

Майзеліс А.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МУЛЬТИШАРОВИХ ПОКРИТТІВ [(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n

Рівень корозійної стійкості покриттів сплавом мідь-цинк важливий не тільки у разі їх використання як захисних, але й в разі використання як декоративних і функціональних. Стаття присвячена порівняльному аналізу корозійних властивостей мультишарових покриттів, які складаються з шарів сплаву мідь-цинк різного складу нанорозмірної товщини, що електроосажені з пірофосфатно-цитратного електроліту, з властивостями одношарових покриттів цим сплавом з метою оптимізації їх архітектури. Об'єкт досліджень – параметри корозії в розчині натрію хлориду одношарових покриттів (Cu-Zn)_{баз} базового складу і мультишарових покриттів [(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n, в яких базові шари чергуються з додатковими шляхом використання при осадженні двоімпульсного гальваностатичного методу. Параметри визначено поляризаційним методом за допомогою потенціостату Р-45Х. Виявлено, що з часом електроосадження осад сплаву збагачується більш електронегативним цинком, потенціал його корозії зсувається у бік негативних значень і струм корозії збільшується. Зміна співвідношення концентрацій іонів металів в електроліті на користь міді супроводжується зсувом стаціонарного потенціалу сталевого зразка з покриттям сплавом в розчині натрію хлориду в бік більш позитивних значень, більшою поляризацією анодного процесу поблизу стаціонарного потенціалу з відповідним зменшенням струму корозії. При використанні перемішування при осадженні мультишарових покриттів потенціал їх корозії в розчині хлориду натрію зсувається у бік більш позитивних значень, але покриття залишаються анодними по відношенню до вуглецевої сталі, і струм корозії знижується у 2–2,5 рази. Показано, що мультишарові покриття, отримані з пірофосфатно-цитратного електроліту двоімпульсним гальваностатичним методом, більш корозійно стійкі в порівнянні з отриманими в інших умовах покриттями на основі сплаву мідь-цинк різного складу, як катодними, так й анодними по відношенню до вуглецевої сталі.

Ключові слова: мідь, цинк, латунь, мультишарові покриття, корозійні властивості, пірофосфатно-цитратний електроліт.

Постановка проблеми. В залежності від складу сплаву Cu-Zn, покриття з цього сплаву, відомі як декоративні [1, 2], захисні та функціональні: покриття використовують як самостійне, для захисту сталі від агресивних середовищ [3], так й як підшар, для сприяння підвищенню зчеплення гуми зі сталевими шинами [1], перед осадженням металевих, керамічних або пластикових покриттів [4]. Крім того, використовують їх електрокаталітичну активність [5], пам'ять форми [3, 6–8].

Практично у всіх сферах застосування покриттів сплавом важливі їх корозійні властивості. Оскільки складові сплаву значно різняться за стандартними потенціалами, в залежності від вмісту цих металів в сплаві та фазового складу сплаву покриття може захищати сталеву основу як катодно, так й анодно. У першому випадку важлива корозійна стійкість власно покриття, у другому – ще його поруватість.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Окрім отруйних ціанідних електролітів [1], для електроосадження покриттів сплавом Cu-Zn най-

більше використовуються пірофосфатний [3, 4] та цитратний [6, 9] електроліти. Однак вони усі не ідеальні, тому пошук електролітів та умов осадження покриттів цим, корисним для промисловості, сплавом продовжується. Також продовжуються й дослідження властивостей покриттів, у тому числі корозійних. Так, порівняння швидкості корозії катодних по відношенню до сталі покриттів сплавом, отриманих з цитратного електроліту на основі сульфатних і хлоридних солей металів, виявило перевагу останніх (струм корозії 28 мкА/см² і 19 мкА/см², відповідно) [9]. Більш корозійно стійким виявилось анодне по відношенню до сталі покриття на основі інтерметалідів сплаву Cu-Zn, що осаджене двоімпульсним потенціостатичним методом з гліцерол-лужного електроліту (струм корозії 12,6 мкА/см²) [10]. Для підвищення антикорозійного захисту перспективні мультишарові покриття, які складаються з тонких шарів сплавів різного складу, що чергуються та забезпечують перекривання пір в шарах покриття [11]. Полілігандний пірофосфатно-

цитратний електроліт [12] дозволяє у широкому діапазоні варіювати хімічний та фазовий склад сплаву. Тому аналіз корозійних властивостей як одношарових, так й мультишарових покриттів різної товщини, отриманих у цьому електроліті, дозволить обрати архітектуру покриттів для забезпечення підвищення їх корозійної стійкості.

Метою досліджень було порівняння корозійних властивостей мультишарових покриттів на основі сплавів мідь-цинк, що електроосадили з пірофосфатно-цитратного електроліту, з властивостями одношарових сплавів різної товщини.

Виклад основного матеріалу дослідження.

Методика. Покриття на основі сплавів Cu-Zn отримували з пірофосфатно-цитратних електролітів із співвідношенням концентрацій компонентів $[(Cu^{2+}]:[Zn^{2+}]):[Cit^{3-}]:P_2O_7^{4-}]$ рівним (1:2):0,5:2 (електроліт «1Cu2Zn») та (1:1):0,5:2 (електроліт «1Cu1Zn») при рН розчинів 8,5. Одношарові покриття базового складу «жовтої лагуни» осаджували при густині струму 5 мА/см². Мультишарові покриття $[(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n$, які складаються з n пар більш тонких базових шарів і додаткових шарів, осаджували двохімпульсним гальваностатичним методом.

Корозійні властивості покриттів визначали поляризаційним методом в 3,5 %-ому розчині NaCl. Струм корозії розраховували за формулою:

$$i_{кор} = \frac{b_k \cdot b_a}{2,303(b_k + b_a)R_n}, \quad (1)$$

де b_a та b_k – тафелевські коефіцієнти анодної та катодної гілки поляризаційної залежності, відповідно, мВ, R_n – поляризаційний опір, Ом·см².

Поляризаційні залежності одержані з використанням потенціостату Р-45Х у триелектродній комірці. Робочим електродом була пластина з вуглецевої сталі з покриттям. Використано допоміжний електрод з платини та насичений хлорид-срібний електрод порівняння, відносно якого наведені значення потенціалів.

Результати досліджень. Корозійні властивості мультишарових покриттів $[(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n$ оцінювали в порівнянні з властивостями базових одношарових покриттів сплаву Cu-Zn. Покриття сплавом $(Cu-Zn)_{баз}$ базового складу осаджували в умовах перемішування при густині струму 5 мА/см², мультишарові покриття $[(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n$ формували у режимі $[(30 \text{ мА/см}^2 - \text{до } 0,033 \text{ Кл/см}^2) / (5 \text{ мА/см}^2 - \text{до } 0,08 \text{ Кл/см}^2)]_n$. Умови осадження наведено у табл. 1. Покриття осаджували на основу з вуглецевої сталі, яка має струм корозії в розчині натрію хлориду 20,3 мкА/см².

Стаціонарний потенціал тонких шарів базового сплаву, осаджених в умовах перемішування при густині струму 5 мА/см² (рис. 1 б, кр. 2), близький

до стаціонарного потенціалу сталі (кр. 1). Однак за рахунок значно більшої анодної поляризації при розчиненні шару сплаву (рис. 1 а, кр. 2) в порівнянні з розчиненням сталі (кр. 1), струм корозії покриття значно нижчий (рис. 1 б, кр. 2 і 1, відповідно).

При збільшенні товщини шару сплав збагачується цинком, внаслідок чого його стаціонарний потенціал стає більш негативним (рис. 1 б, кр. 3), а струм корозії вищим за рахунок більш активного розчинення зі сплаву цинкової складової в діапазоні потенціалів від стаціонарного до потенціалу $-0,32$ В (рис. 1 а, кр. 3).

Таблиця 1

Умови електроосадження і корозійні властивості покриттів

Електроліт	Шари сплаву	Перемішування	q , Кл/см ²	Струм корозії, мкА/см ²
«1Cu2Zn»	$(Cu-Zn)_{баз}$	+	0,5	3,30
«1Cu2Zn»		+	1,0	7,20
«1Cu1Zn»		+	1,0	1,70
«1Cu1Zn»	$[(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n$	+	1,0	1,74
		–	1,0	3,58
		+	5,0	8,99
		–	5,0	22,5

При збагаченні сплаву міддю за рахунок більшого вмісту її іонів в електроліті «1Cu1Zn» стаціонарний потенціал шару базового сплаву ще близький до стаціонарного потенціалу сталі при більшій його товщині (рис. 2 б, кр. 2). При цьому тонка плівка, осаджена в електроліті «1Cu2Zn» при кількості електрики 0,5 Кл/см² (рис. 1 б, кр. 2), знижує стум корозії в 6,2 рази (див. табл. 1), а більш товста, осаджена в електроліті «1Cu1Zn» при кількості електрики 1 Кл/см² (рис. 2 б, кр. 2) та має тій же самий стаціонарний потенціал, – в 11,9 разів (див. табл. 1). При збільшенні товщини плівок також і в електроліті «1Cu1Zn» їх стаціонарний потенціал зсувається в бік більш негативних значень (рис. 1 б, кр. 3), завдяки збагаченню сплаву цинком при збільшенні часу осадження.

Збільшення вмісту збагачених цинком фаз в сплав як за рахунок збільшення іонів цинку в електроліті (рис. 2 а, кр. 2 і 3), так й збільшення товщини шару сплаву, який в ньому осаджують (рис. 1 а, кр. 2 і 3), супроводжується збільшенням поляризуємості анодного процесу, внаслідок чого при високих анодних густинах струму поляризація перевищує поляризацію при розчиненні шарів, які більше збагачені міддю. Це дозволяє прогнозувати більшу корозійну стійкість покриття сплавом в умовах тривалої експлуатації, після розчинення фази вільного цинку зі сплаву й зміни катодного характеру захисту основи зі сталі на анодний.

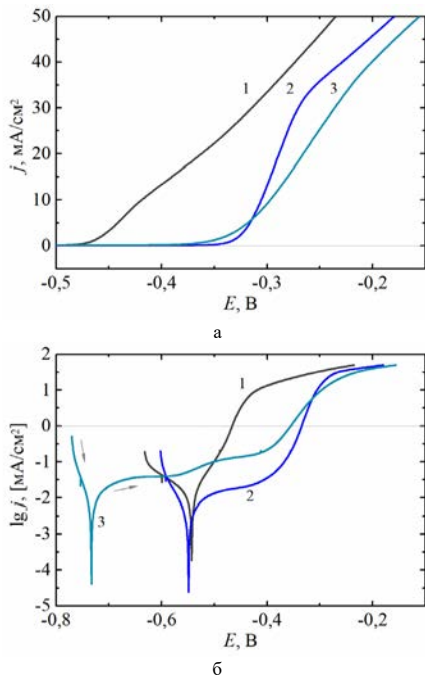


Рис. 1. Анодні поляризаційні залежності (а) і корозійні діаграми (б) вуглецевої сталі (1) і базових покриттів, що осаджені з електроліту «1Cu2Zn» при густині струму 5 мА/см² в умовах перемішування з витратами кількості електрики 0,5 Кл/см² (2) і 1,0 Кл/см² (3)

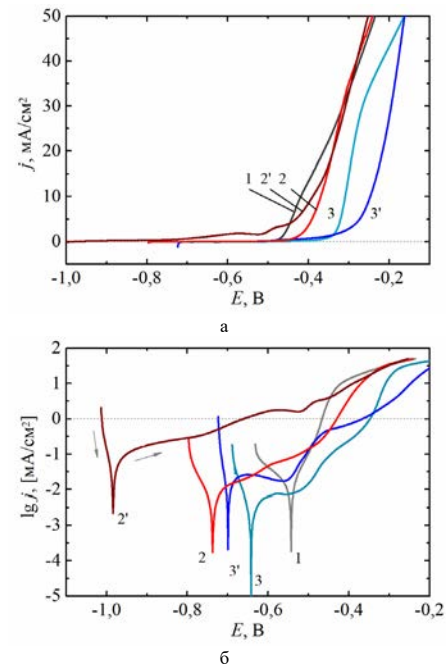


Рис. 3. Анодні поляризаційні залежності (а) і корозійні діаграми (б) вуглецевої сталі (1) і мультишарових покриттів [(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n, що осаджені з електроліту «1Cu1Zn» в режимі [(30 мА/см² – до 0,033 Кл/см²)/(5 мА/см² – до 0,08 Кл/см²)]_n без (2, 2') і з (3, 3') перемішуванням з витратами кількості електрики 1 Кл/см² (2, 3) і 5 Кл/см² (2', 3')

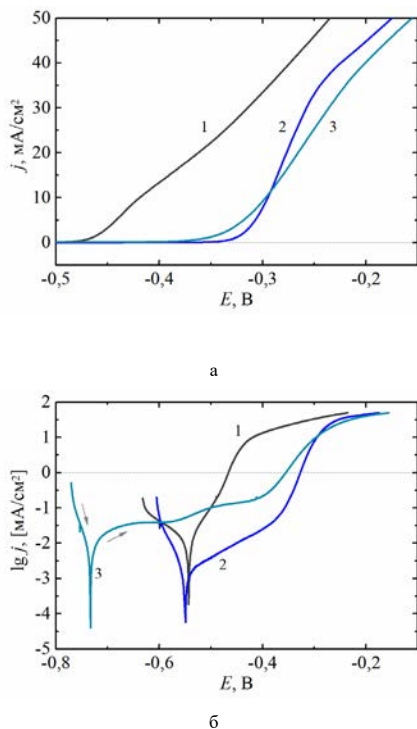


Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності (а) і корозійні діаграми (б) вуглецевої сталі (1) і базових покриттів, що осаджені з електроліту «1Cu1Zn» (2) і «1Cu2Zn» (3) при густині струму 5 мА/см² в умовах перемішування з витратами кількості електрики 1,0 Кл/см²

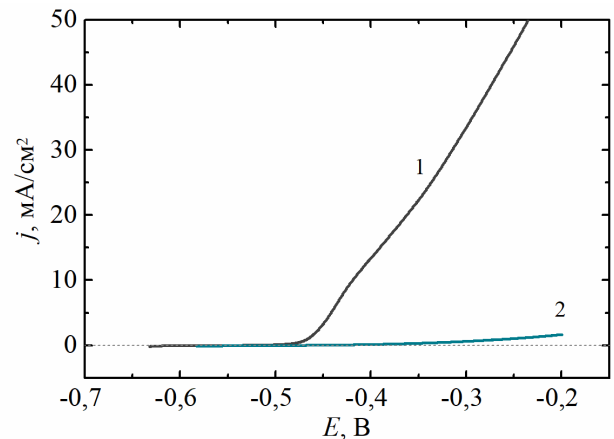


Рис. 4. Анодні поляризаційні залежності вуглецевої сталі (1) і покриття [(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n (2) після зберігання в лабораторній атмосфері протягом 6 місяців

Мультишарові покриття [(Cu-Zn)_{баз}/(Cu-Zn)_{дод}]_n, в яких шари базового сплаву перемежуються з шарами сплаву, більш збагаченими цинком, які осаджують при густині струму 30 мА/см², мають більш негативне значення стаціонарного потенціалу, однак, при цьому, в порівнянні з базовим покриттям, вони мають значно меншу поруватість та близьке значення струму корозії до значення струму корозії найкращого шару, (Cu-Zn)_{баз} [13].

Використання перемішування при осадженні покриттів $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ супроводжується збільшенням міді в складі сплаву та відповідними змінами властивостей: зсувом потенціалу корозії в бік позитивних значень (рис. 3 б, кр. 2 і 3; рис. 3 б, кр. 2' і 3'), збільшенням анодної поляризації в хлориді натрію (рис. 3 а, кр. 2 і 3; рис. 3 а, кр. 2' і 3'), зменшенням у 2-2,5 рази струму корозії (табл. 1).

Як без перемішування, так й в умовах перемішування зі збільшенням товщини покриття $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ значення корозійного струму проходять через мінімум (струм корозії $1,74 \text{ мкА/см}^2$), зумовлений зміною складу шарів з часом осадження і механізму корозії від сумісного зі сталлю, у разі тонких плівок, до власного корозійного процесу, у разі більш товстих та без пористих. З товщиною покриття потенціал корозії зсувається у бік менш позитивних значень (рис. 3 б), анодна поляризація в хлориді натрію зростає (рис. 3 а).

Після тривалого, протягом півроку, зберігання в атмосфері лабораторії поверхня покриттів окислюється. За рахунок вкрай низьких значень густини струму розчинення покриттів в корозійно активному середовищі (рис. 4, кр. 2) та з урахуванням низької поруватості мультишарових покриттів, захисні властивості покриття значно зростають.

Слід зазначити високу корозійну стійкість мультишарових покриттів $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$, струм корозії яких, що є навіть анодними по відношенню до сталі, залишається менший ніж струм корозії покриттів на основі сплавів мідь-цинк не тільки катодних по відношенню до сталі покриттів латунню, а й анодних, що отримані іншими способами [9, 10].

Висновки. Дослідження поляризаційним методом корозійних властивостей одношарових і мультишарових покриттів сплавами мідь-цинк, які електроосаджені з пірофосфатно-цитратного електроліту, показало, що:

– при зменшенні вмісту збагачених цинком фаз в сплаві як за рахунок зменшення іонів цинку в електроліті, так й за рахунок зменшення товщини шарів сплаву досягається зсув стаціонарного потенціалу в розчині натрію хлориду в бік більш позитивних значень, більша поляризації анодного процесу поблизу стаціонарного потенціалу з відповідним зменшенням струму корозії;

– використання перемішування при електроосадженні мультишарового покриття на основі сплавів мідь-цинк призводить до формування покриттів, струм корозії яких знижується у 2–2,5 рази в порівнянні з мультишаровими покриттями, що отримані без накладення перемішування;

Список літератури:

1. Fujiwara Y., Enomoto H. Electrodeposition of β' -Brass from Cyanide Baths with Accumulative Underpotential Deposition of Zn. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000. Vol. 147. No. 5. P. 1840.
2. 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. No. 2105. P. 9666.
3. 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.
4. 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. No. 3. P. 275-279.
5. Özdemir R., Karahan İ. H., Karabulut O. A study on the electrodeposited Cu-Zn alloy thin films. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016. Vol. 47. No. 11. P. 5609–5617.
6. Ballesteros J.C., Gómez-Solís 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. No. 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. No. C5. P. C5-269–C5-274.
9. Oulmas C., Mameri S., Boughrara D., Kadri A., Delhalle J., Mekhalif Z., Benfedda B. Comparative study of Cu-Zn coatings electrodeposited from sulphate and chloride baths. *Heliyon*. 2019. Vol. 5. No. 7. P. e02058.
10. Das S., Jena S., Banthia S., Mitra A., Das S., Das K. Novel pulse potentiostatic electrodeposition route for obtaining pure intermetallic Cu₅Zn₈-CuZn composite coating using glycerol-NaOH based electrolyte with advanced scratch resistance and anti-corrosive properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 792, P. 770–779.
11. Maizelis A. Electrochemical Formation of multilayer coatings: copper-nickel alloys and oxo-hydroxides : monograph. Lap Lambert Academic Publishing, 2021. 173 p.

12. Спосіб електроосадження мідно-цинкового покриття: пат. 143138 Україна: МПК6 C25D 3/58, C25D 5/10, C25D 5/18. № u202000988; заявл. 17.02.2020; опубл. 10.07.2020, Бюл. № 13. 6 с.

13. Maizelis A. Corrosion properties of nanostructured multilayer $[(\text{Cu-Zn})_1/(\text{Cu-Zn})_2]_n$ coatings. *Nanomaterials, Applications & Properties* : Proceedings of IEEE 12th International Conference Nanomaterials (Kraków, September 11–16, 2022). IEEE, 2022. P. 1–4.

Maizelis A.O. CORROSION PROPERTIES OF $[(\text{Cu-Zn})_{\text{base}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{add}}]_n$ MULTILAYER COATINGS

The level of corrosion resistance of copper-zinc alloy coatings is important not only in the case of their use as protective, but also in the case of use as decorative and functional coatings. The manuscript is devoted to a comparative analysis of the corrosion properties of multilayer coatings, which consist of copper-zinc alloy layers of different compositions of nanoscale thickness, electrodeposited from a pyrophosphate-citrate electrolyte, with the properties of single-layer coatings with this alloy in order to optimize their architecture. The object of research is corrosion parameters in a sodium chloride solution of $(\text{Cu-Zn})_{\text{base}}$ single-layer coatings of the base composition and $[(\text{Cu-Zn})_{\text{base}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{add}}]_n$ multilayer coatings, in which the base layers alternate with additional ones by using during the deposition of the two-pulse galvanostatic method. The parameters are determined by the polarization method using the P-45X potentiostat. It was found that with the time of electrodeposition, the alloy deposit is enriched with more electronegative zinc, its corrosion potential shifts towards negative values and the corrosion current increases. A change in the concentration ratio of metal ions in the electrolyte in favor of copper is accompanied by a shift in the steady-state potential of a steel sample coated with an alloy in a sodium chloride solution toward more positive values, a greater polarization of the anodic process near the steady-state potential with a corresponding decrease in the corrosion current. When stirring is used during the deposition of multilayer coatings, their corrosion potential in sodium chloride solution shifts toward more positive values, but the coatings remain anodic in relation to carbon steel, and the corrosion current is reduced by 2-2.5 times. It is shown that multilayer coatings obtained from pyrophosphate-citrate electrolyte by the two-pulse galvanostatic method are more corrosion resistant compared to coatings obtained under other conditions based on a copper-zinc alloy of different composition, both cathodic and anodic as compared to carbon steel.

Key words: copper; zinc; brass; multilayer coatings; corrosion properties; pyrophosphate-citrate electrolyte.