

Т. Ю. Ялымова, В. С. Карпов, Н. Д. Соловьева

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ГЛИЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ*Ключевые слова:* электроосаждение, железнение, сталь 3, электролит, плотность тока, выход по току.

В данной статье описано влияние компонентного состава электролита и катодной плотности тока на процесс электроосаждения железного покрытия. Анализ периодической и патентной литературы [1-15] показал достаточно большой интерес к железнению, однако для улучшения физико-химических и механических свойств покрытия требуется дополнительная обработка электроосажденного железа путем нанесения никелевого или хромового покрытия. Применение электролитов никелирования и особенно хромирования связано с высокими энергетическими затратами в связи с низкими выходами по току хрома, а также высокой экологической нагрузкой на окружающую среду (применяемые соли относятся к 1-му классу опасности и промышленные электролиты являются высококонцентрированными). Разработка технологических процессов, обеспечивающих формирование покрытий с заданным комплексом свойств и отличающихся меньшей экологической опасностью производства, является актуальной проблемой. Повышение экологичности гальванического производства может быть обеспечено использованием в составе электролита полифункциональных соединений, что позволит сократить число компонентов в составе раствора и, таким образом, снизить экологическую опасность и повысить экономичность процесса. В качестве перспективной добавки в электролиты железнения и нанесения сплавов металлов подгруппы железа может быть использована аминуксусная кислота (глицин) так как она одновременно способна проявлять буферные, комплексообразующие, поверхностно-активные и электропроводящие свойства. Целью настоящей работы является изучение составов электролитов и режимов электролиза для нанесения железного покрытия с последующим использованием разработанных технологических условий в процессе электроосаждения сплавов на его основе. Изучено влияние параметров процесса электроосаждения, состава электролита на величину стационарного потенциала стального электрода и поляризационную емкость электрода, скорость осаждения, выход металла по току, морфологию поверхности. Установлено, что при электроосаждении железа в потенциостатическом режиме больший выход по току достигается при совместном присутствии глицина и лимонной кислоты при потенциале -1100 мВ.

T. Yu. Yalymova, V. S. Karpov, N. D. Solovieva

ELECTRODEPOSITION OF AN IRON COATING FROM GLYCINATE ELECTROLYTES*Keywords:* electrodeposition, iron plating, steel 3, electrolyte, current density, current efficiency

This article describes the influence of the electrolyte composition and cathodic density of current on the process of electrodeposition of an iron coating. An analysis of periodical and patent literature [1-15] proves a big enough interest to the iron plating. However, to improve the physicochemical and mechanical properties of the coating, additional treatment of the electrodeposited iron by nickel or chromium coating is required. The usage of nickel plating and especially chromium plating electrolytes is associated with high energy costs due to the low current outputs of chromium, as well as a high environmental impact on the environment (the salts used are classified as hazard class 1, and industrial electrolytes are highly concentrated). The development of technological processes that ensure the formation of coatings with a given set of properties and are characterized by a lower environmental hazard during production is the actual problem. Improving the environmental friendliness of galvanic production can be ensured by the use of polyfunctional compounds in the composition of electrolyte, which will help to reduce the number of components in the solution and, thus, reduce the environmental hazard and increase the efficiency of the process. The aminoacetic acid (glycine) can be used as a promising additive in electrolytes of iron plating and deposition of iron-group metal alloys, as it simultaneously able to exhibit buffering, complexing, surface-active, and electrically conductive properties. The aim of this work is to study the compositions of electrolyte and electrolysis modes for depositing an iron coating, followed by the use of the developed technological conditions in the process of the electrodeposition of alloys based on it. The influence of electrodeposition process parameters and electrolyte composition on the magnitude of the stationary potential of the steel electrode and the electrode's polarization capacitance, the deposition rate, the current efficiency (metal yield) and the surface morphology have been studied. It was found that during iron electrodeposition in potentiostatic mode, a higher current efficiency is achieved with the simultaneous presence of glycine and citric acid at a potential of -1100 mV.

Железнение - это процесс нанесения слоя железа на поверхность детали для увеличения ее прочности и износостойкости, часто используется термин «осталивание», что подразумевает не состав покрытия, а его физико-механические свойства, которые приближены к свойствам стали. Технология известна давно, но осуществляется сравнительно редко. Процесс в основном применяется для восстановления изношенных деталей машин, автомобилей и других механизмов (трущиеся участки валов, шестерней), благодаря более высокой скорости нанесения покрытия (0,2-0,5 мм/ч), низкому расходу электроэнергии, лучшему

распределению металла на поверхности изделий сложной формы с высоким выходом металла по току (85—90%). В этом отношении железнение имеет преимущество перед хромированием. Скорость электроосаждения железа в 4-5 раз выше, чем при хромировании.

С экономической точки зрения также не вызывает сомнений целесообразность замены в некоторых случаях хромовых покрытий железными. Себестоимость восстановления деталей железнением составляет 30-50% от стоимости новых деталей, что свиде-

тельствует об экономической эффективности процесса [1]. Электролитически осажденное железо имеет мелкокристаллическую структуру, высокую химическую чистоту и однородность, значительно меньшее количество углерода, чем выплавленное, твердость железного осадка приближается к твердости стали. Коррозионная стойкость электролитического железа выше, чем металлургического и углеродистых сталей, но оно все же окисляется, покрывается ржавчиной, и поэтому не применяется как защитное или декоративное покрытие. Для повышения физико-химических и механических свойств железного покрытия используется электроосаждение сплавов железа, в том числе с такими металлами, как ванадий, вольфрам, молибден [1-15]. Анализ периодической научной и патентной литературы [1-15] показал достаточно большой интерес к железнению, однако для улучшения физико-химических и механических свойств покрытия требуется дополнительная обработка электроосажденного железа путем нанесения никелевого или хромового покрытия. Использование данных процессов связано с высокими энергетическими затратами, а также высокой экологической нагрузкой на окружающую среду (применяемые соли в электролитах никелирования и хромирования имеют 1 класс опасности и промышленные электролиты являются высококонцентрированными). Разработка технологических процессов, обеспечивающих формирование покрытий с заданным комплексом свойств и отличающихся меньшей экологической опасностью производства, является актуальной проблемой. Повышение экологичности гальванического производства может быть обеспечено использованием в составе электролита полифункциональных соединений, что позволит сократить число компонентов в составе раствора и, таким образом, снизить экологическую опасность и повысить экономичность процесса. В качестве перспективной добавки в электролиты железнения и нанесения сплавов металлов подгруппы железа может быть использована аминокислота так как она одновременно способна проявлять буферные, комплексообразующие, поверхностно-активные и электропроводящие функции [1-4].

Целью настоящей работы является изучение составов электролитов и режимов электролиза для нанесения железного покрытия с последующим использованием разработанных технологических условий в процессе электроосаждения сплавов на его основе.

Для электроосаждения железа исследовали следующие электролиты на основе солей двухвалентного железа:

Состав 1. FeCl_2 (1М); FeSO_4 (0,5М); $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (1М); pH 2, pH 4;

Состав 2. FeCl_2 (1М); FeSO_4 (0,5М); $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (1М); $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (0,55М) pH 2, pH 4, pH 5

Состав 3. FeCl_2 (1М); FeSO_4 (0,5М); $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (0,55М),

Соли железа являются основным компонентом электролита как источник ионов железа (ГОСТ 9485-74).

Глицин (аминокислота) в составе электролита используется в качестве комплексообразую-

щей и буферирующей добавки, позволяет поддерживать значение pH на необходимом уровне. Также она увеличивает диапазон рабочих плотностей тока (ГОСТ 5860-75).

Лимонная кислота, используемая как комплексообразующая добавка (ГОСТ 908-2004).

Хлорид калия увеличивает электропроводность электролита и диапазон рабочих плотностей тока (ГОСТ 4568-95).

Компоненты электролитов для приготовления растворов взвешивали на аналитических весах марки Pioneer PA64C с точностью до 0,0001. Электроосаждение покрытия толщиной 10 мкм проводилось на стальную основу (Ст3, 08КП) из указанных выше электролитов на потенциостате Р-30J в гальваностатическом (ГС) и потенциостатическом режиме (ПС). Определение pH электролитов железнения проводили с помощью pH метра «pH METER pH - 420» с точностью до $\pm 0,01$ pH

Рабочая поверхность электрода составляла 6 см², нерабочая изолировалась кислотостойким лаком (Solins). Предварительная подготовка рабочей поверхности электрода состояла в механической зачистке (шлифованием наждачной бумагой зернистостью 240 и 400 ГОСТ 15AM50BM-76), обезжиривании органическим растворителем (муравьиным спиртом – 1,4 %), травлении в 10 % растворе HCl. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. В качестве анода использовали нерастворимый графитовый стержень. Осаждение покрытия проводили без перемешивания и при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Изучение морфологии поверхности покрытий осуществляли с помощью микроскопа МИНИМЕД-5021» с увеличением $\times 200$. Оценку воспроизводимости экспериментальных результатов проводили с помощью критерия Кохрена.

Экспериментальная часть

Металлы подгруппы железа (Fe, Ni, Co) обладают высокой реакционной способностью, что обеспечивает адсорбцию частиц различной природы на поверхности электродов, выполненных из этих материалов.

С целью выбора концентрации Gly в составе электролита железнения использовали модельный раствор сульфата железа: FeSO_4 0,5 М + Gly X М, где X изменялась от 0,1 до 0,7 М с шагом 0,1 М. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Проводили 3-4 параллельных опыта. Электроосаждение железа из модельных электролитов осуществляли в гальваностатическом режиме при плотности тока 20 мА/см². Качество поверхности полученного гальванического осадка оценивали визуально.

При размещении рабочего электрода (сталь 3) в электролит на границе раздела фаз фиксировали потенциал погружения (Рисунок 1), величина которого зависит от концентрации Gly и в течение 3-х минут среднем примерно на 7 мВ смещается в область отрицательных значений.

Наблюдаемые изменения в величинах потенциала погружения, вероятно, связаны с адсорбционными

процессами на границе раздела фаз, определяются адсорбцией глицина на поверхности стали и комплексных соединений ионов железа с глицином. Исходя из высказанных предположений, для исследования электродных процессов методом хронопотенциометрии выбраны модельный раствор с наиболее отрицательным потенциалом (0,4 М) и два ближайших к нему с концентрациями Gly (0,3 М и 0,5 М). Примеры кривых электроосаждения железа из указанных электролитов представлены на рисунке 2.

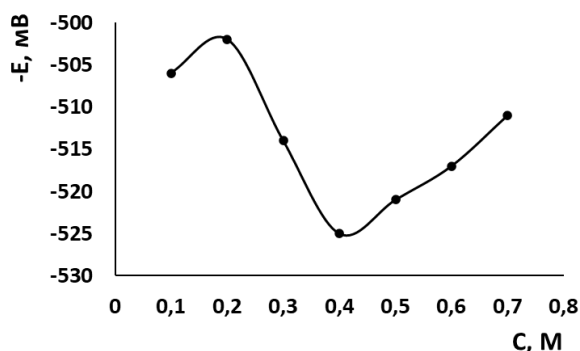


Рис. 1 - Влияние концентрации глицина в составе электролита на величину потенциала погружения стального электрода

Fig. 1 - The influence of glycine concentration in the electrolyte on the value of the immersion potential of the steel electrode

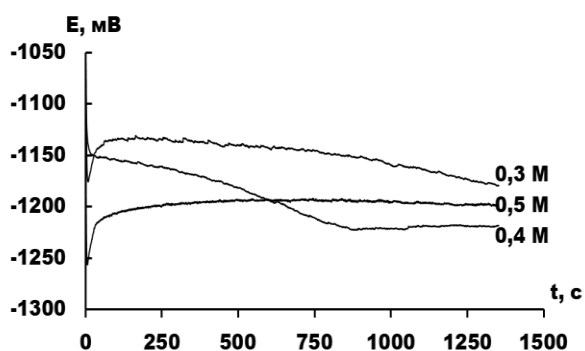


Рис. 2 - E-t - кривые электроосаждения железного покрытия на стальной электрод (Ст3) из электролита состава FeSO_4 0,5M + Gly X M при катодной плотности тока 20 mA/cm^2

Fig. 2 - E-t curves of electrodeposition of iron coating on steel electrode (St3) from electrolyte of composition FeSO_4 0.5M + Gly X M at cathodic current density of 20 mA/cm^2

Полученные результаты демонстрируют значительное влияние концентрации глицина на процесс электроосаждения железа. При содержании добавки 0,4 М ход E, t-кривой имеет аномальный вид. Выход потенциала электрода на стационарное значение достигается примерно через 13 минут, тогда как при большей концентрации добавки через 3-4 минуты. Анализ начального участка E, t-кривых позволил рассчитать величину поляризационной ёмкости ($C_{\text{пол}}$):

$$C_{\text{пол}} = i \cdot \Delta t / \Delta E,$$

где i – плотность тока осаждения, A/cm^2 ; E – потенциал, В; t – время, с.

Результаты представлены на рисунке 3.

Изменение поляризационной ёмкости позволяют предположить о значительном влиянии адсорбционных процессов на границе раздела фаз на кинетику электровосстановления железа из глицинатных электролитов. Следует учитывать интенсивное выделение водорода. Известно [12], что сульфатные электролиты очень чувствительны к кислотности раствора. Увеличение концентрации глицина неоднозначно влияет на изменение pH, но в среднем, приводит к уменьшению его величины, что, вероятно, связано с его комплексобразующим действием (рис. 4). Адсорбция водорода, образующихся гидроксидных соединений железа приводит к пассивации поверхности, росту поляризации. Совокупность протекающих процессов на электроде приводит к тому, что формируются тёмные осадки с низким выходом по току: при 0,3 М Gly – 6,8 %, при 0,4 М – 7,4 %, при 0,5 М – 13,4 %.

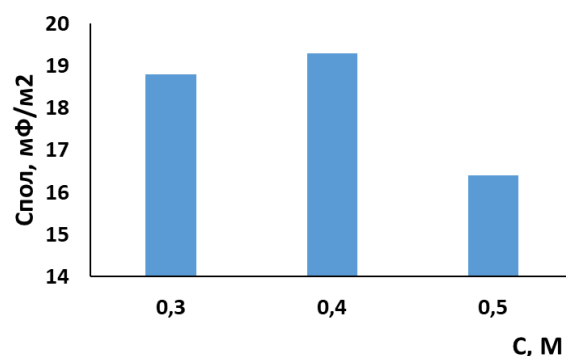


Рис. 3 – Зависимость поляризационной ёмкости от концентрации глицина

Fig. 3 – Dependence of polarization capacity on the concentration of glycine

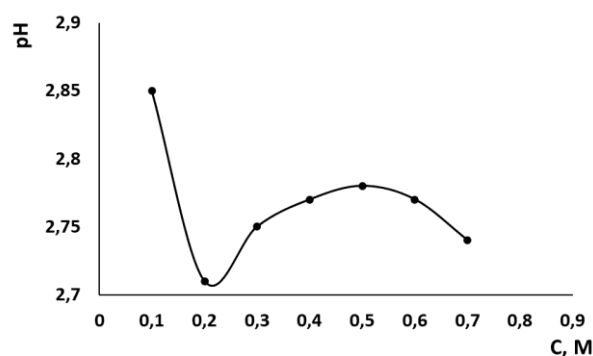


Рис. 4 – Зависимость pH раствора электролита от концентрации глицина

Fig. 4 - Dependence of the pH of the electrolyte solution on the concentration of glycine

Проведённые исследования позволили установить факт значительного влияния концентрации глицина на кинетику электроосаждения железа из кислого сульфатного электролита. Повышение выхода по току процесса при увеличении концентрации до-

бавки вероятно связано с ее адсорбцией и образованием комплексных соединений с ионами двухвалентного железа, наиболее выраженном при 0,4 М Gly, т.е. при соотношении $\text{FeSO}_4 : \text{Gly} = 1,25$. Другой причиной может служить буферирующее действие Gly на pH приэлектродного слоя раствора. Для обеспечения большего выхода по току и улучшения качества покрытия в электролитах железнения целесообразно содержание $\text{Gly} \geq 0,4 \text{ М}$.

На следующем этапе работы для приготовления электролитов железнения использовали растворы с концентрацией глицина 0,5М и более.

Осаждение железа в потенциостатическом режиме проводили из растворов с добавкой глицина 1,0 М в электролитах, содержащих хлорид и сульфат двухвалентного железа. При потенциалах осаждения -900 и -1000 мВ были получены светло-серые покрытия. При повышении потенциала осаждения до -1100 мВ в центре рабочей поверхности формировался темный шероховатый осадок, блестящий по периметру. При повышении pH с 2 до 4 выход по току увеличился до 75%.

При -1000 мВ сформировалось покрытие, темное к центру, по периметру светлое с неудовлетворительной адгезией. В растворе железнения с лимонной кислотой без глицина формируются темные тонкие покрытия. При повышении pH раствора до 5, образуются вздутия осажденного железного покрытия с неудовлетворительной адгезией к основе.

При введении лимонной кислоты в раствор солей железа и глицина с pH 2 улучшилось сцепление с основой, уменьшилось количество трещин осадка (рисунк 5). Изменение pH раствора до 4 в зависимости от потенциала поляризации приводит к образованию осадков различного качества: при потенциале -900 мВ осаждается темный осадок, снижается выход по току; при потенциалах электроосаждения -1000 мВ и -1100 мВ качество поверхности улучшилось: железное покрытие осадилось блестящее, при -1000 мВ мелкозернистое, однако при -1100 мВ - пористое.

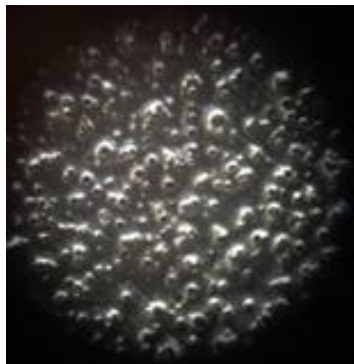


Рис. 5 – Микрофотография поверхности стального образца (Ст3) полученного в потенциостатическом режиме в растворе состава: FeCl_2 (1М); FeSO_4 (0,5М); $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (1М); $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (0,55М) при потенциале -1100 мВ pH = 4

Fig. 5 - Micrograph of the surface of a steel sample (St3) obtained in potentiostatic mode in a solution of the composition: FeCl_2 (1 M); FeSO_4 (0.5 M); $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (1 M); $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (0.55 M) at a potential of -1100 mV pH = 4

По экспериментальным результатам выявлено, что в электролите железнения с добавкой глицина наблюдается возрастание выхода по току при смещении потенциала в область больших отрицательных значений (-1100 мВ). Введение лимонной кислоты в электролит железнения, содержащий глицин, при потенциале -1100 мВ не изменяет выход по току. Установлено, что наибольшее влияние на величину V_t оказывает pH раствора: при одинаковых составах раствора и потенциала поляризации наибольший выход по току был достигнут при pH 2 (74,15 %). Увеличение pH до 5 снижает выход по току до 31%. В электролитах с лимонной кислотой без глицина и при потенциалах положительнее -1100 мВ выход по току процесса железнения не достигает 10%. Железнение в исследуемых электролитах и заданных режимах электролиза протекает с интенсивным выделением водорода, что препятствует удовлетворительному сцеплению электроосаждаемых покрытий со стальными подложками.

Анализ поверхности образцов показывает, что при потенциалах поляризации -900 мВ, -1000 мВ скорость осаждения железа мала, видна поверхность материала подложки. При потенциале -1100 мВ в электролитах содержащих лимонную кислоту и глицин формируются темные осадки или осадки с отдельными темными участками. Это может быть связано с включением в состав покрытия гидроксидов железа и органических компонентов электролита. Интенсивное выделение водорода приводит к охрупчиванию осадка, его шелушению, то есть к уменьшению адгезии.

Резюмируя проведенные экспериментальные исследования, можно констатировать подтверждение представлений о влиянии параметров процесса электроосаждения и составов электролитов на выход металла по току, структуру и, как следствие, свойства осадка, а также скорость процесса. Электроосаждение железа в потенциостатическом режиме показало, что больший выход по току достигается при совместном присутствии глицина и лимонной кислоты при потенциале -1100 мВ. На выход по току влияет величина pH. При pH 4 выход по току может достигнуть 74%, однако в этом случае формируются темные бугристые осадки. Более равномерные покрытия, но с меньшим выходом по току формируются при pH 2. Данное направление исследований является перспективным и представляет интерес, что несомненно требует дополнительных экспериментальных исследований.

Литература

1. Н.Б. Березин [и др.] Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений: монография. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. 276 с.
2. Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьёва. Вестник технологического университета, 29, 1, 12-16 (2026). DOI: 10.55421/3034-4689_2026_29_1_60
3. О.В. Долгих, Н.В. Соцкая. Конденсированные среды и межфазные границы, 8, 4, 282 (2006).
4. Л.В. Сапронова, Н.В. Соцкая. Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация, 2, 91 (2012)
5. Пат. RU 2 689 341 C1, МПК C25D 3/20, C25D 5/36 (2019)
6. Пат. RU 2 349 684 C2, МПК C25D 3/20 (2009)

7. Пат. RU 2 379 381 C1, МПК C25D 3/20 (2010)
8. Пат. RU 2011 142 935 A, МПК C25D 3/20 (2013).
9. Пат. RU 2 416 679 C2, МПК C25D 3/20, C25D 5/10 (2011)
10. Ж.В. Межевич, Н.Б. Березин // Вестник технологического университета, **19**, 9, 51-54 (2016)
11. С. С. Белевский, А. В. Готеляк, С.А. Силкин, А. И. Дикусар // Электронная обработка материалов, **54**, 2, 9–15 (2018)
12. М. Л. Лобанов [и др.] Защитные покрытия: учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 200 с.
13. С.А. Баранов, А.И. Дикусар. Электронная обработка материалов, **57**, 5, 1-12 (2021). DOI: 10.52577/eom.2021.57.5.01
14. В. И. Бусько, В. В. Жуликов // Практика противокоррозионной защиты, **26**, 1, 48-61 (2021). DOI: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-5
15. Е. В. Агеева, Р. И. Сафронов // Современные материалы, техника и технологии, **3(54)**, 54-60 (2024)

References

1. N. B. Berezina et al. Electrodeposition of metals and alloys from aqueous solutions of complex compounds: monograph. – Kazan: Publishing house of Kazan. state technological University, 2006. 276 p.

2. T.Yu. Yalymova, N.D. Solovyova. Bulletin of the Technological University, **29**, 1, 12-16 (2026). DOI: 10.55421/3034-4689_2026_29_1_60
3. O.V. Dolgikh, N.V. Sotskaya. Condensed Matter and Interphase Boundaries, **8**, 4, 282 (2006)
4. L.V. Sapronova, N.V. Sotskaya. VSU Bulletin, series: Chemistry. Biology. Pharmacy, **2**, 91 (2012)
5. Пат. RU 2 689 341 C1, IPC C25D 3/20, C25D 5/36 (2019)
6. Пат. RU 2 349 684 C2, IPC C25D 3/20 (2009)
7. Пат. RU 2 379 381 C1, IPC C25D 3/20 (2010)
8. Пат. RU 2011 142 935 A, IPC C25D 3/20 (2013)*.
9. Пат. RU 2 416 679 C2, IPC C25D 3/20, C25D 5/10 (2011)
10. Zh.V. Mezhevich, N.B. Berezin // Bulletin of the Technological University, **19**, 9, 51-54 (2016)
11. S.S. Belevsky, A.V. Goteljak, S.A. Silkin, A. I. Dikuser // Electronic Processing of Materials, **54**, 2, 9–15 (2018)
12. M. L. Lobanov [et al.] Protective Coatings: Textbook. Manual. – Yekaterinburg: Publishing House of the Ural University, 2014. 200 p.
13. S. A. Baranov, A. I. Dikuser. Electronic Processing of Materials, **57**, 5, 1-12 (2021). DOI: 10.52577/eom.2021.57.5.01
14. В. И. Бусько, В. В. Жуликов // Practice of Anticorrosion Protection, **26**, 1, 48-61 (2021). DOI: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-5
15. Е. В. Агеева, Р. И. Сафронов // Modern Materials, Engineering and Technology, **3(54)**, 54-60 (2024)

© **Т. Ю. Ялымова** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых, пищевых производств», Энгельсский технологический институт - филиал Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (ЭТИ - филиал СГТУ им. Гагарина), г. Энгельс, Саратовская область, Россия, Shevchenko.tatyana@list.ru; **В. С. Карпов** – магистрант направления «Химическая технология», ЭТИ - филиал СГТУ им. Гагарина, vladislav.karpov2000@yandex.ru; **Н. Д. Соловьева** - доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых, пищевых производств», ЭТИ - филиал СГТУ им. Гагарина, tepeti@mail.ru.

© **T. Yu. Yalymova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor at the Department of Technology and Equipment for the Chemical, Oil and Gas, and Food Industries, Engels Institute of Technology — a branch of the Yu.A. Gagarin Saratov State Technical University (EIT — a branch of the Gagarin SSTU), Engels, Saratov Region, Russia, Shevchenko.tatyana@list.ru; **V. S. Karpov** – Master-student in the Chemical Technology program, EIT — a branch of the Gagarin SSTU, vladislav.karpov2000@yandex.ru; **N. D. Solovyova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Professor at the Department of Technology and Equipment for the Chemical, Oil and Gas, and Food Industries, EIT — a branch of the Gagarin SSTU, tepeti@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 19.05.26.

Дата принятия рукописи в печать – 09.06.26.