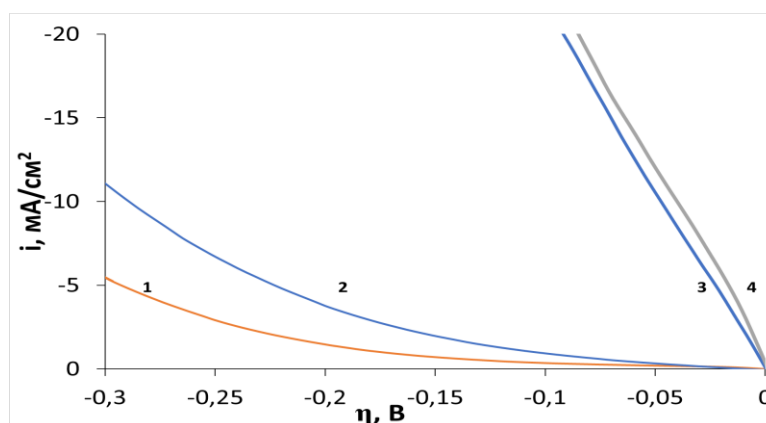


Рисунок 4.3 - Катодні поляризаційні криві: 3,5 % розчин хлориду натрію для покриттів: 1 – нікелевих, отриманих з цитратного електроліту; 2 – нікель-вольфрамових (14,6 мас.% W), отриманих з цитратного електроліту; 3 – нікелевих, з електроліту на основі НЕР; 4 – нікелевих, з електроліту на основі НЕР з додаванням Na_2WO_4

4.2. Визначення захисних властивостей та корозійної стійкості покриттів на основі нікелю в камері оцтово-сольового туману

Апробації захисних властивостей піддавали зразки з гальванічними нікелевими покриттями, отриманими з досліджуваних водних цитратних електролітів. Відповідні покриття наносили безпосередньо на основу зі сталі 08_{кп}, а також здійснювали електроосадження двошарових нікелевих покриттів з використанням підшарів з міді, блискучого та матового нікелю. Товщина досліджуваних покриттів становила 9 мкм. Склади електролітів та режими електролізу наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Склади електролітів та режими електроосадження покриттів

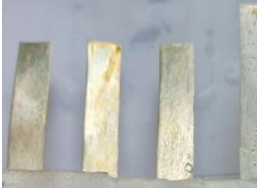
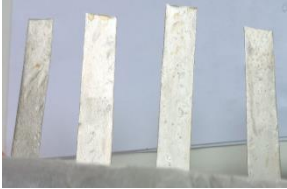
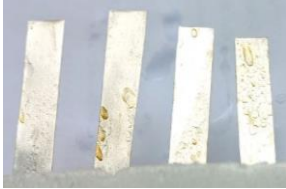


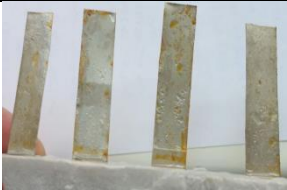




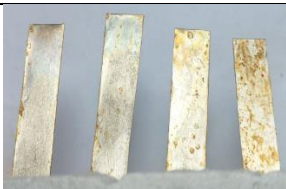

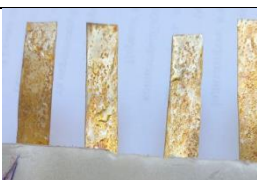

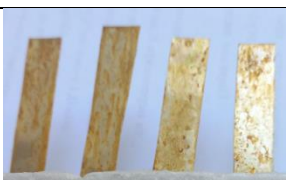
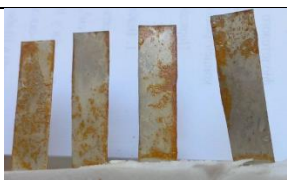



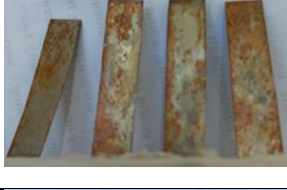






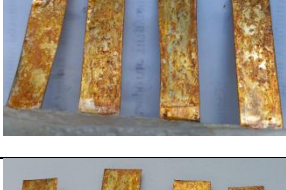





№ покриття	Склад електроліту	Умови електроосадження
1	NiSO ₄ ·7H ₂ O 280 г/л NiCl ₂ ·7H ₂ O 60 г/л H ₃ BO ₃ 40 г/л Сахарин 5 г/л	Густина струму 2 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 9 мкм.
2	CuSO ₄ ·5H ₂ O 90 г/л K ₄ P ₂ O ₇ ·5H ₂ O 360 г/л NH ₄ NO ₃ 20 г/л	Густина струму 1 А/дм ² Температура 30 °С Товщина покриття 6 мкм
	NiSO ₄ ·7H ₂ O 280 г/л NiCl ₂ ·7H ₂ O 60 г/л H ₃ BO ₃ 40 г/л Сахарин 5 г/л	Густина струму 2 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 3 мкм
3	NiSO ₄ ·7H ₂ O 280 г/л NiCl ₂ ·7H ₂ O 60 г/л H ₃ BO ₃ 40 г/л	Густина струму 1 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 6 мкм
	NiSO ₄ ·7H ₂ O 280 г/л NiCl ₂ ·7H ₂ O 60 г/л H ₃ BO ₃ 40 г/л Сахарин 5 г/л	Густина струму 1 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 3 мкм

Продовження таблиці 4.2















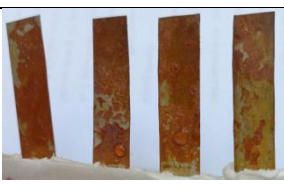
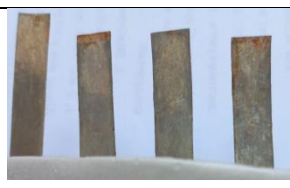


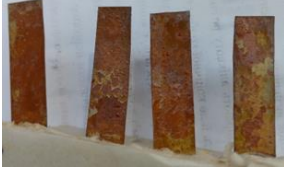

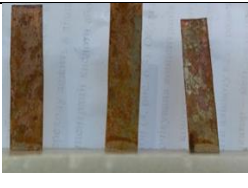
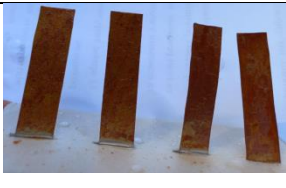
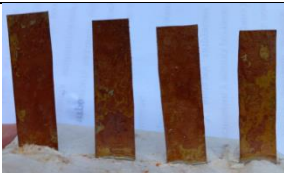

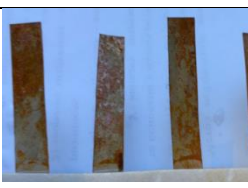







4	NiSO ₄ ·7H ₂ O 280 г/л NiCl ₂ ·7H ₂ O 60 г/л H ₃ BO ₃ 40 г/л	Густина струму 1 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 6 мкм
	NiSO ₄ ·7H ₂ O 150 г/л NH ₄ Cl 30 г/л Na ₂ WO ₄ 40 г/л Na ₃ Cit 160 г/л Na ₄ B ₂ O ₇ 30 г/л	Густина струму 0,5 А/дм ² Температура 50 °С рН 8,2 Товщина покриття 3 мкм
5	NiSO ₄ ·7H ₂ O 280 г/л NiCl ₂ ·7H ₂ O 60 г/л H ₃ BO ₃ 40 г/л	Густина струму 1 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 9 мкм
6	NiSO ₄ ·7H ₂ O 150 г/л NH ₄ Cl 30 г/л Na ₃ Cit 160 г/л Na ₄ B ₂ O ₇ 30 г/л	Густина струму 2 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 9 мкм
7	NiSO ₄ ·7H ₂ O 150 г/л NH ₄ Cl 30 г/л Na ₂ WO ₄ 40 г/л Na ₃ Cit 160 г/л Na ₄ B ₂ O ₇ 30 г/л	Густина струму 0,5 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 9 мкм
8	NiSO ₄ ·7H ₂ O 280 г/л NiCl ₂ ·7H ₂ O 60 г/л H ₃ BO ₃ 40 г/л Сахарин 5 г/л	Густина струму 2 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 3 мкм
	NiSO ₄ ·7H ₂ O 150 г/л NH ₄ Cl 30 г/л Na ₂ WO ₄ 40 г/л Na ₃ Cit 160 г/л Na ₄ B ₂ O ₇ 30 г/л	Густина струму 0,5 А/дм ² Температура 50 °С Товщина покриття 3 мкм

З метою визначення захисних властивостей нікелевих та нікель–вольфрамових гальванічних покриттів застосовували камеру оцтово-сольового туману. Створювані у відповідній камері жорсткі умови експлуатації, зокрема, умови тропічного волого клімату. Зразки з відповідними покриттями експонували у відповідній камері протягом 24 год. Фотофіксація зміни поверхні зразків проводилась кожні дві години. Результати корозійних випробувань наведені у таблицях 4.3 та 4.4.

Таблиця 4.3 – Зразки з нікелевими та нікель–вольфрамовими покриттями під час корозійних випробувань в камері оцтово-сольового туману

Час експонування, год	№ покриття згідно таблиці 4.2			
	1	2	3	4
1				
2				
4				
6				
8				
10				
12				
24				

Таблиця 4.4 – Зразки з нікелевими та нікель–вольфрамовими покриттями під час корозійних випробувань в камері оцтово-сольового туману

Час експонування, год	№ покриття згідно таблиці 4.2			
	5	6	7	8
1				
2				
4				
6				
8				
10				
12				
24				

За таблицями 4.3 та 4.4, де зразки нікелевих покриттів, у яких верхнім або основним шаром виступало блискуче нікелеве покриття вкривались вологими продуктами корозії зеленого кольору через 2 години випробувань, через такий же приблизно час проявлялись сліди корозії сталевोї основи. Це пов'язано із активуючим впливом сульфур у структурі покриття по відношенню до корозійного розчинення останнього, джерелом сульфур у покритті відповідно виступає сахарин [78; 127]. При дослідженні одношарових матових нікелевих та нікель-вольфрамових покриттів зеленого кольору нікель-вмісних продуктів корозії не спостерігалось, проте руді продукти корозії сталевої основи проявлялись вже через 2 години випробувань. Це відповідно вказувало на поруватість або наявність тріщин у покриттях. Найкращими захисними властивостями володіють нікель-вольфрамові покриття електроосаджені на підшар із матового (6 годин до активного прояву продуктів корозії основи) та блискучого (8 годин до активного прояву продуктів корозії основи). В останньому випадку підшар із блискучого корозійно активного нікелю може створювати додатковий анодний захист, цим самим підвищуючи захисні властивості та корозійну стійкість верхнього шару і покриття в цілому.

Висновок до розділу 4

Встановлено, що нікелеві покриття, отримані з цитратного електроліту на водній основі, з вмістом вольфраму 14 мас.%, мають найвищу корозійну стійкість. З метою отримання нікелевих покриттів із високими захисними властивостями слід використовувати електроосадження двошарових покриттів. У якості підшару для забезпечення додаткового протекторного захисту може бути використане блискуче нікелеве покриття. Гальванічні нікелеві покриття, отримані з електролітів на основі НЕР, володіють високо

розвинутою структурою поверхні і проявляють значну електрохімічну активність щодо процесу катодного виділення водню.

Результати експериментальних досліджень даного розділу, наведено в наступних публікаціях:

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Забалуєв А.С.**, Ущাপовський Д.Ю., Васильєв Г.С., Лінючева О.В., Воробйова В.І. Електрохімічні, механічні та каталітичні властивості гальванічних покриттів на основі нікелю, *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського*. Серія: Технічні науки, Том № 36 (75) № 1, 2025, С.155-163. <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.1.1/23>. Фахове видання, Україна. **ISSN 2663-5941**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

2. Uschapovskyi D.Yu., **Zabaluyev A.S.**, Vorobyova V.I., Vasiliev G.S., Thorzhevsky D. P. The influence of electrolyte composition on the corrosion resistance of nickel-based metal-resistive coatings. *Visnyk of Kherson National Technical University*. Vol. №1 (92), 2025, P.249-256. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.1.1.33>. . Фахове видання, Україна. **ISSN 2078-4481**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

Тези доповідей:

3. Ущাপовський Д.Ю., Васильєв Г.С., Букет О.І., Редько Р.М., **Забалуєв А.С.**, Куроченко Т.О. Дослідження корозійної стійкості гальванічних нікелевих покриттів методом поляризаційного опору в парах та концентрованій оцтовій кислоті. *Матеріали міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – ІІ», 23 – 24 грудня, Київ, 2021, С.56-59. Особистий внесок здобувача: проведення*

експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.

.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ, ОТРИМАНИХ КОРОЗІЙНОЮ ОБРОБКОЮ

В попередніх роботах [78, 127], а також в ході проведених корозійних випробувань гальванічних нікелевих покриттів приведених в розділі 4 була виявлена висока корозійна активність блискучих нікелевих покриттів, отриманих в електролітах з додаванням сахарину. Зокрема в роботі [127] було показано, що при корозійній обробці в концентрованій оцтовій кислоті блискучих гальванічних нікелевих осадів відбувається формування сульфідів нікелю різного стехіометричного складу. В роботі [126] досліджено електрохімічну поведінку електродних матеріалів зі сформованими таким чином сульфідними продуктами корозії. Проте детально не було досліджено вплив тривалості корозійної обробки та адсорбційного впливу сульфур на електрохімічну активність електродних матеріалів на основі нікелю.

Дослідження електрохімічних властивостей проводили на електродах з електроосадженої нікелевої фольги та титанової фольги з нікелевим покриттям. При створенні електродів на основі титану можна виділити три основних етапи: 1) підготовка поверхні електрода; 2) електроосадження блискучих гальванічних нікелевих покриттів; 3) фінішна корозійна обробка. При електроосадженні блискучих нікелевих покриттів, з електролітів із додаванням сахарину, вміст сульфур в них становив близько 0,24 мас.%. Початковий стан поверхні електродів з нікелевої фольги та її модифікація внаслідок фінішної корозійної обробки наведено на рисунку 5.1. Для порівняння електрохімічної активності також застосовувались електроди з матової нікелевої фольги, отриманої з електролітів, що не містили сахарину. Вміст сульфур не перевищував 0,01 мас.%. Електроди з матової нікелевої фольги обробляли також в насиченому розчині сульфиду натрію, у наслідок чого формувались тонкі адсорбційні шари сульфідних сполук.

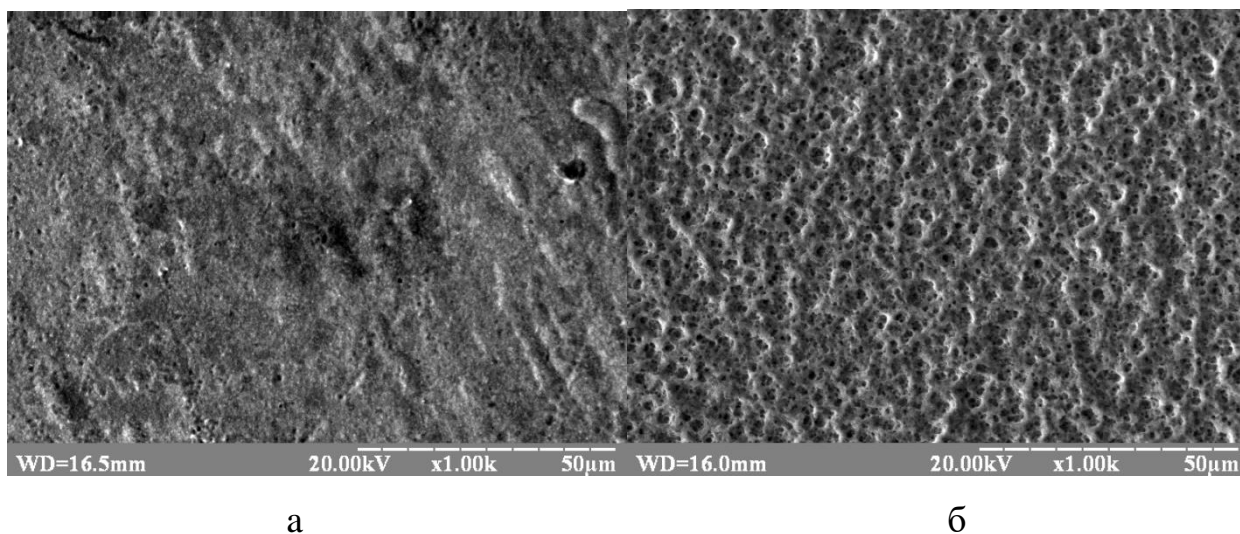


Рисунок 5.1 – SEM-зображення поверхні нікелевого електрода до фінішної обробки (а) та після фінішної обробки (б) у концентрованій оцтовій кислоті протягом 72 год.

З метою визначення електрохімічної активності проводили поляризаційні вимірювання. Досліджували саме вплив фінішної обробки на процес електровідновлення кисню. Поляризаційні вимірювання проводили у лужному середовищі, для цього використовували 0,1М КОН. Відповідний розчин було вибрано з метою зсуву потенціалу виділення водню в бік більш негативних значень, відповідно за стандартних умов потенціал водневого електрода в такому розчині становитиме близько -0,65 В або близько -0,85 В у шкалі насиченого хлорсрібного електрода порівняння. Згідно даних [137] розчинність кисню в такому електроліті є досить високою і становить $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль·см⁻³, коефіцієнт дифузії $1,9 \cdot 10^{-5}$ см²·с⁻¹. При товщині дифузійного шару порядку 10^{-3} см величина граничного дифузійного струму електровідновлення кисню становить десь 0,1 мА/см². Отримані у відповідному розчині потенціодинамічні криві приведені на рисунку 5.2.

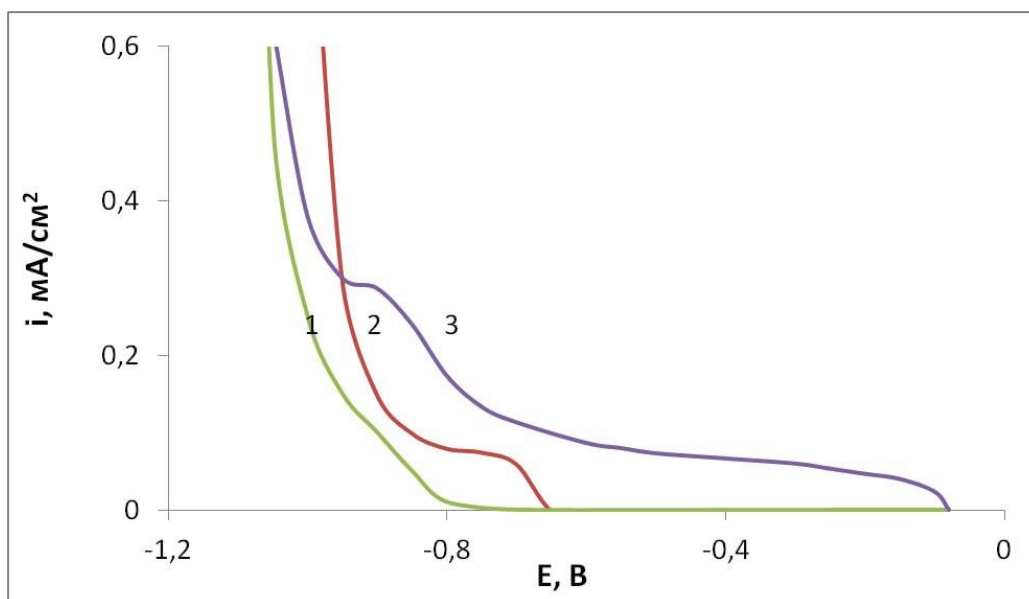


Рисунок 5.2. Потенціодинамічні поляризаційні криві у 0,1 М КОН: 1 – матовий нікель; 2 – блискуча нікелева фольга; 3 – блискуча нікелева фольга зі сформованим шаром із сульфідних продуктів корозії за 24 год експонування в оцтовій кислоті

Як видно з отриманих потенціодинамічних кривих (рисунок 5.2, крива 2), введення в структуру нікелевого осаду сірки сприяє деякому зменшенню перенапруги виділення водню. На допованому сіркою нікелі в інтервалі потенціалів $-0,7...-0,85$ В спостерігається хвиля, початок якої згідно з діаграмою Пурбе для системи Ni-S [77] може відповідати процесу електровідновлення пасивного шару на нікелі, порушеному включеннями сульфуру у вигляді сульфїду. Також при цьому може відбуватись електровідновлення кисню. На електроді зі сформованим, при фінішній корозійній обробці в оцтовій кислоті, сульфідним шаром (рисунок 5.2, крива 3) спостерігається дві хвилі. Перша хвиля спостерігається в інтервалі потенціалів $-0,1...-0,8$ В з граничним струмом близько $0,06 \text{ mA/cm}^2$, який відповідає процесу електровідновлення кисню. В інтервалі потенціалів $-0,8...-0,95$ В, який відповідає другій хвилі, згідно діаграми Пурбе, може перебігати

процес відновлення сульфідних сполук паралельно з електровідновленням кисню та водню.

Циклічні вольтамперні криві знімалися в інтервалі потенціалів $-0,74 \dots -0,1$ В. Максимальне значення потенціалу досліджуваного інтервалу відповідало рівноважному потенціалу нікелевого електрода в досліджуваному розчині. Мінімальне значення потенціалу відповідало межі стабільності сульфідних шарів встановлених на основі даних рис.1, що також узгоджується з [77]. У досліджуваному інтервалі потенціалів на нікелевому катоді може відбуватись реакція електровідновлення кисню.

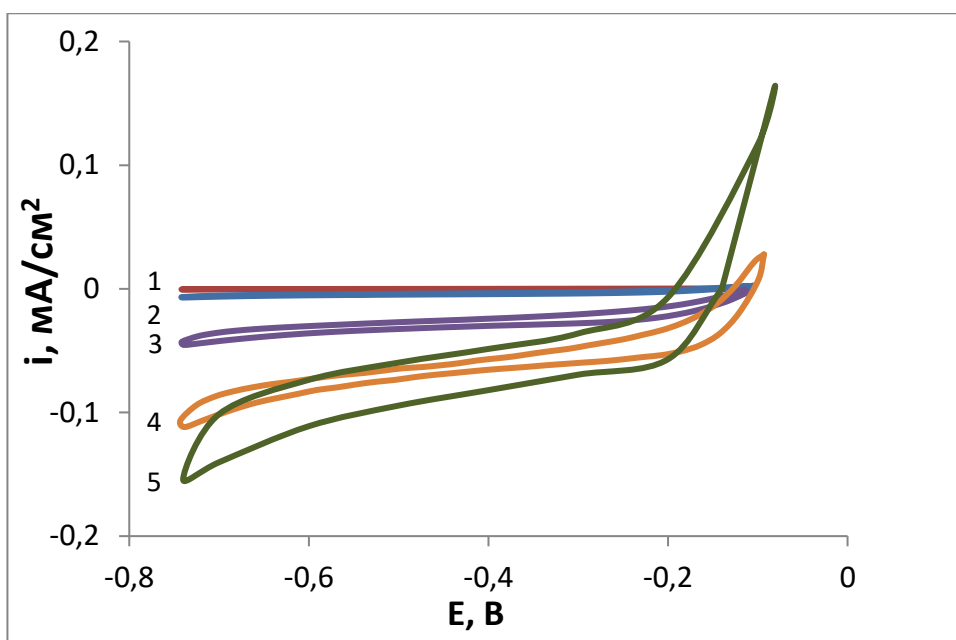


Рисунок 5.3 - ЦВА криві в 0,1 М КОН на електродах з блискучими гальванічними нікелевими осадами зі сформованим шаром із сульфідних продуктів корозії, при різній тривалості експонуванні в оцтовій кислоті протягом, год: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 24; 5 – 72

З результатів ЦВА вимірювань приведених на рисунку 5.3 можна зробити висновок про наступне. Збільшення тривалості експонування

блискучих нікелевих осадів у оцтовій кислоті призводить до зростання значень прямого та зворотного ходу ЦВА кривої. Така видозміна ходу ЦВА кривої узгоджується із даними [78], де показано зміну та збільшення питомої площі поверхні блискучих нікелевих осадів у наслідок збільшення тривалості експонування останніх в парах концентрованої оцтової кислоти. Крім цього у [78, 79] показана сегрегація та зростання вмісту на поверхні нікелевих осадів сірки, що відображає формування сульфідного шару. Слід також відзначити, що при збільшенні тривалості експонування блискучого нікелю в оцтовій кислоті зростає гістерезис ЦВА кривої. ЦВА криві, отримані при формуванні сульфідного шару з блискучої нікелевої фольги протягом 240 год наведені на рисунку 5.4.

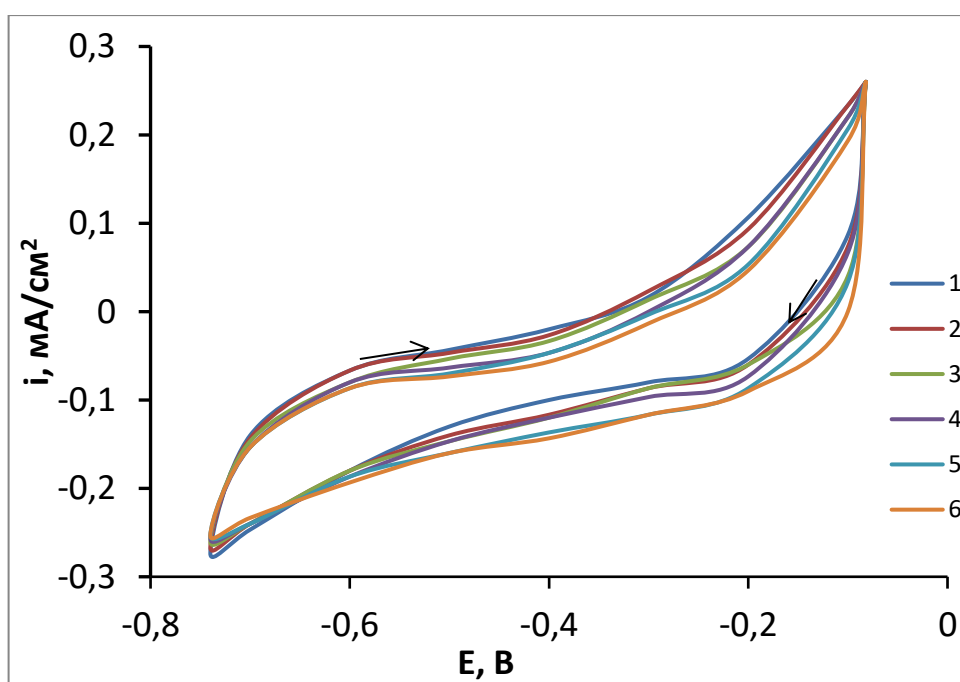


Рисунок 5.4 - ЦВА криві в 0,1 М КОН на електроді з блискучим гальванічним нікелевим осадом зі сформованим протягом 240 год експонування в оцтовій кислоті шаром, із сульфідних продуктів корозії

З відповідного рисунку (рис. 5.4) видно, що є ще більше зростання гістерезису кривої, а це може вказувати на збільшення ємнісної складової

струму, внаслідок зростання питомої площі поверхні. При шестиразовому циклуванні ЦВА крива у незначній мірі видозмінюється через зміну стехіометричного складу в наслідок перебігу швидких окисно-відновних реакцій та оборотної заміни адсорбованої сірки на адсорбований кисень [77].

Таким чином, на зміну електрохімічних властивостей нікелевих покриттів може впливати не тільки збільшення питомої площі поверхні внаслідок корозійних руйнувань, а і наявність адсорбованої сірки. Для цього зразки матової нікелевої фольги були отримані з електроліту без сахарину, експонували в насиченому розчині Na_2S протягом 2...72 год, після чого промивали і знімали на них ЦВА криві, які приведені на рисунку 5.5.

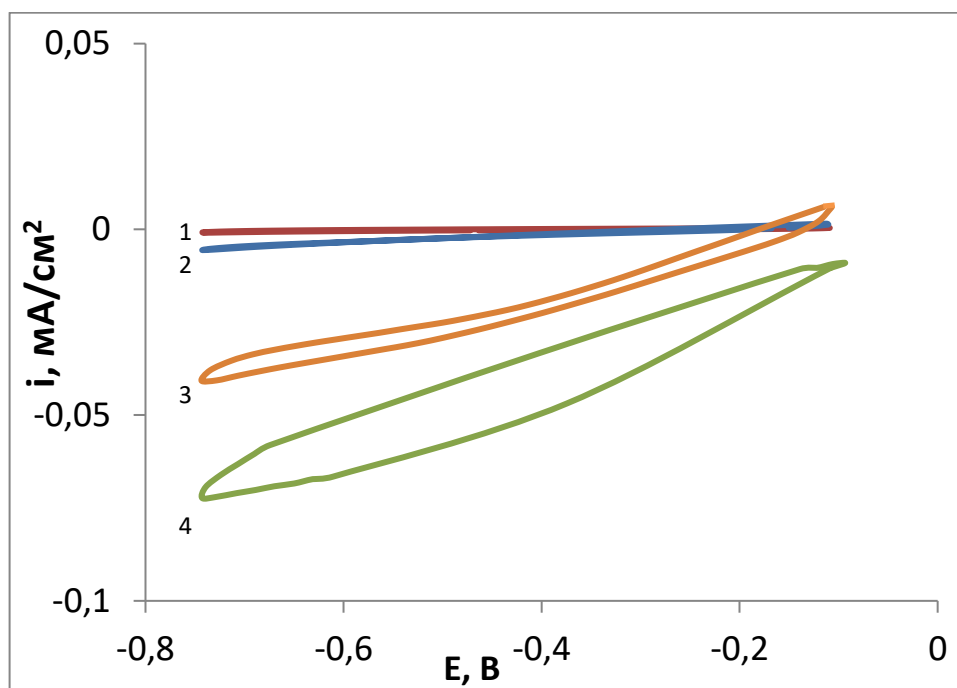


Рисунок 5.5 – ЦВА криві в 0,1 М КОН на електродах з матовими гальванічними нікелевими осадами, після експонування в насиченому розчині Na_2S протягом, год: 1 – 0; 2 – 2; 4 – 24; 5 – 72

В ході експонування зразків із матової нікелевої фольги в насиченому розчині Na_2S було виявлено, що колір змінюється з сріблястого на золотавий і темно коричневий при збільшенні тривалості експонування. При цьому

видозміна структури поверхні покриття не відбувається. Оскільки в лужному середовищі нікель загалом є пасивним, а утворення забарвленої плівки вказує на те, що її товщина становить на рівні $n \cdot 10^{-1}$ мкм.

Як видно з рисунку (рис. 5.5), збільшення тривалості експонування фольги в розчині Na_2S так само призводить до зростання струму на ЦВА кривих, однак при цьому значення струмів є дещо меншими ніж для блискучого нікелю при обробці в оцтовій кислоті (рис. 5.3). Крім цього, менш вираженим є гістерезис ЦВА кривої. Фактично, в даному випадку у насиченому розчині Na_2S відбувається заміщення кисню у пасивній плівці на сульфур. Чим більшим є час експонування нікелю в розчині сульфідів, тим темнішим є колір плівки, очевидно, зі збільшенням поверхневої концентрації сірки. Фактично як у блискучого нікелю, так і у матового нікелю в досліджуваному інтервалі потенціалів $-0,74 \dots -0,1$ В у $0,1$ М розчині КОН поверхня є пасивною.

Таким чином, досліджувані види обробки гальванічних нікелевих осадів сприяють зростанню поверхневої концентрації сульфурів. Сульфур заміщуючи кисень на поверхні нікелю в пасивній плівці [68, 77] полегшує десорбцію гідроксил іонів і каталізує процес електровідновлення кисню в цілому. Зі збільшенням кількості сірки на поверхні нікелю зростає кількість каталітично активних центрів. Відповідно при цьому може зростати електрохімічна активність щодо процесу електровідновлення кисню, що відображається у збільшенні струму на ЦВА кривих (рисунк 5.3 та рисунок 5.5). Однак, слід відзначити, що максимальна швидкість процесу електровідновлення кисню визначається його розчинністю у воді (електроліті) за даних умов. Для ілюстрації відповідного явища були побудовані залежності середнього значення густини струму (між значеннями густин струму прямого та зворотного ходу ЦВА кривої при потенціалі $-0,4$ В) від тривалості обробки нікелевої фольги, які приведені на рисунку 5.6.

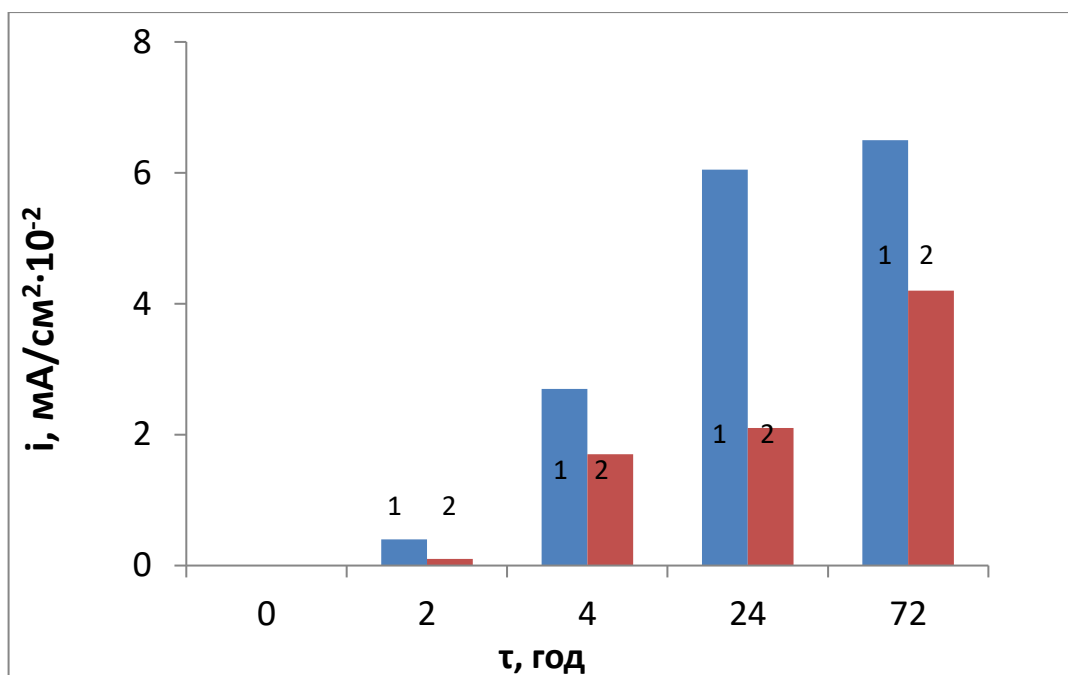


Рисунок 5.6 – Залежність середнього значення катодного струму при потенціалі $-0,4 \text{ В}$ у $0,1 \text{ М КОН}$ від тривалості попередньої обробки нікелевої фольги (год): 1 – блискучої нікелевої фольги в концентрованій оцтовій кислоті; 2 – матової нікелевої фольги в насиченому розчині Na_2S

Як видно з рисунку 5.6, основне зростання густини струму відбувається за перші 24 год обробки. Дещо вищі значення струмів для блискучої нікелевої фольги також можна пояснити збільшенням дійсної площі поверхні внаслідок корозійних руйнувань. Після 72 год струм на обробленій матовій фользі становить близько $0,042 \text{ mA/cm}^2$, а на блискучій нікелевій фользі зі сформованими продуктами корозії $0,065 \text{ mA/cm}^2$. Відповідні значення густин струму відповідають порядку значення граничного дифузійного струму електровідновлення кисню в мало перемішуваному лужному середовищі [137;138].

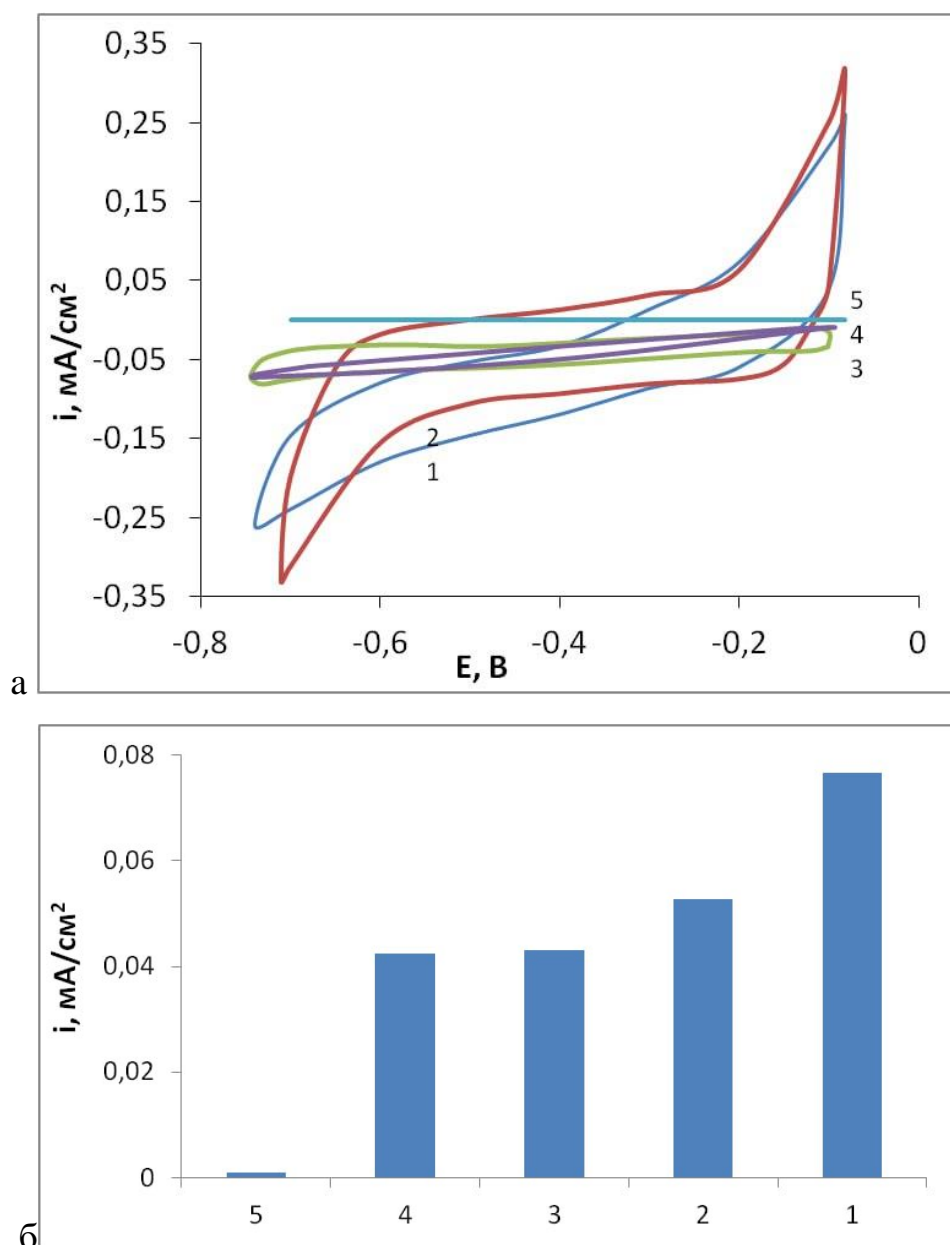


Рисунок 5.7 – ЦВА криві (а) та середні значення катодного струму при потенціалі -0,4 В відповідних кривих (б) у 0,1 М КОН на: 1 – блискучій нікелевій фользі із сформованими протягом 240 год в концентрованій оцтовій кислоті сульфідними продуктами корозії; 2 – на титановому електроді із сформованими продуктами корозії внаслідок повного розчинення електроосадженого блискучого нікелевого покриття протягом 72 год; 3 – на платиновому електроді; 4 – на електроді з матової нікелевої фольги витриманої протягом 72 год в насиченому розчині Na_2S ; 5 – необроблена нікелева фольга.

Для порівняння на рисунку 5.7 приведені ЦВА криві та середні значення густини струму ЦВА кривої при потенціалі $-0,4$ В, які отримані на платиновому електроді та електродах із різними способами обробки. З рисунку 5.7 б видно, що на матовій нікелевій фользі обробленій у розчині Na_2S середні значення густини струму є майже такими, як і на платиновому електроді, при цьому поверхня обох матеріалів є близькою за мікрорельєфом та шорсткістю. Очікувано є дещо вищим значення катодних струмів на електродах зі сформованим, у наслідок корозійної обробки, сульфідним шаром. Це є одночасним наслідком зростання електрохімічної активності та збільшенням питомої площі поверхні при корозійній обробці.

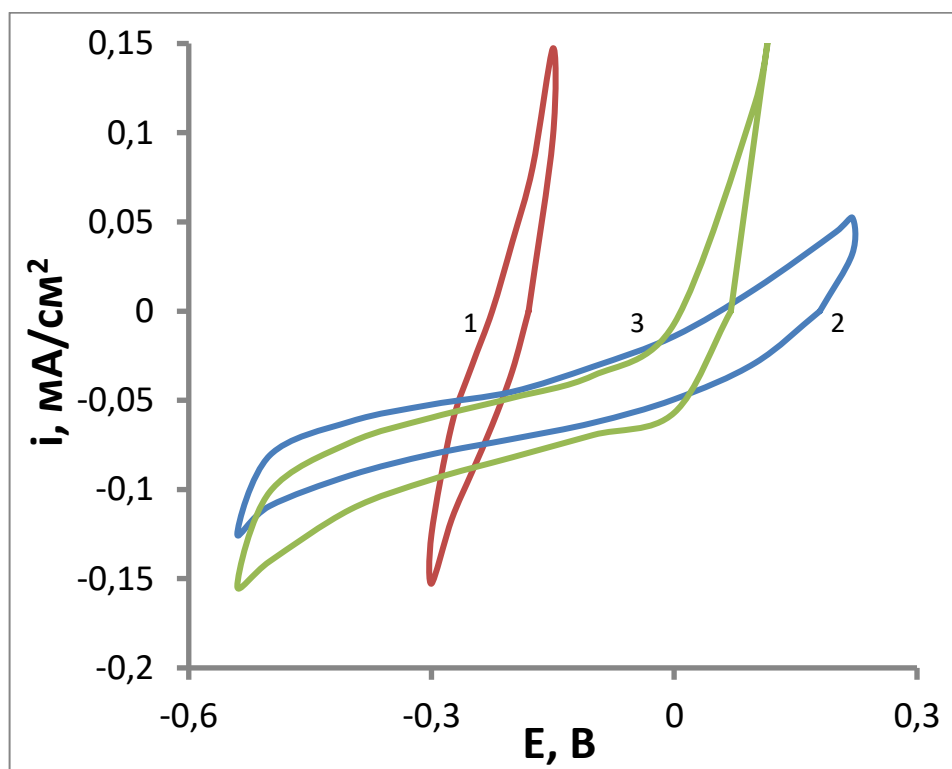


Рисунок 5.8 - ЦВА-криві на нікелевому електроді з блискучого нікелі із шаром сульфідних продуктів корозії при різних рН досліджуваного середовища: 1 – 3,7; 2 – 8,4; 3 – 11.

Підсумовуючи отримані результати, можна визначення, що корозійне утворення сульфідів на поверхні блискучої високосірчистої нікелевої фольги є найбільш перспективним щодо практичного застосування при отриманні каталізаторів для процесу електровідновлення кисню. Проведено також порівняння ЦВА-кривих, отриманих у розчинах з різними значеннями рН на нікелевих електродах із шаром сульфідних продуктів корозії, що утворився протягом 24 год (рисунок 5.8). Враховуючи форму отриманих ЦВА-кривих (наявність швидкого зростання або зменшення струму), відповідний електродний матеріал є найбільш стабільним та ефективним для електровідновлення кисню [139, 140] у слаболужному середовищі ацетатного буфера. Це добре узгоджується з даними, наведеними для електродних матеріалів на основі штучного гізлевудиту, отриманого хімічним методом [142].

Висновки до розділу 5

Встановлено, що досліджувані види корозійної обробки гальванічних нікелевих осадів, які сприяють збагаченню їх поверхні сульфуром, у вигляді адсорбованого сульфуру або утворення сульфідного шару, також спричиняють зростання їх електрохімічної активності, що проявляється у збільшенні значень катодних струмів на циклічних вольтамперних кривих. За умови формування суцільного сульфідного шару, а також при адсорбційній обробці нікелевого електрода в насиченому розчині сульфиду натрію, катодні густини струму на кривих наближаються за величинами до катодних струмів на платині. Таким чином, досліджувані види фінішної корозійної обробки дають змогу отримувати нові електродні матеріали на основі нікелю, зокрема, для процесу електровідновлення кисню в паливних елементах та інших відновлювальних джерелах електроенергії.

Результати експериментальних досліджень даного розділу, наведено в наступних публікаціях:

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базі Scopus:

1. **Zabaluiev A.S.**, Linyuchev O.G., Uschapovskyi D.Yu., Linyucheva O.V. Increasing the electrochemical activity of nickel-based electrode materials by corrosion treatment. *Journal of Chemistry and Technologies*, 2024, 32(4), P.924-931 <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i4.317362>. Національне видання: Україна. Журнал цитується наукометричною базою SCOPUS. **ISSN 2663-2934**. Четвертий квартиль **Q4**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

Статті у періодичних виданнях інших країн, що мають ISSN:

2. Лінючев О.Г., Ущাপовський Д.Ю., Лінючева О.В., Забалуєв А.С. Вплив корозійної обробки на електрохімічну активність електродних матеріалів на основі Ni. *Actual Issues of Modern Science. European Scientific e-Journal*, 2024, 31, P.41-49. <https://doi.org/10.47451/inn2024-05-01>. **ISSN 2695-0243**. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення отриманих результатів, оформлення результатів та написання статті.*

Тези доповідей:

3. Ущাপовський Д.Ю., **Забалуєв А.С.**, Підвашевський Г.Ю. Електрохімічні властивості нікелевих покриттів після корозійної обробки в концентрованій оцтовій кислоті. *Матеріали V міжнародної наукової конференції «Пріоритетні напрями розвитку науки»*, 06 – 08 лютого 2023 р., Гамбург, Німеччина, С. 327 – 328. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка наукових результатів, написання і подання тез доповіді.*

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що зі збільшенням густини струму при електроосажденні нікель-вольфрамових покриттів з водного цитратного електроліту від $0,5 \text{ А/дм}^2$ до 5 А/дм^2 вміст вольфраму в сплаві зменшується від 16,3 мас.% до 6,14 мас.%. Визначено, що найбільш якісні дрібнокристалічні покриття без тріщин із відповідного електроліту можуть бути осажені при густині струму 1 А/дм^2 за температурою 50°C . Виявлено, що співосадження вольфраму в сплав нікель-вольфрамового покриття призводить до подрібнення кристалічної структури покриттів.

2. Використання електролітів на основі НЕР реліну дає змогу отримувати різні за структурою та властивостями нікелевого покриття. Зокрема, показана можливість отримання дрібнокристалічних напівблискучих тонких (з товщиною до 5 мкм) та грубокристалічних із високо розвинутою структурою поверхні (товщиною 20 мкм) гальванічних нікелевих покриттів. Вихід за струмом осаження нікелю в таких електролітах не перевищує 50 %, що вказує на електрохімічне перетворення складових евтектичного розчинника та залишків води.

3. Встановлено, що впровадження в структуру нікелевого покриття вольфраму (близько 14 мас.%) та використання електроліту на основі реліну сприяє двократному підвищенню мікротвердості, що супроводжується підвищенням зносостійкості, у порівнянні з матовими нікелевими покриттями отриманим з електроліту Уотса. Це пояснено видозміною морфології та кристалічної структури покриття через включення в структуру легуючого компонента вольфраму або органічних молекул у випадку неводного електроліту на основі НЕР.

4. Проведено прискорені корозійні випробування гальванічних нікелевих покриттів в камері з оцтово-сольовим туманом, за якими встановлено, найкращими захисними властивостями володіють

нікель-вольфрамові покриття електроосаджені на підшар із матового (6 годин до активного прояву продуктів корозії сталеві основи) та блискучого (8 годин до активного прояву продуктів корозії сталеві основи). В останньому випадку підшар із блискучого сульфоровмісного нікелю створює додатковий анодний захист, цим самим підвищуючи захисні властивості та корозійну стійкість нікелевого покриття в цілому.

5. Встановлено, що розглянуті методи корозійної обробки гальванічних нікелевих покриттів, які збагачують поверхню покриття сульфуром, у вигляді адсорбованих сполук нікелю та сульфуру (II) або через утворення сульфідного шару, значно підвищують їх електрохімічну активність. При утворенні суцільного сульфідного шару або при адсорбційній обробці нікелевого електрода в насиченому розчині сульфиду натрію можуть бути досягнуті густини струму катодного електровідновлення кисню в 0,1 М КОН, за величиною такі ж як для платинового електрода.

6. В ході проведених досліджень були розроблені водні цитратні електроліти та електроліти на основі НЕР реліну, які в залежності від складу електроліту та режиму електролізу дають змогу отримувати гальванічні покриття із підвищеними корозійною стійкістю, мікротвердістю, зносостійкістю, та електрохімічною активністю. Відповідні результати наукових досліджень були впроваджені у навчальний процес.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ian Rose, Clive Whittington, Dr. Lo Wai-Yin William. Nickel plating handbook. Brookfield Place, 161 Bay Street, Toronto, ON, (2022). 104 с.
2. W. A. Wesley, J. W. Carey. The Electrodeposition of Nickel from Nickel Chloride Solutions. Trans. Electrochem. Soc. 75, (1939) 209. <https://doi.org/10.1149/1.3498368>
3. George Di Bari. Nickel Plating. ASM Handbook, Surface Engineering, Volume 5, (1994), 201. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v05.a0001245>
4. Li Y, Yao J, Huang X. Effect of Saccharin on the Process and Properties of Nickel Electrodeposition from Sulfate Electrolyte. Int J Metall Mater Eng (2016), Volume 2, 123. <http://doi.org/10.15344/2455-2372/2016/123>
5. Яворська Н. М., Підгайчук С. Я., Дробот О. С. Оцінка зносостійкості композиційних електрохімічних покриттів на основі нікелю з нановключеннями нітридів. Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. (2015), №. 5, 33–37.
6. М.А. Зенкін, А.В. Долженко. Сучасні методи метрологічного забезпечення контролю зносостійкості зміцнюючих покритті. Вісник інженерної академії України, (2014) №2, 289-292.
7. Gamburg Y.D., Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. New York: Springer. (2011). 385.
8. Symposium on electroforming. Applications, Uses, and Properties of Electroformed Metals. ASTM Spec. Tech. Pub., (1962), № 318.
9. William H., Safranek, Allan H. The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys. A Handbook, J. Electrochem. (1975), 122, 270. <https://doi.org/10.1149/1.2134416>
10. Сачанова, Ю. І., Сахненко М.Д., Ведь М.В., Єрмоленко І.Ю. Вплив вмісту молібдену на експлуатаційні характеристики тернарного сплаву.

Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті: Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції, (2019), 28-30.

11. A. Jones, J. Hamann, A. Lund, C. Schuh. Nanocrystalline Ni-W alloy coating for engineering applications. *Plat. Surf. Finish.* 97, (2010), 52.

12. N.P. Wasekar, G. Sundararajan. Sliding wear behavior of electrodeposited Ni – W alloy and hard chrome coatings. *Wear*, 342, (2015), 340-348.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.10.003>

13. E. Hillier, M. Robinson. Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc–cobalt alloys. *Corros. Sci.* 48, (2006), 1019-1035. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.009>

14. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, Inc., New York 1-2 (1963).

15. Endicott, Duane W., JRJR, KNAPP. Electrodeposition of nickel-cobalt alloy--operating variables and physical properties of the deposits. *Plating* 53.1 (1966): 43-60.

16. Zhong Z., Clouser S. J. Nickel–tungsten alloy brush plating for engineering applications. *Surface and Coatings Technology*, 240, (2014), 380 – 386. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.059>

17. Hou K., Chang Y., Chang S., Chang C. The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni–W alloy coatings. *Thin Solid Films*, 518(24), (2010), 7535 – 7540.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.041>

18. A. Dias, V.n.S. Ciminelli. Thermodynamic calculations and modeling of the hydrothermal synthesis of nickel tungstates. *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 2061-2065. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00172-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00172-8)

19. M.D. Obradović, G.Ž. Bošnjakov, R.M. Stevanović, M.D. Maksimović, A.R. Despić. Pulse and direct current plating of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4201-4207.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.013>

20. S. Oue, H. Nakano, S. Kobayashi, H. Fukushima. Structure and codeposition behavior of Ni–W alloys electrodeposited from ammoniacal citrate solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) D17-D22. <https://doi.org/10.1149/1.3006389>
21. M. Zemanová, R. Kurinec, V. Jorík, M. Kadlečiová. Ni-W alloy coatings deposited from a citrate electrolyte. *Chemical Papers*, 66 (2012) 492-501. <https://doi.org/10.2478/s11696-011-0116-0>
22. Allahyarzadeh, M. H., Aliofkhazraei, M., Rezvanian, A. R., Torabinejad, V., & Sabour Rouhaghdam, A. R. Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*, 307, (2016), 978–1010. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.052>
23. M. Bratoeva, N. Atanasov. Effect of sulfamate-citrate electrolyte pH on the Ni-W alloy electrodeposition. *Russ. J. Electrochem.* 36 (2000) 60-63. <https://doi.org/10.1007/BF02757797>
24. Beltowska-Lehman, E., Bigos, A., Indyka, P., & Kot, M. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni–Mo coatings. *Surface and Coatings Technology*, 211, (2012), 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.011>
25. Shetty, S., Mohamed Jaffer Sadiq, M., Bhat, D. K., & Hegde, A. C. Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 796 (2017) 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.002>
26. Chang L.M., A.N. MZ, Guo H.F., Shi S.Y. Microstructure and properties of NiCo/nano Al₂O₃ composite coatings by pulse reversal current electrodeposition. *Applied Surface Science*. 253, (2006), 2132–2137. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.04.018>
27. Shah R.K. and Khan T.I. Effect of applied current on electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings. *Surface and Coating Technology*. 205, №3, (2010), 890-895. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.035>

28. Li J., Sun Y., Sun X., Qiao J. Mechanical and corrosion resistance performance of electrodeposited titania-nickel nano composite coating. *Surface and coating technology*. 192, 2–3, (2005), 331-335. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.082>
29. Gül H., Kılıc F., Uysal M., Aslan S., Alp A., Akbulut H. Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition. *Applied Surface Science*. 258 (2012) 4260–4267. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.069>
30. Ho-Young Lee, Hong-Kee Lee, Jun-Mi Jeon. Codeposition of micro and nano sized SiC particles in nickel matrix composite coatings obtained by electroplating. *Surface and Coating technology*. 201, (2007), 4711-4717. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.004>
31. Wang Wei, Hou Fengyan, Guo Hitong. Effect of dispersibility of ZrO_2 nanoparticles in $NiZrO_2$ electroplated nano composite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings. *Applied surface Science*. 252, (2006), 3812-3817. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.076>
32. Rajiv E.P., Iyer Amita, Seshadri S.K. Tribological properties of cobalt-partially stabilized zirconia (PSZ) composites in dry sliding condition. *Wear*, 189 (1995), 100-106. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)06670-5](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)06670-5)
33. Pavlatou E.A., Stroumbouli M., Gyftou P., Spyrellis N. Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings. *Surface & Coating Technology*. 195, (2005), 325- 332. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.034>
34. Surender M., Basu B., Balasubramaniam R. Wear characterization of electrodeposited NiWC composite coatings. *Tribology International*. 37, (2004) 743-749. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.04.003>
35. Wen-Cheng J. Wei, Sheng-Chang Wang. Kinetics of electroplating process of nanosized ceramic particle/ Nanocomposite” *Materials Chemistry and Physics*. (2003), 78, 574-580. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00564-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00564-8)

36. Walsh F.C., Low C.T.J., Wills R.G.A. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coating Technology*. 201, (2006), 371-383. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.123>
37. A.M. El-Sherik and Erb U. Synthesis of nanocrystalline Ni by pulse electrodeposition. *Journal of Materials Science*. 30, (1995), 5743-5749. <https://doi.org/10.1007/BF00356715>
38. W.A. Aperador Chaparro and E.V. Lopez. Electrodeposition of nickel plates on copper substrates PC y PRC. *Materia (Rio de Janeiro)*. 12, (2007), 583-588. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762007000400006>
39. Gupta R.N., Roy D., Shah H. and Das A.K. Experimental Investigation of Pulse Co-deposited Ni-WC Electro-coatings. *COPEN-8 International Conference on PRECISION, MESO, MICRO AND NANO ENGINEERING*. (2013), 524-528.
40. De Riccardis, M.F. Ceramic. Coatings Obtained by Electrophoretic Deposition: Fundamentals, Models, PostDeposition Processes and Applications. *Ceram. Coat. Appl. Eng.* (2012), 2, 43–68, doi:10.5772/29435.
41. Bengoa, L.N., Pary, P.; Egli, W.A. Codeposition of Particles: Role of Adsorption of the Electroactive Species. *J. Electrochem. Soc.* (2016), 163, 14, doi:10.1149/2.0721614jes.
42. Raghavendra, C.R.; Basavarajappa, S.; Sogalad, I. Electrodeposition of Ni-Al₂O₃ nano composite coating and evaluation of wear characteristics. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* (2016), 149, 012-110, doi:10.1088/1757-899X/149/1/012110.
43. Gül, H.; Kiliç, F.; Aslan, S.; Alp, A.; Akbulut, H. Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nanoparticle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings. *Wear* (2009), 256, 976–990. doi:10.1016/j.wear.2008.12.022.
44. Bicelli, L.P.; Bozzini, B.; Mele, C.; D'Urzo, L. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2008), 3, 356–408, doi:10.1.1.655.5201.

45. Moritz, T.; Eiselt, W.; Moritz, K. Electrophoretic deposition applied to ceramic dental crowns and bridges. *J. Mater. Sci.* 41, (2006), 8123–8129. doi:10.1007/s10853-006-0391-2.
46. Hou, K.H.; Ger, M.D.; Wang, L.M.; Ke, S.T. The wear behaviour of electro-codeposited Ni-SiC composites. *Wear.* 253, (2002) 994–1003. doi:10.1016/S0043-1648(02)00222-3.
47. Gawad, S.A.A.; Baraka, A.M.; Morsi, M.S.; Eltoun, S.A.A.A. Development of electroless Ni-P-Al₂O₃ and Ni-P-TiO₂ composite coatings from alkaline hypophosphite gluconate baths and their properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2013), 8, 1722–1734. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14260-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14260-X)
48. Aruna, S.T.; Selvi, V.E.; Grips, V.K.W.; Rajam, K.S. Corrosion- and wear-resistant properties of Ni-Al₂O₃ composite coatings containing various forms of alumina. *J. Appl. Electrochem.* 41, (2011) 641–468. doi:10.1007/s10800-011-0256-5.
49. Besra, L.; Liu, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* 52, (2007) 1–61. doi:10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.
50. Cooke, K.O. Effect of Thermal Processing on the Tribology of Nanocrystalline Ni/TiO₂ Coatings. *J. Emergent Mater.* (2018), 1, 165–173. <https://doi.org/10.1007/s42247-018-0015-z>
51. Kato K. Wear in relation to friction. A review. *Wear* (2000), 241, 151–157. doi:10.1016/S0043-1648(00)00382- 3.
52. Kavian O. Cooke, Tahir I. Khan and Muhammad Ali Shar, Effect of Heat-Treatment on the Thermal and Mechanical Stability of Ni/Al₂O₃. Nanocrystalline Coatings, *Journal of Manufacturing and materials processing*, (2020), 4 (1), 17. <https://doi.org/10.3390/jmmp4010017>
53. M.H. Wu, S.T. Li, Y.G. Wang, B.G. Wang, W. Duan, Microstructure and wear resistance of nano TiN/Ni composite coatings prepared by different electrodeposition methods, *Mater. Mech. Eng.* 40 (12), (2016), 78–82.

54. X.B. Zhu, C. Cai, G.Q. Zheng, Z. Zhang, J.F. Li, Electrodeposition and corrosion behavior of nanostructured Ni-TiN composite films. *Trans. Nonf. Met. Soc. China* 21 (10) (2011) 2216–2224. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60998-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60998-9)
55. Fafeng Xiaa, Chaoyu Li, Chunyang Ma, Qiang Li, Haiyan Xing, Effect of pulse current density on microstructure and wear property of Ni/TiN nanocoatings deposited via pulse electrodeposition. *Applied Surface Science* 538 (2021) 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148139>
56. C. Ma, X. Guo, J. Leang, F. Xia. Synthesis and characterization of Ni-P-TiN nanocomposites fabricated by magnetic electrodeposition technology. *Ceram. Int.* 42 (8) (2016) 10428–10432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.187>
57. F. Xia, Q. Li, C. Ma, W. Liu, Z. Ma. Preparation and wear properties of Ni/TiN–SiC nanocoatings obtained by pulse current electrodeposition. *Ceram. Int.* 46 (6) (2020) 7961–7969. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.017>
58. B. Bahadormanesh, A. Dolati, M.R. Ahmadi. Electrodeposition and characterization of Ni-Co/SiC nanocomposite coatings. *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 9406–9412. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.054>
59. C. Sun, X. Liu, C. Zhou, C. Wang, H. Cao. Preparation and wear properties of magnetic assisted pulse electrodeposited Ni-SiC nanocoatings. *Ceram. Int.* 45 (1) (2019) 1348–1355. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.242>
60. Herrmann A, Mädlow A, Krause H. Key performance indicators evaluation of a domestic hydrogen fuel cell CHP. *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, (2019), 19061–19066. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.014>
61. О. П. Шевченко, О. В. Білий, О. І. Аксіментьєва, О. А. Лут. Виділення водню на наноструктурованій поверхні нікелю з додатково осадженим бісмутом з кислих розчинів. *Вісник Черкаського університету. Серія: Хімічні науки.* (2014), № 14, 15–22.

62. Zhong, H., Campos-Roldán, C.A., Zhao, Y., Zhang, S., Feng, Y., Alonso-Vante, N. Recent Advances of Cobalt-Based Electrocatalysts for Oxygen Electrode Reactions and Hydrogen Evolution Reaction. *Catalysts*. (2018), 8, 559. <https://doi.org/10.3390/catal8110559>

63. Pedro H. S. Borges, Josué M. Gonçalves, Carmel B. Breslin, and Edson Nossol. Enhancing Oxygen Evolution Reaction Performance with rGO/CoNi-Prussian Blue-Derived Oxyhydroxide Nanocomposite Electrocatalyst: A Strategic Synthetic Approach. *ACS Applied Materials & Interfaces*. (2024), 16, 40, 53705-53717. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c09452>

64. Huang, L., Zaman, S., Tian, X., Wang, Z., Fang, W., Xia, B. Y. Advanced Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts for Fuel Cells. *Accounts of Chemical Research*, 54(2), (2021), 311–322 <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00488>.

65. Huang, K., Song, T., Morales -Collazo, O., Jia, H., Brennecke, J. F. Enhancing Pt/C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction with Protic Ionic Liquids: The Effect of Anion Structure. *Journal of The Electrochemical Society*, (2017), 164 (13), F1448-F1459. <https://doi.org/10.1149/2.1071713jes>.

66. Li, O.L., Shi, Z., Lee, H., Ishizaki, T. Enhanced Electrocatalytic Stability of Platinum Nanoparticles Supported on Sulfur-Doped Carbon using in-situ Solution Plasma. *Scientific Reports*, 9, (2019), 12704. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49194-x>.

67. Buchmaier, C., Glanzer, M., Torvisco, A., Poelt, P., Wewerka, K., Kunert, B., Gatterer, K., Trimmel, G., Rath, T. Nickel sulfide thin films and nanocrystals synthesized from nickel xanthate precursors. *Journal of Materials Science*, 52, (2017), 10898–10914. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1265-5>.

68. Yao, S., Huang, T., Fang, H., Yu, J., Meganathan, M.D., Cui, Z., Yuan, X. Cobalt sulfides as efficient catalyst towards oxygen reduction reactions. *Chinese Chemical Letters*, 31(2), (2020), 530-534 <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.04.069>.

69. Fang, H., Huang, T., Mao, J., Yao, S., Dinesh, M. M., Sun, Y., Liang, D., Qi, L., Yu, J., Jiang Z. Investigation on the Catalytic Performance of Reduced-Graphene-Oxide-Interpolated FeS₂ and FeS for Oxygen Reduction Reaction. *Chemistry Select*, 3, (2018), 10418 – 10427. <https://doi.org/10.1002/slct.201800835>.
70. Wang, H.-F., Tang, C., Zhang Q. A Review of Precious-Metal-Free Bifunctional Oxygen Electrocatalysts: Rational Design and Applications in Zn–Air Batteries. *Advanced Functional Materials*, (2018) 1803329 – 1803329. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803329>.
71. Yan, B., Concannon, N. M., Milshtein, J. D., Brushett, F. R., Surendranath Y. A Membrane-Free Neutral pH Formate Fuel Cell Enabled by a SelectiveNickel Sulfide Oxygen Reduction Catalyst. *Angew. Angewandte Chemie International Edition*, 56, (2017) , 7496. <https://doi.org/10.1002/anie.201702578>.
72. Gahtar, A., Benramache, S., Zaouche C. Effect of temperature on the properties of nickel sulfide films performed by spray pyrolysis technique. *Advances in materials science*, 20(3), (2020), 36 – 51. <https://doi.org/10.2478/adms-2020-0015>.
73. Gibbs, G. V., Downs, R. T., Prewitt, C. T., Rosso, K. M., Ross, N. L., Cox, D. F. Electron density distributions calculated for the nickel sulfides millerite, vaesite, and heazlewoodite and nickel metal: a case for the importance of ni ni bond paths for electron transport. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, (2005), 21788 – 21795. <https://doi.org/10.1021/jp054109a>.
74. Yan B., Krishnamurthy D., Hendon C. H., Deshpande S., Surendranath Y., Viswanathan V. Surface Restructuring of Nickel Sulfide Generates Optimally Coordinated Active Sites for Oxygen Reduction Catalysis. *Joule* 1, 3, (2017), 600–612. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.020>.
75. Xia, Q., Si, L., Liu, K., Zhou, A., Su, C., Shinde, N.M., Fan, G., Dou, J. In Situ Preparation of Three-Dimensional Porous Nickel Sulfide as a Battery-Type

Supercapacitor. *Molecules*, 28, (2023), 4307.
<https://doi.org/10.3390/molecules28114307>.

76. Gaikar, P., Pawar, S. P., Mane, R. S., Nuashad, M., Shinde, D. V. Synthesis of nickel sulfide as a promising electrode material for pseudocapacitor application. *RSC Advances*, 6, (2016), 112589–112593. <https://doi.org/10.1039/C6RA22606J>.

77. Marcus, Ph. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Third Edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, (2012), 395 – 416.
<https://doi.org/10.1201/b11020>.

78. Ushchapovskiy, D. Y., Byk, M. V., Linyucheva, O. V., Frolenkova, S. V., Red'ko, R. M., Yakubenko, V. V. Corrosion resistance of bright nickel coatings in the vapor of acetic acid. *Materials Science*, 55(5), (2020), 656–663.
<https://doi.org/10.1007/s11003-020-00356-7>.

79. Ushchapovskiy D.Y., Liniucheva, O.V., Kushmyruk, A.I. Redko, R.M., Pidvashetskyi, H.Y. Comparative Study of Corrosion Activity of Bright and Matte Nickel Coatings in Solutions and Vapor of Acetic Acid. *Materials Science*, 58(4), (2023), 540–547 <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00696-0>.

80. І.В. Касаткіна, С.М. Бойко, С.Я. Вишневський. Джерела живлення, накопичення електричної енергії та альтернативні енергоресурси для транспортних засобів. Навчальний посібник / І.В. Касаткіна, С.М. Бойко, С.Я. Вишневський – Варшава: iScience Sp. z.o.o. (2023), 140 с.

81. Petrovic, S. *Nickel–Cadmium Batteries. Battery Technology Crash Course*. Springer, Cham (2021).

82. Шелест, М.Б. Основи будови та експлуатації акумуляторних батарей. навч. посіб. М.Б. Шелест, П.І. Гайда. Суми: СумДУ, (2014), 210 с.

83. Будько В.І. Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел: Курс лекцій: Навч. посіб. для студ. спец. 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка». Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, (2022) 148 с.

84. Hu Y., Yu Y., Ge H., wei G., Jiang L. Study on mechanical and anticorrosion performance of Niw alloy coatings prepared by induced codeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2019), 14,1649–1657.
<https://doi.org/10.20964/2019.02.19>
85. M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future *Nat. Mater.* 8 (2009) 621-629. <https://doi.org/10.1038/nmat2448>
86. F. Endres. Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors. *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 144-154.
[https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20020215\)3:2<144::AID-CPHC144>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20020215)3:2<144::AID-CPHC144>3.0.CO;2-%23)
87. S.Z. El Abedin, M. Pölleth, S.A. Meiss, J. Janek, F. Endres, onic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials. *Green Chem.* 9 (2007) 549-553. <https://doi.org/10.1039/B614520E>
88. M.J. Deng, I.W. Sun, P.Y. Chen, J.K. Chang, W.T. Tsai, Electrodeposition behavior of nickel in the water-and air-stable 1-ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamide room-temperature ionic liquid. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5812-5818. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.040>
89. S. Zein El Abedin, F. Endres, Electrodeposition of nanocrystalline silver films and nanowires from the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5673-5677.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.005>
90. M.J. Deng, P.C. Lin, I.W. Sun, P.Y. Chen, J.K. Chang. Electrodeposition of Ni-Cu Alloys in an Air and Water Stable Room Temperature Ionic Liquid *Electrochemistry* 77 (2009) 582-584.
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.77.582>
91. T.I. Leong, I.W. Sun, M.J. Deng, C.M. Wu, P.Y. Chen, J. Electrochemical Study of Copper in the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide Room

Temperature Ionic Liquid. *Electrochem. Soc.* 155 (2008) F55.
<https://doi.org/10.1149/1.2840627>

92. A. Bakkar, V. Neubert. Electrodeposition onto magnesium in air and water stable ionic liquids: From corrosion to successful plating. *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2428-2435. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.07.010>

93. R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi, U. Bardi. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 9485-9490.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.008>

94. A.P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 4269-4277.
<https://doi.org/10.1039/B817881J>

95. A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, J. Am. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids *Chem. Soc.* 126 (2004) 9142-9147.
<https://doi.org/10.1021/ja048266j>

96. A.P. Abbott, K.S. Ryder, U. Konig. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Trans. I. M. F.* 86 (2008) 196-204.
<https://doi.org/10.1179/174591908X327590>

97. A.H. Whitehead, M. Polzler, B. Gollas. Zinc Electrodeposition from a Deep Eutectic System Containing Choline Chloride and Ethylene Glycol. *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D328. <https://doi.org/10.1149/1.3364930>

98. A.P. Abbott, J.C. Barron, G. Frisch, K.S. Rydera, A.F. Silva. The effect of additives on zinc electrodeposition from deep eutectic solvents. *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5272-5279. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.095>

99. A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. *J.*

- Electroanal. Chem. 599 (2007) 288-294.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.04.024>
100. E. Gómez, P. Cojocar, L. Magagnin, E. Valles. Electrodeposition of Co, Sm and SmCo from a Deep Eutectic Solvent. J. Electroanal. Chem. 658 (2011) 18-24. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.04.015>
101. C.D. Gu, Y.H. You, Y.L. Yu, S.X. Qu, J.P. Tu. Microstructure, nanoindentation, and electrochemical properties of the nanocrystalline nickel film electrodeposited from choline chloride–ethylene glycol Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 4928-4933. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.098>
102. Parkinson, N. The electrodeposition of bright tin-nickel alloy plate. Trans. IMF (1950), 27, 129–151.
<https://doi.org/10.1080/00202967.1950.11869557>
103. Watanabe, T. Formation of metastable phases by the plating method. Mater. Sci. Eng. A (1994), 179–180, 193–197. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90192-9](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90192-9)
104. Jellesen, M.S.; Moller, P. The electrochemical deposition of tin-nickel alloys and the corrosion properties of the coating. Plating Surf. Finish. (2005), 36–41.
105. Nobel, F.; Ostrow, B.D.; Learonal Inc. Limiting tin sludge formation in tin or tin/lead electroplating solutions. US Patent 5066367 Appl. 07/585768, 1991.
106. Ghosh, S.; Roy, S. Codeposition of Cu-Sn from ethaline deep eutectic solvent. Electrochim. Acta. (2015), 183, 27–36.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.138>
107. Abbott A., Boothby D., Capper G., Davies, D., Rasheed, R. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. J. Am. Chem. Soc. (2004) 126, 9142–9147.
<https://doi.org/10.1021/ja048266j>

108. Abbott A., Capper G., Davies D., Rasheed R., Tambyrajah, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.* (2002), 70–71. <https://doi.org/10.1039/B210714G>
109. Abbott A., Capper G., McKenzie K., Ryder K. Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. *J. Electroanal. Chem.* (2007), 599, 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.04.024>
110. Pereira N., Pereira C., Silva A. The effect of complex agents on the electrodeposition of tin from deep eutectic solvents. *ECS Electrochem. Lett.* (2012), 1, D5–D7. <https://doi.org/10.1149/2.003202eel>
111. Pereira N., Salomé S., Pereira C., Fernando Silva A. Zn–Sn electrodeposition from deep eutectic solvents containing EDTA, HEDTA, and Idranal VII. *J. Appl. Electrochem.* (2012), 42, 561–571. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0431-3>
112. Cojocaru A., Costovici S., Anicai L., Visan T. Studies of cathodic processes during NiSn alloy deposition using choline chloride based ionic liquids. *Metal. Int.* (2009), 14, 1–11.
113. Anicai L., Petica A., Costovici S., Prioteasa P., Visan, T. Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—evaluation of corrosion behavior. *Electrochim. Acta* (2013), 114, 868–877. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.043>
114. M.A. Farzaneh, K. Raeissi, M.A. Golozar. Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni–Co–W alloy coatings *J. Alloy. Comp.* 489 (2010) 488–492. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.092>
115. Z.B. Yu, M.H. Qiao, H.X. Li, J.F. Deng. Preparation of amorphous Nisingle bond Cosingle bondB alloys and the effect of cobalt on their hydrogenation activity *Appl. Catal. A* 163 (1997) 1. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00419-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00419-X)

116. C.D. Gu, J.S. Lian, Z.H. Jiang. High Strength Nanocrystalline Ni-Co Alloy with Enhanced Tensile Ductility *Adv. Eng. Mater.* 8 (2006) 252.
<https://doi.org/10.1002/adem.200500197>
117. M. Srivastava, V. Ezhil Selvi, V.K. William Grips, K.S. Rajam. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel–cobalt alloy coatings. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3051-3060.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.017>
118. P.Q. Dai, Y.H. Zhong, X. Zhou. Corrosion characteristic of pulsed electrodeposition Ni–Co/SiC nanocomposite coating *Surf. Eng.* 27 (2011) 71.
<https://doi.org/10.1179/174329409X4338>
119. A. Ghahremaninezhad, A. Dolati. A study on electrochemical growth behavior of the Co–Ni alloy nanowires in anodic aluminum oxide template. *J. Alloy. Comp.* 480 (2009) 275-278. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.020>
120. B.N. Mondal, A. Basumallick, P.P. Chattopadhyay. Magnetic behavior of nanocrystalline Cu–Ni–Co alloys prepared by mechanical alloying and isothermal annealing. *J. Alloy. Comp.* 457 (2008) 10-14.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.139>
121. L. Aymard, B. Dumont, G. Viau. Production of Cosingle bond Ni alloys by mechanical-alloying. *J. Alloy. Comp.* 242 (1996) 108-113.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02285-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02285-2)
122. U. Erb. Electrodeposited nanocrystals: Synthesis, properties and industrial applications. *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 533-538.
[https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00114-X](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00114-X)
123. Uschapovskiy D., Vorobyova V., Vasyliiev G., Linucheva O. Electrodeposition of polyfunctional Ni coatings from deep eutectic solvent based on choline chloride and lactic acid. *J. Electrochem. Sci. Eng.* (2022), 12, № 5, 1025 – 1039. <https://doi.org/10.5599/jese.1451>

124. Benaicha M., Allam M., Dakhouché A., Hamla M. Electrodeposition and characterization of W-rich NiW alloys from citrate electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2016), 11, 7605 – 7620. <https://doi.org/10.20964/2016.09.17>

125. Younes O., Gileadi E. Electroplating of Ni/W Alloys: I. Ammoniacal Citrate Baths. *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. № 2. P. C100-C111. <https://doi.org/10.1149/1.1433750>

126. Ущাপовський Д. Ю., Кушмирук А. І., Васильєв Г. С., Лінючева О. В., Редько Р. М., Лінючев О. Г., Підвашецький Г. Ю., Куроченко Т. О. Корозійна стійкість гальванічних нікелевих осадів й електрохімічна активність продуктів їх корозії. Наукові вісті КПП: міжнародний науково-технічний журнал. (2022), 1-2(135), 110–117. <https://doi.org/10.20535/kpissn.2022.1-2.253045>

127. Komal, Gagandeep Singh, Gurbir Singh, and Tejwant Singh Kang Aggregation Behavior of Sodium Dioctyl Sulfosuccinate in Deep Eutectic Solvents and Their Mixtures with Water: An Account of Solvent's Polarity, Cohesiveness, and Solvent Structure. *ACS Omega*, (2018) 3 (10), 13387-13398 <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01637>

128. Rahul Gera, Carolyn J. Moll, Aditi Bhattacharjee, and Huib J. Bakker. Water-Induced Restructuring of the Surface of a Deep Eutectic Solvent. *The Journal of Physical Chemistry Letters* (2022), 13 (2), 634-641 <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c03907>

129. <https://materials-lab.com.ua/ru/tescan-vega-compact>.

130. <https://inam.kiev.ua/expert-3l-ua>.

131. Ignatovich, S.R., Zakiyev, I.M., Borisov, D.I. Assessment of damage to the surface layer of materials under cyclic loading using nanoindentation and nanosclerometry methods. *Problems of strength*, 4, (2006), 132-139. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/47795>.

132. Oliver, W.C., Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation

experiments. J. Mater. Res., 7, (1992), 1564–1583.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>

133. Wu H., et al. Double-Site Ni–W Nanosheet for Best Alkaline HER Performance at High Current Density $>500 \text{ mA cm}^{-2}$. (2019), 6(10), 1900308.
<https://doi.org/10.1002/admi.201900308>

134. Costovici S., Manea A.-C., Visan T., Anicai L. Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids. Electrochimica Acta. (2016), 207, 97–111.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.173>

135 Z. Zhong, S. J. Clouser. Nickel–tungsten alloy brush plating for engineering applications. Surface and Coatings Technology. (2014), 240, 380–386.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.059>

136. K. Hou, Y. Chang, S. Chang, C. Chang. The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni–W alloy coatings. Thin Solid Films. (2010), 518, 24, 7535–7540.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.05.041>

137. Qiao, J., Xu, L., Ding, L., Shi, P., Zhang, L., Baker, R., Zhang, J. Effect of KOH Concentration on the Oxygen Reduction Kinetics Catalyzed by Heat-Treated Co-Pyridine/C Electrocatalysts. International Journal of Electrochemical Science. 8, (2013) 1189 – 1208.
<http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80101189.pdf>.

138. Vukmirovic, M. B., Vasiljevic, N., Dimitrov, N., Sieradzki, K. Diffusion-Limited Current Density of Oxygen Reduction on Copper. Journal of The Electrochemical Society, 150 (1), (2003), B10–B15.
<https://doi.org/10.1149/1.1526554>.

139. Jithul, K., Tamilarasi, B. & Pandey, J. Electrocatalyst for the oxygen reduction reaction (ORR): towards an active and stable electrocatalyst for low-temperature PEM fuel cell. Ionics 30, (2024), 6757–6787.
<https://doi.org/10.1007/s11581-024-05767-z>.

140. Payattikul, L., Chen, C. -Y., Chen, Y. -S., Raja Pugalenth, M., Punyawudho, K. Recent Advances and Synergistic Effects of Non-Precious Carbon-Based Nanomaterials as ORR Electrocatalysts: A Review. *Molecules*, 28(23), (2023), 7751. <https://doi.org/10.3390/molecules28237751>.
141. Ali, A., Laaksonen, A., Huang, G. Hussain, S., Luo, S., Chen, W., Shen, P.K., Zhu, J., Ji, X. Emerging strategies and developments in oxygen reduction reaction using high-performance platinum-based electrocatalysts. *Nano Research*, 17, (2024), 3516–3532. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-6310-x>.
142. Falkowski, J. M., Concannon, N. M., Yan, B., Surendranath, Y. Heazlewoodite, Ni_3S_2 : A Potent Catalyst for Oxygen Reduction to Water under Benign Conditions, *Journal of American Chemical Society*, 137(25), (2015) 7978–7981. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03426>.

ДОДАТОК А
Акт впровадження