

**Майзеліс А.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ МУЛЬТИШАРОВИХ ПОКРИТТІВ $[(\text{Cu-Zn})_{\text{осад}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ ДВОІМПУЛЬСНИМ ПОТЕНЦІОСТАТИЧНИМ МЕТОДОМ

Покриття сплавом мідь-цинк використовують як функціональні, захисні та декоративні у різних галузях промисловості. Стаття присвячена електроосадженню сучасного типу гальванічних покриттів – мультишарових покриттів, які складаються з шарів сплаву різного складу нанорозмірної товщини, з метою підвищення властивостей порівняно зі складовими шарами. Об'єкт досліджень – електродні процеси в пірофосфатно-цитратному електроліті для осадження мультишарових покриттів  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{осад}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ . Використані методи циклічної вольтамперометрії, хроноамперометрії та анодної стріпінг-вольтамперометрії за допомогою потенціостату Elins P-45X.

Виявлено, що при збільшенні концентрації цитрату в електроліті гальмується реакція виділення міді, в катодному осаді зменшується частка вільних металів на користь інших фаз сплаву, знижується вихід за струмом. Наприклад, із 89,8% до 74,3% при потенціалі осадження  $-1,15$  В. Показано, що всі плівки сплаву мають у своєму складі збагачену цинком  $\epsilon$ -фазу і  $\alpha$ -фазу твердого розчину цинку в міді. При потенціалі  $-1,5$  В, який відповідає надграничному струму, осаджуються плівки сплаву, що містять додатково значну кількість  $\gamma$ -фазу сплаву. Мультишарове покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{осад}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$  формували двоімпульсним потенціостатичним методом чергуванням електроосадження шарів  $(\text{Cu-Zn})_1$  при потенціалі  $-1,25$  В і шарів  $(\text{Cu-Zn})_2$  при потенціалі  $-1,5$  В.

Виявлено, що мікротвердість такого покриття у 1,35 рази вища за мікротвердість покриття сплавом Cu-Zn, що осаджене при потенціалі  $-1,25$  В, і значно вища за мікротвердість товстого покриття, що осаджене при потенціалі  $-1,5$  В і є пухким. Отримані дані свідчать про перевагу мультишарового покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{осад}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$  порівняно з монолітними покриттями сплавами, що осаджені з того ж електроліту.

**Ключові слова:** мідь, цинк, латунь, мікротвердість покриття, пірофосфат, фазовий склад.

**Постановка проблеми.** Покриття сплавами Cu-Zn широко використовуються у промисловості [1]. Ці сплави відомі як декоративні [2; 3], використовуються для підвищення захисту від агресивних середовищ [4], захисту сталі від корозії та як підшар перед осадженням металевих, керамічних або пластикових покриттів [5], а також для сприяння підвищенню зчеплення гуми зі сталевими шинами [2], як електроди для акумуляторів [1]. Інтерметалічний сплав  $\text{CuZn}_5$  виявляє електрокаталітичну активність у реакції відновлення  $\text{NO}_3^-$  та реакції виділення водню [6]. Тонкі плівки сплаву з пам'яттю форми є перспективними для використання у мікроелектромеханічних системах та інших мікророзмірних застосуваннях [1; 4; 7; 8].

Через велику різницю стандартних потенціалів міді і цинку для отримання покриттів сплавом мідь-цинк застосовують тільки комплексні електроліти. Зазвичай електроліт на основі ціаніду використовується для електроосадження латуні [2]. Через високий ризик для навколишнього

середовища та небезпеку, пов'язану з ціанідними електролітами, розробляються інші електроліти. Більшість фізичних і хімічних властивостей гальванічних покриттів є структурно чутливими. Найбільш важливим параметром структури, що визначає основні функціональні властивості сплавів, є фазовий склад. Тому створення безціанідних електролітів з контролем фазового складу покриттів для можливості керування їх властивостями є актуальною задачею.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Серед електролітів, що не містять ціанідів, запропоновано електроліти на основі ЕДТА, тартрату, глюконату, гліцину [6], аміаку [3]. Найбільше використовуються пірофосфатний [4; 5] і цитратний [1] електроліти, а також полілігандні електроліти [9].

Крім твердого розчину цинку в міді (до 39 мас. % Zn, або 38,3 ат. % Zn), згідно діаграми стану, Cu і Zn утворюють  $\beta$ -фазу (інтерметалід  $\text{CuZn}$ , 50,0 ат. % Zn),  $\gamma$ -фазу (інтерметалід  $\text{Cu}_3\text{Zn}_8$ , 61,5 ат. % Zn),  $\epsilon$ -фазу (інтерметалід  $\text{CuZn}_5$ ,

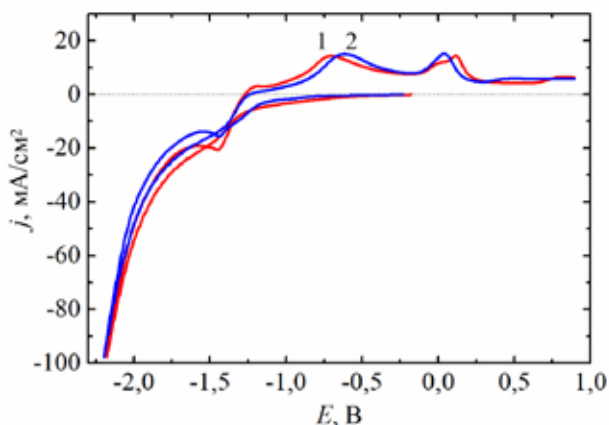
83,3 ат. % Zn),  $\eta$ -фази (твердий розчин міді у цинку, до 97,3 ат. % Zn). На рентгенограмах електроосаджених покриттів сплавом Cu-Zn, одержаних із різних електролітів, найчастіше виявляються одночасно кілька фаз. Наприклад, на рентгенограмах покриттів, одержаних у сульфатних електролітів [10], визначено піки, які відповідають  $\beta$ - та  $\gamma$ -фазам сплаву. У [4] досліджено утворення цих фаз у покриттях, осаджених із пірофосфатного електроліту, з метою використання електрохімічно осадженої  $\beta$ -латуні як сплаву з пам'яттю форми. З тією ж метою вивчені параметри осадження плівок сплаву Cu-Zn із цитратного [7] і ціанідного [11] електролітів.

**Постановка завдання.** Метою досліджень було визначення впливу складу пірофосфатно-цитратного електроліту і потенціалу осадження на вихід за струмом і склад тонких плівок сплаву Cu-Zn для формування мультишарового покриття з більшої, ніж складові шари, мікротвердістю.

**Виклад основного матеріалу дослідження.**  
*Методика.* Циклічні поляризаційні залежності (далі – ЦВА), хроноамперограми та анодні поляризаційні залежності одержані з використанням потенціостату Elins P-45X у триелектродній комірці на електродах із платини площею 1 см<sup>2</sup>. Використано насичений хлорид-срібний електрод порівняння, щодо якого наведені потенціали. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А.

Мультишарові покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$  осаджували двоімпульсним потенціостатичним методом із пірофосфатно-цитратних електролітів, що містять іони міді і цинку у співвідношенні 1:5 із сумарною концентрацією 0,22 моль/дм<sup>3</sup> і різні співвідношення концентрацій лігандів при рН розчинів 8,5.

*Результати досліджень.* При збільшенні співвідношення концентрацій лігандів у бік концентрації цитрату знижується струм на початковій ділянці катодної гілки ЦВА (рис. 1, кр. 2), а також величина граничного струму виділення сплаву, що пов'язано з більшим гальмуванням реакції виділення міді у присутності більшої кількості цитрату. При зворотному ході катодні гілки ЦВА співпадають (кр. 1 і 2), тобто стабілізовані умови сплавоутворення вже менше залежать від співвідношення концентрацій лігандів. Зменшення висоти першого анодного піку ЦВА і збільшення лівого піку з подвійного третього піку у випадку збільшення частки цитрату в електроліті (кр. 2) свідчить про зменшення в осаді вільного цинку і вільної міді на користь інших фаз сплаву.



**Рис. 1.** ЦВА на Pt в електролітах із співвідношенням  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]$ :  $[\text{Cit}^{3-}]:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ : 1 – (1:5):0,5:2; 2 – (1:5):1,5:1

Збільшення катодної межі сканування потенціалів до досягнення величини струму 100 мА/см<sup>2</sup> збільшує вміст вільного цинку в осаді у випадку більшої концентрації пірофосфату (кр. 1 рис. 2 а, перший анодний пік), а при більшій концентрації цитрату (кр. 1 рис. 2 б) – вміст збагаченої цинком фази, яка розчиняється у другому анодному піку.

В умовах потенціостатичного осаджування плівок сплаву при потенціалі  $-1,15$  В струм стабілізується на однаковій величині в обох електролітах (рис. 3 а).

Обидві плівки містять однакові фази – збагачену цинком  $\varepsilon$ -фазу, пік розчинення якої (перший пік на анодній вольтамперограмі) співпадає в обох випадках, і  $\alpha$ -фазу твердого розчину цинку у міді, кількість якої при збільшенні співвідношення концентрацій лігандів у бік цитрату зменшується (кр. 2 рис. 3 б) [12]. Однак при збільшенні концентрації цитрату вихід за струмом знижується з 90,0% до 74,3%.

При збільшенні катодної поляризації в електроліті з більшою концентрацією пірофосфату на 100 мВ (кр. 2 рис. 4 а) струм стабілізується на близькому значенні, якісний склад плівки не змінюється (кр. 2 рис. 4 б), однак знижується вихід сплаву за струмом з 90,0% до 89,9%.

Зменшення поляризації до  $-1,1$  В (рис. 5 а, кр. 1) також не призводить до якісної зміни складу плівки сплаву (кр. 1 рис. 5 б), лише до незначного збільшення виходу за струмом із 74,3% до 75,6%. При значному підвищенні поляризації (рис. 5 а, кр. 3) вміст цинку у плівці сплаву значно збільшується (рис. 5 б, кр. 3), з'являється приблизно рівний піку розчинення  $\alpha$ -фази пік розчинення  $\gamma$ -фази сплаву [12]. Вихід за струмом також значно збільшується до 82,5%.

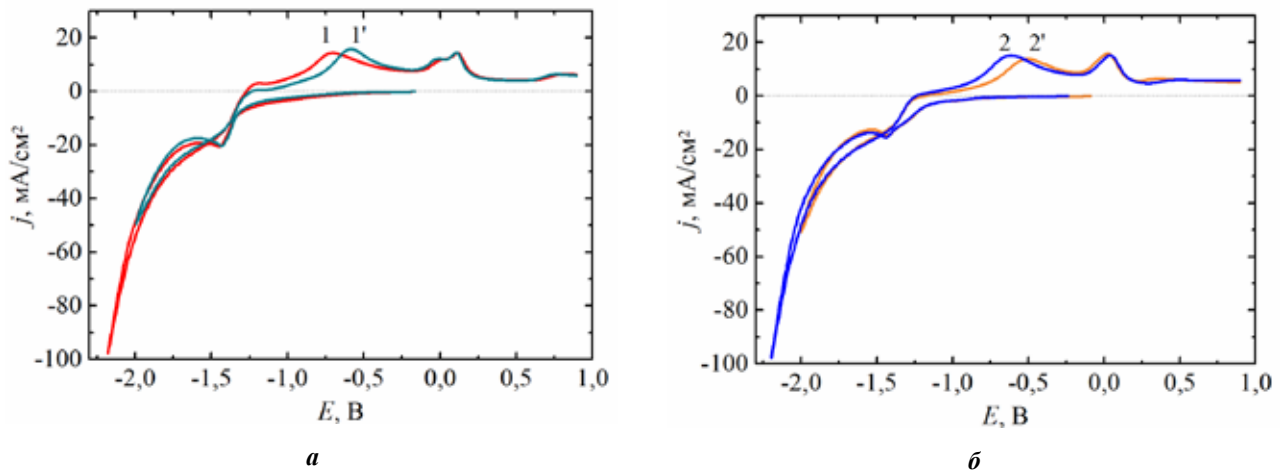


Рис. 2. ЦВА на Pt з катодною межею сканування потенціалів 100 мА (1) і -2,0 В (2) в електролітах складу зі співвідношенням  $[Cu^{2+}]:[Zn^{2+}]:[Cit^{3-}]:P_2O_7^{4-}]$ : а – (1:5):0,5:2; б – (1:5):1,5:1

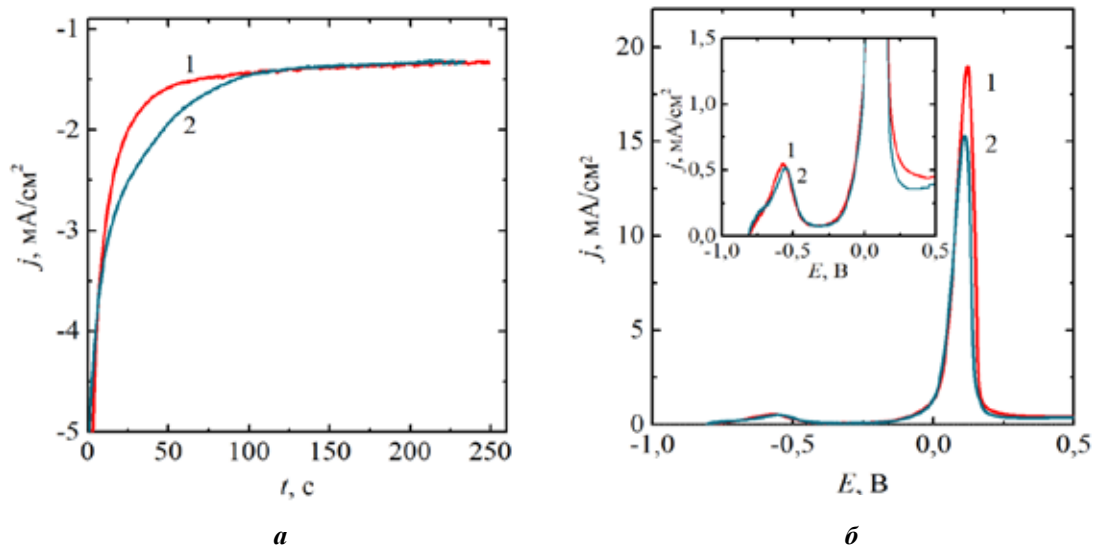


Рис. 3. Хроноамперограми (а) осадження плівок сплаву Cu-Zn при потенціалі -1,15 В до досягнення кількості електрики 0,4 Кл/см<sup>2</sup> в електролітах, що містять компоненти у співвідношенні концентрацій  $[Cu^{2+}]:[Zn^{2+}]:[Cit^{3-}]:P_2O_7^{4-}] = (1:5):0,5:2$  (1) і  $[Cu^{2+}]:[Zn^{2+}]:[Cit^{3-}]:P_2O_7^{4-}] = (1:5):1,5:1$  (2) та анодні вольтамперограми (б) їх розчинення в електроліті 0,3 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при швидкості сканування потенціалів 5 мВ/с

Мультишарові покриття  $[(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n$  формували з шарів сплавів різного складу: шари  $(Cu-Zn)_{баз}$  – при потенціалі -1,25 В до області потенціалів граничного струму, шари  $(Cu-Zn)_{дод}$  – при потенціалі -1,5 В після граничного струму, коли у плівках з'являється збагачена цинком  $\gamma$ -фаза. При переключенні потенціалу з -1,5 В на -1,25 В (рис. 6) спостерігається анодний струм, пов'язаний із частковим розчиненням при потенціалі -1,25 В фази, збагаченої цинком, що має найбільш негативний потенціал.

Мікротвердість покриття  $[(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n$  – 304 HV. Це у 1,35 разів більше, ніж мікротвердість покриття сплавом, отриманим при -1,25 В,

потенціал осадження шарів  $(Cu-Zn)_{баз}$  сплаву (225 HV).

Порівняння з мікротвердістю покриття сплавом, отриманим при потенціалі осадження шарів  $(Cu-Zn)_{дод}$  -1,5 В, неможливе, оскільки при потенціалі -1,5 В осаджується пухке товсте покриття.

**Висновки.** При збільшенні співвідношення концентрацій лігандів у бік концентрації цитрату гальмується реакція виділення міді, в катодному осаді сплаву Cu-Zn зменшується частка вільного цинку і вільної міді на користь інших фаз сплаву. При збільшенні поляризації зростає вміст збагаченої цинком фази, тоді як у випадку більшого вмісту в електроліті пірофосфату збільшується вміст вільного цинку.

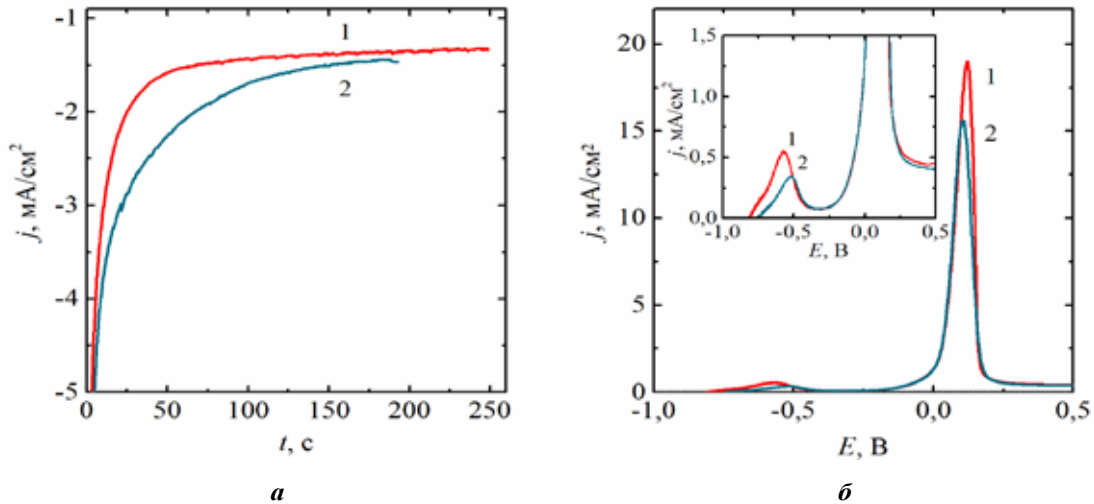


Рис. 4. Хроноамперограми (а) осадження плівок сплаву Cu-Zn при потенціалі  $-1,15$  В (1) і  $-1,25$  В (2) до досягнення кількості електрики  $0,4$  Кл/см<sup>2</sup> в електроліті складу  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]:[\text{Cit}^3]:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = (1:5):0,5:2$  і анодні вольтамперограми (б) їх розчинення в електроліті  $0,3$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при швидкості сканування потенціалів  $5$  мВ/с

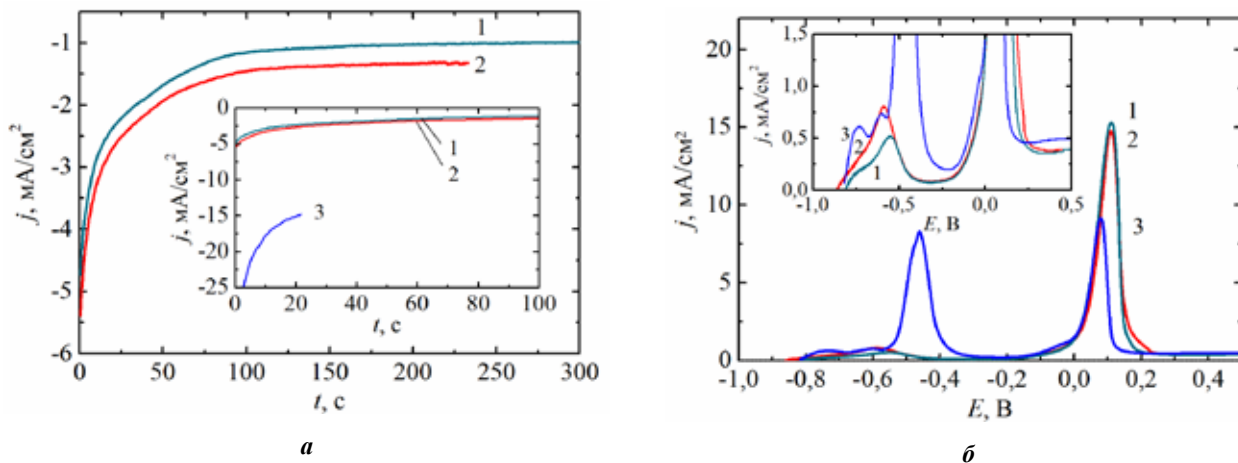


Рис. 5. Хроноамперограми (а) осадження плівок сплаву Cu-Zn при потенціалі  $-1,1$  В (1),  $-1,15$  В (2) і  $-1,5$  В (3) до досягнення кількості електрики  $0,4$  Кл/см<sup>2</sup> в електроліті складу зі співвідношенням  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]:[\text{Cit}^3]:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = (1:5):1,5:1$  і анодні вольтамперограми (б) їх розчинення в електроліті  $0,3$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при швидкості сканування потенціалів  $5$  мВ/с

В умовах потенціостатичного осадження плівок сплаву в обох електролітах струм стабілізується на однаковій величині, фазовий склад плівок близький, однак при збільшенні концентрації цитрату вихід за струмом  $BC$  знижується з  $89,8\%$  до  $74,3\%$  при  $-1,15$  В. Він незначно підвищується при зменшенні поляризації осадження до  $-1,1$  В ( $BC = 75,6\%$ ) і її збільшенні до  $-1,5$  В ( $BC = 82,5\%$ ). При низькій поляризації плівки містять збагачену цинком  $\varepsilon$ -фазу і  $\alpha$ -фазу твердого розчину цинку в міді. При  $-1,5$  В осаджуються плівки сплаву, що містять додатково  $\eta$ -фазу і значну кількість  $\gamma$ -фази сплаву.

При електроосадженні покриття двоімпульсним потенціостатичним методом переключенням значення потенціалу з величини  $-1,25$  В до  $-1,5$  В формується мультишарове покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ , яке складається з шарів різного фазового складу: шари  $(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}$  мають значну кількість  $\gamma$ -фази, на відміну від шарів  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$ . Мікротвердість такого покриття у  $1,35$  рази вища за мікротвердість покриття сплавом Cu-Zn, що осаджене при потенціалі  $-1,25$  В, тоді як при потенціалі осадження шарів  $(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}$   $E = -1,5$  В осаджується пухке товсте покриття.

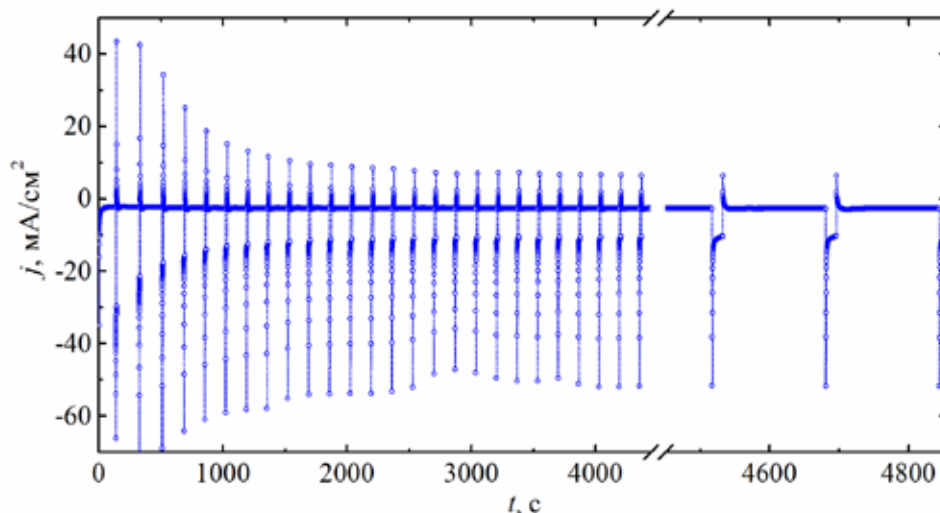


Рис. 6. Хроноамперограма осадження мультишарового покриття  $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дол}}]_n$  у такому режимі: шари  $(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}$  при  $E = -1,25$  В до  $Q = 0,4$  Кл/см<sup>2</sup>; шари  $(\text{Cu-Zn})_{\text{дол}}$  при  $E = -1,5$  В до  $Q = 0,2$  Кл/см<sup>2</sup>

#### Список літератури:

1. Özdemir R.A., Karahan İ.H., Karabulut O. Study on the electrodeposited Cu-Zn alloy thin films. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016. Vol. 47. № 11. P. 5609–5617.
2. Fujiwara Y. Electrodeposition of  $\beta'$ -Brass from Cyanide Baths with Accumulative Underpotential Deposition of Zn / Y. Fujiwara, H. Enomoto // *Journal of the Electrochemical Society*. 2000. Vol. 147. № 5. P. 1840.
3. Ibrahim M.A., Bakdash R.S. New cyanide-free ammonia bath for brass alloy coatings on steel substrate by electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10. № 2105. P. 9666.
4. Hacıbrahimoglu M., Yavuz A., Oztas M., Bedir M. Electrochemical and structural study of zinc-rich brass deposited from pyrophosphate electrolyte onto the carbon steel Dig. *J. Nanomater. Biostruct.* 2016. Vol. 11. P. 251–262.
5. Senna L.F., Díaz S.L., Sathler L. Hardness analysis and morphological characterization of copper-zinc alloys produced in pyrophosphate-based electrolytes. *Materials Research*. 2005. Vol. 8. № 3. P. 275–279.
6. Ballesteros J.C., Gómez-Solis C., Torres-Martínez L.M., Juárez-Ramírez I. Electrodeposition of Cu-Zn intermetallic compounds for its application as electrocatalyst in the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. Vol. 10. P. 2892–2903.
7. Yurdal K., Karahan İ.H. Phase Formation in Electrodeposited Cu-Zn Alloy Films Produced from Ultrasonicated Solutions. *Acta Physica Polonica A*. 2017. Vol. 132. № 3. P. 1091–1094.
8. Page D., Roy S. Electrodeposition of thin film Cu-Zn shape memory alloys. *Le Journal de Physique IV*. 1997. Vol. 7. № C5. P. 269–274.
9. Майзеліс А.О. Електрохімічні функціональні покриття з мікро- і нанорозмірними Cu, Sn, Ni, Zn-вмісними шарами керованого фазового складу : дис. д-ра техн. наук: спец. 05.17.03; наук. консультант Байрачний Б.І.; Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». Харків, 2020. 508 с.
10. Kopeli N.I.Z.S. Electrodeposition and characterization of Cu-Zn alloy films obtained from a sulfate bat. *Materiali in tehnologije*. 2014. Vol. 48. № 2. P. 221–226.
11. Fujiwara Y., Enomoto H. Intermetallic phase formation in electrochemical alloy deposition. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2004. Vol. 8. № 3. P. 167–173.
12. Stevanović J., Skibina L.J., Stefanović M., Despić A., Jović V.D. Phase-structure analysis of brass by anodic linear-sweep voltammetry. *Journal of applied electrochemistry*. 1992. Vol. 22. № 2. P. 172–178.

#### Maizelis A.O. ELECTROCHEMICAL FORMATION OF $[(\text{Cu-Zn})_{\text{base}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{add}}]_n$ MULTILAYER COATINGS BY TWO-PULSE POTENTIOSTATIC MODE

Copper-zinc alloy coatings are used as functional, protective and decorative in various industries. The article is devoted to electrodeposition of modern type of galvanic coatings, namely multilayer coatings, which consist of alloy layers of different composition of nanoscale thickness, in order to improve the properties in comparison with the sublayers. The object of study is electrode processes in pyrophosphate-citrate electrolyte for deposition of

multilayer coatings  $[\text{Cu}(\text{Zn})_{\text{base}}/(\text{Cu}-\text{Zn})_{\text{add}}]_n$ . The methods of cyclic voltammetry, chronoamperometry and anode stripping voltammetry (using the Elins P-45X potentiostat) were used.

It is found that with increasing concentrations of citrate in the electrolyte inhibits copper deposition, the cathode deposit decreases free metals content in favor of other phases of the alloy, reduces the current efficiency: e.g. it reduces from 89,8% to 74,3% at deposition potential of  $-1,15$  V. It is shown that all alloy films contain zinc-enriched  $\epsilon$ -phase and  $\alpha$ -phase of a solid solution of zinc in copper. At a potential of  $-1,5$  V, which corresponds to the over limit current, alloy films are deposited, which additionally contain a significant amount of  $\gamma$ -phase of the alloy. Multilayer  $[\text{Cu}(\text{Zn})_{\text{base}}/(\text{Cu}-\text{Zn})_{\text{add}}]_n$  coating are formed by two-pulse potentiostatic method by alternating electrodeposition of sublayers  $(\text{Cu}-\text{Zn})_{\text{base}}$  at a potential of  $-1,25$  V and sublayers  $(\text{Cu}-\text{Zn})_2$  at a potential  $-1,5$  V.

It was found that the microhardness of such a coating is 1,35 times higher than the microhardness of the coating with Cu-Zn alloy deposited at a potential of  $-1,25$  V and significantly higher than the microhardness of a thick coating deposited at a potential of  $-1,5$  V which is loose. The obtained data indicate the advantage of a multilayer coating  $[\text{Cu}(\text{Zn})_{\text{base}}/(\text{Cu}-\text{Zn})_{\text{add}}]_n$  compared to bulk alloy coatings deposited from the same electrolyte.

**Key words:** copper, zinc, brass, microhardness of the coating, pyrophosphate, phase composition.