

Степанова Д.С.Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**Майзеліс А.О.**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО
МУЛЬТИШАРОВОГО ПОКРИТТЯ $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{доп}}]_n$ -MWCNT**

Статтю присвячено аналізу впливу багатостінних вуглецевих нанотрубок (MWCNT) на процес електроосадження і корозійні властивості покриттів на основі сплавів мідь-цинк. Використано методи циклічної вольтамперометрії з затримкою розгортки потенціалу, двохімпульсний гальваностатичний метод формування мультишарових покриттів і поляризаційний метод дослідження корозійних властивостей. На підставі аналізу циклічних вольтамперних залежностей з різною межею сканування потенціалів виявлено, що покриття, отримані при низьких густинах струму в вихідному пірофосфатно-цитратному електроліті для осаження сплаву Cu-Zn містять вільну мідь і α -фазу сплаву, твердий розчин цинку в міді. При підвищенні густини струму осаження в α -фазі сплаву збільшується вміст цинку і з'являються фази, збагачені цинком. Показано, що введення в пірофосфатно-цитратний електроліт вуглецевих нанотрубок сумісно зі стабілізуючою поверхнево-активною речовиною не впливає на механізм співосадження міді з цинком, але збільшення концентрації ПАР знижує швидкість катодного процесу при збільшенні вмісту цинку в покритті. Встановлено, що в умовах перемішування катодний процес прискорюється, і в надграничній області потенціалів катодний осад має розвинену структуру.

Порівняно хронопотенціограми формування в однакових умовах мультишарового $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{доп}}]_n$ і композиційного $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{доп}}]_n$ -MWCNT покриттів: базові шари осадили в умовах перемішування при густині струму 12 мА/см², додаткові шари – при густині струму 40 мА/см². Виявлено, що при тривалому електролізі площа поверхні композиційного покриття поступово збільшується, покриття збагачується міддю. За рахунок більшого вмісту позитивної міді потенціал корозії композиційного покриття є на 60 мВ більшим за потенціал корозії мультишарового покриття. Але за рахунок його більшої реальної площі поверхні і меншого поляризаційного опору він має більшу швидкість корозії.

Ключові слова: сплав мідь-цинк, багатошарові вуглецеві нанотрубки, мультишарове покриття, композиційне покриття, пірофосфатно-цитратний електроліт, корозійна стійкість.

Постановка проблеми. Покриття сплавом Cu-Zn використовують для декоративної обробки поверхні, для поліпшення адгезії сталевих деталей з гумою. Останнім часом використовують також ефект пам'яті β -CuZn [5,6], антимікробні, протибростаючі та протинакипні властивості покриттів [1], для біорозкладних кісткових імплантів [2, 3]. Мідно-цинкові покриття з розвиненою поверхнею використовують для створення електродних матеріалів для батарей, суперконденсаторів і електрокаталізаторів [4].

Стандартні потенціали міді і цинку відрізняються майже на 1 В, що викликає труднощі при їх співосаженні. Необхідність зближення потенціалів відновлення іонів цих металів потребує

використання комплексних електролітів. Декілька століть такі покриття осадили з отруйних ціанідних електролітів. Багато десятиліть здійснюються спроби їх замінити. Крім того, зростають вимоги до функціональних властивостей покриттів, підвищення яких досягається, у тому числі, у випадках використання різних режимів електролізу і введення домішок для створення наноструктурованих і композиційних покриттів. Багатофакторність впливу складу електроліту і режиму електролізу на властивості покриттів потребує всебічних досліджень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для електроосадження покриттів сплавом Cu-Zn досліджують тарtratні, трилонатні [5], гліци-

натні, глютаматні [6], нітрилотриацетатні, лактатні [7], гліцератні, триетаноламінові, а також пірофосфатні [8, 9] і цитратні [10] електроліти. Покриття осаджують як звичним гальваностатичним способом, так й з використанням імпульсного струму [11], двохімпульсним методом шляхом чергування двох величин густини струму [12] або потенціалу, використовують трапецеїдальний імпульсний струм.

В останнє десятиліття зріс інтерес до електроосаджених мідьвмісних нанокомпозитних покриттів завдяки їх кращим механічним і корозійним властивостям [13]. Дисперсія наночастинок другої фази у ванні для гальванічного покриття не тільки покращує їх механічні та корозійні властивості, але й підвищує міцність [14].

Метою досліджень було оцінка впливу багатостінних вуглецевих нанотрубок (MWCNT) на процес співосадження міді з цинком в пірофосфатно-цитратному електроліті і формування мультишарових покриттів та порівняння корозійних властивостей мультишарового $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ і композиційного $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ -MWCNT покриттів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Методика. Всі розчини готували з реактивів марки «хч» і «чда» на дистильованій воді без додаткової обробки. Базовий електроліт містив, моль/дм³: CuSO_4 – 0,085; ZnSO_4 – 0,165; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 0,5, $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – 0,125; pH 8,5.

Поляризаційні дослідження, осадження зразків та дослідження корозійної стійкості проводили в триелектродній комірниці за допомогою потенціостату MTech SPG-500S: робочий електрод з платини (1 см²) або сталі Ст. 3 (2,25 см²); електрод порівняння – хлоридсрібний (значення потенціалів електродів наведені за цим електродом), допоміжний електрод – платина. Поверхню зразків сталі перед кожним виміром оновлювали за допомогою зачищення карбід-силіконовим папером №№ 500, 1000, 2000, 3000. Швидкість розгортки потенціалів складала 10 мВ/с.

Результати досліджень. Для вибору умов осадження мультишарового покриття на основі сплавів Cu-Zn і прогнозування складу шарів покриття отримували циклічні вольтамперні залежності (ЦВЗ) на платиновому електроді з розгорткою спочатку від стаціонарного у катодному напрямку, потім в анодному. Оскільки при потенціалах анодних гілок, окрім складових електроліту, окислюються різні продукти відновлення, що отримані в діапазоні потенціалів катодних гілок, для більш чіткого визначення закономірностей накопичу-

вали осади сплавів при затримках у ході ЦВЗ на заданих значеннях струму.

Електрохімічні закономірності електродних процесів в вихідному пірофосфатно-цитратному електроліті для осадження сплаву мідь-цинк. На рис. 1а наведено ЦВЗ на платині в пірофосфатно-цитратному електроліті вихідного складу, без введення домішок. Протягом прямого ходу ЦВЗ у катодному напрямку, здійснюються реакції відновлення кисню, що розчинений в електроліті, оскільки електроліт не деаерували, відновлення іонів позитивного металу міді, потім з міддю співосаджується цинк з утворенням сплавів різного складу, все більше збагачених за цинком. При потенціалах анодних гілок спочатку розчиняється цинк з фаз сплаву, що збагачені за цинком, потім, в основному піку, розчиняється мідь або твердий розчин цинку в міді, – α -фаза латуні.

Наявність декількох катодних хвиль на катодній гілці ЦВЗ в широкому діапазоні потенціалів (рис. 1а, кр. 1) при прямому ході свідчить про зміну умов співосадження металів при поляризації електроду. З урахуванням зменшення піків і хвиль при зворотному ході, можливо припустити адсорбційну природу хвиль і значний внесок концентраційних утруднень катодного процесу. При зворотному ході катодних гілок сплавоутворення здійснюється вже в умовах збіднення приелектродного шару за іонами, що розряджаються, й тому – при значеннях густини струму менших, ніж граничні значення струму прямого ходу. В процесі затримки сканування потенціалів протягом 30 с при густині струму 5 мА/см² (кр. 3 рис. 1а) значення потенціалу знижуються (кр. 3 рис. 1б) за рахунок швидкого зменшення кількості адсорбованих сполук. Однак в процесі затримок при 15 мА/см² (кр. 2 рис. 1а) і 40 мА/см² (кр. 3 рис. 1а) значення потенціалів практично не змінюються (кр. 2 і 1 рис. 1б, відповідно), що дозволяє припустити однорідність за товщиною складу осаду, що утворився за цей час.

Розглянемо початок анодних гілок ЦВЗ (рис. 2а). Спостерігаємо, що анодні гілки після межі сканування до 5 мА/см² (кр. 3) і до 15 мА/см² (кр. 2) починаються практично при одному й тому ж значенні потенціалу, при якому починається пік розчинення міді або α -фази сплаву [40]. Анодна гілка ЦВЗ з межею сканування потенціалів 40 мА/см² (кр. 1) починається приблизно на 500 мВ раніше й свідчить про включення в осад вже фази, більш збагаченої за цинком. Потенціали останнього піку на анодній гілці ЦВЗ до межі 40 мА/см² (кр. 1) розташовані при більш негативних потенціалах, ніж піки ЦВЗ до межі 15 мА/см²

(кр. 2) та 5 mA/cm^2 (кр. 1), що свідчить про більший вміст цинку в α -фазі цього сплаву.

Електрохімічні закономірності електродних процесів в пірофосфатно-цитратному електроліті у присутності композиційних вуглецевих наночастинок. Після введення вуглецевих нанотрубок у присутності ПАР форма ЦВЗ змінюється незначно, але збільшується величина граничного струму при високій поляризації (рис. 3а). При збільшенні межі сканування потенціалів осад також збагачується цинком (кр. 1 рис. 3б), а потенціал його осадження стабілізується (кр. 3 рис. 3в). Це свідчить про відсутність впливу нанотрубок на механізм співосадження міді з цинком.

Зменшення вмісту ПАР в електроліті у присутності нанотрубок приводить до підвищення граничної густини струму при високій поляризації (кр. 2 і 3 рис. 4а). Це є більш наочним при затримці сканування потенціалів (кр. 2 і 3 рис. 4в), і це практично не впливає при низьких густинах струму (прямий хід катодних гілок ЦВЗ до 15 mA/cm^2). Крім того, слід зазначити, що при збільшенні концентрації ПАР збільшується вміст в осаді цинку (анодна гілка кр. 1 починається раніше (рис. 4б), і пік розчинення збагаченої міддю фази зсувається в бік негативних значень (кр. 1 рис. 4а).

Оскільки композиційне покриття доцільно осаджувати в умовах перемішування, розгля-

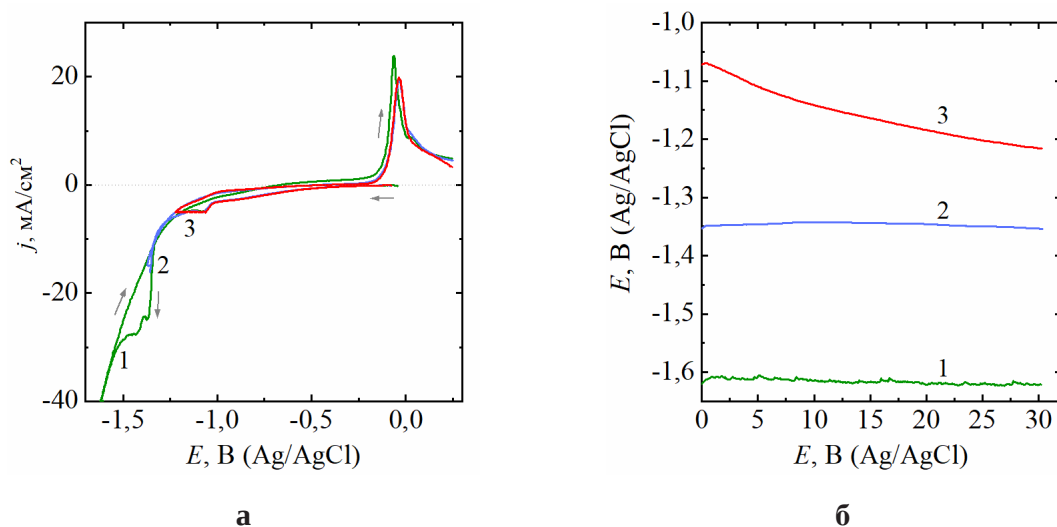


Рис. 1. Циклічні вольтамперні залежності у вихідному пірофосфатно-цитратному електроліті на електроді з Pt з різною межею сканування (а) і хронопотенціограми (б) затримок густини струму протягом 30 с при катодній густині струму на межі розгортки потенціалу, mA/cm^2 : 1 – 40; 2 – 15; 3 – 5

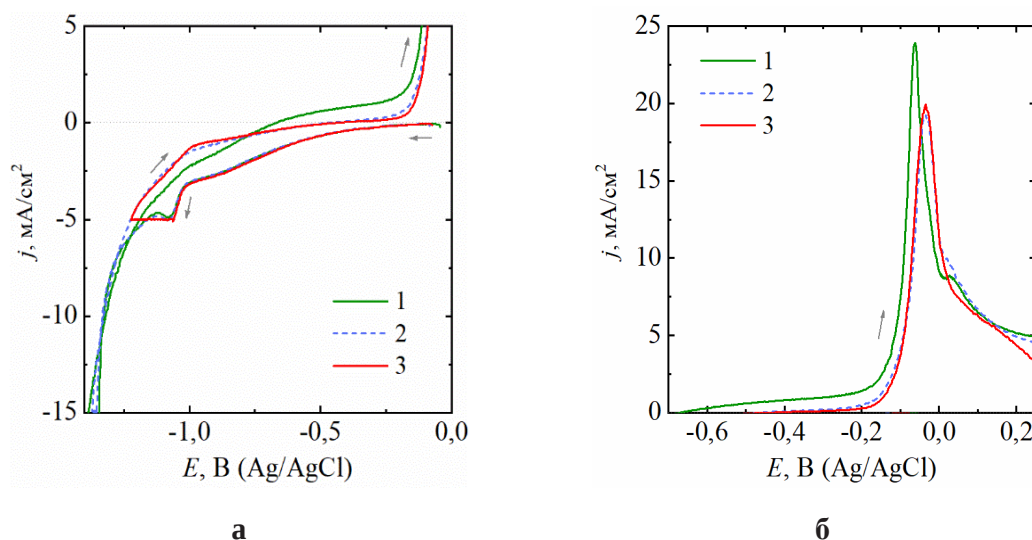


Рис. 2. Фрагменти циклічних вольтамперних залежностей за рисунком 1а у збільшеному масштабі

немо його вплив на електродні процеси. В області потенціалів до інтенсивного виділення водню (до густини струму 40 mA/cm^2), швидкість виділення міді до потенціалу $-0,7 \text{ В}$ в умовах перемішування не змінюється, потім катодний процес прискорюється без зміни набору хвиль (прямий хід катодних гілок ЦВЗ рис. 5). В умовах перемішування площа поверхні катодного осаду збільшується, оскільки, на відміну від кр. 2, катодна гілка зворотного ходу розташовується вище за гілку прямого ходу (кр. 1 рис. 5). Склад осаду практично не змінюється, оскільки анодна гілка починається при такому ж значенні потенціалу, як й без перемішування (рис. 5б). Крім того, збільшується осно-

вний анодний пік та струм пасивації (рис. 5а) при розчиненні сплаву, що сприяє полегшенню і анодного процесу в процесі електролізу.

Формування композиційного мультишарового покриття на основі сплавів мідь-цинк на зразках з вуглецевої сталі. Для осадження мультишарових $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ і композиційних $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n\text{-MWCNT}$ покриттів з пірофосфатно-цитратного електроліту використовували двохімпульсний гальваностатичний метод. Базові шари покриття, склад яких відповідає складу звичайних латунних покриттів, які містять лише фазу $\alpha\text{-Cu-Zn}$ або частину $\beta\text{-Cu-Zn}$, осаджували при густині струму 12 mA/cm^2 . Додат-

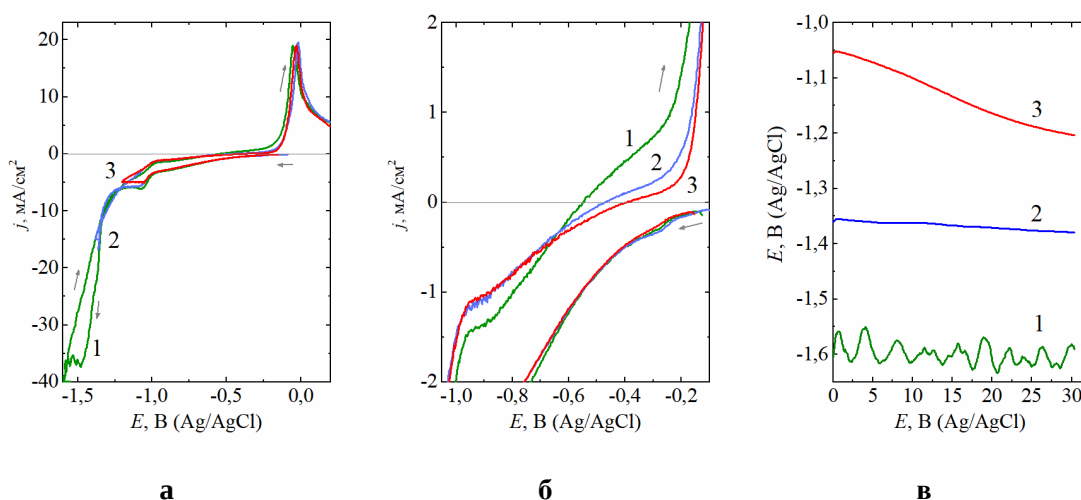


Рис. 3. Циклічні вольтамперні залежності в пірофосфатно-цитратному електроліті з додаванням $3 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ПАР і $0,5 \text{ г/дм}^3$ МВСНТ на електроді з Pt з різною межею сканування (а), їх фрагменти в збільшеному масштабі (б) та хронопотенціограми протягом затримок густини струму (в). Межа розгортки потенціалу з затримкою розгортки потенціалу протягом 30 с при катодній густині струму, mA/cm^2 : 1 – 40; 2 – 15; 3 – 5

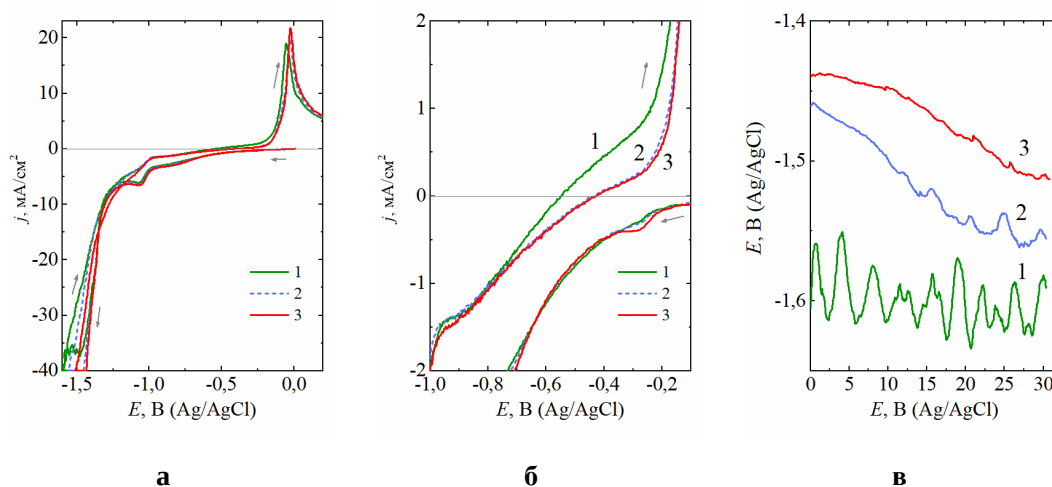


Рис. 4. ЦВЗ на електроді з Pt з межею сканування 40 mA/cm^2 і затримкою протягом 30 с при цій густині струму (а) та їх фрагменти (б) і хронопотенціограми протягом затримок (в) у пірофосфатно-цитратному електроліті, що містить $0,5 \text{ г/дм}^3$ МВСНТ і ПАР, cm^3/dm^3 : 1 – 3; 2 – 1; 3 – 0,5

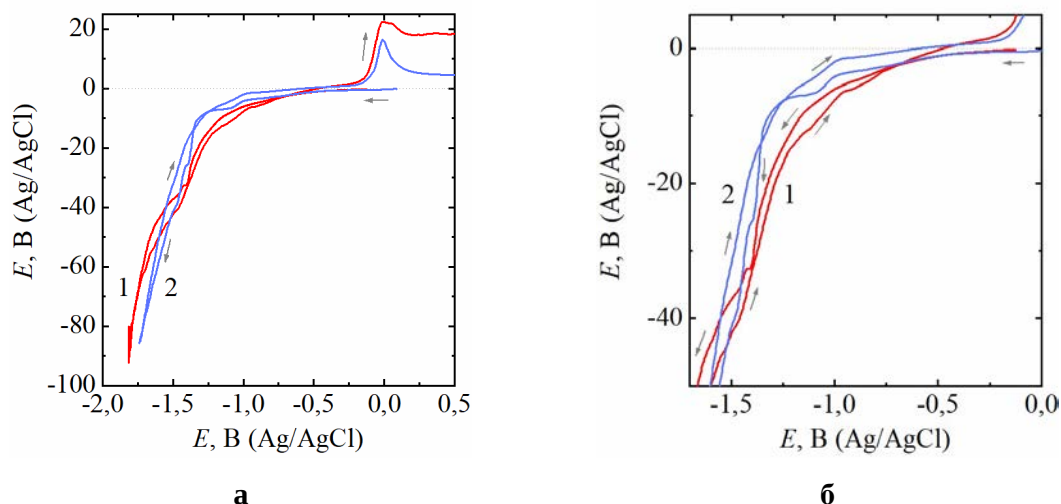


Рис. 5. Циклічні вольтампероматричні залежності на Pt в вихідному пірофосфатно-цитратному електроліті з використанням перемішування (1) і без (2) та їх фрагменти (б)

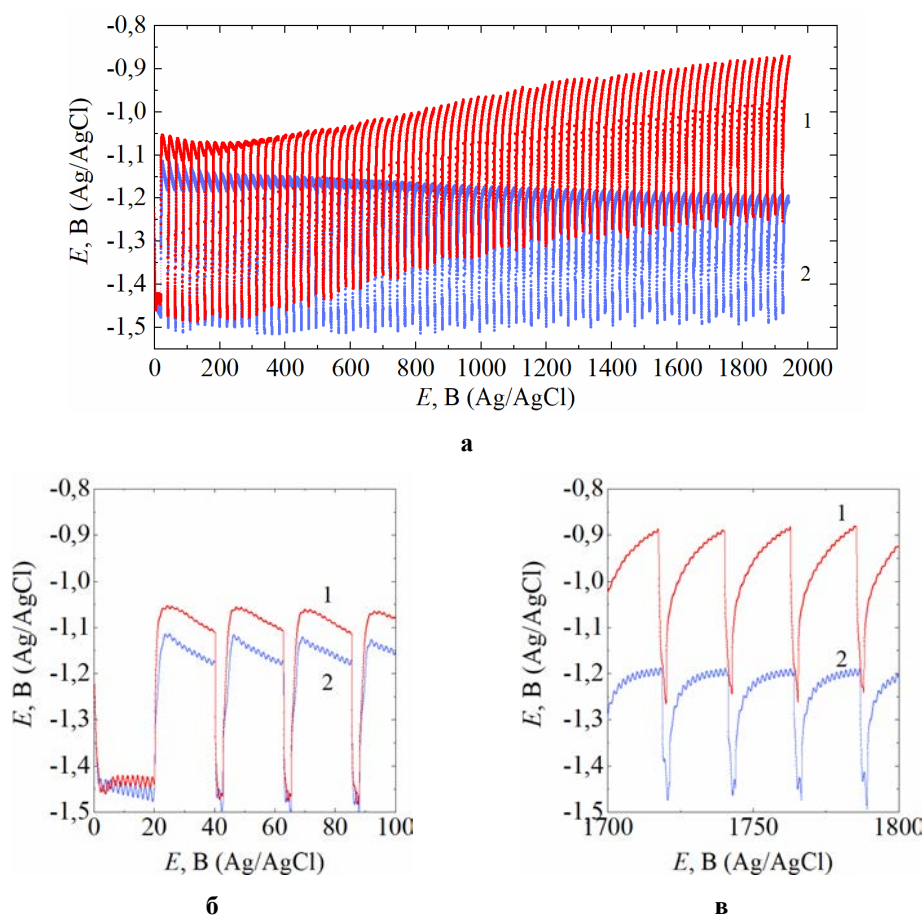


Рис. 6. Хронопотенціограми осадження (а) на вуглецеву сталь $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{доп}}]_{\text{н}}$ (2) і $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{доп}}]_{\text{н}}\text{-MWCNT}$ (1) покриттів у режимі $(12 \text{ mA/cm}^2\text{-}20\text{c})/(40 \text{ mA/cm}^2\text{-}2,5\text{c})$ з пірофосфатно-цитратного електроліту з додаванням $0,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ПАР і $0,5 \text{ г}/\text{dm}^3$ MWCNT (1) і без домішок (2), та фрагменти цих хронопотенціограм (б, в)

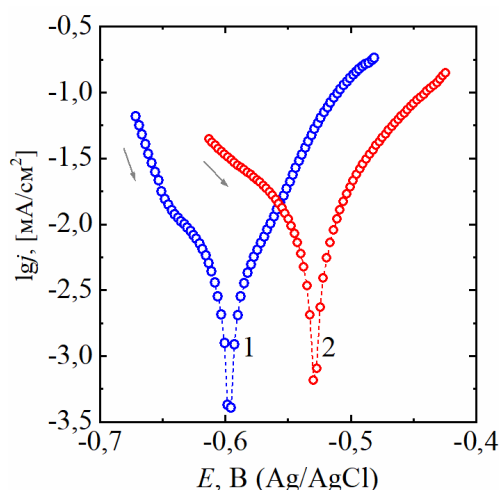


Рис. 7. Корозійні діаграми зразків з покриттями $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{п}}$ (1) і $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{п}}\text{-MWCNT}$ (2) в розчині 3,5 % NaCl. Швидкість розгортки потенціалів 1 мВ/с

Таблиця 1

Параметри корозії сталевих зразків з покриттями

Покриття	E, В	R_p , Ом см^2	$i_{\text{кор}}$, мкА/ см^2
$[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{п}}$	-597	4494	2,43
$[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_{\text{п}}\text{-MWCNT}$	-530	2470	7,90

кові шари, збагачені цинком, осаджували при густині струму 40 мА/см². Хронопотенціограму осадження такого покриття в умовах перемішування наведено на рис. 6 (кр. 2). Композиційне покриття формували введенням вуглецевих нанотрубок в мультишарову матрицю у тіх же умовах осадження (кр. 1). На відміну від ЦВЗ, в умовах тривалого електролізу хронопотенціограми в вихідному електроліті та в електроліті з додаванням ПАР і нанотрубок значно відрізняються (кр. 1 і 2 рис. 6а). Якщо на першому етапі (рис. 6б), характер залежностей не змінюється, лише трохи збільшується значення потенціалів осадження базових шарів сплаву, то при збільшенні часу осадження покриттів (рис. 6в) потенціал осадження базових шарів мультишарового покриття встигає стабілізуватися (кр. 2), але у випадку композиційного покриття (кр. 1) він протягом осадження всього шару збільшується. Така різниця у вигляді хронопотенціограм свідчить про розвинення площі поверхні композиційного покриття в процесі електроосадження (кр. 1 рис. 6а). Наслідком розвинення площі поверхні зі збільшенням значень потенціалу в умовах гальваностатичного осадження є поступова зміна складу осаду композиційного покриття шляхом збагачення більш позитивною міддю.

Дослідження корозійної стійкості покриттів. Розглянемо, як введення в мультишарову матрицю нанотрубок без зміни умов осадження покриття впливає, наприклад, на корозійні властивості покриттів. Корозійні діаграми в розчині хлориду натрію сталевих зразків з мультишаровим і композиційним покриттями наведено на рис. 7. Обидва покриття є катодними по відношенню до сталі. За рахунок збагачення покриття позитивною міддю потенціал корозії E композиційного покриття є на 60 мВ більш позитивним (кр. 2), менш схильним до корозії, але за рахунок збільшення реальної площі поверхні і зменшення поляризаційного опору R_p його швидкість корозії $i_{\text{кор}}$ у 3,3 рази більша, ніж мультишарового покриття (див. табл.). Тобто, формування композиційного покриття потребує інших умов для підвищення його здатності до антикорозійного захисту сталевих поверхні.

Висновки. На підставі аналізу циклічних вольтамперних залежностей з різною межею сканування потенціалів і з затримкою розгортки потенціалів при катодній густині струму цей межі в вихідному пірофосфатно-цитратному електроліті для осадження сплаву Cu-Zn виявлено, що:

1) до густини струму 15 мА/см² катодний осад містить лише фази, збагачені міддю, тобто вільну

міді і α -фази сплаву, а при густині струму 40 мА/см² осад містить збагачені цинком фази при збільшенні вмісту цинку в α -фазі сплаву;

2) введення в пірофосфатно-цитратний електроліт багатостінних вуглецевих нанотрубок (MWCNT) не впливає на механізм співосадження міді з цинком, а при збільшенні концентрації ПАР в електроліті збільшується вміст цинку в катодному осаді;

3) в умовах перемішування катодний процес прискорюється, а після поляризації в область потенціалів інтенсивного виділення водню площа поверхні катодного осаду збільшується.

Порівняння хронопотенціограм формування двоімпульсним гальваностатичним методом в пірофосфатно-цитратному електроліті мультишарового $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ і композиційного $[(\text{Cu-Zn})_{\text{баз}}/(\text{Cu-Zn})_{\text{дод}}]_n$ -MWCNT покриттів, базові шари яких осаджували в умовах перемішування

при густині струму 12 мА/см² і додаткові шари – при густині струму 40 мА/см², показало, що при тривалому електролізі, на відміну від мультишарового покриття, реальна площа поверхні композиційного покриття збільшується, покриття збагачується міддю. Наслідком цього стала різниця в корозійних властивостях сталевих зразків з покриттями: за рахунок більшого вмісту міді потенціал корозії композиційного покриття є на 60 мВ більш позитивним за потенціал корозії мультишарового покриття, а за рахунок його більшої реальної площі поверхні і меншого поляризаційного опору воно має у 3,3 рази більшу швидкість корозії. Таким чином, введення в мультишарову матрицю нанотрубок потребує, для підвищення антикорозійних властивостей, умов електроосадження, які відрізняються від умов осаження мультишарового покриття.

Список літератури:

1. Li H., Peng Y., Xin L., Li P., Shao Y., Zhang Z., Ren L. Bionic eco-friendly synergic anti-scaling Cu-Zn-CeO₂ coating on steel substrate functionalized by multi-scale structures and heating enhanced adsorption. *Materials & Design*. 2023. Vol. 232. P. 112109.
2. Wu X., Yang Z., Song Q., Sun X., Xu Y., Zhao M., Chen M. Dual plating zinc foam of three-dimensional reconstruction as a high-flux and stable zinc metal anode for aqueous zinc-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2024. Vol. 497. P. 154395.
3. Cao J., Wu H., Yue Y., Zhang D., Li B., Luo D., Yang X. Facilely constructing ultrahigh lattice-matched CuZn₅ epitaxial interface for dendrite-free Zn metal anode. *Journal of Energy Chemistry*. 2024. Vol. 99. P. 671–680.
4. Zhang S., Zhao Y., Qian Y., Wang X., Huang J., Ma Y., Zhang B. Stable Li deposition of 3D high-strength-lithiophilicity-porous CuZn current collector with gradient structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 951. P. 169953.
5. Bharadishettar N., Kumar K., Bhat K. U. Compositionally modulated multilayer Cu-Zn alloy coatings fabricated using eco-friendly non-cyanide pulse electrochemical deposition. *Materials Today: Proceedings*. 2023. Vol. 92. P. 32–37.
6. Ibrahim M. A., Bakdash R. S. Copper-rich Cu-Zn alloy coatings prepared by electrodeposition from glutamate complex electrolyte: morphology, structure, microhardness and electrochemical studies. *Surfaces and Interfaces*. 2020. Vol. 18. P. 100404.
7. Kamel M. M., Alzahrani E., Abbass A. M., Abd Ellah A. A. Brass Alloy Coatings Electrodeposited from an Environmentally Friendly Alkaline Lactate Bath Under Different Operating Conditions. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2022. Vol. 13(1). P. 57.
8. Wang C. Y., Tseng Y. T., Lin J. C., Ciou Y. J., Hwang Y. R. Effect of $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ ratio of the bath on the composition and property of Cu-Zn alloy micropillars prepared using microanode-guided electroplating. *Electrochimica Acta*. 2021. Vol. 375. P. 137969.
9. Castillo E., Dimitrov N. Electrodeposition of Zn-rich Cu_xZn(1-x) films with controlled composition and morphology. *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. Vol. 168(6). P. 062513.
10. Döşlü S. T., Döner A., Yıldız R. Electrocatalysis property of CuZn electrode with Pt and Ru decoration. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46(43). P. 22409–22421.
11. Wang Z., Yliniemi K., Wilson B. P., Lundstrom M. Green and controllable preparation of Cu/Zn alloys using combined electrodeposition and redox replacement. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022. Vol. 10(14). P. 4770–4779.
12. Maizelis A. Corrosion Properties of Nanostructured Multilayer $[(\text{Cu-Zn})_1/(\text{Cu-Zn})_2]_n$ Coatings. 2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). IEEE. 2022.
13. Huang G., Wang H., Cheng P., Wang H., Sun B., Sun S., Ding G. Preparation and characterization of the graphene-Cu composite film by electrodeposition process. *Microelectronic engineering*. 2016. Vol. 157. P. 7–12.
14. Long X., Bai Y., Algarni M., Choi Y., Chen Q. Study on the strengthening mechanisms of Cu/CNT nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 645. P. 347–356.

**Stepanova D.S., Maizelis A.O. ELECTROCHEMICAL FORMATION
OF [(Cu-Zn)_{баз}]/[(Cu-Zn)_{доп}]_n-MWCNT COMPOSE MULTILAYER COATING**

The manuscript is devoted to the analysis of the influence of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) on the electrodeposition process and corrosion properties of coatings based on copper-zinc alloys. The methods of cyclic voltammetry with a potential scan delay, a two-pulse galvanostatic method of multilayer coatings formation and a polarization method of studying corrosion properties were used. Based on the analysis of cyclic voltammetry with different potential scan limits, it was found that the coatings obtained at low current densities in the base pyrophosphate-citrate electrolyte for the deposition of the Cu-Zn alloy contain free copper and the α -phase of the alloy, a solid solution of zinc in copper. With an increase in the deposition current density, the zinc content in the α -phase of the alloy increases and zinc-enriched phases appear. It is shown that the introduction of carbon nanotubes into the pyrophosphate-citrate electrolyte together with a stabilizing surfactant does not affect the mechanism of copper and zinc codeposition, but an increase in the surfactant concentration reduces the rate of the cathodic process with an increase in the zinc content in the coating. It was found that under stirring conditions the cathodic process is accelerated, and the cathodic deposit has a developed structure in the potential region over limit.

The chronopotentiograms of the formation under the same conditions of the multilayer [(Cu-Zn)_{баз}]/[(Cu-Zn)_{доп}]_n and composite [(Cu-Zn)_{баз}]/[(Cu-Zn)_{доп}]_n-MWCNT coatings were compared: the base layers were deposited under stirring conditions at a current density of 12 mA/cm², the additional layers at a current density of 40 mA/cm². It was found that with prolonged electrolysis the surface area of the composite coating gradually increases, the coating is enriched with copper. Due to the higher positive copper content, the corrosion potential of the composite coating is 60 mV higher than that of the multilayer coating. However, due to its larger effective surface area and lower polarization resistance, it has a higher corrosion rate.

Key words: copper-zinc alloy, multi-walled carbon nanotubes, multilayer coating, composite coating, pyrophosphate-citrate electrolyte, corrosion resistance.

Дата надходження статті: 25.09.2025

Дата прийняття статті: 17.10.2025

Опубліковано: 16.12.2025