ISSN: 0368–0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. Том 58. № 5. С. 335 – 340. © 2015. Галевский Г.В., Руднева В.В., Гарбузова А.К.

УДК 669.046:661.665

# МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С НАНОКОМПОНЕНТАМИ: ФОРМИРОВАНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ\*

Галевский Г.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой металлургии цветных металлов и химической технологии, директор Института металлургии и материаловедения (kafcmet@sibsiu.ru) Руднева В.В., д.т.н., профессор кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии Гарбузова А.К., аспирант кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии

Сибирский государственный индустриальный университет (654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Анномация. Исследованы условия электроосаждения, структура и физико-механические свойства (микротвердость, сцепление с основой, внутренние напряжения, износостойкость, токи коррозии) металломатричных композиционных покрытий на основе никеля с нанопорошком (НП) (размерный диапазон 0,02 – 0,08 мкм) карбида титана и его микропорошком (МП) (1 – 5 мкм). Установлено, что при электроосаждении никеля из электролита – суспензии металлический никель сначала осаждается на наночастицах, взвешенных в электролите, после чего наночастицы прочно прикрепляются к подложке, легко и равномерно врастают в осадок. В отличие от микропорошка, нанопорошок карбида является не только наполнителем, а выступает в качестве сильного структурообразователя в процессе электрокристаллизации никеля и обеспечивает ее массовый многозародышевый характер, что приводит к образованию покрытий с малыми размерами структурных фрагментов, характерного матового цвета, практически беспористых с повышенными физико-механическими свойствами. Покрытия содержат 97,39 % Ni; 1,79 % O; 0,65 % Ti; 0,17 % C. Отжиг покрытий в вакууме способствует повышению их сцепления с основой в 1,3 раза, микротвердости – в 1,2 раза, износостойкости – в 1,3 раза. Покрытие Ni – НП TiC рекомендовано для антикоррозионной защиты и упрочнения деталей, работающих на износ при средних окружных скоростях и невысоких удельных нагрузках.

**Ключевые слова**: никель, карбид титана, нанопорошок, микропорошок, композиционное покрытие, электролит – суспензия, условия электроосаждения, структура, физико-механические свойства.

**DOI:** 10.15825/0368-0797-2015-5-335-340

Металломатричные композиционные покрытия (ММКП) формируются при осаждении металла в виде тонкого слоя на изделия с электропроводящей поверхностью из электролитов - суспензий, содержащих дисперсную фазу (наполнитель). Технология композиционного электроосаждения получила развитие благодаря научным школам профессоров Р.С. Сайфуллина (Казанский государственый технологический университет), Г.В. Халдеева (Пермский государственный университет), Т.Е. Цупак (Российский государственный химико-технологический университет), В.Ю. Долматова (Санкт-Петербургский государственный политехнический университет), основные достижения которых обобщены в работах [1 – 4]. Благодаря включению частиц в покрытие его эксплуатационные свойства повышаются, что позволяет с помощью ММКП успешно решать многие практические задачи по поверхностному упрочнению деталей и оснастки. Для улучшения характеристик металломатричных композиционных покрытий необходимо повышать уровень дисперсности упрочняющей фазы и в пределе использовать ее с такими частицами, размер которых существенно меньше размера зерна матрицы [5, 6]. Анализ накопленного опыта и оценка современного состояния технологии ММКП позволяют сформулировать такие направления ее развития, как дальнейшее расширение номенклатуры и повышение качества вводимых в обращение упрочняющих наноматериалов, увеличение объемов их производства, необходимость решения крупномасштабных задач композиционного упрочнения [7-9].

Целью настоящего исследования является изучение особенностей формирования и свойств ММКП на основе никеля, содержащих в качестве упрочняющей фазы нано- и микропорошки карбида титана – синтетического сверхтвердого, тугоплавкого, жаропрочного материала, достаточно востребованного для производства металлообрабатывающего инструмента, карбидосталей и защитных покрытий. Металломатричные покрытия на основе никеля характеризуются наибольшим объемом использования в различных отраслях производства, составляющим 75 % от общего объема гальванически осаждаемых металлов. Основными функциями никелевых покрытий являются защита от коррозии и механических повреждений, улучшение прочностных характеристик и износостойкости изделий (особенно эксплуатируемых в условиях сухого трения), решение определенных декоративно-эстетических задач. Однако никелевые покрытия защищают стальную основу только механически, а в порах покрытия происходит

<sup>\*</sup> Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531/2014/К.

ее коррозия. Никелевые покрытия, особенно в тонких слоях, не являются сплошными. При этом значительная пористость может быть выявлена в никелевом покрытии даже толщиной 20 мкм (рис. 1). Поэтому создание высокоплотных, практически беспористых никелевых покрытий до сих пор остается важной научно-прикладной задачей.

Для упрочнения никелевой матрицы использовали нанопорошок (НП) карбида титана, полученный карбидизацией порошка металлического титана марки ПТМк природным газом в потоке азотной плазмы (НП TiC) и

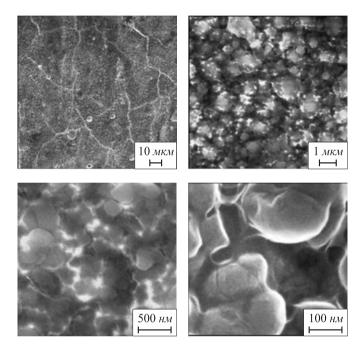


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности электроосажденного никеля

Fig. 1. Electron microscope image of a surface of the electrodeposited nickel

его микропорошок (МП), полученный диспергированием в течение 80 ч в мельнице с твердосплавными шарами и футеровкой карбида титана карботермического печного синтеза стандартной (—63 мкм) гранулометрии (МП ТіС). Характеристики химического и фазового составов и дисперсности используемых порошков приведены в таблице, а микрофотографии нанопорошка — на рис. 2. Порошки карбида однофазные, содержат примеси, обусловленные технологией синтеза, и имеют размерный диапазон частиц, соответствующий 20-80 нм для нанопорошка, 1-5 мкм — для микропорошка. Карбидные наночастицы склонны к образованию микроагрегатов размером до 120 нм.

Исследование параметров осаждения ММКП проводили в стандартном электролите никелирования, содержащем 245 кг/м³ NiSO $_4$ ·7H $_2$ O, 30 кг/м³ H $_3$ BO $_3$ , 20 кг/м³ NaCl, 6 кг/м³ NaF при pH 5,0 – 5,5, температуре 323 K, катодной плотности тока 0,1 – 1,2 кА/м², концентрации порошка 1 – 100 кг/м³ и непрерывном перемешивании электролита. В качестве катодов использовали стальные (Ст 3) образцы. Содержание карбида титана в композиционных покрытиях определяли весовым методом после растворения покрытия в 10 %-м растворе HNO $_3$  (ГОСТ 5744 – 94 с изм.). Процент включения карбида в матрицу рассчитывался как отношение массы нерастворимого остатка к массе покрытия.

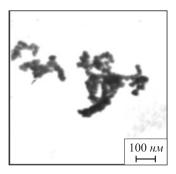
Микротвердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3 методом статического вдавливания перпендикулярно слою покрытия индентора при нагрузке 0,49 Н. Микротвердость покрытий определяли на образцах толщиной 40 мкм по 5 – 6 измерениям диагонали отпечатка.

Исследование влияния катодной плотности на содержание упрочняющей фазы в покрытии проводили при рН электролита 5,0, температуре 323 К и концентрации упрочняющей фазы  $10~{\rm kr/m^3}$ . Можно видеть,

### Основные характеристики порошков карбида титана

#### Main characteristics of titanium carbide powder

Характеристика	HП TiC	MП TiC	
Химический состав основной фазы	TiC <sub>0,95</sub> N <sub>0,05</sub>	TiC	
Содержание основной фазы, %	93,02	96,63	
Содержание примесей, %:			
свободный титан	1,80	_	
свободный углерод	1,10	0,83	
кислород	3,23	2,05	
азот	1,18	0,24	
летучие	0,89	0,25	
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	33 000 – 35 000	600	
Размер частиц, мкм	0,02-0,08	1 – 5	
Форма частиц	ограненная, кубическая	осколочная, неправильная	
Окисленность порошков $\times 10^7$ , кг $O_2/M^2$	9,1	34,2	
Коррозионная стойкость в растворах электролитов	Устойчивы в щелочных и слабокислых растворах		



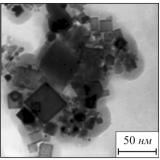


Рис. 2. Микрофотографии нанопорошка карбида титана

Fig. 2. Microphotos of nanopowder of titanium carbide

что повышение катодной плотности тока в пределах от 0,1 до 1,0 к $A/M^2$  для нанопорошка и 0,7 к $A/M^2$  для микропорошка приводит к увеличению содержания упрочняющей фазы в покрытии для НП ТіС с 0,52 до 0.88 %, для МП ТіС с 0.61 до 1.18 %. В то же время четко прослеживается тенденция к увеличению содержания упрочняющей фазы от ее крупности: при катодной плотности тока 1,0 кА/м² содержание упрочняющей фазы в покрытии составляет для НП ТіС 0,88 и МП ТіС 1,18 %. В присутствии упрочняющей нанодисперсной фазы верхний предел рабочей плотности тока электролита составляет 1,0 кА/м², что выше, чем для получения никелевых покрытий в этом электролите (0,5 к $A/m^2$ ). При катодной плотности тока 1,2 к $A/m^2$ покрытия образуются темного цвета, хрупкие и шероховатые, легко отслаивающиеся от основы. Это объясняется увеличением рН в прикатодном слое, обусловленным выделением на катоде водорода, и, как следствие этого, образованием и соосаждением с никелем его гидроксидов.

Исследование влияния концентрации порошков в электролите на содержание упрочняющей фазы в покрытии проводили при рН электролита 5,0, температуре 323 К и катодной плотности тока 1,0 кА/м² для нанопорошка и 0,7 кА/м² для микропорошка. Результаты исследований приведены ниже:

Концентрация НП, МП в электролите,	Содержание упрочняющей фазы в ММКП, %/ Микротвердость, $\pm$ 0,3 ГПа		
$\kappa\Gamma/M^3$	HП TiC	MП TiC	
2,0	0,45/3,5	0,38/2,6	
5,0	0,81/4,2	0,67/2,9	
10,0	0,88/4,4	1,09/3,0	
15,0	0,82/4,4	1,29/3,1	
30,0	0,80/4,6	1,63/3,3	
45,0	0,77/4,6	1,97/3,3	
60,0	0,73/4,4	2,16/3,5	
80,0	0,76/4,6	3,00/3,6	
100,0	не проводили	2,99/3,5	

Можно видеть, что с повышением концентрации нанопорошка в электролите — суспензии до  $5-10 \, \mathrm{kr/m^3}$  содержание упрочняющей фазы в ММКП также растет, в дальнейшем при концентрации нанопорошков  $15-30 \, \mathrm{kr/m^3}$  практически не меняется, а в области концентраций  $45-80 \, \mathrm{kr/m^3}$  несколько снижается. Следовательно, с повышением крупности порошка карбида титана насыщение никелевой матрицы достигается при более высоких содержаниях в ней упрочняющей фазы.

Таким образом, представляется, что использование нанопорошка для получения композиционных покрытий более целесообразно, чем микропорошков. Оптимальными условиями осаждения ММКП никель — НП карбида титана являются: концентрация  $TiC - 5 - 10 \text{ kr/m}^3$ , катодная плотность тока —  $0.9 - 1.0 \text{ kA/m}^2$  при температуре 323 K, pH — 5.0 - 5.5 и непрерывном перемешивании электролита. Выход никеля по току при этих условиях составляет 92 - 94 %.

Исследованы структура и основные свойства (твердость, сцепление со стальной основой, внутренние напряжения, коррозионные свойства, износостойкость) композиционного покрытия на основе никеля с нано- и микропорошком карбида титана и «чистого» никелевого покрытия, т.е. никелевой матрицы. Осаждение ММКП Ni — НП ТіС осуществляли при концентрации нанопорошка в электролите  $5-10~{\rm kr/m^3}$ , катодной плотности тока  $1,0~{\rm kA/m^2}$ . При осаждении ММКП Ni — МП ТіС концентрация микропорошка в электролите составляла  $60-80~{\rm kr/m^3}$ , катодная плотность тока  $-0,7~{\rm kA/m^2}$ . Для осаждения «чистых» никелевых покрытий использовали электролит, не содержащий дисперсной фазы.

Тонкую структуру ММКП с нанопорошком исследовали методами электронной микроскопии и энергодисперсионной спектрометрии. Внутренние напряжения покрытий измеряли методом деформации гибкого катода, сцепление покрытий со стальной основой определяли методом сдвиговых нагрузок, защитную способность покрытий оценивали по величине токов коррозии между покрытием и основой в нейтральном электролите, определяемых методом Розенфельда [10]. Износостойкость образцов толщиной 40 мкм определяли в условиях сухого трения. В качестве контртела использовали стальной шар диам. 0,014 м, выполненный из стали марки ШХ15 и закаленный до твердости 40 НКС, вращающийся под нагрузкой 0,8 Н со скоростью 2 об/с.

При электроосаждении материал композиционного покрытия начинает формироваться непосредственно в электролите, что подтверждается наличием на внешней оболочке частиц, взвешенных в электролите, тонкого слоя металла. В дальнейшем малый радиус частиц и большое отношение площади к массе частиц вызывает более легкое заращивание их в никелевой матрице. Анализ энергодисперсионных спектров электроосажденного никеля и ММКП подтверждает присутствие в них следующих веществ: Ni, O и Ni, Ti, C, O. Количественные соотношения их близки к реальным. Эле-

ментный химический состав электроосажденного никеля (спектр I) и ММКП Ni – НП TiC (спектры 2, 3) представлен ниже:

Элемент	Содержание элемента в отдельных точках покрытий, %, для спектра			
	1	2	3	
Ni	98,20	97,50	97,39	
O	1,80	1,70	1,79	
Ti	_	0,64	0,65	
C	_	0,16	0,17	

Так, по данным рентгеновского энергодисперсионного микроанализа содержание TiC в покрытии составляет 0.80-0.82%, а по данным определения весовым методом -0.85-0.88%. При этом определяемые элементы Ti и C достаточно равномерно распределены в покрытии толщиной 30 мкм (рис. 3), что подтверждает его композиционный характер.

Микротвердость ММКП определяется содержанием в них упрочняющей фазы и размерами ее частиц (см. выше). Микротвердость ММКП Ni – TiC составляет 4,2 – 4,4 ГПа, что в 2,0 раза выше, чем у никелевой матрицы, в 1,45 раза выше чем у ММКП с МП TiC. Сцепление ММКП Ni – НП TiC со стальной основой составляет 30,7 – 32,8 МПа. Износостойкость ММКП Ni – НП TiC в 1,5 раза выше стойкости покрытия с микропорошком, в 1,7 раза – никелевого покрытия. Отжиг ММКП Ni – НП TiC в вакууме при температуре 873 К в течение 75 мин способствует повышению их сцепления с основой до 45,3 – 48,9 МПа (в 1,3 раза), микротвердости – до 5,2 ГПа (в 1,2 раза), износостойкости – в 1,3 раза.

Включение дисперсных частиц в покрытие приводит к снижению внутренних напряжений, особенно при использовании нанопорошка карбида титана. Так, если при толщине 40 мкм у композиционного покрытия с микропорошком ТіС внутренние напряжения в 1,73 раза меньше, чем у чистого никеля, то с наночастицами — в 4,12 раза. Зависимость внутренних напряжений и токов коррозии от толщины покрытий приведены ниже:

Толщина покрытия,	Внутренние напряжения, МПа/ Токи коррозии, мкА/см <sup>2</sup>			
MKM	Ni	Ni – HΠ TiC	$Ni-M\Pi \ TiC$	
5	9,72/0,304	3,62/0,084	5,93/0,183	
10	7,06/0,265	1,67/0,063	3,18/0,169	
20	3,74/0,205	0,59/0,040	1,59/0,145	
30	1,36/0,173	0,52/0,027	0,77/0,109	
40	1,07/0,167	0,26/0,012	0,62/0,060	

Этот эффект, по-видимому, объясняется образованием более мелкозернистой структуры растущего осадка за счет равномерно распределенных в нем частиц дисперсной фазы. Внедрение большего количества частиц микропорошка по сравнению с НП приводит к неравномерной деформации матрицы, захватывающей большие группы зерен, и, как следствие этого, к повышению внутренних напряжений и к снижению коррозионных характеристик.

Величина токов коррозии, возникающих в композиционных покрытиях, намного меньше, чем в никелевой матрице. При толщине покрытия 40 мкм, полученного при использовании микропорошка карбида, значение токов коррозии в нем в 2,78 раза меньше, чем в чистом никеле, а в случае применения нанопорошка карбида титана — меньше в 13,9 раза (см. выше), что свидетельствует об образовании практически беспористых ММКП Ni — НП TiC, обеспечивающих высокие защитные свойства.

Анализ полученных результатов позволяет выделить следующие основные факторы повышения эксплуатационных свойств ММКП никель – карбид титана. При электроосаждении никеля взвешенные в электролите наночастицы карбида благодаря гидродинамическим, молекулярным и электростатическим силам взаимодействуют с поверхностью растущего осадка, что приводит к образованию композиционного покрытия. При этом наночастицы карбида выступают в качестве центров кристаллизации, от которых начинается кристаллизация никеля. Благодаря большому количеству наночастиц карбида, участвующих в процессе, кристал-

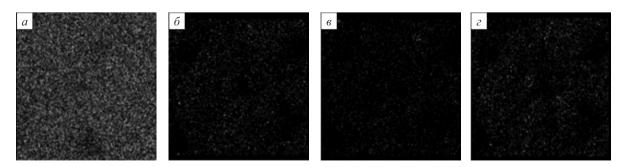


Рис. 3. Результаты микроренттеноспектрального анализа распределения основных элементов в ММКП Ni – НП ТiC: a – Ni;  $\delta$  – Ti;  $\epsilon$  – C;  $\epsilon$  – O

Fig. 3. Results of the microx-ray spectral analysis of the distribution of basic elements in MMKP Ni – nanopowder TiC: a - Ni;  $\delta - \text{Ti}$ ;  $\delta - \text{C}$ ;  $\varepsilon - \text{O}$ 

лизация носит массовый многозародышевый характер. Образующиеся при этом покрытия имеют характерный матовый цвет, очень низкую пористость и повышенные физико-механические свойства. Малый размер частиц карбида и кристаллитов никеля обеспечивает точное копирование микрорельефа поверхности, что увеличивает сцепление композиционного покрытия с основой. Относительно низкое содержание упрочняющей фазы в покрытии Ni – НП ТiC обеспечивает значительно меньший ее расход на 1 м<sup>2</sup> обрабатываемой поверхности и позволяет сохранить ценные свойства матрицы. Низкая концентрация нанопорошка в электролите упрощает эксплуатацию гальванических ванн и снижает потери карбида титана за счет выноса электролита с деталями. Присутствие карбида титана повышает производительность электролита за счет увеличения верхнего предела катодной плотности тока.

Полученный комплекс свойств ММКП Ni — НП ТiC позволяет рекомендовать их для антикоррозионной защиты деталей, а после термической обработки — для упрочнения деталей (валов, втулок, опор скольжения, шпинделей и др.), работающих на износ в условиях трения скольжения при средних (1,5-2,5 м/c) окружных скоростях и невысоких  $(5-6 \text{ M}\Pi a)$  удельных нагрузках.

Выводы. При электроосаждении никеля из электролита — суспензии, нанопорошок карбида титана одновременно выступает в качестве компонента композиционного покрытия никель — карбид титана и эффективного структурообразователя, что обеспечивает формирование покрытия с мелкозернистой беспористой структурой и высокими эксплуатационными свойствами. Определены технологические преимущества получения металломатричных композиционных покрытий на основе никеля с наноразмерным карбидом титана и технические области их наиболее рационального применения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Сайфуллин Р.С. Исследования в области создания композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с дисперсной фазой микро- и наночастиц // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 6. С. 80 – 90.
- Десяткова Г.И., Ягодкина Л.М., Савочкина И.Е., Халдеев Г.В. Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 5. С. 525 – 529.
- **3.** Цупак Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты: автореф. дисс. докт. хим. наук. М., 2008. 40 с.
- Долматов В.Ю. Современная промышленная технология получения детонационных наноалмазов (НА) и основные области их использования. В кн.: Нанотехнологии производству 2006: Труды международной научно-практической конференции. М.: Янус-К, 2006. С. 113 151.
- Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование композиционных электрохимических покрытий никель – нанокарбонитрид хрома // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. № 2. Т. XXII. С. 51 – 57.
- Руднева В.В., Галевский Г.В. Особенности электроосаждения и свойства композиционных покрытий с нанокомпонентами // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 3. С. 39 – 43.
- Колпак В.П. Обеспечение гильзами кристаллизаторов МНЛЗ на ОАО «Запсибметкомбинат». – В кн.: 4-ая Международная конференция «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов»: Сб. докладов. – Харьков: ХГУ, 2003. С. 58 – 60.
- 8. Суховольский С.В. Влияние хром-никелевого покрытия кристаллизатора на качество поверхности непрерывнолитой заготовки. В кн.: Актуальные проблемы электрометаллургии, сварки, качества. Т. 1.: Труды Международной научно-практической конференции. Новокузнецк: СибГИУ, 2006. С. 142 144.
- Гамаюнов И.Г., Баранов А.Н. Защита блюмсов алюминиевых электролизеров от коррозии. – В кн.: Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: Материалы научно-практической конференции. – Иркутск: ИрГТУ, 2008. С. 272 – 274.
- Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.

Поступила 5 февраля 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 5, pp. 335–340.

## METALMATRIX PROTECTIVE COATINGS WITH NANOCOMPONENTS: FORMATION, PROPERTIES, APPLICATION

Galevskii G.V., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair "Non-ferrous metallurgy and chemical engineering", Director of the Institute of Metallurgy and Materials (kafcmet@sibsiu.ru)

**Rudneva V.V.,** Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Non-ferrous metallurgy and chemical engineering"

Garbuzova A.K., Postgraduate of the Chair "Non-ferrous metallurgy and chemical engineering"

**Siberian State Industrial University** (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

Abstract. Electrodeposition conditions, structure and physicomechanical properties (microhardness, coupling with a basis, internal tension, wear resistance, corrosion currents) of metalmatrix composite coverings on the basis of nickel with nanopowder (NP) of titanium carbide (dimensional range (0.02 - 0.08 microns)) and its micropowder (MT) (1 – 5 micron) were investigated. It was established that at electrodeposition of nickel from electrolyte - suspension metal nickel at first is besieged on the nanoparticles weighed in electrolyte then nanoparticles are strongly attached to a substrate, easily and evenly grow into a deposit. Unlike micropowder, nanopowder of carbide is not only a filler, and acts as a strong structure-forming agent in the course of electrocrystallization of nickel and provides its mass multigerminal character that leads to formation of coverings with small sizes of structural fragments, characteristic opaque color, almost pore-free with the increased physicomechanical properties. The coverings contained, %: Ni - 97.39; O - 1.79; Ti - 0.65; C - 0.17. Annealing of coverings in vacuum promotes increased their coupling with a basis in 1.3 times, microhardness - in 1.2 times, wear resistance in 1.3 times. Therefore the Ni - NP TiC covering can be recommended for anticorrosive protection and hardening of the details working very hard at average district speeds and low specific loadings.

**Keywords**: nickel, titanium carbide, nanopowder, micropowder, composite coating, electrolyte – suspension, electrodeposition conditions, structure, physicomechanical properties.

**DOI:** 10.15825/0368-0797-2015-5-335-340

#### REFERENCES

- Saifullin R.S. Researches in the sphere of creation of composite electrochemical coatings (CEC) with dispersed phase of micro- and nanoparticles. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2009, no. 6, pp. 80–90. (In Russ.).
- Desyatkova G.I., Yagodkina L.M., Savochkina I.E., Khaldeev G.V. Composite electrochemical coatings based on nickel. *Zashchita metallov*. 2002, Vol. 38, no. 5, pp. 525–529. (In Russ.).
- 3. Tsupak T.E. *Vysokoproizvoditel'nye protsessy elektroosazhdeniya nikelya i splava nikel' fosfor iz elektrolitov, soderzhashchikh karbonovye kisloty* [High-perfermance processes of electrodeposition conditions of nickel and nickel phosphorus alloy from the electrolytes containing carboxylic acids]: Dr. Chem. Sci. diss. Moscow, 2008. 40 p. (In Russ.).
- **4.** Dolmatov V.Yu. Modern industrial detonating nanodiamond technologies (ND) and the main field of their usage. In: *Nanotekhnologii proizvodstvu 2006: Trudy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Nanotechnologies for production 2006: Proceedings of the International scientific and practical conference] Moscow: Yanus-K, 2006, pp. 113–151. (In Russ.).
- Shiryaeva L.S., Nozdrin I.V., Galevskii G.V., Rudneva V.V. The research of composite electrochemical coatings of nickel chromium nanocarbonitrides. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2014, no. 2, Vol. XXII, pp. 51–57. (In Russ.).

- Rudneva V.V., Galevskii G.V. Peculiarities of electrodeposition conditions and features of composite coatings with nanocomponents. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2007, no. 3, pp. 39–43. (In Russ.).
- Kolpak V.P. Supply with crystallizer tubes of Continuous Casting Machines at JSC «Zapsibmetcombinat». In: 4-aya Mezhdunarodnaya konferentsiya «Oborudovanie i tekhnologii termicheskoi obrabotki metallov i splavov»: Sb. dokladov [The 4th International Conference "Equipment and technology of heat treatment of metals and alloys": Reports]. Kharkiv: KhGU, 2003, pp. 58–60.
- 8. Sukhovol'skii S.V. Influence of chromium-nickel coatings of a crystallizer on the quality of continuous casting work pieces. In.: Aktual'nye problemy elektrometallurgii, svarki, kachestva. T. 1: Trudy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. [Actual problems of electrometallurgy, welding, quality. Vol. 1: Proceedings of the International scientific and practical conference]. Novokuznetsk: SibGIU, 2006, pp. 142–144. (In Russ.).
- Gamayunov I.G., Baranov A.N. Corrosion protection of steel bars in aluminum electrolyzers. In.: Perspektivy razvitiya tekhnologii, ekologii i avtomatizatsii khimicheskikh, pishchevykh i metallurgicheskikh proizvodstv: Materialy nauchno-prakticheskoi konferentsii [Perspectives of technology development, ecology and automation of chemical, food and metallurgical processing: Works of scientific-practical conference]. Irkutsk: IrGTU, 2008, pp. 272–274. (In Russ.).
- Gamburg Yu.D. Gal'vanicheskie pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu [Galvanic coatings. Usage reference book]. Moscow: Tekhnosfera, 2006. 216 p.

Acknowledgements. The work was performed in SibSIU in the frames of the designed part of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation no. 11.1531/2014/K.

Received February 5, 2015