



doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-5.

Электроосаждение железа и его сплавов

В.И. Бусько¹, В.В. Жуликов^{1,2✉}

¹Российский химико-технологический Университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4

e-mail: vladimirzh91@gmail.com

Аннотация. Проведен аналитический обзор литературных данных, посвященных процессу электроосаждения железа и его сплавов из водных растворов. Рассмотрены процессы электроосаждения железа и его сплавов из водных растворов, а также основные области применения данных гальванических покрытий. Рассмотрены основные технологические преимущества применения железных покрытий при восстановлении стальных деталей. Представлены составы электролитов, применяемых в промышленности и условия осаждения железных покрытий. Рассмотрены технологические особенности нанесения железных покрытий из промышленных электролитов. Представлены данные о влиянии некоторых органических добавок на процесс электроосаждения железа. Рассмотрено влияние концентрации ионов Fe^{3+} в электролитах железнения на процесс электроосаждения железных покрытий и их физико-механические свойства. Представлены данные о физико-механических свойствах железных покрытий, полученных при различных режимах электролиза. Рассмотрены нестационарные режимы электролиза, применяемые в промышленности для нанесения железных покрытий. Исследовано влияние условий осаждения покрытий на их механические свойства. Рассмотрены технологические особенности процессов электроосаждения сплавов железа. Рассмотрено совместное осаждение железа с никелем, хромом, титаном, фосфором, молибденом, ванадием, вольфрамом. Представлены данные о составах электролитов и условиях электроосаждения данных сплавов. Рассмотрены основные области применения электрохимических сплавов железа. Представлена информация об источниках данных, рассмотренных в данной работе.

Ключевые слова: железо, электроосаждение, электрохимические покрытия, нестационарный электролиз, электрохимические сплавы.

Для цитирования: Бусько В.И., Жуликов В.В. Электроосаждение железа и его сплавов // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 48-61. doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-5.

Статья получена: 22.12.2020, опубликована 01.03.2021.

Electroplating of iron and its alloys

V.I. Bus'ko¹, V.V. Zhulikov^{1,2✉}

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology,
9, Miusskaya sq., Moscow, 125047, Russian Federation

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
31/4, Leninsky pr., Moscow, Russian Federation

e-mail: vladimirzh91@gmail.com

Abstract. Analytical review of information on electrodeposition of iron and its alloys from aqueous solutions is carried out. Processes of electroplating of iron and its alloys from aqueous solutions and the principal fields of application of these galvanic coatings are discussed. The principal technological advantages of using iron coatings in the reconditioning of steel parts are considered. Compositions of electrolytes and conditions for plating of iron coatings are provided. Technological parameters of electroplating of iron from industrial electrolytes are considered. Data are presented on the effect of some organic additives on the iron plating process. The effect of the concentration of Fe^{3+} ions in iron plating electrolytes on electroplating of iron coatings and their physic-mechanical properties is discussed. The data are presented on physic-mechanical properties of iron coatings obtained in different electrolysis modes. Nonsteady-state electrolysis modes are discussed that are used in industry for application of iron coatings. The effect of coating plating conditions on their mechanical properties is studied. Technological parameters of electroplating of iron alloys are considered. Co-deposition of iron with nickel, chromium, titanium, phosphorus, molybdenum, vanadium and tungsten is described. Data are provided on compositions of electrolytes and conditions of electroplating of these alloys. Main fields of application of electroplated iron alloys are discussed. Information is provided.

Keywords: iron, electroplating, electrochemical coatings, non-stationary electrolysis, electrochemical alloys.

For citation: Bus'ko, V. I., Zhulikov, V. V. (2021). Electroplating of Iron and its Alloys. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(1), 48-61. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-5.

Received: December 22, 2020. Published: March 01, 2021.

Введение

Технология получения электролитического железа впервые появилась в XIX веке (Якоби 1846 г.) и развивалась усилиями ряда исследователей [1]. К этому же времени относятся и первые исследования механических свойств полученных железных покрытий. Результаты данных исследований позволили применить процесс электрохимического осаждения железа в промышленности (покрытие клише и печатных форм). В начале XX века электрохимическое осаждение железа применяли для получения жести, бесшовных труб и лент, а также для рафинирования железа. Появилась технология неметаллургического получения железа из электролитов, приготовленных путём растворения железной руды в соляной кислоте, и последующего электролиза полученных растворов. Значительный вклад в развитие технологии электрохимического осаждения железа был сделан Федотьевым [2]. С середины XX века процесс железнения применяли для восстановления изношенных деталей автотракторной техники. Достоинствами электрохимического железнения являются высокая производительность процесса, простота составов используемых электролитов, сравнительная доступность, дешевизна и невысокая токсичность солей железа [3].

Основной областью применения процесса электролитического железнения является восстановление размеров изношенных стальных деталей [4]. По сравнению с часто используемыми в восстановительной технологии процессами хромирования и никелирования, железнение имеет ряд преимуществ. Например, скорость формирования электролитического покрытия при железнении больше, чем при хромировании, благодаря в 3 раза более высокому электрохимическому эквиваленту железа (1,042 г/А·ч) и в 4...6 раз более высокому выходу его по току [3, 5]. Кроме того, возможно варьировать микротвёрдость осадков электролитического железа или его сплавов с никелем, хромом в широких пределах через протекающую параллельно реакцию выделения

водорода путём изменения температуры, *pH* раствора, катодной плотности тока и времени электролиза [1]. В настоящее время, помимо восстановления изношенных деталей, процесс железнения используют для повышения износостойкости изделий с низкой поверхностной твердостью, а также для формирования слоя, улучшающего приработку поверхностей трения. Осадки железа хорошо окисляются и, в ряде случаев, применяются в качестве декоративных покрытий, а также в гальванопластике. Электролитическое железо применяется при пайке твердосплавных режущих инструментов (резцы, сверла, фрезы). Электрохимическое получение железа используют для получения высокодисперсных железных порошков.

Электролиты железнения и технологические особенности получения покрытий

К настоящему моменту известно множество составов электролитов, приведённых в справочниках, монографиях, обзорах, статьях, авторских свидетельствах и патентах [1, 3, 6-32].

Существуют две основные группы электролитов железнения: кислые, в которых двухвалентное железо находится в виде гидратированных ионов и щелочные, основным компонентом в которых выступают комплексные соединения трехвалентного железа [6].

Электролиты подразделяют на холодные [7-9] и горячие ($t > 50^\circ\text{C}$) [10, 11]. Горячие электролиты отличаются высокой скоростью нанесения покрытий, однако требуют дополнительных затрат, связанных с поддержанием рабочей температуры раствора и нуждаются в более частой корректировке состава. Холодные электролиты более устойчивы к окислению, но скорость наращивания железа из холодных электролитов ниже, чем из горячих. Хлористые электролиты нашли наибольшее применение в связи с простотой состава [5, 6, 12-25]. Именно из таких электролитов впервые были получены пластичные покрытия с минимальным содержанием водорода [1]. Данные электролиты обладают высокой электропроводностью, позволяют проводить осаждение

при высокой плотности тока и получать покрытия толщиной до 3 мм. В зависимости от концентрации хлористого железа различают концентрированные (500...700 г/л) [12-15], среднеконцентрированные (400...450 г/л) [16-20] и малоконцентрированные (100...250 г/л) электролиты [21-24]. Наибольшее распространение в производстве получили горячие малоконцентрированные электролиты, позволяющие получать покрытия невысокой твердости (220...250 кгс/мм²). Хлористые электролиты агрессивны и склонны к окислению и потому трудны в эксплуатации. Для получения качественных покрытий и предотвращения окисления в электролите постоянно поддерживается избыток кислоты (pH 0,5...1) [6]. По другим данным [25], из высококонцентрированного хлористого электролита и при высокой температуре (110 °С) осаждают наименее твердые покрытия (180...200 МПа). Сульфатные электролиты не столь трудны в эксплуатации и позволяют получать плотные качественные покрытия в диапазоне плотностей тока 1...15 А/дм² с меньшим содержанием водорода, по сравнению с хлористыми электролитами, и микротвердостью до 450 кгс/мм² при pH 2...3 [7, 8]. Основным недостатком сернокислых электролитов является низкая производительность. При

плотностях тока выше 15 А/дм² наблюдается отслаивание покрытия от основы.

Наиболее перспективными считают холодные электролиты железнения, основные компоненты которых – соли железа органических сульфокислот (метилсульфатный, фенилсульфоновый, сульфосалициловый и др.) [26]. Эти электролиты не агрессивны, стойки к окислению, готовятся из доступных реактивов. Покрытия, полученные из данных электролитов, отличаются мелкодисперсной структурой, небольшими внутренними напряжениями, высокой микротвердостью (7000...9000 МПа) и износостойкостью.

В работах Бобановой и др. [26, 27] рассмотрено влияние органических кислот на процесс электроосаждения железа. Исследования проводили в хлористом электролите железнения следующего состава, г/л:

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	400
HCl	1,5
pH	0,8...1,0
i_k , А/дм ²	15...20.

Концентрацию добавок варьировали от 0 до 15 г/л. В табл. 1 приведены результаты исследований по влиянию добавок на окисление ионов Fe^{2+} в указанном электролите.

В электролитах железнения с добавкой аскорбиновой кислоты в течение 10 суток не

Таблица. 1. Влияние природы добавок (2 г/л) на содержание Fe^{3+} в хлористом электролите железнения [27]

Table 1. Effect of the nature of additives (2 g/l) on the content of Fe^{3+} in a chloride electrolyte for iron plating [27]

Время окисл., мин. / Time of oxidation, min	Без добавки / Without additive	Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	Лимонная кислота / Citric acid	Уксусная кислота / Acetic acid	Щавелевая кислота / Oxalic acid	Янтарная кислота / Succinic acid	Молочная кислота / Lactic acid	Винная кислота / Tartaric acid	Сульфаминовая кислота / Sulfamic acid
1	0,15	0	0,11	0,16	0,10	0,10	0,12	0,08	0,15
3	0,40	0	0,30	0,41	0,36	0,34	0,32	0,35	0,38
5	0,74	0	0,66	0,78	0,72	0,72	0,68	0,70	0,72
7	0,92	0	0,87	0,98	0,88	0,85	0,86	0,88	0,90
10	1,6	0	1,48	1,72	1,58	1,50	1,47	1,50	1,58
13	2,7	0	2,40	2,76	2,16	2,26	2,25	2,30	2,65

наблюдалось накопления ионов Fe^{3+} . Применяемые добавки не только уменьшают содержание ионов Fe^{3+} в электролите, но и обладают буферными свойствами. Показано, что буферная ёмкость электролитов железнения с добавками янтарной, молочной и винной кислот при pH 1...2 имеет невысокое значение. При введении в раствор триоксиглutarовой кислоты при pH 2...3 буферная ёмкость увеличивается примерно в три раза, вследствие образования комплексных соединений с ионами Fe^{3+} .

Анализ кинетических данных при исследовании добавок различного анионного состава, влияния их концентрации и pH раствора на скорость окисления показал связь между состоянием ионов металла в электролитах железнения, скоростью их окисления и свойствами железных покрытий. При использовании добавок органических сульфосоединений наблюдалось уменьшение степени наводораживания покрытий.

В той же работе для улучшения стабильности электролитов железнения использовали 1,1-гидразиндиуксусную кислоту. Введение её в электролит железнения предотвращает окисление кислородом воздуха двухвалентного железа. Она восстанавливает Fe^{3+} в Fe^{2+} и не связывает Fe^{3+} в комплексный ион, что было подтверждено результатами спектрофотометрического анализа.

Важной технологической особенностью процесса железнения является окисляемость электролита кислородом воздуха [27]. Это приводит к накоплению ионов трёхвалентного железа и продуктов его гидролиза в электролите. Следует отметить, что железо относится к группе металлов с высоким перенапряжением выделения на катоде [5]. Вследствие этого, при электроосаждении железа одновременно с металлом выделяется водород, а область прикатодного слоя подщелачивается. Значение pH гидратообразования трёхвалентного железа легко достигается в прикатодном слое при плотностях тока 10...15 А/дм², что приводит к образованию малорастворимых соединений трёхвалентного железа. Последние, вследствие высокой адсорбционной способности, включаются в покрытие, ухудшают физико-механические свойства осадков и снижают выход металла по току (табл. 2).

Скорость окисления ионов Fe^{2+} возрастает при повышении концентрации соли железа в электролите, увеличении температуры и величины pH раствора. Снижения скорости окисления добиваются введением в электролит восстановителей и лигандов [1, 3, 6, 26-28].

При осаждении железа из сернокислого электролита ($FeSO_4$ – 1,0 моль/л, $t = 18^\circ C$, $i_k = 8$ А/дм²) изменение pH от 2,0 до 2,25 приводит к увеличению содержания основ-

Таблица. 2. Влияние концентрации трёхвалентного железа в электролите на свойства железных осадков [27]

Table 2. Effect of the concentration of ferric iron in the electrolyte on the properties of iron deposits [27]

Концентрация $Fe(III)$, г/л / $Fe(III)$ concentration, g/dm ³	Выход по току, % / Faraday efficiency, %	Микротвёрдость, ГПа / Microhardness, GPa	Количество водорода в покрытиях, мл/100 г / Amount of sorbed hydrogen, cm ³ /100 g	Внутренние напря- жения, ГПа ($h = 50$ мкм) / Residual stresses, GPa ($h = 50$ μm)
0	96,1	5,8	23,7	32
3	94,5	5,3	24,0	80
5	-	-	32,5	120
10	87,5	4,8	35,6	180
20	11,5	3,4	33,8	79

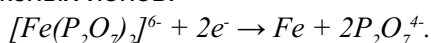
ных соединений железа в покрытии от 1 до 2 масс. %. В покрытиях, полученных при pH 1,6, основных соединений железа не обнаружено вплоть до плотности тока 10 А/дм^2 .

В работе Смирновой [28] рассмотрены условия электролитического осаждения железа из сернокислых электролитов в присутствии аминокислот. Одним из наиболее важных условий, обеспечивающих высокое качество получаемых осадков и повышенную скорость процесса железнения, является поддержание определённой кислотности электролита. Электролиты, содержащие от 7,5 г/л глицина, обладают хорошими буферными свойствами в интервале pH от 2 до 3. Добавка глицина способствует получению гладких, светлых, зеркально-блестящих осадков железа.

Общим недостатком кислых электролитов железнения является химическое растворение осадка железа, что приводит к ухудшению качества покрытий и снижению выхода металла по току. Поэтому процесс получения покрытий достаточной толщины (0,1...1 мм) проводят при высоких плотностях тока. Для получения тонких покрытий или плёнок высокого качества предложен щелочной электролит [9]. Он позволяет получить тонкие высококачественные, равномерные по толщине осадки. Электролит содержит (г/л):

$FeSO_4$	0,76...2,28
$K_4P_2O_7$	49,5...48,5
$NaOH$	0,08...0,96.

Пирофосфат-ион представляет собой основной лиганд, применение которого позволяет повысить выравнивающую способность электролита при получении сверхтонких плёнок (10...500 нм). Пирофосфатный электролит с избытком пирофосфат-ионов выравнивает растущие плёнки, снижая возможное влияние неровностей поверхности электрода и краевых эффектов при электролизе. При этом выделение железа протекает из шестизарядных пирофосфатных комплексных ионов:



Использование гидроксида натрия в качестве ПАВ препятствует восстановлению комплексных соединений железа, снижает выход металла по току, способствует получению блестящих покрытий. Предложенный

электролит позволяет получать тонкие наноразмерные качественные покрытия толщиной 10...500 нм и практически исключить растворение плёнки железа, происходящее в кислой среде.

В работе [29] предложено использовать орто-фенантролин в качестве добавки, повышающей устойчивость сернокислого электролита к окислению кислородом воздуха. Предложенный электролит обладает малой токсичностью и агрессивностью и позволяет осаждать железные покрытия с высокой скоростью (до 5 мкм/мин). Электролит содержит (г/л):

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	420
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	100
H_2SO_4	до pH 2,5...3
о-фенантролин.....	0,0009...0,018
Температура, °С.....	20...70
i_k , А/дм ²	4...25.

Введение в электролит указанной добавки позволяет расширить диапазон катодных плотностей тока до 25 А/дм^2 с сохранением выхода по току в пределах 70...90% и высокого качества получаемых покрытий.

Одним из перспективных направлений [9, 10, 21-24, 30] в гальванотехнике является создание электролитов с пониженным содержанием солей металлов.

Кудрявцевой с соавторами [30] разработан низкоконцентрированный и стабильный в работе электролит железнения, приготовленный на основе хлорида железа (III), допускающий применение повышенных, по сравнению с существующими хлоридными электролитами, предельно допустимых плотностей тока.

При разработке электролита исходили из предположения, что стабилизация путём защиты коллоидных соединений трехвалентного железа поверхностно-активными веществами органического происхождения, не меняющими положительного знака заряда коллоидных частиц в кислых средах, делает возможным одновременное восстановление ионов железа и оксигидратов, содержащих эти ионы. Данный эффект позволил существенно интенсифицировать катодные процессы осаждения металла. Электролит имеет следующий состав (г/л):

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	50
Аминокислота.....	20

Добавка БН.....	5...21
Этиленгликоль.....	3...5
Добавка N-ЦПХ.....	0,01...0,014
$CsCl$	5...10
$MgSO_4$	3...6
Температура, °C.....	20...40
i_k , A/дм ²	10...40.

Этими же авторами предложен электролит на основе $FeCl_3$ следующего состава (г/л):

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	80...100
Глюконат кальция.....	5...10
pH	0,8...1
Температура, °C.....	20...40
i_k , A/дм ²	10...40.

В связи с тем, что в процессе электроосаждения используются растворимые аноды, корректировка электролита по содержанию железа проводится достаточно редко (примерно раз в месяц). Корректировку электролита по содержанию глюконата следует проводить при появлении видимой дисперсной фазы в прикатодном слое. Электролит устойчив в работе и хранении более 2-х месяцев.

В работе [31] предложен способ получения фрактальных железных покрытий, обладающих высокой твердостью и декоративными свойствами. Способ включает в себя предварительную механическую обработку покрываемой поверхности для придания ей шероховатости в пределах 40...400 мкм, с последующим нанесением железного покрытия из среднеконцентрированного хлоридно-сульфатного электролита следующего состава (г/л):

$FeCl_2$	400
H_2SO_4	0,8...1
KI	5...10
pH	1
Температура, °C.....	20...30
i_k , A/дм ²	12...20.

Структура и свойства получаемых покрытий регулируются временем электролиза и величиной шероховатости покрываемой поверхности. Получаемые покрытия обладают ярко выраженной глобулярной структурой.

Подробный аналитический обзор электролитов железнения, применяемых в зарубежной промышленности, представлен в работах [32, 33]. Большинство электролитов, применяемых за рубежом для нанесения железных покрытий, имеют состав,

аналогичный рассмотренным выше. Для получения железных покрытий высокого качества с минимальным содержанием примесей (менее 0,1 масс.%) рекомендован электролит Ван дер Хорста™.

Выход по току железа зависит от кислотности электролита, его температуры, а также плотности тока осаждения [34, 35]. Выход по току 90...95 % достигается при содержании кислоты в электролите не более 30 ммоль/л, при концентрациях 60...90 ммоль/л он снижается до 80%, при концентрациях более 180 ммоль/л – до 50%. Максимальный выход по току покрытий достигается при температурах 60...80 °C. При этих же температурах снижается наводороживание покрытий.

Электролиты железнения обладают хорошей выравнивающей способностью, поэтому при электроосаждении железа нет необходимости использовать аноды, повторяющие форму катода. При железнении обычно применяют растворимые аноды, их помещают в чехлы из стеклоткани в целях предупреждения попадания анодного шлама в электролит. Содержание кислоты в электролите снижается в процессе его работы, в связи с этим необходима корректировка его состава. Определение концентрации кислоты методом титрования необходимо проводить с комплексообразователем для ионов Fe^{2+} .

Примеры основных неполадок процесса железнения подробно рассмотрены в работах [33, 35].

Связь между режимами электролиза, структурой осадков и свойствами покрытий

Железные покрытия, осажденные при высоких температурах, малых плотностях тока и высокой концентрации электролита, имеют матовую поверхность серебристо-белого цвета, темнеющую после непродолжительного пребывания на воздухе. С повышением плотности тока бархатистость покрытия уменьшается, сменяется слабым блеском, и, при достаточно большой плотности тока, поверхность становится блестящей. Вместе с тем увеличивается твердость и сопротивление разрыву и уменьшается вязкость покрытий [34].

Высокая износостойкость электролити-

ческого железа объясняется высокой твёрдостью покрытий, волокнистым строением осадков с расположением волокон перпендикулярно покрываемой поверхности и образованием в процессе трения оксидных плёнок на поверхности покрытия, выполняющих роль смазки [4, 36]. Осадки электролитического железа по своим свойствам и строению отличаются от железа, полученного в обычном металлургическом процессе. Свойства электролитического железа обусловлены, прежде всего, особенностями катодного процесса его получения.

Согласно работам [36, 37], повышение катодной плотности тока приводит к уменьшению размера субзёрен осадков и к увеличению угла их разориентировки. В работах [38, 39] установлено, что размер субзёрен может быть принят за основную характеристику тонкой структуры электролитических осадков, поскольку он прямо связан с плотностью дислокаций, от которой, в свою очередь, зависят прочностные характеристики покрытий.

Следует отметить, что водород, выделяющийся в процессе осаждения железа, концентрируется в дефектах осаждённого железа, в том числе в дефектах, создаваемых дислокациями. Содержащийся в осадке водород сильно влияет на его эксплуатационные свойства. Для повышения качества покрытий водород частично удаляют путём отжига изделий в условиях инертной атмосферы [36, 40].

В зависимости от условий электролиза, обеспечивается широкий диапазон микротвёрдости железных покрытий (2000...7000 МПа). После отжига микротвёрдость понижается, но пластичность, как правило, при этом повышается [34, 35].

Наиболее широко в ремонтном производстве используется хлористый электролит, содержащий в своём составе 200...250 г/л хлористого железа и 1...1,5 г/л соляной кислоты [41]. Данный электролит позволяет осаждать плотные железные покрытия, имеющие твёрдость до 6500 МПа, что соответствует твердости закалённой среднеуглеродистой стали. После термообработки (200 °С, 400 °С, 800 °С) микротвёрдость осадков последовательно уменьшается.

Пористость электролитического железа

увеличивается при изменении плотности тока от 20 А/дм² до 40 А/дм². Дальнейшее повышение плотности тока характеризуется замедлением образования пор. Повышение концентрации соли железа в электролите, согласно данным структурных исследований, сопровождается уменьшением пористости.

Малоконцентрированные электролиты [21-24], применяемые для восстановления деталей твёрдым железом при температуре 60...80 °С и плотности тока 30...50 А/дм², позволяют осаждать плотные и гладкие покрытия толщиной 0,8...1,5 мм. Толщина покрытий ограничивается появлением на поверхности шероховатости и дендритов, которые возникают тем быстрее, чем выше плотность тока и ниже температура электролита.

Среднеконцентрированные электролиты [16-20] рекомендуются для восстановления деталей, имеющих высокий износ и сравнительно невысокую твёрдость.

Высококонцентрированные электролиты [12-15] при высокой температуре (75...95 °С) и высокой плотности тока обеспечивают получение мягких и вязких покрытий толщиной 2...3 мм и более. Основным недостатком покрытий, осаждённых из электролитов данного типа, выступает их высокий фактор шероховатости.

Недостатком хлористых электролитов на основе хлористого железа является их высокая рабочая температура (80...90 °С). Только при этой температуре проявляются все достоинства железных осадков – высокая твёрдость и прочность в сочетании с достаточной пластичностью. Высокая температура рабочего раствора, близкая к температуре кипения, вызывает быструю окисляемость электролита и необходимость частой корректировки его состава [6, 34, 36].

В ряде работ предприняты попытки снижения рабочей температуры электролитов железнения. Например, использование фенолсульфонового электролита позволяет проводить электролиз при температуре 20...30 °С и наносить достаточно твёрдые осадки (до 6000 МПа) [26].

Другой путь снижения рабочей температуры хлористых электролитов – использование нестационарных режимов электролиза [42-47]. Для получения электролитических

осадков наиболее приемлемым является асимметричный переменный ток промышленной частоты (50 Гц), для которого требуется наиболее простое электротехническое оборудование [42].

Пиковая катодная плотность асимметричного тока может достигать (в хлористых электролитах) 100 А/дм², в то время как максимальная плотность тока при приемлемом качестве осадков в случае стационарного режима электролиза не превышает 40 А/дм². Скорость роста осадка при применении асимметричного тока достигает 0,5 мм/час, что в 2,5 раза выше скорости осаждения при постоянном токе [45, 46].

Для осаждения железных покрытий с использованием реверсивного тока рекомендован следующий электролит (г/л) [34]:

$FeCl_2$	452
$FeCl_3$	3
$NaCl$	60
$MnCl_2$	5
HCl	1.

Осаждение проводят при плотностях тока до 125 А/дм², полный период 15 с, катодный период 12,6 с, анодный – 2,4 с.

Следует отметить, что микротвёрдость осадков, получаемых на асимметричном токе, практически не отличается от микротвёрдости железных покрытий, полученных на постоянном токе. Микротвёрдость осадков, полученных в вышеуказанных условиях и в диапазоне плотностей тока от 20 до 100 А/дм², находилась в пределах от 4000 до 5000 МПа.

Дополнительные возможности по регулированию свойств железных осадков появляются при легировании железа путём соосаждения подходящих металлов в процессе железнения (осаждение сплавов железа) [48].

Особенности получения сплавов железа

Осаждение сплавов железа с небольшим содержанием легирующих добавок позволяет значительно повысить коррозионную стойкость и улучшить физико-механические свойства покрытий. Сплав железо–никель обладает низкими внутренними напряжениями, достаточной микротвёрдостью, удовлетворительными коррозионными характеристиками и широко

используется в промышленности как защитно-декоративное, твёрдое, износостойкое покрытие. Сплавы железо–никель–хром обладают ещё более высокой твёрдостью и коррозионной стойкостью [33, 48].

Сплав железо–никель [49] применяется также в качестве магнитомягкого материала. Для его получения используются сульфатные, хлористые и сульфаматные электролиты. Состав сплава оказывает определяющее влияние на его магнитные свойства. Коэрцитивная сила минимальна при содержании 80% никеля в сплаве. Для получения данного сплава применяют электролит следующего состава (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	60
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	2
H_3BO_3	25
Сахарин.....	0,8
pH.....	1,8...2,5
i_k , А/дм ²	0,25...2
Температура, °С.....	50...60.

Для получения покрытий с низкими внутренними напряжениями применяют сульфаматные и фторборатные электролиты.

Для получения магнитных сердечников рекомендован электролит состава (г/л) [49]:

$Ni(NH_2SO_3)_2$ в пересчёте на Ni^{2+}	87...90
$Fe(NH_2SO_3)_2$ в пересчёте на Fe^{2+}	1,0...1,5
Сахарин.....	1,0...3,0
Тартрат калия-натрия.....	15...20
pH.....	2,5...2,7
Температура, °С.....	25...28
i_k , А/дм ²	1...3.

Аноды отдельные с индивидуальным питанием на никелевые и железные аноды. С целью предупреждения попадания шлама в катодное пространство рекомендуется разделения катодного и анодного пространства диафрагмой. Обязательна фильтрация анолита при попадании его в катодное пространство. В качестве магнитомягких сплавов используются также сплавы железо–никель–фосфор и железо–никель–молибден.

Сплавы железа с хромом [28, 50] осаждают из сульфатных электролитов следующего состава (г/л):

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	30...50
$CrSO_4$	60...80
CH_3COONH_4	50...60
Трилон Б.....	40...50
Аскорбиновая кислота.....	20...30

$Al_2(SO_4)_3$	40...50
pH.....	2,2...2,3
Температура, °C.....	20...25
i_k	10...50 A/дм ² .

При электроосаждении используют платиновые или стальные аноды. Сплавы содержат 10...20 масс. % хрома.

Для получения твердых износостойких покрытий железо–фосфор предложен электролит следующего состава (г/л) [51]:

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	350...400
HCl.....	0,6...0,8
NaH_2PO_4	2...12
Температура, °C.....	30...50
i_k A/дм ²	35...50.

Осаждение проводят на переменном асимметричном токе с коэффициентом асимметрии 1,2...6.

Для повышения физико-механических характеристик покрытий, применяемых для восстановления изношенных деталей или упрочнения поверхности новых деталей для эксплуатации в тяжёлых условиях, в работах [52-54] представлено исследование по получению покрытий сплавами на основе железа с хромом, молибденом, вольфрамом и титаном.

Для электроосаждения сплавов железо–титан предложен электролит следующего состава (г/л) [52]:

$FeSO_4 \cdot H_2O$	350...400
$TiCl_2O_4$	15...25
HCl.....	0,5...1,5
pH.....	0,8...1
Температура, °C.....	20...40
i_k A/дм ²	35...50.

Осаждение проводят на переменном асимметричном токе с коэффициентом асимметрии 1,2...6.

Для электроосаждения сплавов железо–вольфрам разработан следующий электролит (г/л) [53]:

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	300...400
$NaWO_4$	2...10
HCl.....	0,5...1,5
Лимонная кислота.....	5...15
pH.....	0,8...1
Температура, °C.....	20...40
i_k A/дм ²	35...40.

Электролит готовят путем смешения хлористого железа и вольфрамоцитратного комплексного соединения. Нецелесообраз-

но применение вольфрамокислого натрия в концентрациях ниже 2 г/л, поскольку микротвердость получаемых покрытий приближается к микротвердости чистого электролитического железа. В концентрациях свыше 10 г/л $NaWO_4$ образует окислы вольфрама в объеме раствора, что приводит к снижению качества получаемых покрытий. Осаждение проводят на переменном асимметричном токе с коэффициентом асимметрии 1,2...6.

Для электроосаждения сплава железо–молибден, обладающего повышенной микротвердостью и износостойкостью предложен следующий электролит (г/л) [54]:

$FeCl_2$	350...400
$(NH_4)_2MoO_4$	0,2...1,2
Лимонная кислота.....	2...8
HCl.....	0,5...2
Температура, °C.....	30...40
i_k A/дм ²	35...40.

В качестве анодов используется малоуглеродистая сталь. Содержание молибдена в покрытии – 0,8...3 масс.%. Полученное покрытие имеет микротвердость порядка 8300 МПа.

Для электрохимического нанесения сплава железо–ванадий, обладающего повышенной твердостью и износостойкостью рекомендован следующий электролит (г/л) [55]:

$FeCl_2$	350...400
NH_4VO_3	5...30
HCl.....	1,5...2
pH.....	0,8...1,2
Температура, °C.....	30...50
i_k A/дм ²	30...60.

Процесс электроосаждения проводят на переменном токе с частотой 50 Гц, начиная с коэффициента асимметрии 1,2 с последующим повышением до 6. Получаемое покрытие имеет микротвердость порядка 8500 МПа. Данный способ имеет высокую производительность за счет использования переменного тока и позволяет осаждать покрытия со скоростью до 0,3 мм/ч.

Показано, что из хлористых электролитов со средней концентрацией соли железа с соответствующими добавками и в условиях применения для осаждения асимметричного тока при низкой температуре возможно получение качественных покрытий сплавами железа с невысоким содержанием легирующих компонентов [49-55]. Легирован-

ные железные сплавы, за счёт упрочнения легирующими элементами, выдерживают без разрушения (растрескивания) большие напряжения (до 320 МПа) по сравнению с чистым электролитическим железом (210...220 МПа.) Следует отметить, что внутренние напряжения в электролитических сплавах коррелируют с твёрдостью этих сплавов и плотностью электролитических легированных осадков.

Выводы

1. В настоящее время процесс электроосаждения железа имеет довольно узкую область применения и используется преимущественно в ремонтном производстве.
2. Наиболее широкое применение в настоящее время получили холодные мало-концентрированные электролиты, содержащие органические кислоты в качестве лигандов.
3. Основным достоинством процесса железнения выступает возможность получения плотных равномерных покрытий больших толщин (до 3 мм), обладающих высокой твердостью, износостойкостью и низкими внутренними напряжениями. Использование реверсивного тока при электроосаждении железных покрытий позволяет снизить рабочую температуру электролитов железнения, а также повысить скорость процесса железнения.
4. Соосаждение железа с тугоплавкими металлами (*Cr, Mo, W, V*) позволяет в значительной мере увеличить твердость получаемых покрытий.

Литература

1. Петров Ю.Н. Электролитическое осаждение железа / Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В., Бобанова Ж.И. – Кишнев: Штиинца, 1990. – 171 с.
2. Федотьев П.П. Электролиз в металлургии / Федотьев П.П. – Л.: Госхимтехиздат, Вып. 1, 1933. – 155 с.
3. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник / Под ред. М.А. Шлугера, Л.Д. Тока. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
4. Мелков М.П. Восстановление автомобильных деталей твёрдым железом / Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.М. –

М.: Транспорт, 1982. – 198 с.

5. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. / Гамбург Ю.Д. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.
6. Левинзон А.М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа / Левинзон А.М. – Л.: Машиностроение, 1983. – 96 с.
7. Кудрявцев Н.Т., Пшилуски Я.Б., Цыбульская Е.Д. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 149656, 1962. Бюл. № 16.
8. Воронин И.С., Ткаченко В.К. Электролит холодного железнения // Авторское свидетельство СССР № 168576, 1965. Бюл. № 4.
9. Фомичёв В.Т., Фёдоров Ф.С. Электролит железнения // Патент России № 2379381, 2010. Бюл. № 2.
10. Соловьев Н.А. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 731388, 1962. Бюл. №4.
11. Лукомский Ю.Я., Шеханов Р.Ф. Электролит для предварительного железнения // Патент России № 2088700, 1997. Бюл. № 24.
12. Шаферштейн И.Я., Пулатов А., Петров Ю.Н. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 670272, 1961. Бюл. № 10.
13. Кудрявцев Н.Т., Пшилуски Я.Б., Цыбульская Е.Д. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 737136, 1962. Бюл. № 16.
14. Гурьянов Г.В., Ивашкин Ю.А. Способ формирования износостойких гальванических покрытий // Патент России № 2416679, 2011. Бюл. № 11.
15. Мамакина З.С., Филиппович Е.П. Электролит железнения // Патент России № 1781327, 1992. Бюл. № 46.
16. Мелков М.П., Намаконов Б.В. Способ электролитического осаждения железа // Авторское свидетельство СССР № 1210171, 1969. Бюл. №10.
17. Алиев З.М., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Электролиты железнения // Патент России № 2349684, 2009. Бюл. № 8.
18. Кудрявцев Н.Т., Лосева Е.И. Цупак Т.Е. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 2799674, 1981. Бюл. №15.
19. Вурдиханов В.Р., Кудрявцева И.Д., Туроверова Е.Н. Электролит для осажде-



ния железных покрытий // Патент России № 2110622, 1998. Бюл. № 13.

20. Цудиков М.А., Гайдамаченко Д.М. Электролит железнения // Патент России № 2142026, 1999. Бюл. № 33.

21. Лашас А.А., Выстрелков И.Н. Способ электролитического железнения // Авторское свидетельство СССР № 166864, 1964. Бюл. № 19.

22. Выстрелков И.Н., Лашас А.А. Способ электролитического железнения // Авторское Свидетельство СССР № 186842, 1966. Бюл. № 19.

23. Назаренко А.А., Шилов П.М. Способ электролитического покрытия железом стальных изделий из горячих хлористых электролитов // Авторское свидетельство СССР № 167113, 1964. Бюл. № 24.

24. Кудрявцева И.Д. Электролит для осаждения железных покрытий // Патент РФ № 2082834, 1997. Бюл. № 18.

25. Баймаков Ю.В. Электролиз в металлургии / Баймаков Ю.В. – М., Л.: Металлургиздат, 1939. – Т. 1, – 362 с.

26. Бобанова Ж.И. Электроосаждение железа из электролитов, содержащих органические добавки / Бобанова Ж.И., Болога О.А., Гэрбэлэу Н.В. // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 5. – С. 10-19.

27. Березин Н.Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений / Березин Н.Б., Гудин Н.В., Филиппова А.Г. – Казань: КГТУ, 2006. – 276 с.

28. Смирнова Т.Г. Исследование процессов электроосаждения железа и сплава железо-хром из сернокислых электролитов в присутствии аминокислоты. Автореферат дис. канд. тех. наук. – Москва, 1963. – 16 с.

29. Иванов Е.И., Иванова Т.А. Электролит железнения // Патент РФ № 2094541, 1997. Бюл. № 30.

30. Кудрявцева И.Д. Высокопроизводительные электролиты с участием в процессе разряда систем коллоидов и тонких взвесей соединений электроосаждаемого металла // Теория и практика гальванопокрытий из коллоидных систем и нетоксичных электролитов. – Новочеркасск: РИО НПИ, 1984. – С. 3-10.

31. Битюцкая Л.А., Соколов Ю.В. Способ

получения гальванических фрактальных покрытий железа // Патент РФ № 2297474, 2007. Бюл. № 11.

32. Lowrie C.F. Iron Plating / Lowrie C.F. // Metal Finishing. – 2000. – V. 98, № 1. – P. 266-269.

33. Schlesinger M. Modern Electroplating, 5th Edition / Schlesinger M., Paunovic M. – New York City: Wiley, 2011. – 736 p.

34. Гальванотехника. Справочник. / Под ред. А.М. Гинберга. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

35. Петров Ю.Н. Гальванические покрытия при восстановлении деталей / Петров Ю.Н. – М.: Машгиз, 1965. – 158 с.

36. Алимов В.И. Структура и свойства железных покрытий на стальных деталях / Алимов В.И., Уманская И.А., Георгиадзу М.В. // Научные труды ДонНТУ, Металлургия, 2011. – Вып. 12 (177). – С. 78-82.

37. Копылов Ю.Р. Структура и свойства восстановленного слоя при гальваномеханическом осталивании / Копылов Ю.Р., Горюжанкина О.В., Гадалов В.Н. и др. // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2013. – № 3 (48). – С. 151-156.

38. Рыбковский В.Я. Исследование влияния тонкой структуры на некоторые физико-механические свойства электролитического железа: Автореф. дис. канд. тех. наук. – Новочеркасск, 1970. – 16 с.

39. Гамбург Ю.Д. Теория и практика электроосаждения металлов / Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. – 438 с.

40. Агеев В.Н. Взаимодействие водорода с металлами / Агеев В.Н. – М.: Наука, 1987. – 296 с.

41. Богомолов С.А. Восстановление и поверхностное упрочнение стальных деталей электролитическими сплавами на основе железа: дис...канд. техн. наук. – Курск, 2014. – 226 с.

42. Пархоменко В.Д. Железнение деталей сельскохозяйственной техники периодическим током с регулируемой длительностью прямого и обратного импульсов: дис...канд. техн. наук. – Балашиха, 1993. – 153 с.

43. Озеров А.М. Нестационарный электролиз / Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. – Волгоград: Нижне-Волжское книжное издательство, 1972. – 162 с.

44. Шульгин Л.П. Электрохимические



процессы на переменном токе / Шульгин Л.П. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.

45. Образцов С.В., Гусельникова О.В. Способ нанесения покрытий из железа и его сплавов // Патент РФ № 2046155, 1992. Бюл. № 29.

46. Костин Н.А., Михайленко Ю.В. Способ электролитического железнения в хлористых электролитах // Патент СССР № 1820921, 1990. Бюл. № 41.

47. Костин Н.А. Импульсный электролиз / Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.

48. Федотьев Н.П. Электролитические сплавы / Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.Н., Грилихес С.Я. – М.: Машгиз, 1962 – 100 с.

49. Мамаев В.И. Никелирование / Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.

50. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Корешкова Е.В. Электролит для осаждения сплава железо-хром // Патент РФ № 2248415, 2005. Бюл. № 8.

51. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н. Способ электролитического осаждения сплава железо-фосфор // Патент РФ № 2164560, 2001. Бюл. № 9.

52. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н. Способ электролитического осаждения сплава железо-титан // Патент РФ № 2230139, 2004. Бюл. № 16.

53. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н. Способ электролитического осаждения сплава железо-вольфрам // Патент РФ № 2192509, 2002. Бюл. № 31.

54. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден // Патент РФ № 2174163, 2001. Бюл. № 27.

55. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н., Серебровский В.В. Способ электролитического осаждения сплава железо-ванадий // Патент РФ № 2231578, 2004. Бюл. № 18.

References

1. Petrov, Yu. N., Gurianov, G. V., & Bobanova, Zh. I. (1990). *Iron plating*. Kishenev: Shtinnitsa. (in Russ.).

2. Fedotiev, P. P. (1933). *Electrolysis in metallurgy*. Leningrad: Goskhimizdat. (In Russ.).

3. Shluger, M. A., Tokk, L. D. (1985). *Galvanic coatings in mechanical engineering*. Reference book. Moscow: Mashinostroenie. (In Russ.).

4. Melkov, M. P., Shvetsov, A. N., & Melkova, I. M. (1982). *Remanufacturing of car parts by hard iron*. Moscow: Transport. (In Russ.).

5. Gamburg, Yu. D. (2006). *Galvanic coatings*. Reference book. Moscow: Tehnosfera. (In Russ.).

6. Levinzon, A. M. (1983). *Electrodeposition of iron-group metals*. Leningrad: Mashinostroenie. (In Russ.).

7. Kudryavtsev, N. T., Pshiluski, Ya. B., & Tsybulskaya, E. D. (1962). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 149656). State committee of USSR for inventions and discoveries.

8. Voronitsyn, I. S., Tkachenko, V. K. (1965). *Electrolyte for iron plating at room temperature*. (USSR Patent No. 168576). State committee of USSR for inventions and discoveries.

9. Fomichev, V. T., Fedorov, F. S. (2010). *Electrolyte for iron plating*. (Russian Patent No. 2379381). Federal Institute of Industrial Property.

10. Solovev, N. A. (1962). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 731388). State committee of USSR for inventions and discoveries.

11. Lukomsky, Yu. Ya., Shehanov, R. F. (1997). *Electrolyte for preliminary iron plating*. (Russian Patent No. 2088700). Federal Institute of Industrial Property.

12. Shafershtein, I. Ya., Pulatov, A., & Petrov, Yu. N. (1961). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 670272). State committee of USSR for inventions and discoveries.

13. Kudryavtsev, N. T., Pshiluski, Ya. B., & Tsybulskaya, E. D. (1962). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 737136). State committee of USSR for inventions and discoveries.

14. Gurianov, G. V., Ivashkin, Yu. A. (2011). *Method of formation of wear resistant galvanic coatings*. (Russian Patent No. 2416679). Federal Institute of Industrial Property.

15. Mamakina, Z. S., Filippovich, E. P. (1992). *Electrolyte for iron plating*. (Russian Patent No. 1781327). Federal Institute of Industrial Property.

16. Melkov, M. P., Namakonov, B. V.



- (1969). Method of iron plating. (USSR Patent No. 1210171). State committee of USSR for inventions and discoveries.
17. Aliev, Z. M., Gasanaliev, A. M., & Gamataeva, B. Yu. (2009). *Electrolytes for iron plating*. (Russian Patent No. 2349684). Federal Institute of Industrial Property.
18. Kudryavtsev, N. T., Loseva, E. I., & Tsupak, T. E. (1981). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 2799674). State committee of USSR for inventions and discoveries.
19. Vurdikhanov, V. R., Kudryavtseva, I. D., & Turoverova, E. N. (1998). *Electrolyte for electrodeposition of iron coatings*. (Russian Patent No. 2110622). Federal Institute of Industrial Property.
20. Tsudikov, M. A., Gaydamachenko, D. M. (1999). *Electrolyte for iron plating*. (Russian Patent No. 2142026). Federal Institute of Industrial Property.
21. Lashas, A. A., Vystrelkov, I. N. (1964). *Method of iron plating*. (USSR Patent No. 166864). State committee of USSR for inventions and discoveries.
22. Vystrelkov, I. N., Lashas, A. A. (1966). *Method of iron plating*. (USSR Patent No. 186842). State committee of USSR for inventions and discoveries.
23. Nazarenko, A. A., Shilov, P. M. (1964). *Method of iron plating of steel parts at hot chlorine bathes*. (USSR Patent No. 167113). State committee of USSR for inventions and discoveries.
24. Kudryavtseva, I. D. (1997). *Electrolyte for electrodeposition of iron coatings*. (Russian Patent No. 2082834). Federal Institute of Industrial Property.
25. Baymakov, Yu. V. (1939). *Electrolysis in metallurgy*. v. 1. Moscow, Leningrad: Metallurgizdat. (In Russ.).
26. Bobanova, Zh. I. Bologa, O. A. & Gerbelu, N. V. (2005). Electrodeposition of iron from electrolytes containing organic additives. *Electronnaya obrabotka materialov* (Electronic processing of materials), (5), 10-19. (In Russ.).
27. Berezin, N. B. Gudim, N. V., & Filippova, A. G. (2006). *Electrodeposition of metals and alloys from aqueous solution of coordination complexes*. Kazan: KGTU. (In Russ.).
28. Smirnova, T. G. (1963). *Study of processes of electroplating of iron and iron–chromium alloy from sulfuric acid electrolytes in the presence of aminoacetic acid*. Extended abstract Ph.D. dissertation, Moscow University of Chemical Technology, Moscow. (In Russ.).
29. Ivanov, E. I., Ivanova, T. A. (1997). *Electrolyte for iron plating*. (Russian Patent No. 2094541). Federal Institute of Industrial Property.
30. Kudryavtseva, I. D. (1984). High–performance electrolytes characterized by participation of compounds of electroplated metal in discharge of colloid and fine suspension systems. *Teoria i praktika galvanopokrytiy iz kolloidnyh sistem netoksichnyh elektrolitov* (Theory and practice of electroplated coatings from colloid systems and nontoxic electrolytes). Novocherkassk: RIO NPI, 3-10. (In Russ.).
31. Bityutskaya, L. A. Sokolov, Yu. V. (2007). *Method of production of galvanic fractal iron coatings*. (Russian Patent No. 2297474). Federal Institute of Industrial Property.
32. Lowrie, C. F. (2000). Iron Plating. *Metal Finishing*, 98(1), 266-269.
33. Schlesinger, M., Paunovic, M. (2011). *Modern Electroplating*, 5th Edition. New York City: Wiley.
34. Ginberg, A. M. (1987). *Electroplating*. Reference book. Moscow: Metallurgia. (In Russ.).
35. Petrov, Yu. N. (1965). *Galvanic coatings for remanufacturing of parts*. Moscow: Mashgiz. (In Russ.).
36. Alimov, V. I., Umanskaya, I. A., Georgiadu, M. V. (2011). Structure and properties of iron coatings on steel parts. *Nauchnye trudy DonNTU, Metallurgia* (Scientific works of Donetsk National Technical Institute, Metallurgy), 12 (177), 78-82. (In Russ.).
37. Kopylov, Yu. R., Gorozhankina, O. V., & Gadalog, V. N. (2013). Structure and properties of the reduced layer in electrochemical steel honing. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta* (Journal Proceedings of the Southwest State University, 3(48), 151-156. (In Russ.).
38. Rybkovsky, V. Ya. (1970). *Study of fine structure effect on some physic-mechanical properties of electrolytic iron*. Extended abstract Ph.D. dissertation, Novocherkassk Polytechnical University, Novocherkassk. (In Russ.).
39. Gamburg, Yu. D., Zangari, G. (2016). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*.



Moscow: Binom. Laboratoria Znaniy (In Russ.).

40. Ageev, V. N. (1987). *Hydrogen interaction with metals*. Moscow: Nauka. (In Russ.).

41. Bogomolov, S. A. (2014). *Remanufacturing and surface hardening of steel parts by iron-based electrolytic alloys*. Ph.D. dissertation, Kursk State University, Kursk. (In Russ.).

42. Parchomenko, V. D. (1993) *Iron plating of components of agricultural equipment using periodical current with regulated duration of direct and back pulses*. Ph.D. dissertation, Balashiha agricultural university, Balashiha. (In Russ.).

43. Ozerov, A. M., Krivtsov, A. K., & Khamaev, V. A. (1972). *Nonsteady-state electrolysis*. Volgograd: Nizhne-Volzhskoe izdatelstvo. (In Russ.).

44. Shulgin, L. P. (1974). *Alternating current electrochemical processes*. Leningrad: Nauka. (In Russ.).

45. Obraztsov, S. V., Guselnikova, O. V. (1992). *Method of iron and iron alloys plating*. (Russian Patent No 2046155). Federal Institute of Industrial Property.

46. Kostin, N. A., Mikhailenko, Yu. V. (1990). *Method of iron plating from chlorine bathes*. (USSR Patent No 1820921).

47. Kostin, N. A., Kublanovskiy, V. S., & Zabludovskiy, V. A. (1989). *Impulse electrolysis*. Kiev: Naukova dumka. (In Russ.).

48. Fedotov, N. P., Bibikov, N. N., & Vyacheslavov, P. N. (1962) *Electrolytical alloys*. Moscow: Mashgiz. (In Russ.).

49. Mamayev, V. I., Kudryavtsev, V. N. (2014). *Nickel plating*. Moscow: RHTU. (In Russ.).

50. Povetkin, V. V. (2005). *Electrolyte for iron-chromium alloy plating*. (Russian Patent No 2248415). Federal Institute of Industrial Property.

51. Serebrovskiy V. I., Serebrovskaya, L. N. (2001). *Method of iron-phosphorus alloy plating*. (Russian Patent No 2164560). Federal Institute of Industrial Property.

52. Serebrovskiy, V. I., Serebrovskaya, L. N. (2004). *Method of iron-titanium alloy plating*. (Russian Patent No 2230139). Federal Institute of Industrial Property.

53. Serebrovskiy, V. I., Serebrovskaya, L. N. (2002). *Method of iron-tungsten alloy plating*. (Russian Patent No 2192509). Federal Institute of Industrial Property.

54. Serebrovskiy, V. I., Serebrovskaya, L. N. (2001). *Method of iron-molybdenum alloy plating*. (Russian Patent No 2192509). Federal Institute of Industrial Property.

55. Serebrovskiy, V. I., Serebrovskaya, L. N., & Serebrovskiy, V. V. (2004). *Method of iron-vanadium alloy plating*. (Russian Patent No. 2231578). Federal Institute of Industrial Property.

Информация об авторах

Бусько Владимир Иосифович, к.т.н., ведущий инженер, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация

Жуликов Владимир Владимирович, к.х.н., н.с., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Vladimir I. Bus'ko, Ph.D. in Technical Sciences, researcher, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

Vladimir V. Zhulikov, Ph.D. in Chemistry, researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation