

УДК 54.544.651/653

doi:10.20998/2413-4295.2025.01.13

КАТОДНІ ПРОЦЕСИ В РОЗЧИНАХ МЕТАНСУЛЬФОНАТІВ Fe(II)

Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ, В. С. ВІКТОРОВ*

*кафедра технічна електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, УКРАЇНА*** e-mail: vvs603@gmail.com*

АНОТАЦІЯ Проведена порівняльна оцінка електролітів нанесення покриттів залізом при ремонті зношених деталей машин в практиці ремонтного виробництва вказала на не повну відповідність показників покриттів залізом з існуючих електролітів вимогам, що висуваються до відновлених деталей техніки. Зокрема, основними недоліками хлоридних електролітів є їхня висока корозійна активність, а борфтористоводневих – значна екологічна небезпека. Сульфатні електроліти позбавлені цих недоліків, проте вони не дозволяють реалізувати високі густини струму внаслідок порівняно низької розчинності солей заліза. Перспективними є електроліти на основі органічних сульфокислот, в першу чергу на основі метансульфонової кислоти (МСК). Метилсульфонатні розчини є надзвичайно привабливими в сенсі використання їх при гальванообробці поверхонь конструкційних матеріалів. У водних розчинах метилсульфонат-аніон електрохімічно неактивний і хімічно стійкий. Солі метансульфонової кислоти мають високу розчинність у воді, а метилсульфонат-аніон відноситься до екологічно безпечних сполук. Це значно спрощує очистку стічних вод, зменшує вимоги до корозійної стійкості гальванічного обладнання та спрощує технологію. Однак, на теперішній час відсутні технології електрохімічного осадження заліза та сплавів на його основі з метансульфонатних електролітів для відновлення деталей техніки. Дослідження, спрямовані на обґрунтування технологічних показників таких покриттів є актуальними. Для обґрунтування необхідної концентрації заліза (II) метасульфонату в електролітах та визначення технологічних параметрів електрохімічного процесу осталення на основі водних розчинів метансульфонової кислоти проведені дослідження кінетики суміщених катодних процесів в діапазоні концентрації $0,5 \dots 2,0$ моль·дм⁻³ заліза (II). Робочі розчини електролітів готувалися прямим травленням порошку заліза марки ПЖРВ2-200 розчином МСК. Отриманий розчин мав концентрацію заліза (II) метасульфонату – $2,1$ моль·дм⁻³ та pH 1,6. В подальшому цей електроліт розбавлявся дистильованою водою до необхідної концентрації. Вольтамперні катодні залежності у досліджуваних розчинах на сталевому катоді показали значний вплив концентрації заліза (II) метансульфонату на електрохімічні показники відновлення заліза. Так, підвищення концентрації заліза (II) метансульфонату призводить до зниження катодного потенціалу. Це вказує на зростання концентрації Fe^{2+} у складі прикатодного шару, що позитивно впливає на перебіг цільового процесу – відновлення заліза і гальмує побічний процес – виділення водню. Для кожної концентрації Fe^{2+} визначено густини струму, за якими катодний процес лімітується електрохімічною стадією – відновлення Fe^{2+} . Для оцінки впливу на катодний процес суміщеного виділення водню було досліджено вольт амперні характеристики катодного процесу у розчині $0,5$ моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату на мідному електроді. Тафелевська дільниця виділення заліза на мідному катоді характеризується низькою перенапругою близько 80 мВ та широким діапазоном густин струму – від $0,004$ до $0,1$ А·см⁻². Аналогічні показники для сталевому катоду в досліджуваному електроліті склали: перенапруга – близько 120 мВ, діапазон густин струму – від $0,001$ до $0,01$ А·см⁻². Наведені результати вказують на суттєвий негативний вплив суміщеної реакції виділення водню на осадження заліза з метансульфонового електроліту. Встановлено доцільність використання 2 моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату для проведення подальших досліджень з розробки технологічних показників гальванічного осадження заліза. Саме така концентрація заліза (II) метансульфонату дозволяє максимально гальмувати суміщений катодний процес – виділення водню.

Ключові слова: заліза (II) метасульфонат; метансульфоновий електроліт; суміщені катодні процеси; кінетика осадження залізі; водень; робоча густина струму; вольтамперометрія.

CATHODIC PROCESSES IN SOLUTIONS OF Fe(II) METHANOSULPHONATE

G. TULSKY, V. VIKTOROV

Department of Technical Electrochemistry, National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute', Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT A comparative assessment of iron coating electrolytes for the repair of worn machine parts in the practice of repair production has indicated that the performance of iron coatings from existing electrolytes does not fully meet the requirements for restored machine parts. In particular, the main disadvantages of chloride electrolytes are their high corrosive activity, and boron hydrogen fluoride electrolytes pose a significant environmental hazard. Sulphate electrolytes do not have these disadvantages, but they do not allow for high current densities due to the relatively low solubility of iron salts. Electrolytes based on organic sulfonic acids, primarily methanesulfonic acid (MSA), are promising. Methyl sulfonate solutions are extremely attractive in terms of their use in the electroplating of structural materials. In aqueous solutions, the methyl sulfonate anion is electrochemically inactive and chemically stable. Salts of methanesulfonic acid have high water solubility, and methyl sulfonate anion is an environmentally safe compound. This greatly simplifies wastewater treatment, reduces the requirements for corrosion resistance of electroplating equipment and simplifies the technology. However, at present, there are no technologies for electrochemical deposition of iron and iron-based alloys from methane-sulfonate electrolytes to restore machinery parts. Studies aimed at substantiating the technological performance of such coatings are relevant. To substantiate the required concentration of iron (II) methanesulfonate in electrolytes

and determine the technological parameters of the electrochemical plating process based on aqueous solutions of methanesulfonic acid, the kinetics of combined cathodic processes in the range of concentrations of $0.5...2.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ iron (II) were studied. The working solutions of electrolytes were prepared by direct etching of iron powder of the PZhRV2-200 brand with a solution of MSC. The resulting solution had a concentration of iron (II) methanesulfonate of $2.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and a pH of 1.6. Subsequently, this electrolyte was diluted with distilled water to the required concentration. The voltammetric cathodic dependences in the studied solutions on the steel cathode showed a significant effect of the concentration of iron (II) methanesulfonate on the electrochemical parameters of iron reduction. Thus, an increase in the concentration of iron (II) methane sulfonate leads to a decrease in the cathodic potential. This indicates an increase in the concentration of Fe^{2+} in the cathode layer, which positively affects the course of the target process - iron reduction and inhibits the side process - hydrogen production. For each Fe^{2+} concentration, the current densities were determined, at which the cathode process is limited by the electrochemical stage - Fe^{2+} reduction. To assess the effect of the combined hydrogen production on the cathode process, the volt-ampere characteristics of the cathode process in a solution of $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ of iron (II) methanesulfonate on a copper electrode were studied. The Tafel plot of iron release at the copper cathode is characterised by a low overvoltage of about 80 mV and a wide range of current densities - from 0.004 to $0.1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Similar indicators for the steel cathode in the studied electrolyte were: overvoltage - about 120 mV, current density range - from 0.001 to $0.01 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. These results indicate a significant negative effect of the combined hydrogen release reaction on the precipitation of iron from the methane-sulfone electrolyte. The expediency of using $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ of iron (II) methanesulfonate for further research on the development of technological indicators of iron electroplating was established. It is this concentration of iron (II) methane sulfonate that allows for maximum inhibition of the combined cathodic process - hydrogen production.

Keywords: iron(II) methanesulfonate; methanesulfone electrolyte; combined cathodic processes; iron deposition kinetics; hydrogen; operating current density; voltammetry.

Вступ

Деталі машин під час експлуатації піддаються тертю та зношенню, тому існує проблема по їх відновленню. Товщина шару металу, що наноситься на деталі, визначається величиною зносу, припуском на обробку та вимогами до механічних якостей поверхні. Відповідно, обирається спосіб відновлення.

Одним із таких способів є нанесення електрохімічних покриттів металами або сплавами, що мають ряд позитивних відмінностей від інших, а саме – відсутність теплового впливу на відновлювану поверхню, та відносну простоту процесу та обладнання.

У ремонтному машинобудівному виробництві для нанесення гальванічних покриттів застосовують: цинкування, міднення, лудіння, хромування, нікелювання, залізнення (осталення) та осадження великої кількості сплавів. Залізнення має ряд суттєвих переваг. Порівняно із хромуванням – це менша токсичність електролітів, висока швидкість процесу, високий вихід за током, висока товщина покриття, менші напруження в покритті, менше наводнювання покриттів. Порівняно із нікелюванням, цинкуванням і мідненням – це висока шорсткість та зносостійкість покриттів.

Для гальванічного нанесення залізних покриттів широке застосування отримали сульфатні, хлоридні та борфтористоводневі розчини. Основними недоліками хлоридних електролітів є їх висока корозійна активність, а борфтористоводневих – значна екологічна небезпека. Сульфатні електроліти позбавлені цих недоліків, проте вони не дозволяють реалізувати високі густини струму внаслідок порівняно низької розчинності сульфатів заліза [1]. Слід відзначити, що сульфатні електроліти першими почали використовувати на практиці для гальванічного осадження заліза, і вони є добре дослідженими [2,3].

Перспективними є електроліти на основі органічних сульфокислот, в першу чергу на основі

метансульфонової кислоти (МСК) [2]. Метансульфонатні (або метилсульфонатні) розчини є надзвичайно привабливими в сенсі використання їх при гальванообробці поверхонь конструкційних матеріалів. У водних розчинах метансульфонат-аніон електрохімічно неактивний і хімічно стійкий. Солі метансульфонової кислоти мають високу розчинність у воді, а метансульфонат-аніон відноситься до екологічно безпечних сполук [2,4]. Це значно спрощує очистку стічних вод [4-6], зменшує вимоги до корозійної стійкості гальванічного обладнання та спрощує технологію. Метансульфонатні електроліти мають широкий діапазон робочих густин струму [1].

У літературі є лише поодинокі роботи, присвячені електроосадженню заліза з електролітів на основі метансульфонової кислоти [1,2,7], і дослідження в даному напрямку є актуальними.

Мета роботи

Дослідження кінетики сумішених катодних процесів у водних розчинах заліза (II) метасульфату при концентрації $0,5\text{-}2,0 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ заліза (II) на сталевому та мідному катодах. Одержані результати будуть використані для обґрунтування необхідної концентрації заліза (II) метасульфату в електролітах та визначення технологічних параметрів електрохімічного процесу осталення на основі водних розчинів метансульфонової кислоти.

Методика дослідження

Робочі розчини електролітів готувалися прямим травленням порошку заліза марки ПЖРВ2-200 розчином МСК (Lutropur MSA фірма BASF). В результаті цієї реакції отримували розчин з концентрацію заліза (II) метасульфату $2,1 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ та pH 1,6. В подальшому цей електроліт розбавлявся дистильованою водою до необхідної концентрації.

Вольтамперні залежності одержані при використанні потенціостату MTechSPG-500S. Як

робочий електрод, використовували зразок зі Ст3 квадратного перерізу з робочою поверхнею 1 см². Тильна, бічні поверхні зразка та струмовідвід були ізолювані полімерним покриттям з епоксидної смоли ЕД 20. Іншим робочим електродом виступав зразок з міді М0 квадратного перерізу з робочою поверхнею 1,5 см², тильна, бічні поверхні зразка та струмовідвід також були ізолювані полімерним покриттям з епоксидної смоли ЕД 20. В якості допоміжного електрода використовували платиновий електрод з площею поверхні 10 см². Електрод порівняння – хлорсрібний електрод марки ЕВЛ-1М1. Підведення електрода порівняння до поверхні робочого електрода здійснювали за допомогою скляного ключа. Експерименти проводили в скляній ячійці об'ємом 200 см³, при температурі 293 К.

Показник рН розчинів вимірювали за допомогою рН-метра рН-150 МІ, оснащеного скляним електродом ЕСК 1063/7.

Катодні потенціодинамічні дослідження проводили в розчинах заліза (II) метасульфату з концентрацією (моль·дм⁻³): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0. рН електроліту становила 1,6...2,9, в залежності від концентрації вільної МСК.

У цій статті потенціали наведено у відповідності до значення стандартного водневого електрода.

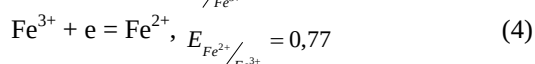
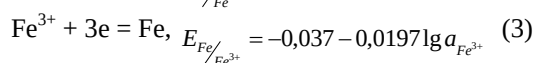
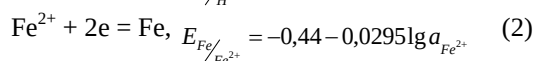
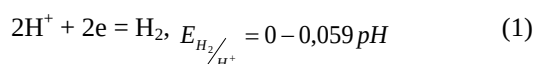
Аналіз електроліту на концентрацію Fe²⁺ проводили за стандартною методикою, що заснована на окисненні заліза Fe²⁺ біхроматом калію K₂Cr₂O₇ в присутності дифеніламіну, як індикатора [1].

Аналіз електроліту на вміст іонів Fe³⁺ проводили за методикою, яка заснована на прямому титруванні його розчином ЕДТА у присутності саліцилової або сульфосаліцилової кислот, тайрону, роданідів, хромазуолу S, бензогідроксамової кислоти.

Обговорення результатів

У водних розчинах МСК залізо існує у вигляді Fe²⁺ та Fe³⁺. При взаємодії залізного порошку з розчином МСК, при його хімічному травленні, утворюється Fe²⁺. Під час взаємодії Fe²⁺ з киснем повітря, яке розчинено в електроліті, відбувається його окиснення до Fe³⁺.

У кислих розчинах, які містять іони заліза, можливі наступні рівноважні стани, що визначаються відповідними рівноважними потенціалами [8]:



Аналізуючи рівняння (1) – (4), бачимо що рівноважні потенціали систем Fe/Fe²⁺ та Fe/Fe³⁺ є значно негативними за рівноважний потенціал системи H₂/H⁺. Тобто, відновлення іонів заліза буде перебігати паралельно з утворенням водню. Для досягнення потенціалів відновлення іонів заліза треба створити умови, за якими перенапряга водневої реакції буде значною.

Виділення водню, яке суміщене з відновленням Fe²⁺, призводить до наводнювання як самого покриття, так і основи. В свою чергу це призводить до крихкості покриття та погіршує його зчеплення з основою. Це є значною проблемою.

Для покращення зчеплення гальванічного покриття з основою застосовують витримку деталей 2...3 хвилини в електроліті залізнення без підводу струму. Це сприяє видаленню оксидних плівок на поверхні деталей. Початкова густина струму, для деталей з вуглецевої сталі, не повинна перевищувати 0,05 А·см⁻² з поступовим зростанням то значень, визначених технологічним регламентом [10].

Для дослідження кінетики суміщених катодних процесів використовували модельні розчини заліза (II) метансульфату. У якості матеріалу катоду застосовували Ст3 та мідь. Вибір матеріалу катоду ґрунтувався на різних електрохімічних властивостях цих обраних металів по відношенню до водневої реакції [9-14]. Так, залізо характеризується низькою перенапрягою виділення водню, а мідь – високою. Це дозволить оцінити вплив водневої реакції на перебіг суміщених катодних процесів при гальванічному осадженні заліза.

Катодні залежності, у досліджуваних розчинах, одержані на сталевому електроді, показали значний вплив концентрації заліза (II) метансульфату на електрохімічні показники відновлення заліза (рис.1).

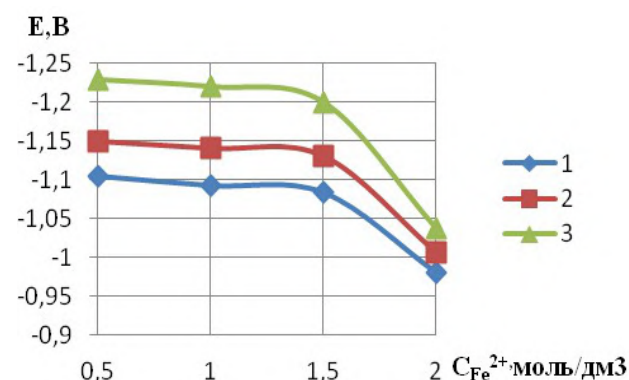


Рис.1 – Вплив концентрації заліза (II) метансульфату на катодний потенціал в залежності від густини струму (А·см⁻²): 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02

З рис. 1 видно, що концентрація заліза (II) метансульфату має суттєвий вплив на катодний

потенціал. Так, підвищення концентрації заліза (II) метансульфонату призводить до зниження катодного потенціалу, особливо в діапазоні $1,5 \dots 2,0$ моль·дм⁻³. Це вказує на зростання концентрації Fe²⁺ у складі прикатодного шару, що позитивно впливає на перебіг цільового процесу – відновлення заліза і гальмує побічний процес – виділення водню. Обрані густини струму відповідають Тафелівським ділянкам вольтамперних залежностей у полулогарифмічних координатах. Тобто при цих густинах струму катодний процес лімітується електрохімічною стадією відновлення Fe²⁺.

Підвищення густини струму, очікувано, призводить до зростання катодного потенціалу, яке вказує на зростаючі енергетичні ускладнення по вбудові Fe²⁺ у прикатодний шар. Слід відзначити, що при концентрації $0,5$ моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату різниця між потенціалами першої і другої, з досліджуваних густин струму складає 45 мВ, а другої і третьої – 80 мВ. Водночас, при концентрації 2 моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату різниця між потенціалами першої і другої густин струму складає 8 мВ, а другої і третьої – 32 мВ. Це вказує на позитивний вплив на зростання концентрації Fe²⁺ у прикатодному шарі за рахунок витіснення прекурсорів відновлення водню. Водень, який виділяється суміщено з осадженням заліза, головним чином впливає на формування катодного шару заліза та гальмує росту кристалів заліза, впливає на структуру та механічні властивості шару покриття [11]. Зниження виходу за струмом суміщеної водневої реакції знижує наводнювання деталі, яка піддається осталенню.

Проведені дослідження вказують на позитивний вплив зростання Fe²⁺ у прикатодному шарі, яке досягається за рахунок зростання

концентрації заліза (II) метансульфонату та густини катодного струму. Так Тафелівська ділянка для розчину 2 моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату закінчується при густинах струму більших за $0,1$ А·см⁻² при 293 К, що вказує на перспективність використання досліджуваних електролітів для осталення деталей у машинобудуванні.

Суттєвою проблемою виділення водню при проведенні катодного процесу є підлугування прикатодного шару. рН прикатодного шару може відрізнитись від показника в об'ємі електроліту на $3 \dots 4$ одиниці. Це призводить до утворення заліза гідроксиду та включення останнього у склад покриття залізом. Для мінімізації підлугування прикатодного шару буде досліджено вплив перемішування електроліту та організації його протоку у між електродному просторі.

Для оцінки впливу на катодний процес суміщеного виділення водню було досліджено вольтамперні характеристики катодного процесу у розчині $0,5$ моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату на мідному електроді. Обране значення концентрації заліза (II) метансульфонату дозволяє більш чітко встановити вплив водневої реакції на перебіг катодного процесу (рис. 2).

Тафелівська ділянка виділення заліза на мідному катоді характеризується низькою перенапругою ($b \approx 80$ мВ) та широким діапазоном робочих густин струму – від $0,004$ до $0,1$ А·см⁻². Аналогічні показники для сталевому катоду в досліджуваному електроліті склали: $b \approx 120$ мВ, діапазон робочих густин струму – від $0,001$ до $0,01$ А·см⁻². Наведені результати вказують на суттєвий негативний вплив суміщеної реакції виділення водню на осадження заліза з метансульфонового електроліту.

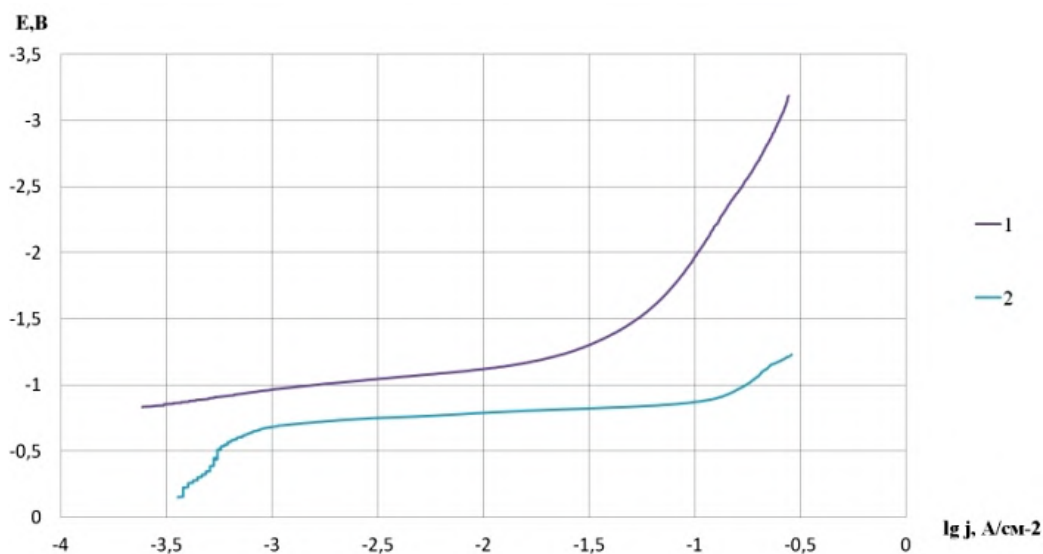


Рис. 2 – Вольтамперні катодні залежності на сталевому (1) та мідному (2) катодах у розчині $0,5$ моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату. Швидкість розгортки потенціалу 20 мВ за секунду

Для гальмування суміщеної реакції виділення водню необхідно збільшити температуру електроліту, застосовувати перемішування електроліту у між електродній області та не допускати зниження рН в об'ємі електроліту. Подальші дослідження процесу осталення з метансульфонового електроліту будуть спрямовані на обґрунтування температури, рН та режиму перемішування електроліту. Необхідно зазначити, що застосування перемішування електроліту нанесення покриття залізом повітрям неприпустиме через активізацію процесу окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Висновки

Метансульфоновий електроліт нанесення покриття залізом є перспективним для відновлення деталей у машинобудуванні і має певні переваги перед сульфатним і хлоридним. Встановлено доцільність використання розчину 2 моль·дм⁻³ заліза (II) метансульфонату, одержаного прямим травленням порошку заліза марки ПЖРВ2-200 розчином МСК для приготування електроліту. суттєвий вплив на катодний потенціал. Вперше показано, що підвищення концентрації заліза (II) метансульфонату в діапазоні 1,5...2,0 моль·дм⁻³ найбільш суттєво призводить до зниження катодного потенціалу. Це позитивно впливає на перебіг цільового процесу – відновлення заліза і гальмує побічний процес – виділення водню. Порівняння кінетики катодного процесу на залізному і мідному електродах показало, що суміщене з осадженням заліза, виділення водню суттєво негативно впливає на осадження заліза на сталевому катоді і має незначний вплив при застосування мідного катода.

Список літератури

1. Васильєва О. О., Гречанюк О. О., Сменова І. В., Проценко В. С., Данилов Ф. Й. Електроосадження заліза із сульфатного та метансульфонатного розчинів. *Питання хімії і хімічної технології*. 2013. 2. С. 118-120.
2. Скар Ю. Є. Електроосадження металів родини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту. Дис. доктора хім. наук, Дніпро, 2019, 401 с.
3. Díaz S. L., Calderón J. A., Barcia O. E., Mattos O. R. Electrodeposition of iron in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, Issue 25. P. 7426-7435. doi: 10.1016/j.electacta.2008.01.015.
4. Binnemans K., Jones P. N. Methanesulfonic acid (MSA) in clean processes and applications: a tutorial review. *Green Chem.* 2024. Vol. 26. P. 8583-8614. doi: 10.1039/D4GC02031F.
5. Gernon M. D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. *Green Chemistry*. 1999. Vol. 1. № 6. P. 127-140. doi: 10.1039/A900157C.

6. Walsh F. C., Ponce de Leyn C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. *Surface and Coating Technology*. 2014. Vol. 259. P. 676-697. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.010.
7. Цуркан А. В., Васильєва О. О., Проценко В. С., Данилов Ф. Й. Електровиділення водню і кисню на гальванічних покриттях Fe та Fe/TiO₂, одержаних із метансульфонатних розчинів. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т. 5(103). С.47-51.
8. Poubaix M. *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*. Paris. Gauthier-Villars & C^{ie}. Éditeur-Imprimeur-Libraire. 1963. 646 p.
9. Golovko D. A., Nefedov V. G., Golovko I. D., Shevchenko L. V. Obtaining of purified solutions of sodium hydroxide for synthesis of ferrates (VI). *Technology Audit and Production Reserves*. 2016. Vol. 6. № 3 (32). P. 17 – 21. doi: 10.15587/2312-8372.2016.86444.
10. Кравченко К. М., Тульський Г. Г. Вплив матеріалу катода на суміщені катодні процеси у водних розчинах заліза (II) сульфату. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. 2022. № 4(14). С. 70-74. doi: 10.20998/2413-4295.2022.04.11.
11. Кравченко К. М., Тульський Г. Г. Технологічні показники катодного процесу при регенерації відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів травлення сталі. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2023. № 1 (15). С. 76-82. doi: 10.20998/2413-4295.2023.01.10.
12. Varis T., Lagerbom J., Suhonen T. et al. On the Applicability of Iron-Based Coatings Against Abrasion and Cavitation Erosion Wear. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2023. 32. P. 473-487. doi: 10.1007/s11666-022-01517-7.
13. Mahade S., Awe S. A., Björklund S., Lukáč F., Mušálek R., and Joshi S. Sliding Wear Behavior of a Sustainable Fe-Based Coating and Its Damage Mechanisms. *Wear*. 2022. 500-501. P. 204375. doi: 10.1016/j.wear.2022.204375.
14. Branagan D. J., Swank W. D., Haggard D. C., and Fincke J. R. Wear-Resistant Amorphous and Nanocomposite Steel Coatings Metall. *Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 2001. 32(10). P. 2615-2621. doi: 10.1007/s11661-001-0051-8.

References (transliterated)

1. Vasilieva O. O., Grechanyuk O. O., Smenova I. V., Protchenko V. S., Danilov F. Y. Electrodeposition of iron from sulphate and methane-sulphonate solutions. *Issues of chemistry and chemical technology*, 2013, 2, pp. 118-120.
2. Sknar Y. E. Electrodeposition of ferrum family metals, alloys and composites based on them from methyl sulfonate electrolyte. D. thesis, Dnipro, 2019, 401 p.
3. Díaz S. L., Calderón J. A., Barcia O. E., Mattos O. R. Electrodeposition of iron in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, Issue 25, pp. 7426-7435, doi: 10.1016/j.electacta.2008.01.015.
4. Binnemans K., Jones P. N. Methanesulfonic acid (MSA) in clean processes and applications: a tutorial review. *Green Chem.* 2024, vol. 26, pp. 8583-8614, doi: 10.1039/D4GC02031F.
5. Gernon M. D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. *Green*

- Chemistry*, 1999, vol. 1, 6, pp. 127-140, doi: 10.1039/A900157C.
6. Walsh F. C., Ponce de Leyn C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. *Surface and Coating Technology*, 2014, vol. 259, pp. 676-697, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.010.
 7. Tsurkan A. V., Vasilieva O. O., Protsenko V. S., Danilov F. Y. Electrorelease of hydrogen and oxygen on Fe and Fe/TiO₂ galvanic coatings obtained from methane-sulfonate solutions. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2015, vol. 5(103), pp. 47-51.
 8. Poubaix M. *Atlas D'Équilibres Électrochimiques*. Paris. Gauthier-Villars & C^{ie}. Éditeur-Imprimeur-Libraire, 1963. 646 p.
 9. Golovko D. A., Nefedov V. G., Golovko I. D., Shevchenko L. V. Obtaining of purified solutions of sodium hydroxide for synthesis of ferrates (VI). *Technology Audit and Production Reserves*, 2016, vol. 6, 3 (32), pp. 17-21, doi: 10.15587/2312-8372.2016.86444.
 10. Kravchenko K. M., Tulsy G. G. Influence of cathode material on combined cathodic processes in aqueous solutions of iron (II) sulfate. *Bulletin of the National Technical University 'KhPI'. Series: New solutions in modern technologies*, 2022, 4(14), pp. 70-74, doi: 10.20998/2413-4295.2022.04.11.
 11. Kravchenko K. M., Tulsy G. G. Technological indicators of the cathode process in the regeneration of spent sulphuric acid solutions for steel pickling. *Bulletin of the National Technical University 'KhPI'. Series: New solutions in modern technologies*, 2023, 1 (15), pp. 76-82, doi: 10.20998/2413-4295.2023.01.10.
 12. Varis T., Lagerbom J., Suhonen T. et al. On the Applicability of Iron-Based Coatings Against Abrasion and Cavitation Erosion Wear. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2023, 32, pp. 473-487, doi: 10.1007/s11666-022-01517-7.
 13. Mahade S., Awe S. A., Björklund S., Lukáč F., Mušálek R., and Joshi S. Sliding Wear Behavior of a Sustainable Fe-Based Coating and Its Damage Mechanisms, *Wear*, 2022, 500-501, pp. 204375, doi: 10.1016/j.wear.2022.204375.
 14. Branagan D. J., Swank W. D., Haggard D. C., and Fincke J. R. Wear-Resistant Amorphous and Nanocomposite Steel Coatings Metall. *Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, 2001, 32(10), pp. 2615-2621, doi: 10.1007/s11661-001-0051-8.

Відомості про авторів (About authors)

Тульський Геннадій Георгійович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри Технічна електрохімія, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел.: +38(057)707-66-61, ORCID 0000-0003-2662-8333; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Tulsky Gennady - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Technical Electrochemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; phone: +38(057)707-66-61, ORCID 0000-0003-2662-8333; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

Вікторов В'ячеслав Сергійович – аспірант, кафедра Технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел.: +38(067)575-46-89, ORCID 0009-0005-7855-6978; e-mail: vvs603@gmail.com

Viktorov Viacheslav - PhD student, Department of Technical Electrochemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine; phone: +38(067)575-46-89, ORCID 0009-0005-7855-6978; e-mail: vvs603@gmail.com

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Тульський Г. Г., Вікторов В. С. Катодні процеси в розчинах метансульфонатів Fe(II). *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2025. № 1 (23). С. 94-99. doi:10.20998/2413-4295.2025.01.13.

Please cite this article as:

Tulsky G., Viktorov V.. Cathodic processes in solutions of Fe(II) methanosulphonate. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2025, no. 1(23), pp. 94-99, doi:10.20998/2413-4295.2025.01.13.

*Надійшла (received) 01.02.2025
Прийнята (accepted) 23.03.2025*