

PACS numbers: 62.20.Qr, 68.37.Hk, 68.55.Nq, 81.05.uj, 81.15.Pq, 81.40.Pq, 81.65.Lp

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

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

*Днепропетровский национальный университет
железнодорожного транспорта им. Академика В. Лазаряна,
ул. Академика Лазаряна, 2,
49010 Днепр, Украина*

Разработан способ получения с помощью программируемого импульсного тока композиционных никелевых покрытий с изменяющейся от слоя к слою концентрацией частиц наноалмазов в металлической матрице. Показано, что соответствующая программа электроосаждения позволяет послойно наносить покрытия с наименьшей концентрацией наноалмазов в первых слоях и возрастающей — в последующих слоях, что улучшает адгезионные свойства, повышает износостойкость покрытия и снижает расход дисперсных частиц наноалмазов.

Ключевые слова: частицы наноалмазов, композиционные никелевые покрытия, программируемый импульсный ток, структура и механические свойства.

Розроблено спосіб одержання за допомогою програмованого імпульсного струму композиційних ніклевих покриттів зі змінною від шару до шару концентрацією частинок нанодіамантів у металевій матриці. Показано, що відповідна програма електроосадження уможливило пошарово наносити покриття з найменшою концентрацією нанодіамантів у перших шарах і зростаючою — в наступних шарах, що поліпшує адгезійні властивості, підвищує зносостійкість покриття і знижує витрати дисперсних ча-

Corresponding author: Volodymyr Oleksandrovykh Zabudovsky
E-mail: zabudovsky.v.a@gmail.com

Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, 2 Academician V. Lazaryan Str., UA-49010 Dnipro, Ukraine

Please cite this article as: V. O. Zabudovsky, V. V. Tytarenko, and E. F. Shtapenko, Structure and Properties of the Composite Nickel Coatings Obtained by the Programmable Pulse Current, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 1: 93–104 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.01.0093.

стинок нанодіамантів.

Ключові слова: частинки нанодіамантів, композиційні нікеліні покриття, програмований імпульсний струм, структура та механічні властивості.

A method of fabrication of the composite nickel coatings with concentration of nanodiamonds' particles in the metallic matrix changed from one layer to another is developed by means of the programmable pulse current. As shown, the corresponding program of electrodeposition allows the layer-by-layer deposition of coatings with the lowest concentration of nanodiamonds in the external layers, and concentration of them is increasing in subsequent layers. That improves adhesive properties, increases wear resistance and reduces the amount of dispersed particles of nanodiamonds.

Key words: nanodiamonds' particles, composite nickel coating, programmable pulse current, structure and mechanical properties.

(Получено 14 марта 2016 г.; окончат. версия — 15 августа 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанесение гальванических покрытий на детали трения машин и механизмов существенно повышает их эксплуатационные характеристики. Электролитические покрытия на основе никеля широко используются для защиты металлической поверхности от коррозии и механического повреждения, для повышения прочности и износостойкости изделий. В последние годы всё большее распространение получают композиционные покрытия, осаждённые из гальванической ванны, включающей различные неметаллические частицы: карбиды, бориды, оксиды, сульфиды и т.д. Дисперсные неметаллические частицы позволяют значительно повысить эксплуатационные характеристики покрытий, например, твёрдость, износостойкость, коррозионную стойкость. Особый интерес в качестве модификаторов композиционных гальванических покрытий представляют ультрадисперсные частицы алмаза (УДА), которые позволяют одновременно обеспечить комплекс высоких служебных характеристик деталей с композиционным покрытием [1–7].

Комплексным решением проблемы улучшения функциональных свойств поверхности в данной работе является модификация металлической матрицы частицами УДА с получением композиционных электролитических покрытий (КЭП) на основе никеля и применение нестационарных режимов электролиза. В импульсном электролизе управление свойствами электролитических покрытий осуществляется с помощью таких параметров импульсного тока, как средняя плотность тока (j_{cp}), частота следования импульсов (f), скважность импульсов (Q — отношение периода импульса (T) к его длительности ($t_{\text{н}}$)). Необходимо отметить, что варьирование частоты

ты и скважности импульсов тока позволяет в полной мере раскрыть все преимущества использования нестационарного электролиза по сравнению со стационарным.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Электроосаждение композиционных покрытий проводили на подложку из малоуглеродистой стали из сульфатного электролита никелирования следующего состава: $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 300 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 50 г/л, при $\text{pH} = 5$ и температуре 293–298 К. Концентрация частиц УДА ($C_{\text{УДА}}$) в водном растворе электролита составляла 2 г/л.

Для осаждения композиционных никелевых покрытий использовали программируемый импульсный ток с равной длительностью пачек импульсов униполярного тока ($t_{\text{п}} = 36$ мин), частотой 50 Гц, средней плотностью тока ($j_{\text{ср}}$) 100 А/м² и последовательным от пачки к пачке изменением скважности импульсов (Q): пачка I — 2, пачка II — 12, пачка III — 25, пачка IV — 38, пачка V — 50; длительность импульсов изменялась от 10 мс до 0,4 мс при постоянном периоде равном 20 мс. Для сопоставления были получены композиционные никелевые покрытия из того же водного раствора электролита с помощью постоянного тока плотностью 100 А/м².

Микроструктуру плёнок никеля исследовали с помощью оптического микроскопа «МИМ-8М». Микротвёрдость покрытия измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,196 Н. Испытания образцов на износ проводили на машине трения с возвратно-поступательным движением образцов с частотой 0,5 с⁻¹ и амплитудой 0,15 м в условиях сухого трения о сталь 45 ГОСТ 1050-74 под нагрузкой 1,7 Н по ГОСТ 23.204-78. Путь трения проходил параллельно подложке. Износостойкость оценивалась по потере массы покрытия. Элементный состав поверхности покрытия определяли микрорентгеноспектральным анализом с помощью растрового электронного микроскопа JSM-64901LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCA PENTAх3 (OXFORD Instruments). Для исследования фазового состава и тонкой структуры плёнок никеля использовали рентгеновское оборудование — дифрактометр ДРОН-2.0 с применением сцинтилляционной регистрации рентгеновских лучей. Съёмка для определения фазового состава никелевых плёнок осуществлялась в монохроматизированном CuK_α -излучении. Среднюю величину блоков мозаики и микроискажений определяли методом аппроксимации [8]. В качестве эталона применяли отожжённый никель. Плотность дислокаций оценивалась по истинному физическому уширению дифракционной линии. Период кристаллической решётки определяли по видимому максимуму дифракционной линии, с учётом её ширины и по-

правки на геометрию съёмки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частицы УДА, обладая сильными абсорбционными свойствами, перемещаются в водном растворе электролита в направлении катода и адсорбируются на его поверхности, приводя тем самым к уменьшению его активной поверхности и пассивации. Пассивирующее воздействие частиц УДА на катодную поверхность изменяет структуру роста покрытия в поперечном сечении от столбчатой к микрослоистой [9–12].

Содержание частиц УДА в покрытии ($C_{\text{УДА}}$) и толщина микрослоёв (d) определяются частотой $\nu = N/\tau$ (где N — число микрослоёв, τ — время роста микрослоя) и скоростью подвода к поверхности формирующегося покрытия нанодисперсных частиц $\nu = \frac{d}{\tau} = \frac{j_{\text{сп}} k}{\rho N}$

(ρ — плотность осаждаемого металла, k — электрохимический эквивалент), находящихся в растворе во взвешенном состоянии за счёт механического перемешивания. Для определения концентрации дисперсной фазы в покрытии (в ат.%) $C_{\text{УДА}} = \frac{N_{\text{ат}}(\text{C})}{N_{\text{ат}}(\text{Ni}) + N_{\text{ат}}(\text{C})}$

($N_{\text{ат}}(\text{C}) = \frac{nm_0Nm(\text{C})N_A}{m\mu(\text{C})}$ — число атомов углерода, $N_{\text{ат}}(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{\mu(\text{Ni})} N_A$ — число атомов никеля) были оценены: масса покрытия (m) и количество тёмных включений на единице площади поверхности покрытия (n), масса включения (m_0).

Исследования структуры и свойств композиционных никелевых покрытий, электроосаждённых из водного раствора электролита, содержащего частицы УДА, с помощью импульсного униполярного тока, показали, что особенность соосаждения никеля с частицами УДА заключается в различной концентрации последних в металлической матрице, а, следовательно, структура и свойства электроосаждённых композиционных покрытий определяются частотой и скважностью импульсов тока [6–9].

Исходя из результатов данных исследований, для нанесения композиционных никелевых покрытий сложного состава и толщиной 15–20 мкм была разработана программа электроосаждения при помощи импульсного униполярного тока, схема и параметры которой приведены на рис. 1 и в табл. 1.

За время протекания пачек I–II импульсов длительностью 10–1,7

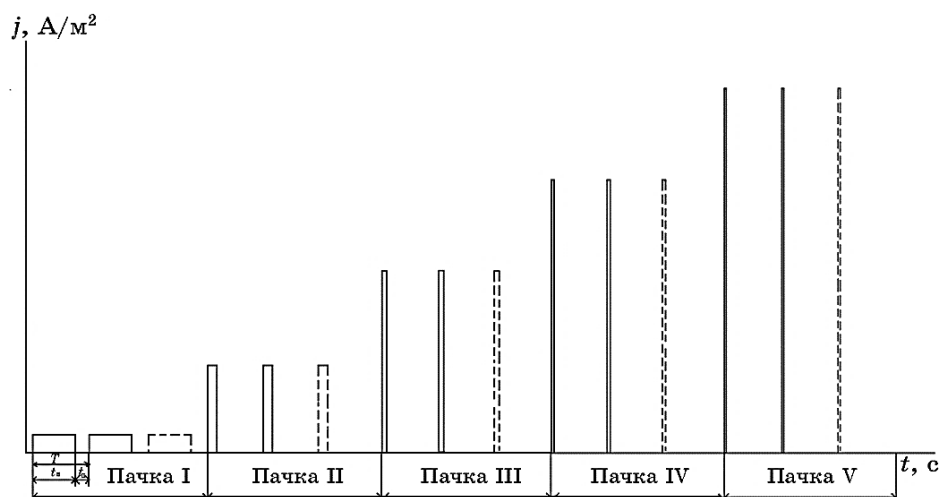


Рис. 1. Схема программируемого импульсного тока.

Fig. 1. Scheme of programmable pulse current.

мс и амплитудой плотности тока 200–1200 А/м² осаждаются слои композиционного никелевого покрытия толщиной 3–4 мкм с наименьшим содержанием частиц УДА в металлической матрице, о чём свидетельствуют результаты исследований их структуры и элементного состава (рис. 2, 4 и табл. 2).

Морфология поверхности КЭП, осаждённых при данных режимах, отличается отсутствием микротрещин, свойственных чистому электролитическому никелевому покрытию (рис. 2, а, б).

ТАБЛИЦА 1. Режим электроосаждения композиционных никелевых покрытий с помощью программируемого импульсного тока, а также скорость и частота подвода нанодисперсных частиц.

TABLE 1. Regime of electrodeposition of composite nickel coatings using programmable pulse current as well as speed and frequency of supply of nano-dispersed particles (ultrafine diamond—UFD).

Номер пачки	Q	$j_{\text{ср}}, \text{A}/\text{m}^2$	$t_{\text{п}}, \text{мс}$	$t_{\text{п}}, \text{мин}$	$d, \text{мкм}$	$\tau, \text{мин}$	$\nu, \text{мкм}/\text{мин}$	$\nu, \text{с}^{-1}$
I	2		10		3,4	41,0	0,083	0,024
II	12		1,7		2,5	29,6	0,084	0,034
III	25	100	0,8	36	1,9	12,5	0,152	0,080
IV	38		0,5		1,7	10,2	0,166	0,098
V	50		0,4		0,8	4,7	0,170	0,213

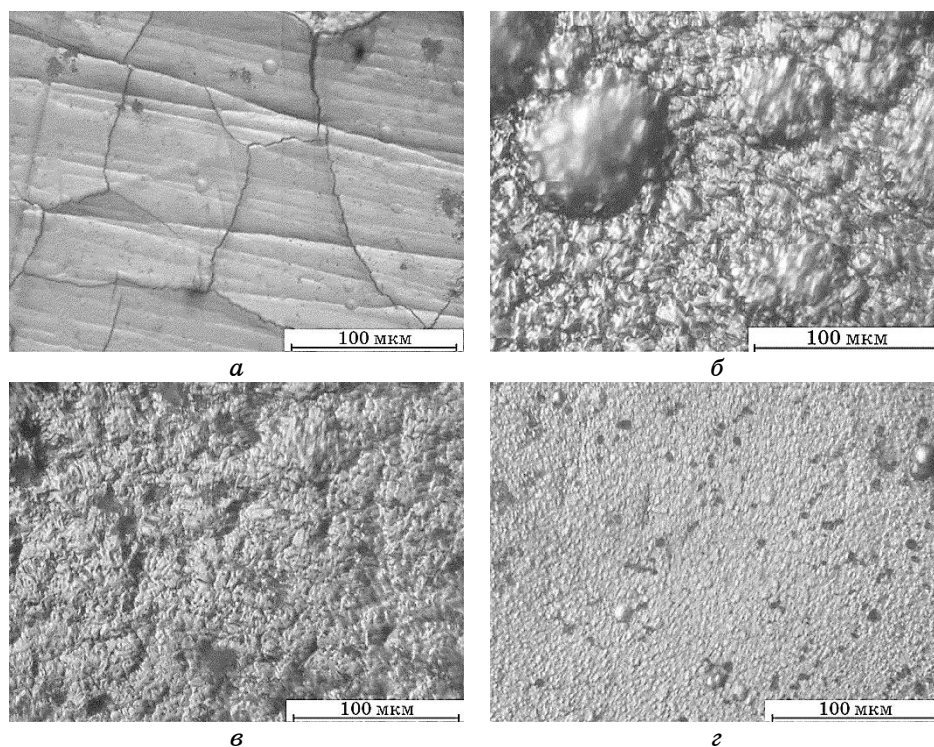


Рис. 2. Морфология поверхности никелевых покрытий: Ni (постоянный ток ($j = 100 \text{ A/m}^2$)) (а); Ni + УДА (импульсный ток ($j_{\text{сп}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 2$)) (б); Ni + УДА (импульсный ток ($j_{\text{сп}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 50$)) (в); Ni + УДА (программируемый импульсный ток ($j_{\text{сп}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 2-50$)) (з).

Fig. 2. The surface morphology of nickel coatings: Ni (direct current ($j = 100 \text{ A/m}^2$)) (а); Ni + UFD (pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$, $Q = 2$)) (б); Ni + UFD (pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$, $Q = 50$)) (в); Ni + UFD (programmable pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$, $Q = 2-50$)) (з).

Согласно рентгеноструктурным исследованиям для композиционных никелевых покрытий, осаждённых импульсами тока средней плотностью 100 A/m^2 , частотой следования импульсов 50 Гц и скважностью 2 (рис. 3, б), из водного раствора электролита с добавкой частиц УДА концентрацией 2 г/л по сравнению с образцами, полученными с помощью постоянного тока плотностью 100 A/m^2 (рис. 3, а), перераспределения интенсивности дифракционных максимумов не произошло. Наиболее интенсивный дифракционный максимум соответствует отражению от плоскости (111).

Из фотографий микроструктур торцевых шлифов видно, что в сернокислом электролите никелирования, не содержащем частиц

УДА, на постоянном токе плотностью 100 А/м^2 формируется в поперечном сечении столбчатая структура никеля (рис. 4, а). Это связано с начальными стадиями электрокристаллизации, при которых образовавшиеся в момент включения тока зародыши начинают расти посредством взаимного «выклинивания», которое предопределяет большую скорость роста в направлении перпендикулярном к подложке и малую — в параллельном.

Из сравнения торцевых шлифов композиционных никелевых покрытий, осаждённых с помощью программируемого импульсного тока, видно, что характер роста в поперечном сечении первых слоёв покрытия подобный — наблюдается также столбчатая структура роста (рис. 4, з).

Прерывистый характер импульсного тока и увеличение скважности импульсов тока способствует тому, что за время протекания пачек III–V импульсов длительностью $0,8\text{--}0,4 \text{ мс}$ и амплитудой плотности тока $2500\text{--}5000 \text{ А/м}^2$ осаждаются микрослои композиционного никелевого покрытия толщиной $1\text{--}2 \text{ мкм}$ с наибольшим содержанием частиц УДА (см. табл. 2). Более интенсивное внедрение частиц дисперсной фазы в формирующееся покрытие обуслов-

ТАБЛИЦА 2. Режимы электроосаждения, тонкая структура и механические свойства никелевых композиционных покрытий, концентрация УДА в покрытии.

TABLE 2. Electrodeposition regimes, fine structure and mechanical properties of the composite nickel coatings, concentration of UFD in the coating.

Режим электроосаждения	j , А/м^2	f , Гц	Q	$C_{\text{УДА}} \pm$ $\pm 0,01$, ат. %	a , Å	D , нм	$\rho \cdot 10^{14}$, м^{-2}	$\Delta a/a$, $\times 10^{-3}$	ВТМ, %	H_{μ} , МПа	Средний износ, мг/ч
Постоянный ток		—	—	0,10	3,5206	85	7,9	2,30	87	1800±40	1,8
Импульсный ток	100	50	2	0,13	3,5197	82	8,1	2,14	78	2530±30	1,3
			25	0,14	3,5179	81	10,1	1,76	77	2795±30	1,0
			50	0,19	3,5160	80	13,8	1,38	65	3177±30	0,6
Программируемый импульсный ток			2–50	0,19	3,5140	74	18,2	1,27	63	3490±30	0,5

$C_{\text{УДА}}$ — концентрация частиц УДА в покрытии, a — период кристаллической решётки, D — размер блоков мозаики, ρ — плотность дислокаций, $\Delta a/a$ — относительная микродеформация кристаллической решётки, H_{μ} — микротвёрдость, ВТМ — выход по току металла.

$C_{\text{УДА}}$ —UFD particle concentration in the coating, a —period of the crystal lattice, D —size of the mosaic blocks, ρ —density of dislocation, $\Delta a/a$ —relative microdeformation of lattice, H_{μ} —microhardness, ВТМ—the metal output on current.

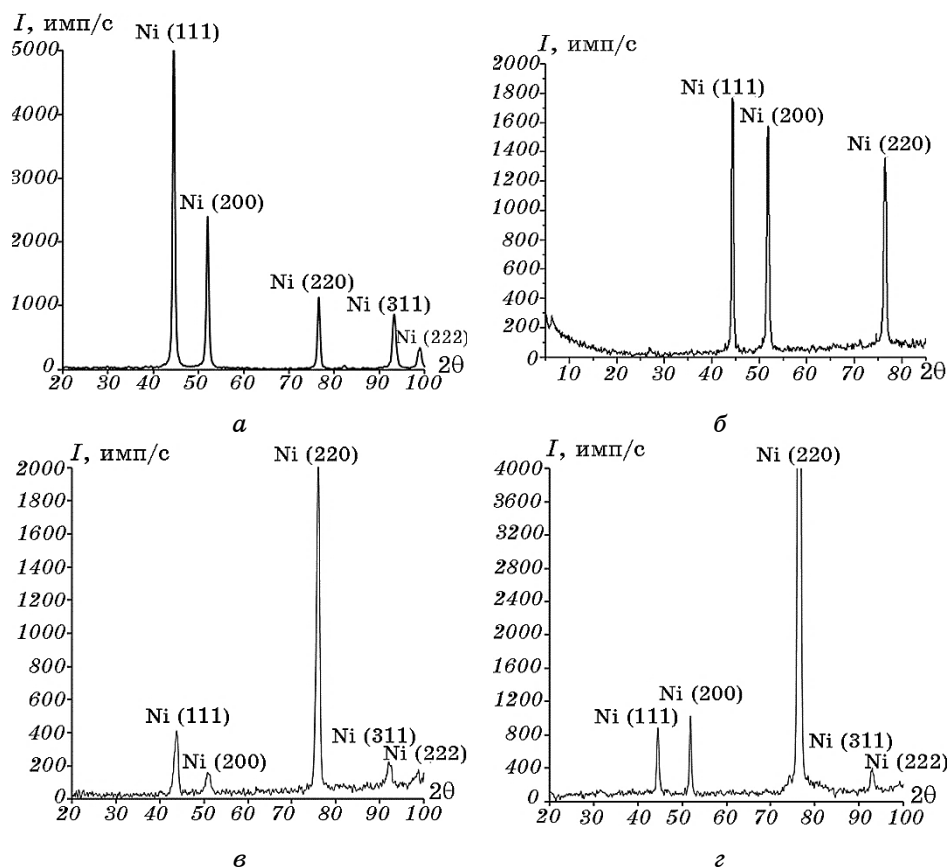


Рис. 3. Дифрактограммы КЭП: *a* — постоянный ток ($j = 100 \text{ А/м}^2$); импульсный ток ($j_{\text{cp}} = 100 \text{ А/м}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$); $Q = 2$ (*б*), $Q = 50$ (*в*); *г* — программируемый импульсный ток ($j_{\text{cp}} = 100 \text{ А/м}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 2-50$).

Fig. 3. Diffraction patterns of the composite electrolytic coatings (CECs): *a* — direct current ($j = 100 \text{ А/м}^2$); pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ А/м}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$); $Q = 2$ (*б*), $Q = 50$ (*в*); *г* — programmable pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ А/м}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$, $Q = 2-50$).

лено высокими мгновенными плотностями тока в импульсах ($j_{\text{max}} = 5000 \text{ А/м}^2$), а, следовательно, и разрядом ионов никеля при более высоких значениях катодного перенапряжения ($\cong 1,00 \text{ В}$).

При таком процессе, согласно рентгеноструктурному анализу, формируется более неравновесная и дефектная структура. Так, исследования тонкой структуры композиционных никелевых покрытий показали, что при увеличении скважности импульсов тока от 2 до 50 и фиксированной частоте следования импульсов 50 Гц период кристаллической решётки никеля уменьшается, а величина мик-

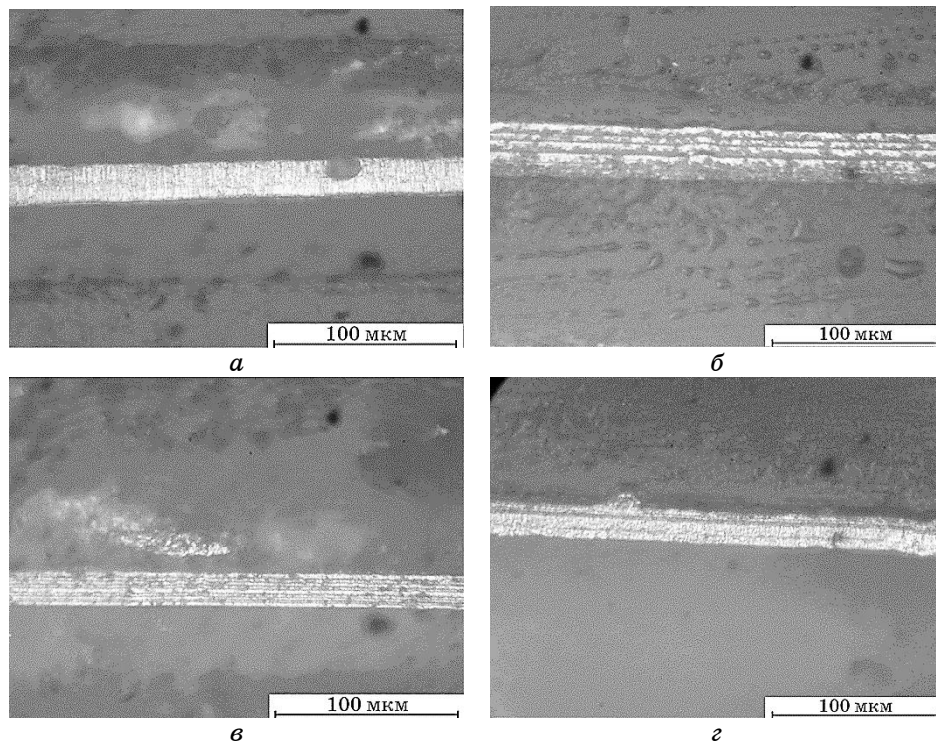


Рис. 4. Структура никелевых покрытий в поперечном сечении: Ni (постоянный ток ($j = 100 \text{ A/m}^2$)) (а); Ni + УДА (постоянный ток ($j = 100 \text{ A/m}^2$)) (б); Ni + УДА (импульсный ток ($j_{\text{cp}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 50$)) (в); Ni + УДА (программируемый импульсный ток ($j_{\text{cp}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 2-50$)) (з).

Fig. 4. Structure nickel coatings in a cross section: Ni (direct current ($j = 100 \text{ A/m}^2$)) (а); Ni + UFD (direct current ($j = 100 \text{ A/m}^2$)) (б); Ni + UFD (pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$, $Q = 50$)) (в); Ni + UFD (programmable pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$, $Q = 2-50$)) (з).

роискажений и плотность дислокаций увеличиваются. Для режимов импульсного тока частотой 50 Гц наименьший размер блоков мозаики достигал 80 нм при скважности импульсов тока 50. Композиционным никелевым покрытиям, полученным при этих же режимах, соответствовала наибольшая величина плотности дислокаций, равная $13,8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, и величина микроискажений — $1,38 \cdot 10^{-3}$. Уменьшение размеров блоков мозаики при увеличении скважности импульсов от 2 до 50 вызвано увеличением перенапряжения кристаллизации, что приводит к более неравновесному процессу кристаллизации, а также к уменьшению выхода металла по току (см. табл. 2).

На дифрактограммах образцов, осадённых при скважности им-

пульсов тока 50 и частоте следования импульсов тока 50 Гц, наблюдается перераспределение интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих отражению от плоскостей (111) и (220), что свидетельствует о формировании в покрытии композиционного электролитического никеля аксиальной текстуры типа [110] (рис. 3, в).

При увеличении концентрации дисперсных частиц в покрытии размер кристаллитов никеля уменьшается вследствие адсорбции частиц УДА на растущих кристаллитах, что приводит к торможению их дальнейшего роста. Такой процесс благоприятствует увеличению скорости образования кристаллических зародышей и формированию мелкокристаллической структуры покрытия. Из фотографий микроструктур торцевых шлифов видно, что у поверхности покрытия, осаждённое по программе, имеет чётко выраженную слоистую структуру роста в поперечном сечении, что вызвано пассивирующим действием частиц УДА на поверхность формирующегося покрытия (рис. 4, з).

Увеличение концентрации частиц дисперсной фазы в верхних слоях КЭП и более равномерное их распределение в покрытиях, осаждённых с помощью программируемого импульсного тока, приводит к формированию мелкозернистых более плотноупакованных покрытий (рис. 2, з), определяя увеличение микротвёрдости и износостойкости никелевых покрытий (см. табл. 2).

Из результатов измерения микротвёрдости и испытаний образцов на износ, приведённых в табл. 2, следует, что покрытия никеля, электроосаждённые с помощью постоянного тока за 5 часов износа теряют 10% своей массы. При переходе от режима осаждения с помощью постоянного тока к импульсному режиму осаждения частотой 50 Гц и скважностью импульсов равной 2, микротвёрдость покрытий увеличивается на 35–40%, а износ составляет 7%. При увеличении скважности импульсов тока от 2 до 50, микротвёрдость увеличивается на 20–25%, а износ уменьшается с 7% до 3%. Микротвёрдость покрытий, осаждённых с помощью программируемого импульсного тока, увеличивается на 35–38%, а износ уменьшается до 2,5%.

4. ВЫВОДЫ

Разработанная программа электроосаждения позволяет послойно наносить композиционные никелевые покрытия толщиной 15–20 мкм, состоящие из первых слоёв толщиной 3–4 мкм с наименьшей концентрацией частиц УДА и последующих слоёв толщиной 1–2 мкм с возрастающей концентрацией частиц наноалмазов. Необходимо отметить, что такое послойное нанесение композиционных гальванических покрытий позволяет, во-первых, уменьшить кон-

центрацию ультрадисперсных алмазов в первых слоях покрытий и увеличить её в последующих слоях, снизив при этом расходы дисперсных частиц наноалмаза на 16%, во-вторых, повысить износостойкость покрытий.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ю. Долматов, Г. К. Буркат, *Сверхтвёрдые материалы*, № 1: 84 (2000).
2. В. Ю. Долматов, *Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза* (Санкт-Петербург: Изд. СПбГПУ: 2003).
3. S. Zhang, D. Sun, Yo. Fu, and H. Du, *Surf. Coat. Technol.*, **167**: 113 (2003).
4. G. K. Burkat, T. Fujimura, V. Yu. Dolmatov, E. A. Orlova, and M. V. Veretennikova, *Diamond and Related Materials*, **14**, No. 8: 1761 (2005).
5. L. Wang, Ya. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **390**: 313 (2005).
6. H. Matsubara, Yo. Abe, Yo. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, and Ya. Inoue, *Electrochimica Acta*, **52**: 3047 (2007).
7. Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов, Е. Осawa, Е. А. Орлова, *Сверхтвёрдые материалы*, № 2: 43 (2010).
8. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
9. В. В. Дудкина, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 5: 713 (2015).
10. В. О. Заблудовський, Е. П. Штапенко, В. В. Дудкіна, О. С. Терещенко, *Способ отримання нікелевих гальванічних покриттів, модифікованих наноалмазами*, Патент України № 87842, С25D15/00 (Опубл. 25.02.2014, бюл. № 4).
11. В. О. Заблудовський, Е. П. Штапенко, В. В. Дудкіна, *Способ осаждения композиційних електролітичних покриттів*, Патент України №101121, С25D15/00, В82В1/00 (Опубл. 25.08.2015, бюл. № 16).
12. В. О. Заблудовський, В. В. Титаренко, *Матеріали IV Міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (7–10 жовтня, 2015, Київ)*, с. 64.

REFERENCES

1. V. Yu. Dolmatov and G.K. Burkat, *Sverkhtverdye Materialy*, No. 1: 84 (2000) (in Russian).
2. V. Yu. Dolmatov, *Ultradispersnye Almazы Detonatsionnogo Sinteza* (St. Petersburg: Izd. SPbGPU: 2003) (in Russian).
3. S. Zhang, D. Sun, Yo. Fu, and H. Du, *Surf. Coat. Technol.*, **167**: 113 (2003).
4. G. K. Burkat, T. Fujimura, V. Yu. Dolmatov, E. A. Orlova, and M. V. Veretennikova, *Diamond and Related Materials*, **14**, No. 8: 1761 (2005).
5. L. Wang, Ya. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **390**: 313 (2005).
6. H. Matsubara, Yo. Abe, Yo. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, and Ya. Inoue, *Electrochimica Acta*, **52**: 3047 (2007).
7. G. K. Burkat, V. Yu. Dolmatov, E. Osawa, and Ye. A. Orlova, *Sverkhtverdye*

- Materialy*, No. 2: 43 (2010) (in Russian).
8. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* (Moscow: MISiS: 1994) (in Russian).
 9. V. V. Dudkina, V. A. Zabludovskiy, and E. F. Shtapenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 5: 713 (2015) (in Russian).
 10. V. O. Zabludovsky, E. F. Shtapenko, V. V. Dudkina, and O. S. Tereshchenko, *Sposib Otrymannya Nikelevykh Gal'vanichnykh Pokryttiv, Modyfikovanykh Nanoalmazamy*, Patent of Ukraine No. 87842, C25D15/00 (Publ. February 25, 2014, Bull. No. 4) (in Ukrainian).
 11. V. O. Zabludovsky, E. F. Shtapenko, and V. V. Dudkina, *Sposib Osadzhennya Kompozytsiynykh Elektrolitychnykh Pokryttiv*, Patent of Ukraine No. 101121, C25D15/00, B82B1/00 (Publ. August 25, 2015, Bull. No. 16) (in Ukrainian).
 12. V. O. Zabludovsky and V. V. Tytarenko, *Proc. IV Mizhnarodnoyi Naukovoyi Konferentsii 'Suchasni Problemy Fizyky Kondensovanogo Stanu' (October 7–10, 2015, Kyiv)*, p. 64 (in Ukrainian).