

## ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ СПЛАВОВ

Ю. А. Стекольников<sup>1</sup>, Н. Ю. Стекольников<sup>1</sup>,  
В. В. Емцев<sup>2</sup>, Э. М. Санников<sup>2</sup>

*Кафедра химии и биологии,  
ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет  
им. И. А. Бунина», (1), г. Елец, Липецкая обл., Россия; chitic57@mail.ru;  
кафедра эксплуатации транспортных и технологических машин,  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет  
имени императора Петра I» (2), г. Воронеж, Россия*

**Ключевые слова:** гальванопокрытия; оптимизация состава трехкомпонентного сплава; ремонт деталей; серноокислый электролит; сплавы Fe – Ni, Fe–Ni–P.

**Аннотация:** Направленное формирование покрытий Fe – Ni и Fe – Ni – P на восстанавливаемой поверхности ремонтируемых деталей позволит получать поверхностные слои с высокими физико-механическими свойствами при осаждении на постоянном токе в серноокислом электролите. Решающее влияние на функциональные свойства покрытий оказывает концентрация фосфора в сплаве. Применение аскорбиновой кислоты позволило получить требуемый химический состав. Микротвердость покрытия Fe – Ni – P достигает величины 8,2 ГПа, что позволяет рекомендовать их в качестве ремонтных покрытий при восстановлении изношенных деталей в размер сельскохозяйственных машин.

---

### Введение

В настоящее время гальванические покрытия широко используются при восстановлении в размер изношенных деталей сельскохозяйственных машин, однако, им не всегда возможно найти замену. При этом толщина наносимого металла может варьироваться от нескольких микрон до нескольких миллиметров. Технологии осаждения позволяют наносить покрытия с заранее заданными физико-механическими свойствами, используя стационарные и нестационарные методы осаждения. Гальваническое осаждение железа и сплавов на его основе Fe – Ni и Fe–Ni–P дает возможность быстро и недорого восстанавливать дефектные места изношенных деталей сельскохозяйственных машин, при необходимости с последующей механической или слесарной обработкой в целях восстановления посадок сопряженных деталей, устранения овальностей, конусности и обеспечения требуемой чистоты обработки поверхности [1, 2].

### Постановка задачи

При разработке процессов электроосаждения двух- и трехкомпонентных сплавов возникают многофакторные задачи, которые можно решать, используя статистический метод планирования эксперимента, разработанный Боксом и Уилсоном [3 – 6].

Теоретические предпосылки не позволяют заранее определять условия осаждения сплавов заданного состава. Подобные задачи решают эмпирическим путем на основе экспериментальных работ, изучая зависимость состава покрытий от условий осаждения. На основе статистических методов, проводится количественная оценка по влиянию условий осаждения и составов электролитов на составы сплавов, что позволяет минимизировать объем экспериментальных исследований.

Методы математической статистики в гальванотехнике [7] обычно применяются для решения следующих задач:

1. Создание математической модели связи условий электроосаждения с содержанием компонентов в покрытиях.
2. Оптимизация в сплаве максимального содержания одного из компонентов.

### Результаты и обсуждения

Для решения первой задачи получают интерполяционную формулу связи основных факторов электроосаждения с составом железо-никельного покрытия.

Для электроосаждения сплава выбран электролит, содержащий с вариацией следующие компоненты, г/л: серную кислоту  $H_2SO_4$  ( $pH = 1,0 - 0,6$ ) – 350...400; сернокислое железо  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – 150...350; никель сернокислый  $NiSO_4$  – 10...75; аскорбиновую кислоту  $C_6H_8O_6$  – 3...7.  $X_1$  – плотность тока, А/дм<sup>2</sup>;  $X_2$  – pH электролита;  $X_3$ ,  $X_4$  – концентрации сернокислого железа и аскорбиновой кислоты в электролите, г/л; Исползован подход, аналогичный представленному в работе [7]. Параметром оптимизации являлось процентное содержание никеля в осадке  $Y$ . Температура электролита 40...50 С. На основе предварительных опытов выбраны интервалы варьирования факторов таким образом, чтобы значения параметров оптимизации находились в области 10 – 30 % никеля. Условия опытов, матрица планирования и результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Каждое значение параметра оптимизации  $\bar{Y}$  является средним из трех параллельных определений.

Из экспериментальных данных найдены следующие значения коэффициентов регрессии и ошибок в их определении:

$$\begin{array}{lll}
 b_0 = 77,370 & b_{12} = 0,225 & s^2 \{ \bar{Y} \} = 0,72 \\
 b_1 = 6,587 & b_{13} = 1,850 & s \{ b \} = 0,22 \\
 b_2 = 0,438 & b_{14} = 0,075 & \\
 b_3 = -6,760 & b_{23} = 0,725 & \\
 b_4 = 0,938 & b_{24} = 0,075 & \\
 & b_{34} = 0,425 & 
 \end{array}$$

Расчеты доверительных интервалов с помощью  $t$ -критериев показали, что для уровня значимости 0,02 значимыми оценками оказались коэффициенты регрессии основных эффектов и эффектов взаимодействия концентрации сернокислого железа в электролите со всеми факторами, находящиеся в пределах  $\pm 0,25$ .

Уравнение регрессии имеет вид

$$Y = 50,4 + 6,6X_1 + 0,45X_2 - 12,8X_3 + 0,59X_4 + 1,79X_1X_3 + 0,73X_2X_3 + 0,34X_3X_4 \quad (1)$$

Уравнение (1) адекватно представляет экспериментальные данные, величина  $F$ -критерия равна 0,9.

Таблица 1

**Матрица планирования и результаты экспериментов  
при осаждении Fe–Ni сплава**

Факторы	Кодированные значения					
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$\bar{Y}$	
Основной уровень Интервал варьирования Верхний уровень Нижний уровень	–					
Опыты:						
1	–1	–1	–1	–1	79,4	
2		+1	+1		61,1	
3			–1		78,7	
4		+1	60,5			
5	+1	–1	–1		+1	88,4
6		+1	+1		76,0	
7			–1		88,0	
8		+1	+1		79,4	
9	–1	–1	–1	+1	79,9	
10		+1	+1		64,6	
11			–1		79,6	
12		+1	62,5			
13	+1	–1	–1		+1	90,0
14		+1	+1		78,8	
15			–1		89,1	
16		+1	+1		82,0	

В таблице 2 приведены значения процентного содержания никеля в осадке, рассчитанные по уравнению регрессии и полученные экспериментально. Проверка по  $t$ -критерию показала, что эти результаты значительно отличаются.

Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили возможность предварительного расчета состава сплава.

Одним из вариантов использования выведенной формулы является расчет концентрации сернокислого железа в электролите, необходимой для получения электролитического осадка требуемого состава при определенных значениях плотности тока, кислотности электролита и концентрации аскорбиновой кислоты, обеспечивающих минимальное внутреннее напряжение осадка [7].

Таблица 2

**Значения процентного содержания никеля в осадке**

Кодированные значения факторов				Параметр оптимизации	
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$\bar{Y}_{\text{расч}}$	$\bar{Y}_{\text{экс}}$
+1,0	0	+0,42	–0,50	31,3	31,7
–0,78	+0,75	+0,14	–0,50	21,0	22,5
–1,0	–1,0	–0,90	–1,0	28,5	27,7
+1,0	–1,0	+0,30	–1,0	31,0	29,6

Во второй части работы оптимизировались условия катодного процесса при электроосаждении сплава Fe – Ni – P, обеспечивающие введение в сплав максимально возможного количества фосфора при заданном составе электролита.

Электроосаждение проводилось в ультразвуковом поле частотой 22 Гц. В качестве анода использовалась сталь 3. Анализ состава осадков проводился фотокolorиметрически. Состав электролита, г/л: серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 1,0 – 0,6) – 350...400; сернокислое железо FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 150...350; никель сернокислый NiSO<sub>4</sub> – 10...75; гипофосфит натрия Na(PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) – 5...15; аскорбиновая кислота C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> – 3...7.

В качестве независимых переменных выбраны следующие факторы: X<sub>1</sub> – температура электролита, °C; X<sub>2</sub> – плотность тока, А /дм<sup>2</sup>; X<sub>3</sub> – pH электролита. Параметром оптимизации  $\bar{Y}$  являлось содержание фосфора в покрытиях. Соответствующие экспериментальные данные представлены в табл. 3.

Ниже приведены величины коэффициентов регрессии и ошибок в их определении:

$$\begin{aligned} b_0 &= 50,370 & b_{12} &= 0,225 & s^2 \{ \bar{Y} \} &= 0,4375 \\ b_1 &= 6,587 & b_{13} &= 1,850 & s \{ b \} &= 0,234 \\ b_2 &= 0,438 & b_{23} &= 0,725 & & \\ b_3 &= -6,760 & & & & \end{aligned}$$

Найденные значения коэффициентов регрессии позволяют предположить, что в условиях эксперимента наибольшее влияние на содержание фосфора в осадках оказывает величина плотности тока. При этом увеличение плотности тока способствует увеличению содержания фосфора в покрытиях. Некоторое влияние на состав осадков оказывают также изменения температуры, pH и величины эффекта взаимодействия температуры и pH электролита (b<sub>13</sub>) [5].

Уравнение регрессии

$$Y = 3,5625 + 0,7125X_1 - 1,3875X_2 + 0,5375X_3.$$

Таблица 3

**Условия, матрица планирования и результаты опытов при осаждении сплава Fe–Ni–P**

Факторы	Кодированные значения факторов			$\bar{Y}$
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
Основной уровень	50	20	2,3	–
Интервал варьирования	10	10	0,2	
Верхний уровень	60	30	2,5	
Нижний уровень	40	10	2,1	
Опыты:				
1	1	–1	–1	4,0
2		+1	+1	1,2
3	–1		–1	1,4
4			+1	4,8
5	+1	–1	–1	4,4
6			+1	6,6
7			–1	2,3
8		+1	+1	3,8

Таблица 4

## Расчет круглого восхождения сплавов Fe – Ni – P

Факторы	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\bar{Y}$
$X$ на интервал варьирования	7,125	-13,875	0,1075	–
Изменение $X_i$ при изменении $X_1$ на 3,5	3,5	-6,815	0,053	
Округление	3,5	-5,0	0,1	
Опыты:				
1	63,5	15	2,4	5,3
2	70,5	10	2,5	9,6
3	–	5	2,6	Качественное покрытие

Расчет движения по градиенту показан в табл. 4. Экспериментально проведено три опыта круглого восхождения. Результаты первых двух опытов дали значения  $Y$ , равные 5,3 и 9,6 %, что примерно соответствуют максимальному содержанию фосфора в осадках, полученных в первой серии опытов.

Из данных (см. табл. 4) следует, что для решения задачи можно применять круглое восхождение.

На основе полного факторного эксперимента опыта круглого восхождения с учетом априорной информации можно оптимизировать концентрацию фосфора в сплаве на уровне 5,3 – 9,6 %.

На основании полученных данных рекомендованы следующие технологические условия для содержания сплава Fe–Ni–P с повышенным содержанием фосфора из сернокислого электролита:  $t = 47$  °С, pH = 0,9, при  $D_k = 10$  А/дм<sup>2</sup>, P = 5,3 %; при  $D_k = 10$  А/дм<sup>2</sup>, P = 9,6 %.

При увеличении содержания фосфора с 5,3 до 9,6 % микротвердость сплава Fe–Ni–P возрастает с 5,9 до 8,2 ГПа (измерения проведены на приборе ПМТ-3), что позволяет использовать покрытия сплавами Fe – Ni – P в технологии ремонта деталей сельскохозяйственных машин широкой номенклатуры.

### Выводы

Использование сернокислого электролита с добавками аскорбиновой кислоты при варьировании плотности катодного постоянного тока ( $t = 47$  °С) позволяет получать покрытия Fe – Ni – P с концентрацией фосфора 5,3 – 9,6 % с высокой микротвердостью, что позволяет рекомендовать их к использованию при восстановительном ремонте деталей сельскохозяйственных машин.

### Список литературы

1. Применение электроосажденного Fe–Ni–P покрытия для восстановления деталей сельскохозяйственных машин / В. К. Астанин [и др.] // Инновации в сельском хозяйстве. – 2018. – № 3 (28). – С. 295 – 300.
2. Восстановление изношенных деталей сельскохозяйственной техники гальваническими покрытиями / Н. Ю. Стекольников [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2017. – № 133. – С. 173 – 185. doi: 10.21515/1990-4665-133-016
3. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Наука, 1976. – 280 с.

4. Вознесенский, В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В. А. Вознесенский. – М. : Статистика, 1974. – 192 с.

5. Ивоботенко, Б. А. Планирование эксперимента в электромеханике / Б. А. Ивоботенко, Н. Ф. Ильинский, И. П. Копылов. – М. : Энергия, 1975. – 184 с.

6. Рузинов, Л. П. Статистические методы оптимизации химических процессов / Л. П. Рузинов. – М. : Химия, 1972. – 200 с.

7. Оптимизация технологических процессов в гальванотехнике / А. М. Гинберг [и др.]. – М. : Машиностроение, 1972. – 128 с.

---

## Rationale for Electrodeposition Iron-Nickel-Phosphorus Alloys

Yu. A. Stekolnikov<sup>1</sup>, N. Yu. Stekolnikova<sup>1</sup>,  
V. V. Yemtsev<sup>2</sup>, E. M. Sannikov<sup>2</sup>

*Department of Chemistry and Biology, I. A. Bunin Elets State University (1),  
Elets, Lipetsk region, Russia; [chimic57@mail.ru](mailto:chimic57@mail.ru);*

*Department of Operation of Transport and Process Machines  
Emperor Peter I Voronezh State Agrarian University (2), Voronezh, Russia*

**Keywords:** electroplating; optimization of a three-component alloy composition; repair of parts; sulfate electrolyte; Fe-Ni, Fe-Ni-R alloys.

**Abstract:** Guided formation of Fe-Ni and Fe-Ni-P coatings on the restored surface of the parts being repaired enables to obtain surface layers with high physical and mechanical properties during the deposition on direct current in the sulfate electrolyte. The phosphorus concentration in the alloy has a decisive influence on the functional properties of the coatings. The use of ascorbic acid made it possible to obtain the required chemical composition. The microhardness of the Fe-Ni-P coating reached a value of 8.2 GPa, which made it possible to recommend them as repair coatings when restoring worn parts to the size of agricultural machines.

### References

1. Astanin V.K., Pukhov Ye.V., Stekol'nikov Yu.A., Yemtsev V.V. [The use of electrodeposited Fe–Ni–P coating for the restoration of parts of agricultural machines], *Innovatsii v sel'skom khozyaystve* [Innovations in agriculture], 2018, no. 3 (28), pp. 295-300. (In Russ.)

2. Stekol'nikova N.Yu., Stekol'nikov Yu.A., Astanin V.K., Yemtsev V.V., Sannikov E.M. [Restoration of worn parts of agricultural equipment by electroplated coatings], *Politematicheskiiy setevoy elektronnyy nauchnyy zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University], 2017, no. 133, pp. 173-185, doi: 10.21515/1990-4665-133-016 (In Russ., abstract in Eng.)

3. Adler Yu.P., Markova Ye.V., Granovskiy Yu.V. *Planirovaniye eksperimenta pri poiske optimal'nykh usloviy* [Planning of an experiment when searching for optimal conditions], Moscow: Nauka, 1976, 280 p. (In Russ.)

4. Voznesenskiy V.A. *Statisticheskiye metody planirovaniya eksperimenta v tekhniko-ekonomicheskikh issledovaniyakh* [Statistical Methods for Experiment Planning in technical and economic research], Moscow: Statistika, 1974, 192 p. (In Russ.)

5. Ivobotenko B.A., Il'inskiy N.F., Kopylov I.P. *Planirovaniye eksperimenta v elektromekhanike* [Planning of an experiment in electromechanics], Moscow: Energiya, 1975, 184 p. (In Russ.)

6. Ruzinov L.P. *Statisticheskiye metody optimizatsii khimicheskikh protsessov* [Statistical methods for optimization of chemical processes], Moscow: Khimiya, 1972, 200 p. (In Russ.)

7. Ginberg A.M., Granovskiy Yu.V., Fedotova N.Ya., Kalmutskiy V.S. *Optimizatsiya tekhnologicheskikh protsessov v gal'vanotekhnike* [Optimization of technological processes in electroplating], Moscow: Mashinostroyeniye, 1972, 128 p. (In Russ.)

---

## **Begründung der Prozesse der elektrochemischen Abscheidung Eisen-Nickel-Phosphor-Legierungen**

**Zusammenfassung:** Die richtungsgebundene Schichtbildung von Fe-Ni und Fe-Ni-P auf der wiederherstellbaren Oberfläche der zu reparierenden Teile ermöglicht es, Oberflächenschichten mit hohen physikalischen und mechanischen Eigenschaften bei der Abscheidung bei Gleichstrom im schwefelsauren Zinnelektrolyt zu erhalten. Die Phosphorkonzentration in der Legierung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Funktionseigenschaften der Beschichtungen. Die Verwendung von Ascorbinsäure ermöglichte es, die erforderliche chemische Zusammensetzung zu erhalten. Die Mikrohärtigkeit der Fe-Ni-P-Beschichtung erreicht einen Wert von 8,2 GPa, was es ermöglicht, sie als Reparaturbeschichtung bei der Wiederherstellung verschlissener Teile großemäßig von Landmaschinen zu empfehlen.

---

## **Justification des procédés d'électrodéposition des alliages de fer-nickel-phosphore**

**Résumé:** La formation directionnelle des revêtements Fe-Ni et Fe-Ni-P sur la surface restaurée des pièces réparées permettra de recevoir des couches superficielles avec des propriétés physico-mécaniques élevées lors du dépôt à courant continu dans l'électrolyte au sulfate. La concentration de phosphore dans l'alliage a un effet décisif sur les propriétés fonctionnelles des revêtements. L'utilisation de l'acide ascorbique a permis d'obtenir la composition chimique requise. La micro-dureté du revêtement Fe-Ni-P atteint une valeur de 8,2 KPa, ce qui permet de les recommander comme revêtements de réparation lors de la restauration des pièces usées dans les machines agricoles.

---

**Авторы:** *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор кафедры химии и биологии; *Стекольников Наталья Юрьевна* – аспирант кафедры химии и биологии, ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина», г. Елец, Липецкая обл., Россия; *Емцев Виталий Валерьевич* – учебный мастер кафедры эксплуатации транспортных и технологических машин; *Санников Эдуард Михайлович* – аспирант кафедры эксплуатации транспортных и технологических машин, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», г. Воронеж, Россия.

**Рецензент:** *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.