

А.И. Белоусов, В.С. Карпов, Д.А. Кобылко, Е.В. Ченцова
СГТУ им. Гагарина Ю.А. (г. Саратов, Россия)

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЖЕЛЕЗНЕНИЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Электролитическое железнение имеет ряд преимуществ перед другими методами нанесения покрытий, таких как уменьшенное энергопотребление, в сравнении с металлургическим методом, возможность плавно регулировать условия электроосаждения, сравнительно высокая скорость образования покрытия, равномерная толщина и высокий уровень плотности покрытия, низкая пористость, возможность использовать железнение для обработки деталей со сложными формами [1,2].

К направлениям совершенствования технологии железнения относится модифицирование растворов. В гальванотехнике сохраняется тенденция к расширению применения органических добавок [2,3]. Например, введение в растворы железнения органических веществ связано со стабилизацией ими электролита – они предотвращают окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , тем самым снижая затраты потребляемой энергии на восстановление ферри-ионов до двухвалентного состояния и уменьшая включение водорода в покрытие [2]. Целью работы было исследовать влияние аминокислотной и лимонной кислот на железнение в кислом растворе.

Железнение проводили на стальной подложке рабочей площадью 6 см^2 с помощью потенциостата Р-30 в гальваностатическом режиме электролиза. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали сталь ГОСТ 503-81. Осаждение проводили в кислых хлоридно-сульфатных растворах, величину рН контролировали лабораторным иономером И-160МП. Величины потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ($E_{х.с.э.} = 0,222\text{ В}$ относительно н.в.э.). Выход по току определяли гравиметрическим методом с использованием весов Pioneer PA64C с точностью $\pm 0,0001\text{ г}$. Для изучения морфологии применяли микроскоп Minimed XSZ-21.

Режим осаждения и состав электролита непосредственно оказывают влияние на гальваностатические кривые: поляризация процесса железнения возрастает при повышении тока электролиза и введении в состав раствора добавок аминокислотной и лимонной кислот (рис.1). Органические кислоты обладают способностью адсорбироваться на поверхности электрода. Разряд ионов металлов на подложке может

проходить из соединений с органическими кислотами [2,3], что объясняет смещение потенциала кривых осаждения в отрицательную область значений. Аминоуксусная кислота известна как комплексообразователь [4]. Наиболее высокая поляризация в растворах с $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, повышение этой величины при увеличении содержания аминокислоты может свидетельствовать о химической стадии разряда ионов железа на электроде.

На начальных участках гальваностатических кривых отмечаются минимумы, отвечающие перенапряжению кристаллизации $\eta_{\text{кр}}$ (рис.1). В растворах разного состава при достижении сопоставимых потенциалов осаждения железа величины $\eta_{\text{кр}}$ сравнимы в пределах ± 2 мВ (таблица). При повышении тока значение $\eta_{\text{кр}}$ снижается за исключением раствора с 0,25 моль/л $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Кислая среда растворов осаждения ($\text{pH} = 2,76 \pm 0,1$) обуславливает важную роль реакции выделения водорода в процессе железнения. Эффективность электролиза при низких токах составляет 3-15 % (таблица). Гальванические осадки формируются темными вследствие включения гидроксидов в структуру покрытия (рис.2). С повышением тока электролиза возрастает выход по току образцов, при верхнем пределе исследованного диапазона тока формируются светлые блестящие покрытия.

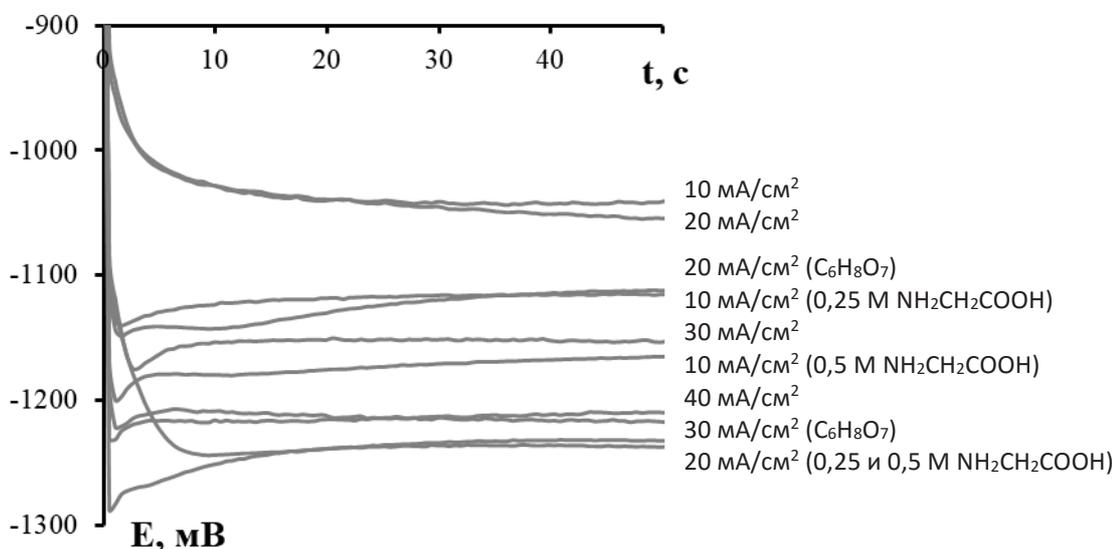


Рисунок 1 – Влияние состава раствора и режима электролиза на E, t-кривые осаждения железа

Сорбцию лимонной кислоты на электроде подтверждают данные гравиметрического и микроструктурного исследований. При сопоставимых потенциалах формирования выход по току образцов снижается при введении добавки в электролит. Формируется черное матовое покрытие вследствие включения лимонной кислоты в состав

осадка (рис. 2). При повышении тока покрытие образуется неоднородное, хрупкое из-за нарушения однородности приэлектродного слоя выделяющимся водородом.

Таблица – Влияние условий электролиза на выход по току (ВТ) и перенапряжение кристаллизации ($\eta_{кр}$) железного покрытия

Состав раствора, моль/л	ток, мА/см ²	ВТ, %	$\eta_{кр}$, мВ
FeSO ₄ ·7H ₂ O – 1,0; KCl – 1,0	10	2,7	57
	20	15,5	9
	30	51	24
	40	69	14
FeSO ₄ ·7H ₂ O – 1,0; KCl – 1,0; NH ₂ CH ₂ COOH – 0,25	10	82	31
	20	93	55
FeSO ₄ ·7H ₂ O – 1,0; KCl – 1,0; NH ₂ CH ₂ COOH – 0,50	10	85	21
	20	88	12
FeSO ₄ ·7H ₂ O – 1,0; KCl – 1,0; C ₆ H ₈ O ₇ – 0,25	20	29	23
	30	62	15

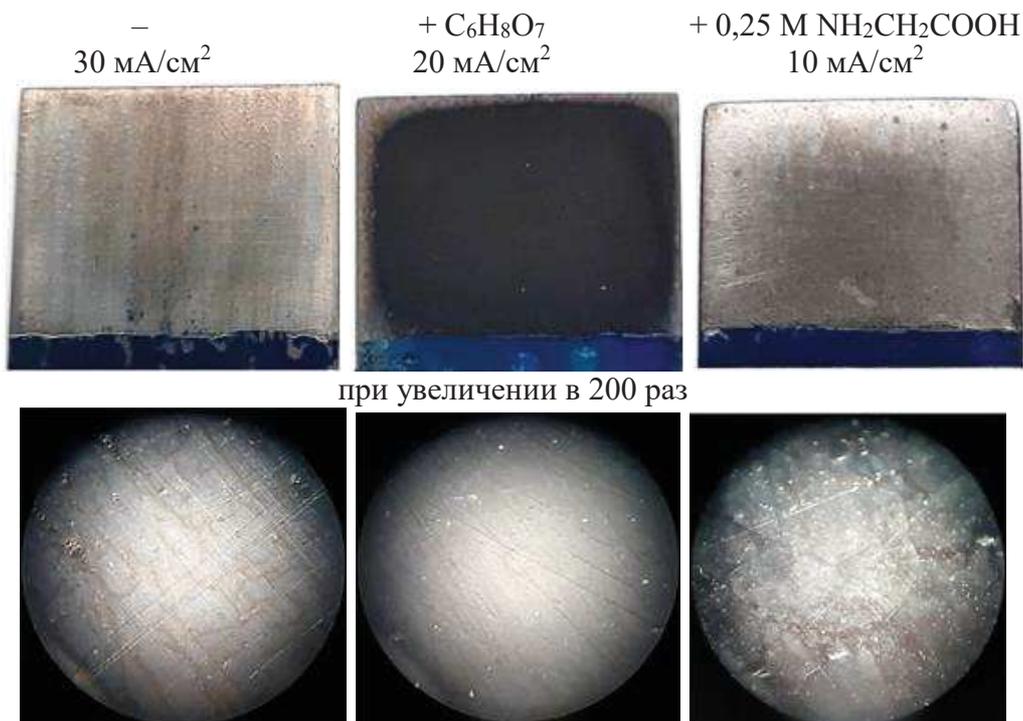


Рисунок 2 – Влияние состава раствора железнения на морфологию железных покрытий, осажденных при потенциале -1125 ± 15 мВ

Аминокусная кислота помимо комплексообразующего также оказывает буферное действие на величину рН приэлектродного слоя раствора [5]. Выход по току повышается до 88 ± 6 %.

Более однородные с удовлетворительной адгезией покрытия формируются при токе 10 мА/см². При повышении тока образуются осадки с высокими внутренними напряжениями вследствие сорбции

водорода. При потенциалах отрицательнее -1200 мВ, видимо, процессы сорбции органических добавок оказывают меньшее влияние на кинетику осаждения железа по сравнению с химической и диффузионной стадиями. С учетом также наводороживания осадков и низкой скоростью восстановления ионов железа при потенциалах положительнее -1100 мВ рекомендуется проводить железнение при потенциалах поляризации электрода -1100...-1150 мВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Искендерли, И.Н. Исследование стабильности твердости покрытий получаемой методом железнения / И.Н. Искендерли, В.А. Нариманов, И.С. Кулиев // Евразийский союз ученых. – 2015. – Т.16, №7-2. – С. 121-123.

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

3. Шеханов, Р.Ф. Влияние ПАВ на электроосаждение сплава Sn-Ni из оксалатных растворов / Р.Ф. Шеханов, С.М. Кузьмин, А.В. Балмасов, С.Н. Гридчин // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 11. – С. 1442-1449.

4. Berezin, N.B. Complexation in the system zinc (II)-chrome (III)-glycine-water / N.B. Berezin, V.V. Chevela, Zh.V. Mezhevich, V.Yu. Ivanova // Химия и химическая технология. – 2021. – Т.64, № 11. – С. 44-49.

5. Петрушова, О.Ю. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов / О.Ю. Петрушова, Т.Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Т.22, № 1. – С.16-23.