

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ «НИКЕЛЬ — КАРБИД ТИТАНА»

G.V. Galevsky, V.V. Rudneva, A.K. Garbuzova

ELECTRODEPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF A COMPOSITE COVERING «NICKEL — TITANIUM CARBIDE»

Исследованы условия электроосаждения, структура и физико-механические свойства (микротвердость, сцепление с основой, внутренние напряжения, износостойкость, токи коррозии) гальванических композиционных покрытий на основе никеля с нанопорошком (НП) карбида титана (размерный диапазон 0,02–0,08 мкм) 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 вырастают в осадок. В отличие от микропорошка, нанопорошок карбида не только является наполнителем, но и 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. Покрытие Ni — НП TiC может быть рекомендовано для антикоррозионной защиты и упрочнения деталей, работающих на износ при средних окружных скоростях и невысоких удельных нагрузках.

НИКЕЛЬ; КАРБИД ТИТАНА; КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ; ЭЛЕКТРОЛИТ — СУСПЕНЗИЯ; СТРУКТУРА; СВОЙСТВА.

Electrodeposition conditions, structure, as well as physical and mechanical properties (microhardness, coupling with a basis, internal tension, wear resistance, corrosion currents) of galvanic 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) are investigated. It is 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 growing into a deposit. Unlike micropowder, nanopowder of carbide is not only a filler, acting as a strong structure-forming agent in the course of electrocrystallization of nickel and providing its mass multigermlinal character that leads to formation of coverings with small sizes of structural fragments, characteristic opaque color, almost pore-free with the increased physical and mechanical properties. The coverings contain, %: Ni — 97,39; O — 1,79; Ti — 0,65; C — 0,17. Annealing of the coverings in vacuum promotes the increase of their coupling with a basis by 1,3 times, microhardness by 1,2 times, wear resistance by 1,3 times. Covering Ni — NP TiC can be recommended for anticorrosive protection and hardening of the details working very hard at average district speeds and low specific loadings.

NICKEL, TITANIUM CARBIDE, COMPOSITE COVERING, ELECTROLYTE — SUSPENSION.

Введение

Электроосаждаемые, или гальванические, композиционные покрытия (ГКП) формируют-

ся при осаждении металла в виде тонкого слоя на изделия с электропроводящей поверхностью из электролитов — суспензий, содержащих дисперсную фазу. Технология композиционного

электроосаждения получила развитие благодаря научным школам профессоров Р.С. Сайфуллина (КГТУ), Г.В. Халдеева (ПГУ), Т.Е. Цупак (РГХТУ), В.Ю. Долматова (СПбГПУ), основные достижения которых обобщены в работах [1–4]. Благодаря включению частиц в покрытие его эксплуатационные свойства повышаются, что позволяет с помощью ГКП успешно решать многие практические задачи по поверхностному упрочнению конструкционных деталей, инструментальной оснастке и восстановлению их быстроизнашивающихся частей. Для улучшения характеристик ГКП необходимо повышать уровень дисперсности упрочняющей фазы и в пределе использовать ее с такими частицами, размер которых существенно меньше размера зерна матрицы. Это улучшает качество электроосаждаемых матриц за счет повышения адгезии к подложке, снижения пористости и микрошероховатости, формирует матрицу с равновесной субзеренной структурой и равномерным содержанием частиц, повышает уровень физико-механических свойств покрытий, расширяет технологические возможности процесса получения ГКП из-за незначительной седиментации наноразмерных частиц в электролитах-суспензиях. Эти обстоятельства определяют постоянное стремление специалистов, работающих в области технологии ГКП, использовать в качестве упрочняющей фазы материалы высокой дисперсности, в том числе и наноразмерно-го уровня [5–10].

Анализ накопленного опыта и оценка современного состояния технологии ГКП позволяют сформулировать следующие задачи, требующие первоочередного решения:

дальнейшее расширение номенклатуры и повышение качества вводимых в обращение упрочняющих наноматериалов, увеличение объемов их производства;

реализация технологий ГКП в условиях постоянно ужесточающихся экологических требований, что снижает известные конкурентные преимущества ряда процессов, например хромирования из электролитов на основе соединений хрома (VI), и повышает востребованность альтернативных процессов, например композиционного никелирования;

необходимость решения крупномасштабных задач композиционного упрочнения, например:

защиты внутренней поверхности медных гильз кристаллизаторов сортовых машин непрерывного литья заготовок за счет создания хром-карбидокремниевых покрытий, существенно повышающего стойкость гильзы и качество непрерывнолитой заготовки [11]; защиты стенок медного кристаллизатора слябовых установок непрерывной разливки стали за счет создания хромоникелевого покрытия, сочетающего высокую теплопроводность, износ- и коррозионностойкость, повышающего стойкость кристаллизатора в 5 раз и снижающего количество слябов, пораженных паукообразными трещинами, в 4 раза [12]; защиты катодных блюмсов алюминиевых электролизеров от растворения при разрушении подины за счет создания хром-углеродного покрытия [13].

Цель настоящего исследования — изучение особенностей формирования и свойств ГКП 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.

Наибольший объем использования в различных отраслях производства имеют гальванические покрытия на основе никеля; они составляют 75 % от общего объема гальванически осаждаемых металлов. Основные функции никелевых покрытий: 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 ее коррозия. Никелевые покрытия, особенно в тонких слоях, не являются сплошными. Это обусловлено самим характером их образования и разрастания: в первый период осаждения на инородную подложку образуются определенные зародыши, которые постепенно разрастаются в островки, и лишь на более позднем этапе роста происходит срастание островков в сплошной слой. При этом значительная пористость может быть выявлена в никелевом покрытии даже толщиной 20 мкм (рис. 1). Поэтому создание высо-

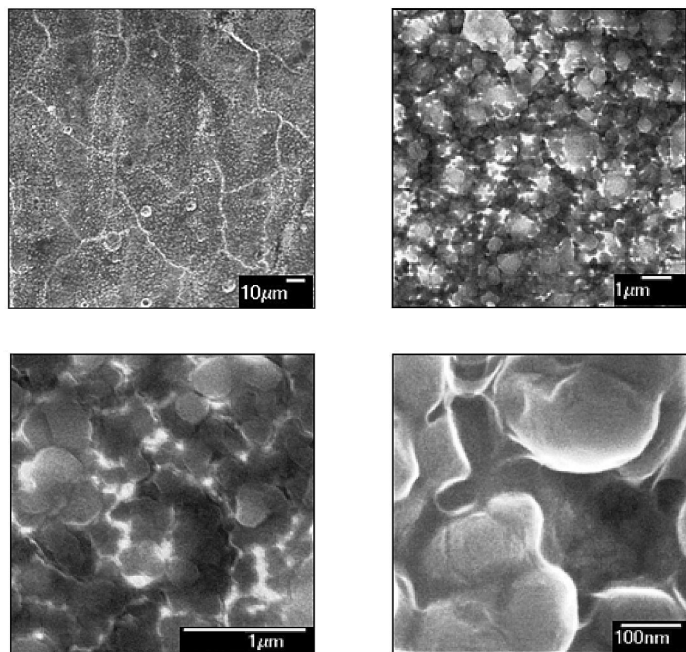


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности электроосажденного никеля

коплотных, практически беспористых никелевых покрытий до сих пор остается важной научно-прикладной задачей.

Электроосаждение покрытий

Для упрочнения никелевой матрицы использовались нанопорошок карбида титана, полученный карбидизацией порошка металлического титана марки ПТМк природным газом в потоке азотной плазмы, и его микропорошок, полученный диспергированием в течение 80 часов в мельнице с твердосплавными шарами и футеровкой карбида титана карботермического печного синтеза стандартной гранулометрии (-63 мкм) (МП TiC). Характеристики химического и фазового составов и дисперсности используемых порошков приведены в табл. 1, а микрофотографии, полученные методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, — на рис. 2. Можно видеть, что порошки однофазные и содержат примеси, обусловленные технологией синтеза.

Анализ микрофотографий позволяет установить следующий размерный диапазон частиц, соответствующий $20\text{--}80 \text{ нм}$ для нанопорошка. Карбидные наночастицы склонны к образованию микроагрегатов размером до 120 нм .

Исследование параметров осаждения ГКП проводилось в стандартном электролите никелирования, содержащем, кг/м^3 , $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 245$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30$, $\text{NaCl} - 20$, $\text{NaF} - 6$ при $pH = 5,0\text{--}5,5$, температуре 323 К , катодной плотности тока $0,1\text{--}1,2 \text{ кА/м}^2$, концентрации порошка $1\text{--}100 \text{ кг/м}^3$ и непрерывном перемешивании электролита. Для приготовления электролита-суспензии к навеске порошка добавляли небольшое количество чистого электролита, перемешивали до полного смачивания порошка, количественно переносили в электролизер и разбавляли до требуемой концентрации. Корректировка pH производилась с помощью растворов NaOH или H_2SO_4 . Свежеприготовленный электролит прорабатывался в течение 2-х часов при катодной плотности тока $0,01\text{--}0,02 \text{ кА/м}^2$.

В условиях лабораторных исследований осаждение покрытий проводилось в стеклянных термостатированных электролизерах емкостью $0,001 \text{ м}^3$ при перемешивании суспензии магнитной мешалкой. Скорость движения электролита составляла $0,25\text{--}0,75 \text{ м/с}$. В качестве катодов использовались стальные (Ст. 3) образцы с площадью поверхности $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, обезжиренные перед нанесением покрытий мелом и декапированные в 10 %-м растворе HCl . Анодами

Таблица 1

Основные характеристики порошков карбида титана

| Характеристика | НП TiC | МП TiC |
|---|--|--------------------------|
| Химический состав основной фазы | TiC _{0,95} N _{0,05} | 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 ² /кг | 33000–35000 | 600 |
| Размер частиц, мкм | 0,02–0,08 | 1–5 |
| Форма частиц | Ограниченная, кубическая | Осколочная, неправильная |
| Окисленность порошков, ×10 ⁷ кг O ₂ /м ² | 9,1 | 34,2 |
| Коррозионная стойкость в растворах электролитов | Устойчивы в щелочных и слабокислых растворах | |

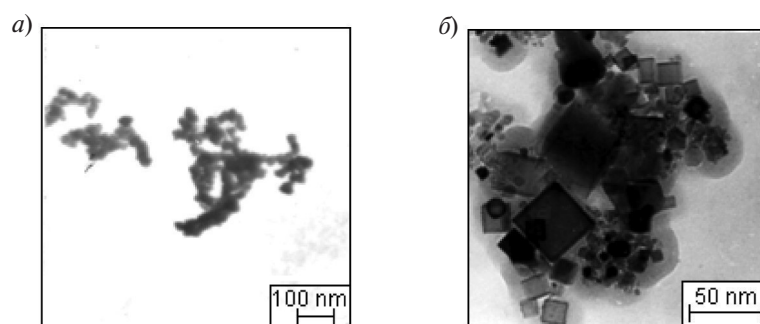


Рис. 2. Микрофотографии нанопорошка карбида титана

служили никелевые пластины размером 0,08×0,1 м, заключенные в чехлы из ткани типа «хлорин». Выход по току определялся весовым методом с помощью последовательно подключенного к электролизеру медного кулометра.

Содержание карбида титана в композиционных покрытиях определялось весовым методом после растворения покрытия в 10 %-м растворе HNO₃ (ГОСТ 5744–94 с изм.). Процент включения карбида в матрицу рассчитывался как отношение массы нерастворимого остатка к массе покрытия.

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

Исследовалось влияние катодной плотности тока и концентрации порошков в электролите на содержание упрочняющей фазы в покрытиях и их микротвердость. Результаты исследования приведены в табл. 2, 3.

Исследование влияния катодной плотности на содержание упрочняющей фазы в покрытии проводилось при *pH* электролита 5,0, температуре 323 К и концентрации упрочняющей фазы 10 кг/м³. Результаты исследования приведены в табл. 2. Можно видеть, что повышение катодной плотности тока в пределах 0,1–1,0 кА/м² для нанопорошка и 0,1–0,7 кА/м² для микропорошка приводит к увеличению содержания упрочняющей фазы в покрытии: для НП–TiC с 0,52 до 0,88; МП–TiC с 0,61 до 1,18 %. В то же время четко прослеживается тенденция к увеличению содержания упрочняющей фазы от ее крупности:

Таблица 2

**Зависимость содержания упрочняющей фазы в ГКП
от катодной плотности тока**

| Катодная плотность тока, кА/м ² | Содержание упрочняющей фазы в ГКП, % | |
|---|---|----------------------------|
| | НП TiC | МП TiC |
| 0,1 | 0,52 | 0,61 |
| 0,3 | 0,57 | 0,69 |
| 0,5 | 0,62 | 0,85 |
| 0,7 | 0,71 | 1,18 |
| 1,0 | 0,88 | Некачественные покрытия |
| 1,2 | Некачественные покрытия | Некачественные покрытия |

Таблица 3

**Зависимость содержания упрочняющей фазы в ГКП
и их микротвердости от концентрации порошков в электролите**

| Концентрация НП, МП в электролите, кг/м ³ | Содержание упрочняющей фазы в ГКП, % (Микротвердость ± 0,3 ГПа) | |
|--|---|----------|
| | НП TiC | МП 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 проводились | 2,99/3,5 |

при катодной плотности тока 1,0 кА/м² содержание упрочняющей фазы в покрытии составляет для НП — TiC 0,88, для МП TiC 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 данном электролите (0,5 кА/м²). При катодной плотности тока 1,2 кА/м² покрытия образуются темного цвета, хрупкие и шероховатые, легко отслаивающиеся от основы. Это объясняется увеличением *pH* в прикатодном слое, что обусловлено 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 проводилось при *pH* электролита 5,0, температуре 323 К и катодной плотности тока 1,0 кА/м² для нанопорошка, 0,7 кА/м² — для микропорошка. Результаты исследований приведены в табл. 3. Можно видеть, что с повышением концентрации нанопорошка в электролите-суспензии до 5–10 кг/м³ содержание упрочняющей фазы в ГКП также растет, в дальнейшем, при концентрации нанопорошков 15–30 кг/м³ практически не меняется, а в области концентраций 45–80 кг/м³ несколько снижается. Следовательно, с повышением крупности порошка карбида титана насыщение ни-

келевой матрицы достигается при более высоких содержаниях в ней упрочняющей фазы.

Таким образом, представляется, что для получения композиционных покрытий использование нанопорошка более целесообразно, чем микропорошков. Оптимальные условия осаждения ГКП «никель — НП карбида титана»: концентрация TiC — 5–10 кг/м³, катодная плотность тока — 0,9–1,0 кА/м² при температуре 323 К, $pH = 5,0–5,5$ и непрерывном перемешивании электролита. Выход никеля по току при этих условиях составляет 92–94 %.

Структура и физико-механические свойства покрытия

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 ГКП «Ni — НП TiC» осуществляли при концентрации нанопорошка в электролите 5–10 кг/м³ и катодной плотности 1,0 кА/м². При осаждении ГКП «Ni — НП TiC» концентрация микропорошка в электролите составляла 60–80 кг/м³, катодная плотность тока 0,7 кА/м². Для осаждения «чистых» никелевых покрытий использовали электролит такого же состава, не содержащий дисперсной фазы.

Тонкая структура ГКП с нанопорошком исследовалась методами электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.

Для изучения основных морфологических типов микро- и нанопорошков, определения их формы и линейных объектов использовался полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JSM-6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F, укомплектованный конической объективной линзой с сильным возбуждением. Такая объективная линза обеспечивает гарантированное разрешение 1,0 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ и 2,2 нм при 1 кВ. На первом этапе исследования формировалось изображение микро-рельефа поверхности образцов во вторичных электронах. Далее при относительно небольшом, но достаточном для идентификации всех объектов увеличении ($\times 2000–3000$) осуществ-

лялся обзор всей поверхности приготовленных образцов с целью выявления наиболее характерных их участков. На этих участках проводился более подробный анализ, позволяющий достоверно определить форму, длину и диаметр микро- и нанообъектов.

Для определения элементного состава образцов ГКП использовался метод энергодисперсионной спектроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6480 LV с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA. Данный метод в сочетании с растровой электронной микроскопией позволяет проводить количественный элементный анализ в интервале от B до U в объеме порядка 1–3 кубических мкм. Чувствительность метода составляет 0,1 % ат. Относительная погрешность измерения равна 5 % отн.

Внутренние напряжения покрытий измеряли методом деформации гибкого катода. Сцепление покрытий со стальной основой оценивали методом сдвиговых нагрузок, для чего образцы склеивали клеем ВК-9 при площади склеивания $0,35 \cdot 10^{-4}$ м², толщине слоя $0,5 \cdot 10^{-3}$ м и после высыхания в течение 24 часов испытывали на разрывной машине модели Р-0,5. Защитную способность покрытий оценивали по величине определяемых методом Розенфельда токов коррозии между покрытием и основой в нейтральном электролите. Износостойкость образцов толщиной 40 мкм определяли в условиях сухого трения. В качестве контртела использовался стальной шар диаметром 0,014 м, выполненный из стали ШХ15 и закаленный до твердости 40 HRC, вращающийся под нагрузкой 0,8 Н со скоростью 2 об/с. Методики определения внутренних напряжений, сцепления покрытия с основой, токов коррозии и износостойкости подробно описаны в работах [14–16].

При электроосаждении материал композиционного покрытия начинает формироваться непосредственно в электролите, что подтверждается наличием тонкого слоя металла на внешней оболочке частиц, взвешенных в электролите. В дальнейшем малый радиус частиц и большое отношение площади к массе частиц вызывает более легкое зарастивание их в никелевой матрице. Анализ энергодисперсионных спектров электроосажденного никеля и ГКП

подтверждает присутствие в них Ni, O и Ni, Ti, C, O. Количественные соотношения их близки к реальным (табл. 4). Так, по данным рентгеновского энергодисперсионного микроанализа содержание TiC в покрытии составляет 0,80–0,82 %, а по данным определения весовым методом, т. е. по величине нерастворенного осадка, — 0,85–0,88 %. При этом для определяемых элементов характерно достаточно равномерное распределение в покрытии толщиной 30 мкм (рис. 3), что подтверждает его композиционный характер.

Микротвердость ГКП определяется содержанием в них упрочняющей фазы и размерами ее частиц (см. табл. 3). Микротвердость ГКП «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 ГКП с МП TiC. Сцепление ГКП «Ni–НП TiC» со стальной основой составляет 30,7–32,8 МПа. Износостойкость ГКП «никель — НП TiC» в 1,5 раза выше стойкости покрытия с микропорошком и в 1,7 — стойкости никелевого покрытия. Отжиг ГКП «Ni — НП TiC» в вакууме при температуре 873 К в течение 75 минут 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 TiC внутренние напряжения в 1,73 раза меньше, чем у чистого никеля, то с наночастицами — в 4,12 раза (см. табл. 4). Этот эффект, по-видимому, объясняется образованием более мелкозернистой структуры растущего осадка за счет равномерно распределенных в нем частиц дисперсной фазы. Внедрение крупных частиц микропорошка по сравнению с НП приводит к неравномерной деформации матрицы, захватывающей большие группы зерен, а 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, что свидетельствует об образовании практически беспористых ГКП «Ni — НП TiC», обеспечивающих высокие защитные свойства.

Таблица 4

Элементный химический состав электроосажденного никеля (спектр 1) и ГКП Ni — НП TiC (спектры 2, 3)

| Элемент | Содержание элемента в отдельных точках покрытий, % | | |
|---------|--|----------|----------|
| | Спектр 1 | Спектр 2 | Спектр 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 |

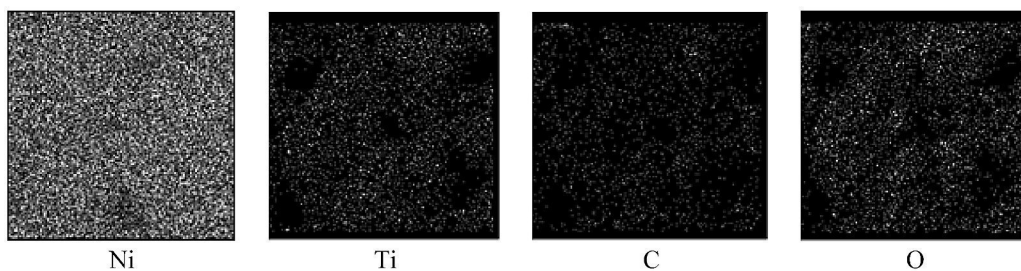


Рис. 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения основных элементов в ГКП Ni — НП TiC

Анализ и обсуждение результатов

Анализ полученных данных показывает, что введение НП карбида титана в электролит приводит к изменению таких технологических параметров электроосаждения, как допустимая катодная плотность тока и концентрация упрочняющей фазы в электролите.

Возрастание допустимой катодной плотности тока при введении в электролит второй фазы обусловлено, по-видимому, ускорением катодного процесса, связанным со стабилизацией значений pH в прикатодном слое, сдвигом потенциала выделения никеля в положительную сторону. Так, для исследуемого электролита никелирования установлен следующий характер изменения катодной плотности тока в зависимости от дисперсности наполнителя: $(Ni) 0,5 \text{ кА/м}^2 \rightarrow (Ni + НП) 0,7 \text{ кА/м}^2 \rightarrow (Ni + НП) 1,0 \text{ кА/м}^2$. Благодаря этому электролит с нанопорошком более производительен, что делает его перспективным для получения композиционных покрытий, эксплуатируемых в условиях повышенного износа, и восстановления изношенных поверхностей.

В присутствии нанопорошка насыщение покрытия частицами происходит при меньшем их массовом содержании в покрытии и концентрации в электролите и не сопровождается снижением микротвердости. Подобное явление обусловлено значительным возрастанием числа наночастиц в единице объема и достижением в связи с этим дисперсионного упрочнения металлической матрицы. Наблюдаемое некоторое снижение содержания упрочняющей фазы в покрытии с ростом концентрации нанопорошков в электролите обусловлено развитием при высоких концентрациях процессов коагуляции наночастиц.

Анализ полученных результатов позволяет также выделить следующие основные факторы повышения эксплуатационных свойств ГКП «никель — карбид титана». Наночастицы карбида титана обладают высокой химической и адсорбционной активностью, образуют устойчивые к седиментации и коагуляции электролиты-суспензии, благодаря малой массе эффективно переносятся к покрываемой поверхности. При электроосаждении никеля наночастицы карбида выступают в качестве центров, от которых начинается кристаллизация никеля. Благодаря большому количеству наночастиц карбида, участвующих в процессе, кристаллизация носит мас-

совый многозародышевый характер, а образующиеся покрытия имеют малые размеры структурных фрагментов, характерный матовый цвет и низкую пористость. Малый размер частиц карбида и кристаллитов никеля обеспечивает точное копирование микрорельефа поверхности, что увеличивает сцепление композиционного покрытия с основой. В отличие от микропорошка, нанопорошок карбида является не только наполнителем металлической никелевой матрицы, но и выступает в качестве ее модификатора. Относительно низкое содержание упрочняющей фазы в покрытии «Ni — НП TiC» обеспечивает значительно меньший ее расход на 1 м^2 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.

Технологические рекомендации по применению ГКП «Ni — НП — TiC»

Полученный комплекс свойств ГКП «Ni — НП TiC» позволяет рекомендовать их для антикоррозионной защиты деталей, а после термообработки — для упрочнения деталей, работающих на износ в условиях трения скольжения при средних окружных скоростях ($1,5\text{--}2,5 \text{ м/с}$) и невысоких удельных нагрузках ($5\text{--}6 \text{ МПа}$), — валов, втулок, опор скольжения, шпинделей и др.

Выводы

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

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531/2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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. науч. Москва. 2008. 40 с.
4. Долматов В.Ю. Современная промышленная технология получения детонационных наноалмазов (НА) и основные области их использования // Нанотехнологии — производству. 2006: Труды междунар. науч.-практ. конф. М.: Янус-К. 2006. С. 113–151.
5. Ноздрин И.В., Руднева В.В., Галевский Г.В. Гальванические композиционные покрытия цинк — диборид хрома: электроосаждение и свойства // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов. СибГИУ. Москва-Новокузнецк. 2014. Вып. 32. С. 106–112.
6. 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.
7. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование физико-механических свойств электроосаждаемого композиционного материала никель — нанокарбонитрид хрома // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 62–67.
8. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Применение нанокарбонитрида хрома в композиционных гальванических покрытиях на основе никеля // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2014. № 3(9). С. 48–52.
9. Галевский Г.В., Руднева В.В. Антикоррозионное композиционное покрытие цинк — наноборид хрома: электроосаждение, структура, свойства // Актуальные проблемы современного машиностроения: Труды Междунар. науч.-практ. конф. Томск: Изд-во ТПУ. 2014. С. 220–224.
10. Руднева В.В. Развитие теории и нанотехнологии электроосаждения композиционных покрытий // Вестник РАЕН: Проблемы развития металлургии в России (тематический номер). 2006. Т. 6. № 3. С. 63–68.
11. Колпак В.П. Обеспечение гильзами кристаллизаторов МНЛЗ на ОАО «Запсибметкомбинат» // «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов»: сборник докладов. 4 Междунар. конф. Харьков: ХГУ. 2003. С. 58–60.
12. Суховольский С.В. Влияние хром-никелевого покрытия кристаллизатора на качество поверхности непрерывнолитой заготовки // Актуальные проблемы электрометаллургии, сварки, качества: Тр. междунар. науч.-практ. конф. Новокузнецк. СибГИУ. 2006. Т. 1. С. 142–144.
13. Гамаюнов И.Г., Баранов А.Н. Защита блумсов алюминиевых электролизеров от коррозии // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: материалы науч.-практ. конф. Иркутск: Изд-во ИрГТУ. 2008. С. 272–274.
14. Руднева В.В., Галевский Г.В. Особенности электроосаждения и свойства композиционных покрытий с наноконпонентами // Изв. вузов. Черная металлургия. 2007. № 3. С. 39–43.
15. Полях О.А., Руднева В.В., Галевский Г.В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для композиционного никелирования и хромирования. М.: Флинта: Наука, 2006. 188 с.
16. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006. 216 с.

REFERENCES

1. Sayfullin R.S. Issledovaniya v oblasti sozdaniya kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytiy (KEP) s dispersnoy fazoy mikro- i nanochastits. [Researches in the field of creation of the composite electrochemical coverings (CEC) with a disperse phase micro and nanoparticles]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2009. № 6. S. 80–90. (rus.)
2. Desyatкова G.I., Yagodkina L.M., Savochkina I. Ie., Khaldeyev G.V. Kompozitsionnyye elektrokhimicheskiye pokrytiya na osnove nikelya. [Composite electrochemical coverings on the basis of nickel]. *Zashchita metallov*. 2002. T. 38. № 5. S. 525–529. (rus.)
3. Tsupak T.Ie. Vysokoproizvoditelnyye protsessy elektroosazhdeniya nikelya i splava nikel — fosfor iz elektrolitov, soderzhashchikh karbonovyye kisloty: avtoref. diss. ...dokt. khim. nauk. [High-performance processes of electrodeposition of nickel and alloy nickel — phosphorus from the electrolytes containing carbonic acids]. Moscow. 2008. 40 s. (rus.)
4. Dolmatov V.Iu. Sovremennaya promyshlennaya tekhnologiya polucheniya detonatsionnykh nanoalmazov

(NA) i osnovnyye oblasti ikh ispolzovaniya. [Modern industrial technology of receiving detonation nanodiamonds (ND) and the main areas of their use]. *Nanotekhnologii — proizvodstvu — 2006: Trudy mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* M.: Yanus-K. 2006. S. 113–151. (rus.)

5. **Nozdrin I.V., Rudneva V.V., Galevskiy G.V.** Galvanicheskiye kompozitsionnyye pokrytiya tsink — diborid khroma: elektroosazhdeniye i svoystva. [Electroplated composite coatings zinc — diboride chrome: electrodepositon and properties]. *Vestnik gorno-metallurgicheskoy sektsii RAEN. Otdeleniye metallurgii: sb. nauch. trudov.* SibSIU. Moscow-Novokuznetsk. 2014. T. 32. S. 106–112. (rus.)

6. **Shiryayeva L.S., Nozdrin I.V., Galevskiy G.V., Rudneva V.V.** Issledovaniye kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytiy nikel — nanokarbonitrid khroma. [Research of composite electrochemical coverings nickel — nanocarbonitride chrome]. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti.* 2014. № 2. T. XXII. S. 51–57. (rus.)

7. **Shiryayeva L.S., Nozdrin I.V., Galevskiy G.V., Rudneva V.V.** Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv elektroosazhdayemogo kompozitsionnogo materiala nikel — nanokarbonitrid khroma. [Research of physicomechanical properties of the electrobesieged composite material nickel — nanocarbonitride chrome]. *Perspektivnyye materialy.* 2014. № 7. S. 62–67. (rus.)

8. **Shiryayeva L.S., Nozdrin I.V., Galevskiy G.V., Rudneva V.V.** Primeneniye nanokarbonitrida khroma v kompozitsionnykh galvanicheskikh pokrytiyakh na osnove nikelya. [Application of a nanocarbonitride of chrome in composite electroplated coatings on the basis of nickel]. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrialnogo universiteta.* 2014. № 3(9). S. 48–52. (rus.)

9. **Galevskiy G.V., Rudneva V.V.** Antikorrozionnoye kompozitsionnoye pokrytiye tsink — nanoborid khroma: elektroosazhdeniye, struktura, svoystva. [Anticorrosive composite covering zinc — nanoborid chrome: electrodepositon, structure, properties]. *Aktualnyye problemy sovremennogo mashinostroyeniya: Trudy mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* Tomsk: Izd-vo TPU. 2014. S. 220–224. (rus.)

10. **Rudneva V.V.** Razvitiye teorii i nanotekhnologii elektroosazhdeniya kompozitsionnykh pokrytiy. [Development of the theory and nanotechnology of electrodeposition of composite coverings]. *Vestnik RAEN: Problemy razvitiya metallurgii v Rossii (tematicheskii nomer).* 2006. T. 6. № 3. S. 63–68. (rus.)

11. **Kolpak V.P.** Obespecheniye gilzami kristallizatorov MNLZ na OAO «Zapsibmetkombinat». [Providing with sleeves of crystallizers MNLZ on «Zapsibmetkombinat»]. «*Oborudovaniye i tekhnologii termicheskoy obrabotki metallov i splavov*»: *sbornik dokladov.* 4 Mezhdunar. konf. Kharkov: KhGU. 2003. S. 58–60. (rus.)

12. **Sukhovolskiy S.V.** Vliyaniye khrom-nikelevogo pokrytiya kristallizatora na kachestvo poverkhnosti nepreryvnolitoi zagotovki. [Influence chrome — a nickel covering of a crystallizer on quality of a surface of nepreryvnolity preparation]. *Aktualnyye problemy elektrometallurgii, svarki, kachestva.* Tr. mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Novokuznetsk: SibSIU. 2006. T. 1. S. 142–144. (rus.)

13. **Gamayunov I.G., Baranov A.N.** Zashchita blyumsov alyuminiyevykh elektrolizerov ot korrozii. [Protection of blyums of aluminum electrolyzers against corrosion]. *Perspektivy razvitiya tekhnologii, ekologii i avtomatizatsii khimicheskikh, pishchevykh i metallurgicheskikh proizvodstv: materialy nauch.-prakt. konf.* Irkutsk: IrGTU. 2008. S. 272–274. (rus.)

14. **Rudneva V.V., Galevskiy G.V.** Osobennosti elektroosazhdeniya i svoystva kompozitsionnykh pokrytiy s nanokomponentami. [Features of electrodeposition and property of composite coverings with nanocomponents]. *Izv. vuz. Chernaya metallurgiya.* 2007. № 3. S. 39–43.

15. **Polyakh O.A., Rudneva V.V., Galevskiy G.V.** Plazmometallurgicheskoye proizvodstvo karbida kremniya dlya kompozitsionnogo nikelirovaniya i khromirovaniya. [Plasma metallurgical production of carbide of silicon for composite nickel plating and chromium plating]. M.: Flinta: Nauka, 2006. 188 s. (rus.)

16. **Gamburg Iu.D.** Galvanicheskiye pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu. [Electroplated coatings. Reference book on application]. M.: Tekhnosfera, 2006. 216 s. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ГАЛЕВСКИЙ Геннадий Владиславович — доктор технических наук профессор заведующий кафедрой Сибирского государственного индустриального университета. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

РУДНЕВА Виктория Владимировна — доктор технических наук профессор Сибирского государственного индустриального университета. 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42. E-mail: kafcmet@mail.ru

ГАРБУЗОВА Алина Константиновна — аспирант Сибирского государственного индустриального университета. 654007, Новокузнецк, Ул. Кирова 42. E-mail: vind09@mail.ru

AUTHORS

GALEVSKII Gennadiy V. — Siberian State Industrial University. 42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007. E-mail: kafcmet@sibsiu.ru

RUDNEVA Viktoria V. Siberian State Industrial University. 42, Kirov St, Novokuznetsk, Russia, 654007. E-mail: kafcmet@mail.ru

GARBUZOVA Alina K. — Siberian State Industrial University. 654007, Novokuznetsk, Kirov St. 42. E-mail: vind09@mail.ru