

## ЖЕЛЕЗНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО МЕТИЛСУЛЬФАТНО-ХЛОРИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [bortzoi\\_tudor@yahoo.com](mailto:bortzoi_tudor@yahoo.com)*

### **Введение**

Перспективными для восстановления и упрочнения деталей машин и механизмов могут быть гальванические покрытия на основе железа. В связи с этим представляет интерес изучение свойств железных легированных покрытий, получаемых в метилсульфатно-хлористых электролитах, обладающих приемлемыми для производства производительностью, стабильностью и другими технологическими показателями [1–4].

Для обоснованного выбора компонентов, более эффективно улучшающих качество железных покрытий, рассмотрено влияние легирующих элементов на свойства металлургических и гальванических материалов [1, 5, 6]. В литературе отмечается, что элементы внедрения (углерод, азот, бор) существенно повышают предел текучести, твердость и другие свойства сталей, чугунов и гальванических покрытий. В сталях, легирующих феррит, образующие элементы замещения W, Mo, V упрочняют аустениты в большей мере, чем аустенитобразующие элементы Co, Ni [6]. Эффективность влияния легирующих элементов на свойства сталей определяются базовыми композициями типа Fe – Ni, Fe – Mn, Fe – Cr – Ni, Fe – Cr – Ni – Mn с параметрами 15–20 нм и более. Отмечено также, что твердость и упрочняющие свойства вследствие деформационного упрочнения у материалов, содержащих никель, повышаются в 1,5 раза, а марганец – в 2,6 раза по сравнению с малоуглеродистыми сталями.

Отмеченные признаки свойств могут проявиться у железных покрытий, легированных никелем, марганцем, молибденом, углеродом, полученных в метилсульфатно-хлористом электролите, который содержит соли этих металлов. Благодаря близким значениям потенциалов электроосаждения железа, никеля, марганца, кобальта они могут осаждаться на катоде, формируя особую кристаллическую структуру. Согласно изложенным факторам наличие указанных легирующих элементов в гальванических железных покрытиях может способствовать повышению их физико-механических свойств и износостойкости, особенно в условиях контактных деформаций в поверхностных слоях сопрягаемых деталей.

Цель данной статьи – исследование процесса электроосаждения в метилсульфатно-хлористом электролите и выявление условий получения железных легированных покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами, определяющими работоспособность восстановленных и упрочненных деталей.

### **Методика исследования**

С целью получения железных легированных покрытий для восстановления и упрочнения деталей исследовали влияние состава электролита и режимов электролиза на скорость осаждения покрытий, их твердость, структуру и другие свойства.

Железные осуществляли в метилсульфатно-хлористом электролите (МСХ) [1], содержащем метилсульфатное железо – 250 г/л, хлористое железо – 150 г/л, и многокомпонентном (МСХ 3) [2, 3], содержащем (кроме указанных солей) никель хлористый – 30 г/л, марганец сернокислый – 30 г/л, молибден сернокислый – 10 г/л.

Электролиты готовили из реактивов марки «ХЧ» и «ЧДА» согласно технологическим рекомендациям [1, 3]. Содержание железа и других компонентов в электролите определяли методом объемного титрования [11].

Покрытия получали электролитическим методом, используя постоянный ток от выпрямителя ВУ-42 / 70 А, а также приборы для измерения тока и напряжения класса 0,2 и 0,5.

Покрытия наносили на образцы, изготовленные из стали 45. Анодами служили пластины или стержни из железа АРМКО и стали 10. Расстояние между анодом и катодом составляло 0,1 м, а соотношение их площадей поверхностей – 2:1. Железные осуществляли согласно технологическим рекомендациям [1, 3].

Поляризацию катода изучали в гальваностатическом режиме по методу А.Т. Ваграмяна [20] с использованием ячейки объемом 350 мл. Площадь поверхности катода составляла  $1 \text{ см}^2$ . Значения «потенциал-время», «потенциал-ток», «потенциал-напряжение» на клеммах ячейки регистрировали осциллографами С1-19Б, С1-20 и тиратронным устройством [12].

Микротвердость покрытий определяли прибором ПМТ-3М по ГОСТу 9450-75 при нагрузке на индентор 0,98Н. Твердость толстослойных покрытий (1–3 мм) на образцах и деталях измеряли прибором типа Т К-2.

Микроструктуру покрытий изучали на образцах-шлифах, используя микроскопы МБИ-6, МИМ-8, растровый электронный микроскоп РЭМ 200. Особенности структуры и характерные признаки роста и строения осадков, характер распределения легирующих элементов выявляли химической обработкой образцов-шлифов растворами-индикаторами.

Содержание углерода определяли по ГОСТу 2331-63, используя газоанализатор ГОУ-1 и газоизмерительные бюретки  $0-0,25 \pm 0,001\% \text{ C}$ ,  $0-1,5 \pm 0,05\% \text{ C}$ . Содержание никеля определяли гравиметрическим методом, осаждением с помощью диметилглиоксима, а марганца – титриметрическим персульфатно-серебряным методом [16].

Параметры субмикроструктуры гальванических покрытий исследовали дифрактометром ДРОН-3. Размер областей когерентного рассеяния и величину микроискажений кристаллической решетки определяли анализом дифракционных кривых методом второго порядка [13, 14, 15].

Результаты экспериментов обрабатывали методами математической статистики в соответствии с ГОСТом 11.004.74 и оценивали по основным показателям процесса электролиза и свойств покрытий.

#### Результаты и их обсуждение

При исследовании показателей процесса железнения в метилсульфатно-хлористых (МСХ) электролитах выявлено, что влияние условий электролиза на скорость осаждения покрытия описывается зависимостями, характерными для других электролитов [1, 7, 20]. Введение в МСХ электролит солей легирующих элементов способствует повышению скорости осаждения покрытия в области плотности тока  $5-8 \text{ кА/м}^2$  (рис. 1). Скорость осаждения существенно зависит от плотности тока и кислотности. Полученные зависимости скорости осаждения от плотности тока позволяют оценить производительность процесса и выбрать режимы железнения деталей.

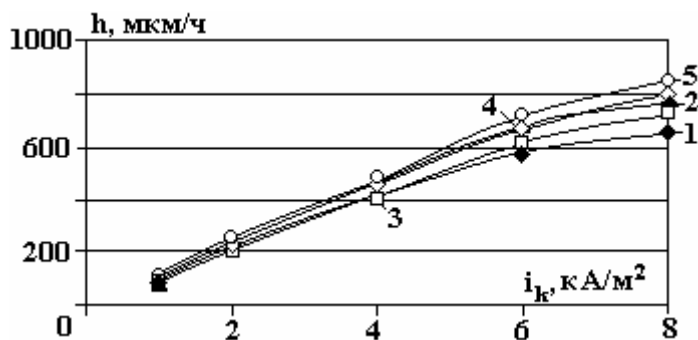


Рис. 1. Влияние плотности тока на скорость осаждения железного покрытия в МСХ 1 и многокомпонентном МСХ 3 электролитах

Электроосаждением в многокомпонентном (МСХ 3) электролите получены качественные покрытия, характеризующиеся различной твердостью и структурой. При малых и средних плотностях тока формируются гладкие осадки с однородной поверхностью при значительной толщине. У покрытий, осаждаемых при температуре 333 К и плотности тока  $6-8 \text{ кА/м}^2$ , с ростом толщины шероховатость увеличивается.

Изменение режимов в пределах  $\text{pH} = 0,6-1,6$ ,  $T = 298-333 \text{ К}$ , плотности тока  $1-8 \text{ кА/м}^2$  (см. рис. 2, а-з) существенно влияет на микротвердость железных легированных осадков, изменяя ее в пределах  $4,5-7,2 \text{ ГПа}$ . Вязкие осадки легированного железа с твердостью  $H_m = 4,5-5,3 \text{ ГПа}$  получают при  $\text{pH} = 0,6-0,8$ ,  $T = 333 \text{ К}$  и плотности тока  $1-8 \text{ кА/м}^2$  (рис. 2, а-б, кривая 3). Понижение температуры до 313 и 298 К способствует формированию более твердых осадков ( $H_m = 5,4-6,5 \text{ ГПа}$ ) (рис. 2, кривые 1, 2) с зернистым строением структуры. Уменьшение кислотности электролита до  $\text{pH} = 1,2-1,6$  при температурах 313 и 298 К способствует увеличению микротвердости

до 6,6–7,2 ГПа. Микротвердость легированных покрытий, осажденных при рН = 1,2 и 1,6 и вышеуказанных температурах, практически одинакова (рис. 2, а и з).

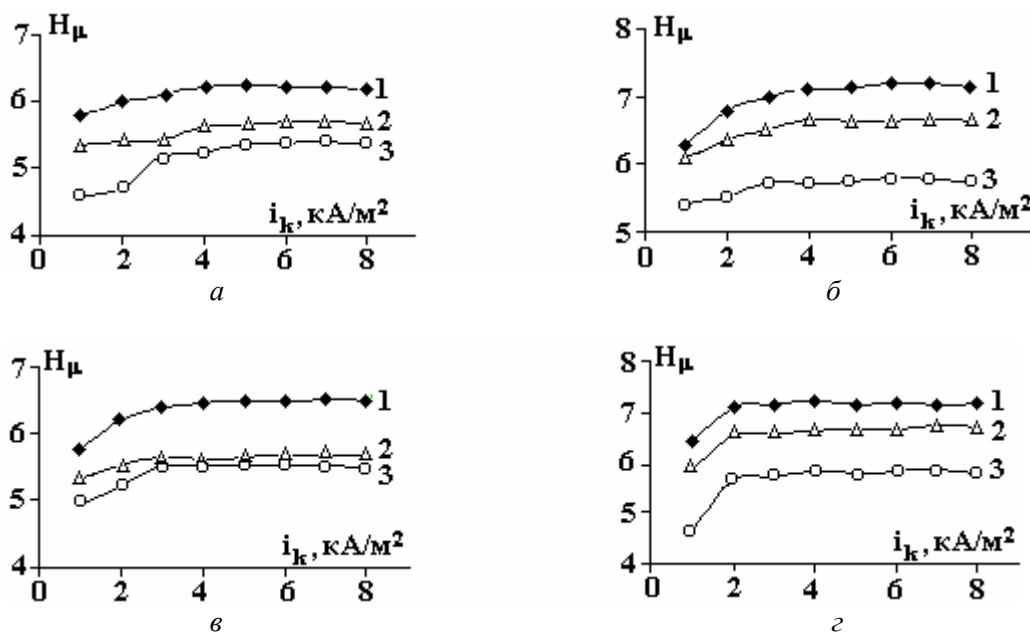


Рис. 2. Влияние катодной плотности тока на микротвердость покрытия в МСХ 3 электролите. рН: а – 0,6; б – 0,8; в – 1,2; г – 1,6. Т, К: 1 – 298; 2 – 313; 3 – 333

Получение требуемых значений твердости покрытий возможно стабилизацией кислотности и температурного режима в процессе электролиза. Формирование осадков с одинаковой твердостью в широком интервале плотностей тока можно оценить как положительный фактор воспроизводимости свойств при железнении деталей в производстве.

Железные покрытия толщиной до 2–3 мм с микротвердостью 4,4–7,2 ГПа, полученные в многокомпонентном МСХ 3 электролите при режимах рН = 0,8–1,6,  $T=298–333$  К, сопоставимы по твердости с закаленными сталями и могут быть применены для восстановления и упрочнения деталей.

Металлографическими исследованиями выявлено, что увеличение плотности тока существенно влияет на характер роста и формирование структуры осадков. При изменении режимов в пределах рН = 0,9–1,6,  $T = 298–333$  К, плотности тока 1–8 кА/м² формируются осадки с волокнисто-столбчатыми, зернистыми, слоистыми строениями структуры (рис. 3–5).

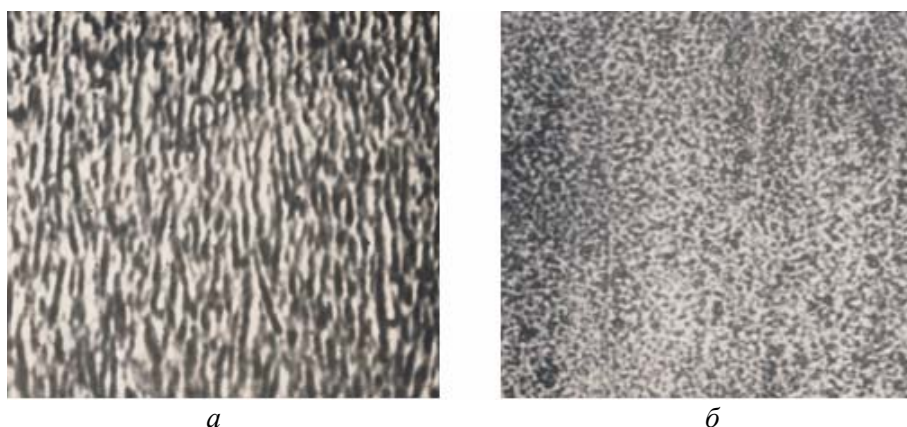


Рис. 3. Волокнисто-столбчатая структура железного осадка, полученного из МСХ электролитов: а – поперечный шлиф осадка; б – морфология поверхности осадка

Формирование в многокомпонентном электролите осадков с волокнисто-столбчатой структурой (рис. 3,а) можно объяснить адсорбцией органических соединений на поверхности катода, влиянием электромагнитных и гидродинамических условий, способствующих образованию зародышей и преимущественному росту кристаллов в направлении, нормальном подложке. Морфология поверхности сохраняет особенности и при значительных (0,8–1,2 мм) толщинах покрытия (рис. 3,б, 4,б). При

исследовании микроструктуры методом электронной микроскопии (увеличение до 30000 раз) выявлено, что морфология осадка характеризуется микрокристаллами сфероидного типа, формирующими более крупные (волокна, зерна) кристаллообразования такого же типа (рис. 5,б) с металлической структурой. Зоны между зернами (волокнами) формируются металлическими кристаллообразованиями с более дефектной структурой и большим содержанием углерода.

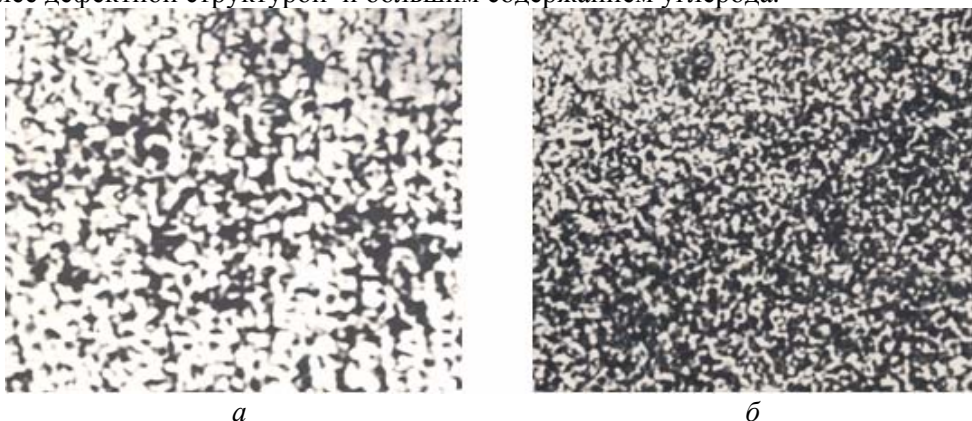


Рис. 4. Зернистое строение структуры железного осадка, полученного из электролитов МСХ: а – поперечный шлиф осадка; б – морфология поверхности осадка ( $\times 1000$ )

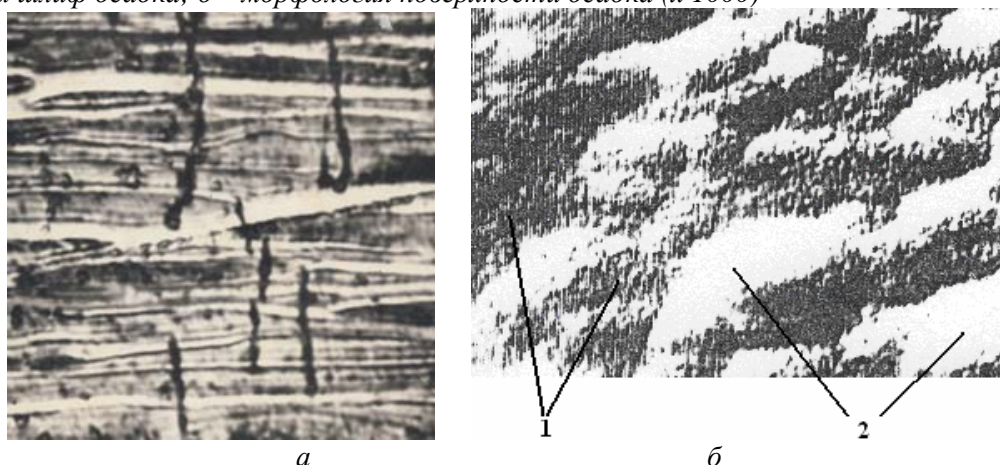


Рис. 5. Слоистое строение структуры железного осадка, полученного из электролитов МСХ: а – поперечный шлиф осадка ( $\times 1000$ ); б – морфология поверхности осадка ( $\times 30000$ ): 1 – зоны кристаллообразований с большим содержанием углерода; 2 – кристаллообразования зерен с более совершенной металлической структурой

Микроструктура осадков, полученных при малых плотностях тока, характеризуется более крупными блоками и длинными волокнами по сравнению с формирующимися при высоких плотностях тока. Повышение плотности тока изменяет структуру осадков от явно выраженной волокнисто-столбчатой (рис. 3), характеризующейся крупными блоками мозаики ( $D = 1380 \text{ \AA}$ ) при плотности тока  $2\text{--}3 \text{ кА/м}^2$ , до зернистой (рис. 4) с величиной блоков  $D = 900\text{--}1160 \text{ \AA}$  при  $4\text{--}6 \text{ кА/м}^2$ . Формированию покрытий зернистой структуры с блоками  $D = 430\text{--}320 \text{ \AA}$  соответствуют  $\text{pH} = 1,6$  и  $T = 313 \text{ К}$ . С уменьшением температуры до  $298 \text{ К}$  при высокой плотности тока ( $5\text{--}8 \text{ кА/м}^2$ ) величина кристаллических блоков уменьшается до  $D = 270\text{--}120 \text{ \AA}$ , а осадки приобретают слоистость и более высокую твердость. В области  $\text{pH} 1,6$  и более, с ростом плотности тока, вследствие усиления адсорбции органических соединений и концентрационных ограничений по ионам металлов на катоде периодически формируются слои с большим содержанием углерода. На их поверхности образуются слои поликристаллов с металлической структурой и значительно меньшим содержанием углерода. О циклическом характере процесса кристаллизации можно судить по выявленным характерным участкам (полосам) при химической обработке шлифов-образцов различными растворами (рис. 5,а; рис. 6) и возрастанию содержания углерода в осадках (рис. 8).

Анализируя отмеченные особенности роста и формирование плотных металлических слоев 2 на более «дефектных» слоях 1 (рис. 6), следует предположить их высокую электронную проводимость, обеспечивающую нормальное протекание процесса электрокристаллизации. Это может служить подтверждением, что слоистость обусловлена включением в покрытие углерода и в меньшей мере гидроокисными соединениями металлов, обладающими значительно меньшей проводимостью.



Формирование различных типов структур обусловлено влиянием ионов метилсульфата, кислотностью электролита, факторами, изменяющими поляризацию катода (рис. 7). С понижением кислотности уменьшаются плотности тока критических условий кристаллизации, соответствующих формированию слоистой структуры осадков (слой 4) (рис. 6). Эти условия можно определить при сопоставлении зависимости изменения поляризации катода от плотности тока электролиза с видом формирующихся структур слоя покрытия (рис. 6).

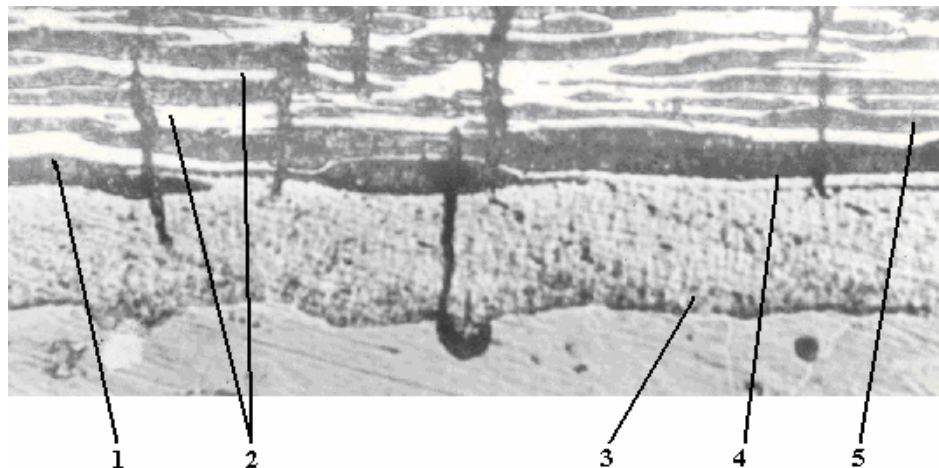


Рис. 6. Структура слоя покрытия ( $\times 1000$ ), полученного в МСХ электролите при следующих режимах:  $i_k = 6 \text{ кА/м}^2$ ,  $T=313 \text{ К}$ ,  $pH = 1,5$ . 1 – слой с большим содержанием углерода; 2 – слой с более совершенной металлической структурой; 3 – зона начальной плотности тока,  $0,2 \text{ кА/м}^2$ ; 4 – зона критической плотности тока ( $\approx 4 \text{ кА/м}^2$ ), перехода от зернистой к слоистой структуре; 5 – последующие слои покрытия, плотность тока  $6 \text{ кА/м}^2$

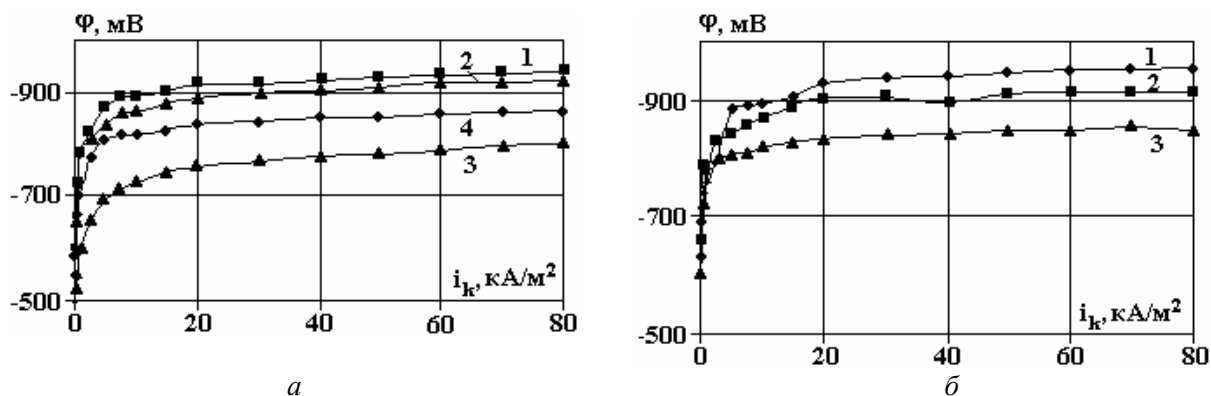


Рис. 7. Поляризационные кривые, полученные при железнении в многокомпонентном МСХ 3 электролите при следующих режимах электролиза.  $pH$ : а – 0,5 (4); 0,9 (1-3); б – 1,6 (1-3);  $T, K$ : 1 и 4 – 298; 2 – 313; 3 – 333

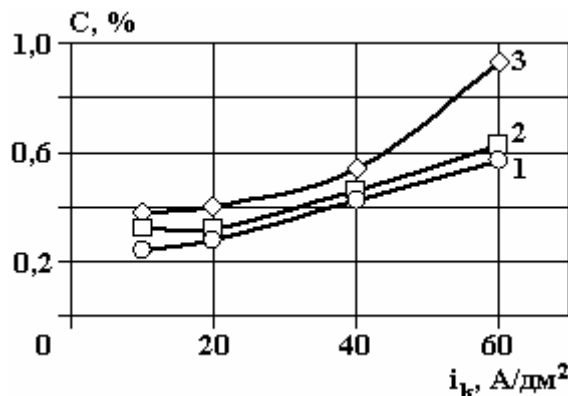


Рис. 8. Содержание углерода в покрытиях, полученных в многокомпонентном электролите МСХ 3

Анализом результатов исследований выявлено, что условия формирования волокнисто-столбчатой структуры (рис. 3) соответствуют потенциалам катода 740–870 мВ. Покрытия слоистой структуры (рис. 5) формируются при низкой кислотности электролита и поляризации катода более 950–970 мВ. Промежуточные значения поляризации катода соответствуют условиям образования осадков с зернистым строением структуры (см. рис. 4).

В области пониженных температур изменение вязкости электролита и ухудшение диффузии ионов приводят к возрастанию поляризации катода (рис. 6, кривая 1). Это способствует формированию твердых, дисперсных осадков с величиной блоков до 450–470 Å (рис. 2) и более высоким содержанием углерода (рис. 7). Значительное изменение твердости гальванических осадков, согласно современным теориям, обусловлено изменением их упругих и пластических свойств, зависящих от величины блоков мозаики ( $D=1380-120 \text{ \AA}$ ) и содержания легирующих элементов. Как ранее было отмечено, они влияют на улучшение физико-механических свойств вследствие эффекта деформационного упрочнения и возможного формирования базовых композиций типа Fe – Ni, Fe – Mn, а при наличии в гальванических покрытиях углерода и типа  $Me_{(n)} - C$ . С учетом вероятности формирования указанных интерметаллических соединений и композиций, содержащих углерод, увеличение твердости покрытий можно объяснить также эффектом дисперсионного упрочнения [6, 8]. Условия его проявления могут быть подтверждены значительным (почти на порядок) уменьшением блоков мозаики параметра, характеризующего дисперсность кристаллических образований структуры железных легированных покрытий.

Анализ результатов исследований позволяет сделать заключение, что в МСХ и многокомпонентном МСХ 3 электролите формирование на катоде легированных железных покрытий определяется специфическими условиями кристаллизации в присутствии органического компонента, кислотностью электролита, условиями гидродинамической конвекции и другими факторами, влияющими на поляризацию катода.

Для осадков, полученных при характерных режимах электролиза, целесообразно рассмотреть влияние химического состава на свойства осадков и особенности их формирования. С ростом плотности тока и уменьшением кислотности электролита содержание углерода в покрытиях возрастает от 0,3 до 0,9 % (см. рис. 8). Характер распределения углерода в осадке можно объяснить локальным усилением адсорбции органического компонента, его разложением и заращиванием. Об этом можно судить по состоянию волокон, зерен и слоев с более совершенной металлической структурой и их периферийным зонам, которые выявляются при обработке шлифов-образцов растворами индикаторами (рис. 5, 6).

При низкой кислотности и высокой плотности тока формирование слоев с менее выраженной металлической структурой, вероятно, обусловлено уменьшением концентраций ионов металлов, уплотнением слоя органических веществ, недостаточно интенсивной гидродинамической конвекцией у поверхности катода. Указанные факторы повышают поляризацию катода, способствуют увеличению числа зародышей кристаллов и уменьшению величины кристаллических блоков осадков железа.

В соответствии с известными теориями кристаллизации [8–10, 18, 19] образование слоистых гальванических покрытий в хлористых, сульфатных и других электролитах обусловлено включением гидроокисей рН гидратообразования, особенно при наличии трехвалентного железа ( $Fe^{3+}$  - рН гидратообразования  $\approx 3$ ). В метилсульфатно-хлористых электролитах при отсутствии ионов металлов высшей валентности ( $Fe^{3+}$  и др.) формирование слоистых покрытий при рН < 7–8 объясняется включением углерода, а при достижении в прикатодном слое рН > 7–8 и гидроокисей железа, никеля, марганца.

Взаимодействие веществ в прикатодном слое в стадиях электрокристаллизации в многокомпонентном электролите представляет сложный процесс, зависящий от многих факторов. Одним из них является наличие углеродсодержащего компонента в электролите. Ввиду этого необходимо рассмотреть возможные условия включения углерода в покрытия для улучшения их свойств.

Согласно данным исследований энергия разрыва связей с водородом составляет для  $CH_2-H$   $E = 10^{-2} \cdot 457$ ;  $CH - H$   $E = 10^{-2} \cdot 430$ ;  $C - H$   $E = 10^{-2} \cdot 338$  кДж/ моль.

При поляризации катода и достижении определенных энергетических уровней воздействия электрического поля на ионы (по одной из вероятных схем) углерод может формировать прочную связь с атомами железа, располагающимися в кристаллической решетке осадка. По другой схеме ионы метилсульфата железа, адсорбированные на формирующемся осадке, вследствие разрыва связей ( $CH_n-H$ ) в метильной группе по схеме  $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH \rightarrow C$ , могут разлагаться до состояния Fe–C, характеризующегося более прочной связью, и в такой форме включаться в осадок. В этом случае в кристаллической решетке атом углерода может занимать позицию атома замещения или внедрения,

формируя с железом соединения типа  $Fe_{(n)}-C$ , а с другими металлами  $Me_{(n)}-C$ , подобные цементиту или базовым композициям в легированных сталях, описанных ранее.

Освободившиеся в результате разрыва связей ионы водорода могут образовывать газообразный водород ( $H_2$ ) и интенсифицировать газогидродинамическую конвекцию электролита. В ионной форме водород будет способствовать подкислению прикатодного слоя, стабилизации pH, уменьшению вероятности образования и включения в осадок гидроокисей.

Таким образом, количество гидроокисных соединений, попадающих в осадок, будет зависеть от рассмотренных факторов, кислотности электролита и плотности тока.

Содержание легирующих элементов (углерода до 0,9%, никеля 2–6%, марганца 2–4%) следует оценивать как дополнительный энергетический фактор, положительно влияющий на качество покрытий и структуру.

Наряду с отмеченными факторами целесообразно рассмотреть вероятное формирование кристаллической структуры железных легированных покрытий на нано-уровне.

Увеличение микротвердости с понижением температуры и кислотности электролита (см. рис. 2), вероятно, обусловлено и наличием легирующих элементов никеля ( $r_a = 1,24 \text{ \AA}$ ), марганца ( $r_a = 1,31 \text{ \AA}$ ) в металлической основе покрытия. При небольшой разности параметров ионной формы и атомных радиусов эти элементы могут формировать с атомами железа ( $r_a = 1,28 \text{ \AA}$ ) особую кристаллическую структуру, располагаясь в ней в качестве атомов замещения или внедрения. При этом определенную роль в образовании упрочняющих структур играют и атомы углерода. С учетом средних расстояний между атомами железа, формирующими кристаллическую решетку, наиболее равновесное состояние кристалла вдоль какой-либо оси будет определяться приближенно соотношением 4/3 числа атомов никеля и марганца, взаимно компенсирующих искажения параметров элементарных кристаллических решеток. Материал с таким строением кристаллов может обладать более равновесным энергетическим состоянием, а следовательно, и более высокой прочностью, чем, например, напряженные кристаллические образования гальванического железа, содержащие водород.

Содержание легирующих элементов 2–6%, углерода до 0,5–1% в железных гальванических покрытиях улучшает их свойства и может способствовать формированию упрочняющих структур при их термической или лазерной обработке.

Анализом результатов исследований выявлено, что между основными характеристиками структуры, параметрами тонкой структуры, твердостью и химическим составом имеется определенная взаимосвязь, учитывая которую можно прогнозировать технологические режимы получения материалов с требуемыми свойствами.

Полученные результаты исследования свойств покрытий позволяют сделать выводы об области их применения в производстве. Так, технологические режимы, обеспечивающие формирование мягких железных покрытий с волокнистым строением структуры, могут быть рекомендованы для восстановления и упрочнения поверхностей деталей неподвижных соединений. Твердые покрытия с зернистой и слоистой структурами, высоким содержанием углерода можно применять для восстановления и упрочнения поверхностей деталей, неподвижных и подвижных соединений, работающих в условиях трения, где требуется высокая износостойкость.

### **Выводы**

1. Предложен состав многокомпонентного метилсульфатно-хлористого электролита для получения железных легированных покрытий, содержащих никель, марганец и углерод.

2. Выявлено, что в многокомпонентном метилсульфатно-хлористом электролите, изменяя условия электролиза в пределах кислотности электролита  $pH=0,8-1,6$ ,  $T = 298-333 \text{ K}$ , плотности тока  $2-8 \text{ кА/м}^2$ , можно получить покрытия толщиной до 2–3 мм и микротвердостью 4,5–7,2 ГПа. Твердость покрытий в интервале режимов  $2-8 \text{ кА/м}^2$  обеспечивается стабилизацией температуры и кислотности электролита.

3. Выявлено, что изменением режимов электролиза можно получить железные легированные покрытия, содержащие углерод до 0,9%, никель 2–6%, марганец 2–4%, характеризующиеся волокнисто-столбчатой, зернистой и слоистой структурами.

4. Дана характеристика некоторым условиям процесса формирования различных структур железных легированных покрытий. Показано, что увеличение твердости в пределах 4,5–7,2 ГПа обусловлено уменьшением величины блоков мозаики от  $D=1380-1160 \text{ \AA}$  до  $D=120-270 \text{ \AA}$  и изменением химического состава. Рассмотрены вероятные схемы включения в железное покрытие углерода и формирования кристаллических образований на основе интерметаллических соединений железо-никель-марганец и металл-углерод типа цементит в сплавах железо-углерод.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пleshка Е.Д. Исследование и разработка технологии восстановления автотракторных деталей железением в метилсульфатно-хлористом электролите / Авторефер. дис... канд. техн. наук. Кишинев, СХИ. 1979. 14 с.
2. Пleshка Е.Д. Эффективность восстановления деталей в электролите повышенной стабильности // Межвуз. сб. научных статей «Прогрессивные способы восстановления изношенных деталей машин». Кишинев, СХИ, 1983.
3. Рекомендации по выполнению технологического процесса восстановления деталей типа «ось», «вал» электрическим железением. М.: ГОСНИТИ, 1985.
4. Сидельникова С. П. Исследование процесса электрохимического осаждения железа из метилсульфатных электролитов / Автореф. дис... канд. хим. наук. Кишинев, 1974. 20 с.
5. Петров Ю. Н., Сидельников В.К. Исследование износостойкости электролитических сплавов железа с фосфором // Труды Кишиневского СХИ. Т 87. С. 60–67.
6. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б. М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. 312 с.
7. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 424 с.
8. Fiser H. Elektrolitische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen / Berlin. Springer – Verlag. 1954.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Изд. 4-е. М.: Высшая школа, 1984. 512 с.
10. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1970. 608 с.
11. Котик Ф. И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов // Справочник. М.: Машиностроение. 1978. 191 с.
12. Петров Ю. Н. и др. К вопросу изменения потенциала электролитического железа в зависимости от условий электролиза // Труды СХИ. Кишинев, Т. 54. 1869. С. 11–14.
13. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Перевод с франц. М.: Госиздат физико-математической литературы, 1961. 600 с.
14. Reehinger W.A. *I.Sci* . Instrum. 25.7.254. 1948.
15. Горелик С.С. и др. Рентгенографический и электрографический анализ. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
16. Степин В.В., Курбанова В.И., Федорова Н.Д. Анализ черных металлов и сплавов. М.: Машиностроение. 1980. 272 с.
17. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Изд. 4-е, М.: Высшая школа, 1984. 512 с.
18. Лошкарев Ю. М. Катодный процесс при электролизе растворов хлористого марганца // Сб.ст. «Гидрометаллургия хлоридов». Киев, 1964.
19. Лошкарев Ю.М., Дьяченко Т.Ф. Теория и практика блестящих покрытий. Вильнюс, 1963. 263 с.
20. Ваграмян А. Г., Соловьева З.А. Методы исследования электроосаждения металлов. М.: Изд. АН СССР, 1960. 448 с.

Поступила 16.01.08

### Summary

Results of investigations of influence of conditions of electrolysis in the metilsulfate–chloride electrolytes on hardness, structure and chemical composition of iron alloyed coatings are presented. It is found that it is possible to obtain coatings with hardness 4.5–7.2 GPa, characterized by fibrous–columnar, granular and stratified structure with the content of carbon up to 0.9 %, nickel 2–6 %, manganese 2–4 %.