

УДК 546.57.641.665

*Мирослава КОВБУЗ, Оксана ГЕРЦИК, Лідія БЕДНАРСЬКА, Богдан КОТУР*

## **ФОРМУВАННЯ ОЛІГОМЕРНИХ ПОКРИВІВ НА ПОВЕРХНІ КОБАЛЬТОВИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна*

*Концентраційні та часові зміни формування олігомерних плівок (вінілацетату, 2-трет.-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну і малеїнового ангідриду (ВА:ВЕП:МА) та вінілацетату, 3-трет.-бутилпероксі-3-фенілбутилметакрилату і малеїнового ангідриду (ВА:ТБПФМ:МА)) на аморфних металевих сплавах  $Co_{75,5}Fe_{4,5}Si_{6,0}B_{14,0}$ ,  $Co_{66,3}Fe_{4,0}Mo_{1,5}Si_{16,0}B_{12,0}$ ,  $Co_{73,0}(Fe,Ni,Mo,Mn)_{5,7}(Si,B)_{21,3}$  контролювали потенціометрично, вольтамперометрично, вимірюванням крайового кута змочування та імпедансною спектроскопією. Доведено, що збільшення концентрації плівкоутворювача призводить до зміни конформації адсорбованих макромолекул, структуризації плівок і зниження їхньої щільності. Аналогічне явище простежують внаслідок збільшення тривалості плівкоутворення. Ліпше змочування поверхні сплавів розчинами плівкоутворювачів корелює з формуванням щільних і стійких плівок.*

*Ключові слова: електрохімічна імпедансна спектроскопія, вольтамперометрія, потенціометрія, олігопероксиди, аморфні металеві сплави.*

До цього часу мало вивчені фазові стани адсорбційних шарів високомолекулярних сполук. Відомо небагато експериментальних досліджень, що стосуються структури поверхневих шарів поліфункціональних полімерів на металах і сплавах різного елементного складу та структури. У випадку простих полімерів тільки з кінцевими функціональними групами навіть молекулярна маса не виявляє відчутного впливу на структуру моношарів, якщо і впливає, то лише за рахунок кількості кінцевих груп макромолекул на поверхні. Однак закономірності створення поверхневих шарів поліфункційними розгалуженими макромолекулами помітно ускладнюються [1].

Якщо між відгалуженнями від основного ланцюга значні проміжки, то бокові ланцюги поведуть себе в процесі формування поверхневих структур незалежно. Олігомерні плівкоутворювачі з різними функційними групами використовують також як поверхневі ініціатори полімеризації, каталізатори хімічних реакцій. Деякі з них на металевих поверхнях проявляють захисні антикорозійні властивості [1–3].

Враховуючи потреби техніки сьогодення, синтезують нові функціоналізовані полімери спеціально для формування поверхневих шарів різного призначення. Плівки електроактивних матеріалів можуть слугувати модельними системами для вивчення впливу будови поверхневих адсорбційних шарів на електродах на проце-

си перенесення заряду, а також і, навпаки, електрохімічні характеристики є підставою для визначення будови поверхневих покриттів. Електроактивні плівки можуть використовувати під час формування ультратонкоплівкових електродів з високою концентрацією активних центрів і чіткою молекулярною організацією. Їх застосовують, як фотосенсори і пристрої для зберігання інформації. Тонкошарові плівки можуть слугувати моделями молекулярних діодів [4, 5] у біологічних системах, а також біологічними мембранами.

Для оптимізації формування певних поверхневих структурованих полімерних шарів різного призначення суттєвими є результати електрохімічних досліджень [6, 7].

### **Застосування електрохімічних методів для дослідження властивостей полімерних плівок на електропровідних поверхнях**

Частіше нанесені плівки полімерів відіграють роль захисних антикорозійних покриттів і тоді природу ізолюючих шарів можна оцінювати за зміною струмів і потенціалів окисно-відновних електродних процесів. Дослідження структурних змін захисних плівок теж характеризуються цими основними електрохімічними параметрами, але такі дослідження вимагають прецизійного обладнання і врахування багатьох чинників, які можуть впливати на інтерпретацію результатів. Для обох випадків досліджень головними є такі характеристики:

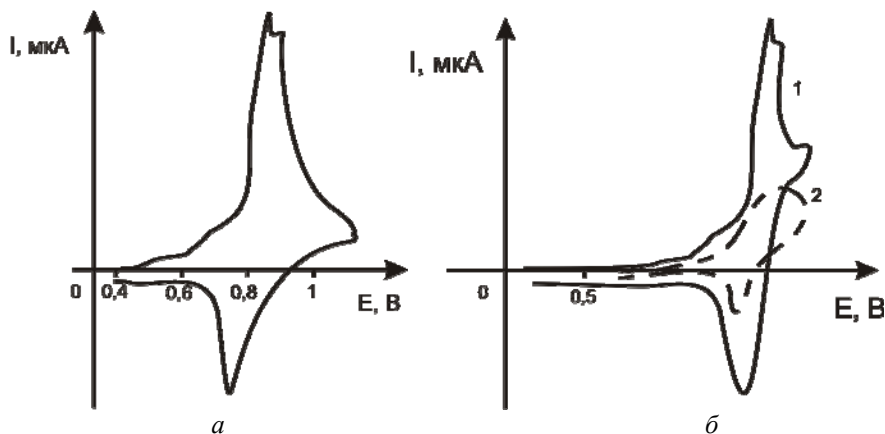
- 1) бар'єр проходження йонів через дифузійну частину подвійного шару;
- 2) адгезія плівки до поверхні;
- 3) блокування шляху йонів між локальним анодом і катодом вздовж метал/полімер інтерфазу;
- 4) розчинник для пігментів або інгібіторів, активних у процесах формування плівок, які можуть виконувати в різних випадках додатковий захист або руйнування захисних покриттів.

Швидке розчинення металу зумовлює високу концентрацію катіонів, що є причиною від'ємного електродного потенціалу зони руйнування. На противагу, на полімерзахищеній ділянці процес розчинення інгібований, електрод заряджений додатно і виникає дифузійний шар. Для активної корозії металу потрібна наявність молекул води і кисню. Як відомо, олеофільні полімерні шари відштовхують воду і досить активно поглинають кисень, суттєво зменшуючи його частку, що вступає в контакт з металом. Цю закономірність добре демонструють показані на рис. 1 вольтамперограми [6].

Потенціостатичний метод (режим сталого потенціалу) застосовують для контролю адсорбції барвників, ПАР і т.д. Механізм адсорбції пояснювали електрохімічним відновленням вихідного барвника в процесі перенесення плівки (наприклад, тетраціанохінодиметану) на електропровідне скло й утворення комплексів з переносом заряду між відновленим адсорбтивом і субфазою.

Можна передбачити, що навіть щільні плівки беруть участь у процесах окиснення-відновлення під час їхнього формування, але ці процеси гальмуються вже сформованими покриттями. Для вивчення електрохімічних властивостей сформованих плівок найчастіше застосовують методи циклічної вольтамперометрії (ЦВА) з лінійною розгорткою потенціалу. Теоретично для поверхневої електрохімічної реакції спостерігають симетричну вольтамперограму (ВА). В найпростішому класичному випадку різниця потенціалів окиснення ( $E_o$ ) і відновлення ( $E_v$ ) дорівнює нулеві з напівширинами одноелектронних піків  $\approx 90$  мВ. Відхилення від теорії у

випадку поверхневих процесів виявляються у збільшенні ширини піків і виникненні різниці потенціалів піків ( $E_o - E_b = \Delta E \neq 0$ ). Незважаючи на щільність плівок при невеликих площах молекул, у випадку багат шарових плівок і моношарів форма ВА може не змінюватися, за винятком її електрорухемічних параметрів (рис. 1, а і б, кр. 1). Однак циклічне сканування потенціалу зумовлює структурну зміну плівки, що відповідно описується ВА (рис. 1, б) [8, 9].



**Рис. 1.** Вольтамперограма плівки тетрагіофульвалена з 20% вмістом стеаринової кислоти на провідному склі: а - 5 шарів;  $V=50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ; б-моношар;  $V=25 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ; 1 – перший цикл; 2 – другий цикл [6].

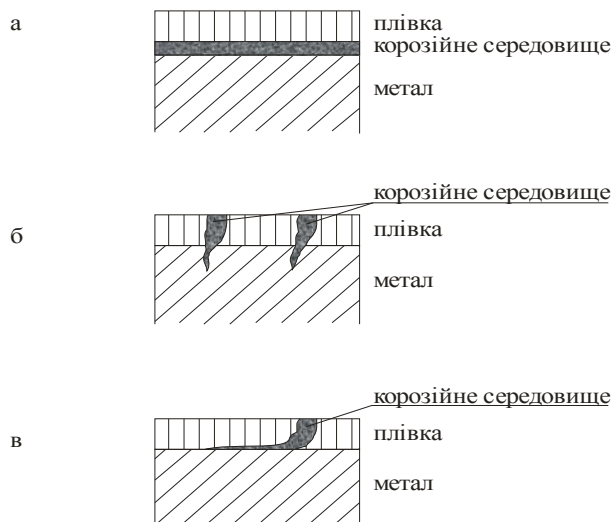
Високий омичний опір органічних покриттів утруднює використання вольтамперометричних вимірювань, тому що під час потенціостатичної поляризації в присутності полімерної плівки падіння потенціалу в полімері є більшим, порівняно з падінням потенціалу на межі метал/полімер. Це зумовило застосування для досліджень органічних покриттів нових електрорухемічних методів [10]: електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) і скануюча Кельвін-проба (СКП) з вібраційними та ротаційними електродами. Застосування цієї електрохімічної техніки дало змогу визначати не тільки рівень загальної корозії, а й за умови локальних дефектів полімерних плівок, також процеси на бездефектних ділянках як результат щільних покриттів. ЕІС допомагає вимірювати опір, який створюють полімерні (органічні) покриття транспортні молекули води, кисню та агресивним іонам до поверхні металу.

Метод ґрунтується на вимірюванні струму відповідно невеликим синусоїдальним пертурбаціям електродного потенціалу як функції частоти цих пертурбацій. Імпеданс покритого полімерною плівкою електрода описується паралельною комбінацією ємності ( $C_L$ ) та опору ( $R_L$ ) поверхневих шарів

$$\mathcal{Z}_L(j\omega) = R_L / (1 + j\omega R_L C_L).$$

Ємність плівки  $C_L = \epsilon \epsilon_0 A / d$ , де  $\epsilon$  і  $\epsilon_0$  – відносні й у вакуумі діелектричними константами;  $A$  і  $d$  – площа і товщина плівки. Зміна ємності, визначена з ЕІС, надає інформацію про проникнення води у плівку завдяки спорідненості до її полярних молекул, що зумовлює підвищення ємності покриття.

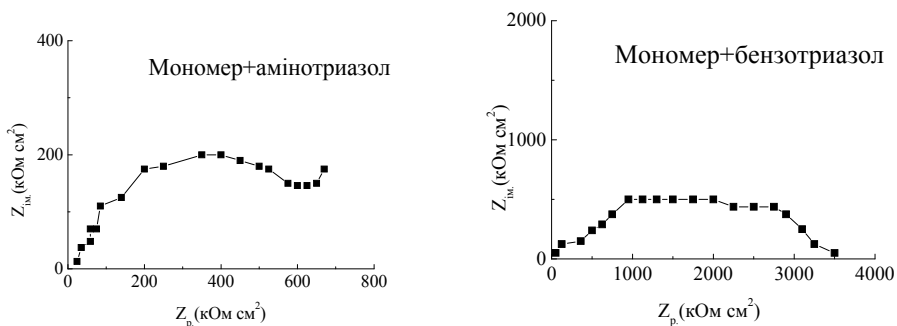
Можна виділити такі три випадки корозії (рис. 2).



**Рис. 2.** Три випадки корозії: під плівкою за відсутності її дефектів, але при недостатній адгезії до поверхні металу (а); з частинним руйнуванням плівки та появою тріщин у металевій підкладці, що збільшує кородуючу поверхню (б); з частинним руйнуванням плівки, в результаті чого плівка з недостатньою адгезією відділяється від металеві поверхні (в) [11, 12].

Практично всі три випадки ґрунтуються на припущенні дефектності плівки, що пов'язано з хемічною природою полімеру та молекулярною структурою покриву.

На прикладі результатів ЕІС досліджень антикорозійного покриву мідного електрода поліамінофенолом, ущільненого додатками триазолів (рис. 3) [13] бачимо, що наявність бензотриазолу суттєво підвищує ефективність антикорозійного покриву.



**Рис. 3.** Ефект додавання триазолів на форму діаграм Найквіста мідного електрода, покритого поліамінофенолом у 0,5 М NaCl [13].

Для оцінки адгезії та початкових стадій частинного руйнування полімерних плівок успішно застосовують дослідження електрохімічних шумів (ЕШ). Цей метод досить простий для теоретичного опису, але вимагає прецизійного електрохімічного обладнання, пов'язаного з часовою реєстрацією параметрів елементарних катодних і анодних реакцій окремо [10, 14]. Метод високочутливий для виявлення пітингоутворення під покриттями. Реєстрація шумів може проводитися з різною швидкістю (до 200 точок/с), що дає змогу розрізняти, практично, елементарні стадії окисно-відновних процесів: електрокаталіз, послідовність чи паралельність процесів перенесення електрона. Низькочастотний запис часових функцій шумів дає сумарну картину зміни струму та потенціалу (рис. 4).

Метод дуже чутливий до чинників, які впливають на різні електрохімічні процеси, тому для порівняльної оцінки стійкості покриттів треба дотримуватись стандартних умов. На підставі електрохімічних вимірів можна отримати всесторонню і специфічну інформацію про якість захисних покриттів провідних поверхонь в агресивних середовищах різної природи при дії таких зовнішніх чинників: температура, радіація, механічні напруження та ін.

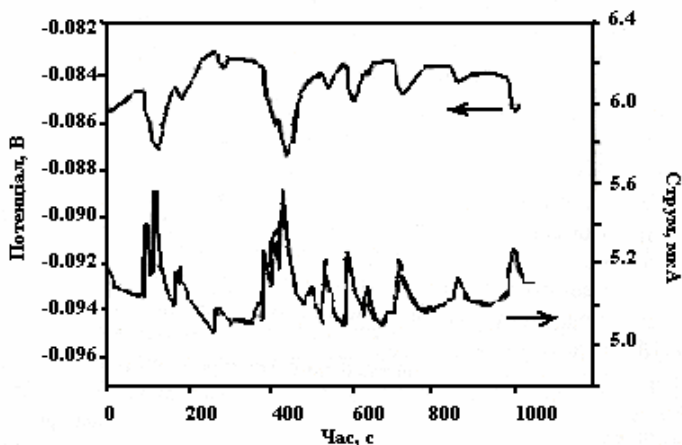


Рис. 4. Електрохімічні шуми (спонтанна флуктуація потенціалу та струму, зумовлена метастабільними пітингами на аустенітній сталі) [9].

### Експериментальні результати та їхнє обговорення

Мета нашого дослідження - використати такі електрохімічні методи: потенціометрія, вольтамперометрія, електрохімічна імпедансна спектроскопія, електрохімічні шуми, а також виміряти кут змочування для оцінки фізико-хімічних властивостей багатofункційних полімерних плівок на поверхні легованих аморфних металевих сплавів (АМС) на основі кобальту  $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ ,  $\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$ ,  $\text{Co}_{73,0}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si},\text{B})_{21,3}$ .

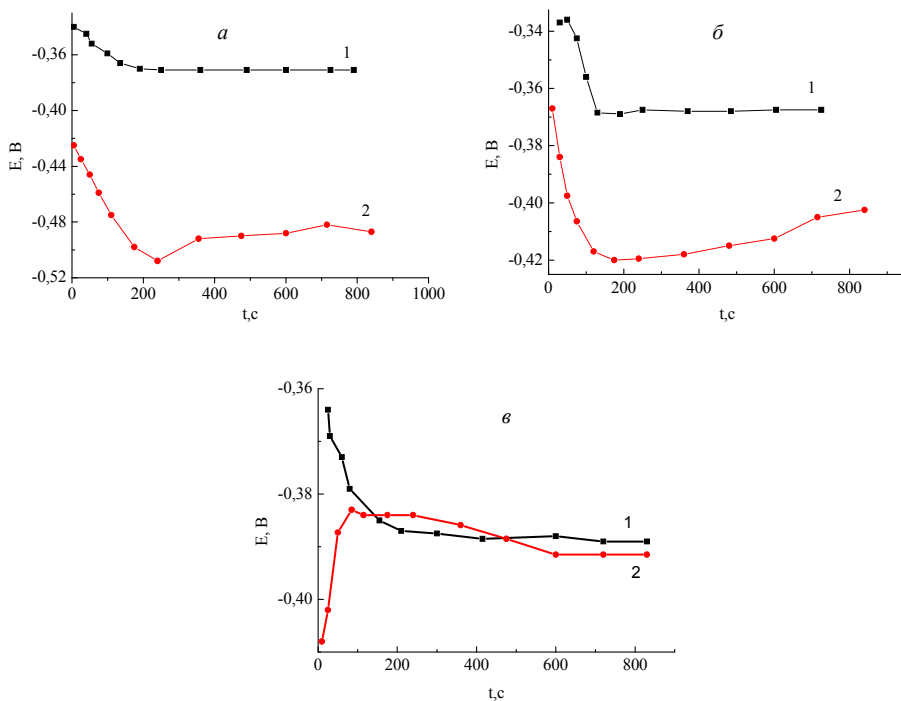
Первинними плівкоутворюючими речовинами вибрали гетерофункціональний олігомер на основі вінілацетату (ВА), 2-трет.-бутилпероксі-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МА), тобто ВА:ВЕП:МА=1:1:1 загальною формулою:



потенціалу, який відповідає рівності сумарних швидкостей катодних і анодних реакцій для кількох різних систем.

Дослідження проводили з використанням потенціостату ПИ 50-1. Для контролю швидкості усталення і величини стаціонарного потенціалу ( $E_c$ ) як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ( $E_{Ag^+/Ag} = 0.222V$ ) та робочий електрод – пластинка АМС. Зразки електродів поміщали в електролізер з водними розчинами NaCl і спостерігали за зміною потенціалу протягом 20–40 хв.

Початкове ( $E_0$ ) та стаціонарне ( $E_c$ ) значення потенціалу, швидкість ( $v$ ) та час ( $t$ ) усталення стаціонарного потенціалу визначали з залежності потенціалу від часу (табл. 1). Порівнюючи кінетичні криві, показані на рис. 5, можна розрізнити послідовні стадії зміни потенціалу в часі залежно від елементного складу АМС, а також елементної та структурної характеристики контактної та зовнішньої боків стрічки.



**Рис. 5.** Кінетика усталення стаціонарного потенціалу на поверхні  $Co_{75,5}Fe_{4,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  (а)  $Co_{66,5}Fe_{4,0}Mo_{1,5}Si_{16,0}B_{12,0}$  (б) та  $Co_{73,0}(Fe,Ni,Mo,Mn)_{5,7}(Si,B)_{21,3}$  (в) у 0,5 М водному розчині NaCl: 1 – контактний бік, 2 – зовнішній бік.

Варто зазначити, що додавання до сплаву АМС-1 Co-Fe-Si-B молібдену приводить до підвищення корозійної стійкості АМС, а додатки 3d елементів Ni та Mn навпаки, знижують стійкість до корозії у 0,5М водному розчині NaCl (табл. 1). Ймовірно, це пов'язано з виникненням на поверхні сплаву гальванопар, які сприяють її помітному окисненню, тобто руйнуванню.

Різні властивості обох поверхонь стрічки, мабуть, будуть виявлятися і в спорідненості до розчинів плівкоутворювачів.

Таблиця 1

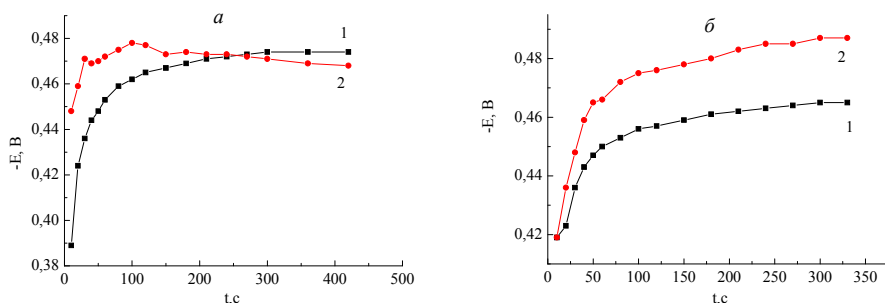
**Результати потенціометричних досліджень взаємодії аморфних сплавів на основі кобальту з 0,5М водним розчином NaCl**

Сплав	Бік	$-E_0$ , В	$-E_c$ , В	$\Delta E$ , В	$t_c$ , с	$\nu \cdot 10^4$ , В/с
$Co_{75,5}Fe_{4,5}Si_{6,0}B_{14,0}$	к	0,371	0,457	0,087	660	8,0
	з	0,430	0,480	0,050	540	3,0
$Co_{66,5}Fe_{4,0}Mo_{1,5}Si_{16,0}B_{12,0}$	к	0,432	0,425	0,007	1020	8,0
	з	0,384	0,469	0,085	840	5,0
$Co_{73,0}(Fe,Ni,Mo,Mn)_{5,7}(Si,B)_{21,3}$	к	0,506	0,490	0,016	780	4,0
	з	0,453	0,498	0,045	720	2,0

Аналіз результатів аналогічного дослідження кінетики усталення стаціонарного потенціалу на поверхні АМС-електродів на основі кобальту, попередньо покритих плівками олігопероксидів (рис. 6), підтвердив, що зсув значень в анодний і в катодний бік, залежить від кінетичних особливостей формування плівки на контактному та зовнішньому боках стрічки АМС.

Захисні властивості одержаних на поверхні АМС покриттів залежать не лише від природи металевої поверхні та олігопероксиду, а й тривалості формування плівки (табл. 2).

Порівняння результатів потенціометричних досліджень (табл. 2) показало, що плівка, сформована протягом 10 хв з амоніачного розчину ВА:ВЕП:МА на поверхні сплаву  $Co_{75,5}Fe_{4,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  підвищує корозійну стійкість у 0,5М водному розчині NaCl зовнішнього боку, але, навпаки, сприяє корозії контактному боку. В результаті збільшення тривалості плівкоутворення до (10+10) хвилин утворюється стійка плівка на обох боках стрічки, про що свідчить зсув значень стаціонарного потенціалу в додатний бік. Причому для контактного боку цей зсув є більшим.



**Рис. 6.** Кінетика усталення стаціонарного потенціалу АМС-електродів  $Co_{75,5}Fe_{4,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  (а) та  $Co_{73,0}(Fe,Ni,Mo,Mn)_{5,7}(Si,B)_{21,3}$  (б), попередньо покритих плівками ВА:ВЕП:МА (10 хв), у 0,5М водному розчині NaCl: 1 – контактний бік, 2 – зовнішній бік.



Таблиця 2

 Результати потенціометричних досліджень взаємодії аморфного сплаву  $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ , покритого плівкою олігопероксиду, з 0,5М водним розчином NaCl

Олігопероксид	Час форм. плівки, хв	Бік	$-E_0$ , В	$-E_c$ , В	$\Delta E$ , В	t, с	$v \cdot 10^4$ , В/с
ВА:ВЕП:МА	10	к	0,360	0,473	0,113	300	15,5
		з	0,438	0,468	0,030	420	6,0
	10+10	к	0,390	0,429	0,039	360	4,0
		з	0,422	0,461	0,039	365	5,0
ВА:ТБПФМ:МА	10	к	0,421	0,464	0,043	300	4,0
		з	0,420	0,467	0,047	720	4,0
	10+10	к	0,395	0,438	0,043	150	6,0
		з	0,380	0,466	0,086	210	12,0

Зміна значень стаціонарних потенціалів поверхонь АМС  $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ , покритих плівкою з аміачного розчину ВА:ТБПФМ:МА є, практично, аналогічною. Однак плівка з ВА:ВЕП:МА є стійкішою. Ймовірно, це пов'язано з меншою швидкістю дифузії до поверхні більших молекул ВА:ТБПФМ:МА. Отже, оптимальним часом плівкоутворення для цієї поверхні є (10+10) хвилин.

Для сплаву  $\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$ , який, крім Co та Fe, містить ще один електрохімічноактивний елемент Mo, ліпші результати одержали після нанесення плівки протягом 10 хв з 1% аміачного розчину ВА:ТБПФМ:МА для контактного боку і (10+10) хвилин – для зовнішнього (табл. 3). Плівкоутворення в аналогічних умовах з розчинів ВА:ВЕП:МА, навпаки, сприяє руйнуванню контактного та зовнішнього боків стрічки АМС. Отже, до сплаву  $\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$  вищу сподідненість має олігопероксид на основі ВА:ТБПФМ:МА.

Таблиця 3

 Результати потенціометричних досліджень взаємодії аморфного сплаву  $\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$ , покритого плівкою олігопероксиду, з 0,5М водним розчином NaCl

Олігопероксид	Час форм. плівки, хв	Бік	$-E_0$ , В	$-E_c$ , В	$\Delta E$ , В	t, с	$v \cdot 10^4$ , В/с
ВА:ВЕП:МА	10	к	0,428	0,440	0,012	780	5,0
		з	0,380	0,475	0,095	820	10,0
	10+10	к	0,431	0,450	0,019	840	6,0
		з	0,381	0,488	0,107	845	10,0
ВА:ТБПФМ:МА	10	к	0,374	0,420	0,046	180	8,0
		з	0,426	0,480	0,055	300	8,1
	10+10	к	0,320	0,442	0,122	480	10,0
		з	0,340	0,450	0,110	60	10,0

Результати потенціометричних досліджень стійкості плівок олігопероксидів на сплаві  $\text{Co}_{73,0}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}, \text{B})_{21,3}$  показують, що за 10 хв утворюються досить

стійкі плівки на поверхні контактного та зовнішнього боків з обох досліджуваних олігопероксидів, а збільшення тривалості плівкоутворення погіршує їхню якість, тобто підвищується проникність електроліту (табл. 4). Причому вищу спорідненість до  $\text{Co}_{73,0}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}, \text{B})_{21,3}$  має ВА:ТБПФМ:МА, про що свідчить більший зсув значень стаціонарних потенціалів в анодний бік, або менший ступінь набрякання у водних розчинах.

У процесах отримання полімерних матеріалів досить важливу роль відіграє змочування твердих поверхонь розчинами олігомерних або полімерних молекул. Хороше змочування є необхідною умовою адгезійного сполучення та високих фізико-механічних властивостей матеріалів. У зв'язку з цим вимірювали крайові кути змочування поверхонь АМС 0,5М водним розчином NaCl, 1,5М водним розчином амоніаку та водно-амоніачними розчинами олігопероксидів (рис. 7, 8).

Таблиця 4

**Результати потенціометричних досліджень взаємодії аморфного сплаву  $\text{Co}_{73,0}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}, \text{B})_{21,3}$ , покритого плівкою олігопероксиду, з 0,5М водним розчином NaCl**

Олігопероксид	Час форм. плівки, хв	Бік	$-E_0$ , В	$-E_c$ , В	$\Delta E$ , В	t, с	$v \cdot 10^4$ , В/с
ВА:ВЕР:МА	10	к	0,416	0,465	0,049	300	3,0
		з	0,405	0,486	0,081	300	5,0
	10+10	к	0,270	0,523	0,253	480	13,0
		з	0,435	0,467	0,032	120	5,0
ВА:ТБПФМ:МА	10	к	0,290	0,423	0,133	1620	3,0
		з	0,385	0,420	0,035	540	3,0
	10+10	к	0,442	0,459	0,017	150	2,0
		з	0,452	0,488	0,037	780	2,5

Вимірювання кута змочування полягає у тому, що краплю досліджуваного розчину наносять мікро піпеткою на тверду поверхню, стосовно якої визначають кут, і освітлюється збоку джерелом світла. Для вимірювання кута отримували збільшене зображення силуету краплі. Щоб обчислити величину кута, вимірювали висоту та довжину основи краплі

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2},$$

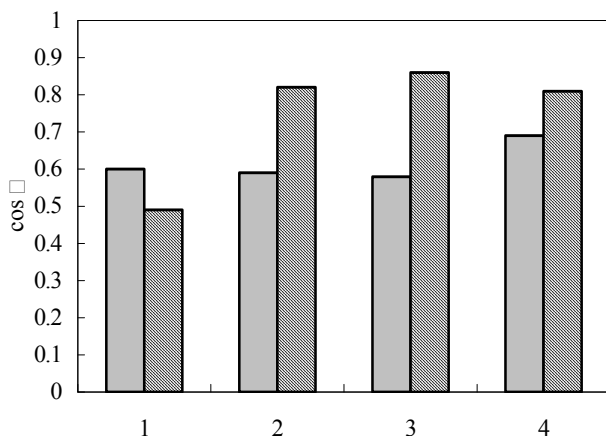
де  $d$  – довжина основи краплі;  $h$  – висота краплі.

Міра змочування  $B$ :  $B = \cos \theta$ .

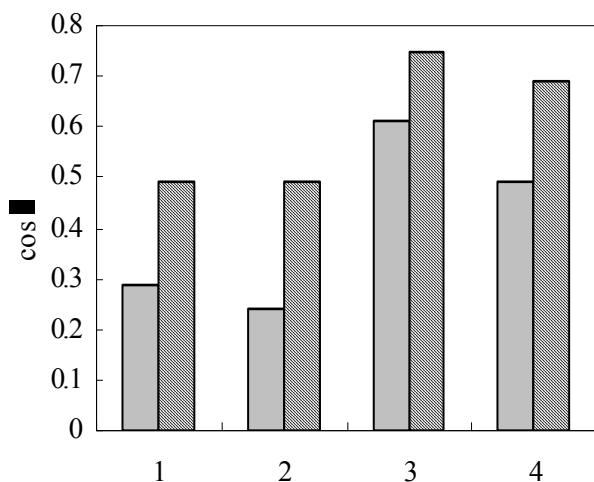
Аналіз результатів вимірювання крайового кута змочування поверхонь АМС-1 та АМС-3 засвідчив, що розчинами олігопероксидів ліпше змочується зовнішній бік стрічки сплавів. Це добре узгоджується з описаними результатами електрохімічних досліджень, тобто чим ліпше розчини змочують поверхню, тим вища їхня спорідненість до поверхні, тим стійкіша плівка утворюється. Плівка олігопероксиду ліпше формується на зовнішньому боці стрічки АМС, яка характеризується вищим ступенем кристалічності [15].

Якщо розчинник активно взаємодіє з поверхню, то формування адгезійного шару починається фактично тільки тоді, коли більша частина розчинника видалена з системи і можливе утворення великої кількості зв'язків між полімерною молеку-

лою і поверхнею в умовах, коли функціональні групи полімеру вже не блокуються розчинником. У такому випадку при видаленні розчинника в ході формування плівки на поверхні відбувається поступове зростання концентрації розчину і різко змінюється співвідношення між сумарною кількістю взаємодії полімерних молекул і молекул розчинника з поверхнею. Одночасно відбувається і зміна структури полімеру, проходять процеси виникнення і релаксації внутрішніх напружень, які впливають на стійкість адгезійного зв'язку.



**Рис. 7.** Значення змочування ( $\cos \theta$ ) АМС  $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$  0,5М водним розчином NaCl (1), 1,5М водним розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2), водно-амоніачними розчинами ВА:ВЕП:МА (3) та ВА:ТБПФМ:МА (4).



**Рис. 8.** Значення змочування ( $\cos \theta$ ) АМС  $\text{Co}_{73,0}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si},\text{B})_{21,3}$  0,5М водним розчином NaCl (1), 1,5М водним розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2), водно-амоніачними розчинами ВА:ВЕП:МА (3) та ВА:ТБПФМ:МА (4).

Для дослідження зміни корозійної стійкості стрічки АМС і формування олігомерних покривів використовували також метод циклічної вольтамперометрії в потенціодинамічному режимі з автоматичною розгорткою в часі заданого потенціалу поверхні металу, який допомагає реєструвати не тільки утворення та нагромадження продуктів електрохімічних процесів, а й також контролювати їхні послідовні перетворення. Цей метод забезпечує можливість реалізації на поверхні металу процесу, в якому беруть участь іони тільки з дуже тонкого приелектродного шару середовища. Внаслідок цього виникає помітний градієнт концентрації реагентів, що зумовлює участь в електрохімічних реакціях усіх активних іонів у приповерхневому шарі електроліту. Тому потенціодинамічний режим відтворює максимально наближену картину реальних процесів, які відбуваються на поверхні металу.

Робочим електродом була пластинка досліджуваного аморфного матеріалу площею  $0,15\text{см}^2$ . Вольтамперометричні вимірювання проводили в термостатованій комірці при температурі  $293\pm 0,5\text{ K}$  за допомогою приладу Jaisse Potentiostat/ Galvanostat IMP 88PC-R з частотою фіксування 2 точки/с в елементі типу: АМС-електрод/0,5М водний NaCl/Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl<sub>нас</sub>. Поляризаційні криві розчинення АМС-електродів знімали в 0,5 М розчині NaCl зі швидкістю розгортки потенціалу 20 мВ/с. За результатами потенціодинамічних досліджень будували відповідні поляризаційні криві, які слугували основою для вивчення особливостей електрохімічних процесів на поверхнях досліджуваних матеріалів у різних середовищах.

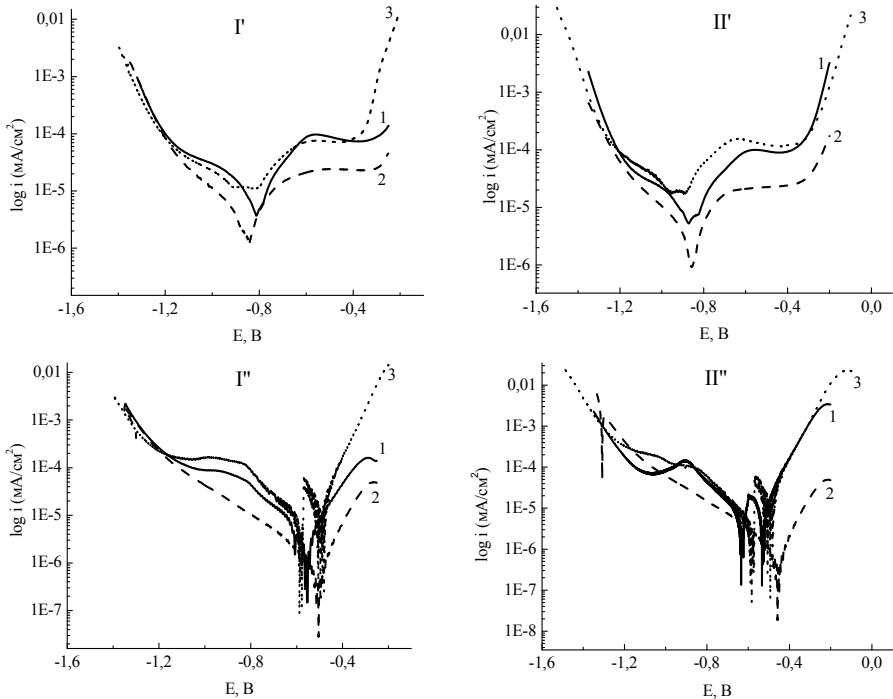
Зміна форми вольтамперограм АМС - електродів з олігомерною поліфункційною плівкою зумовлена гідрофільно-гідрофобними властивостями макромолекул, що визначається щільністю та структурою покриття. Циклічна вольтамперометрія передбачає анодну поляризацію від від'ємних до додатних потенціалів, що провокує черговість електродних процесів окиснення і, навпаки, від додатних до від'ємних потенціалів - процесів відновлення. Безсумнівно, електродні процеси з участю реакційних центрів в адсорбційних шарах є частіше необоротними, що підтверджується зміщенням струмів на осі потенціалів (рис. 9). Крім того, різниця значень струмів і потенціалів анодної та катодної гілки першого циклу зміщені стосовно тих самих параметрів другого циклу. Враховуючи природу олігомерних пероксидів, можна припустити часткову дисоціацію  $-O-O-$  зв'язків, внаслідок чого може відщеплюватися низькомолекулярна частина бокового ланцюга і за умови виходу радикала з клітки, десорбуватися в розчин, або мігрувати по поверхні плівки. У водному середовищі вільні радикали миттєво дезактивуються, тому випадки зшивання макромолекул малоімовірні. В обох випадках відбувається певна переструктуризація поверхневої плівки. Виникають локальні дефекти, що сприяє збільшенню контактної площі АМС/агресивне середовище. Треба також враховувати досить високий ступінь набрякання олігомерної плівки ВА:ВЕП:МА та ВА:ТБПФМ:МА у воді за рахунок наявності в ній карбоксильних (карбонільних) груп, що сприяє проникненню іонів  $\text{Cl}^-$  до поверхні АМС-електродів і інтенсифікації корозійних процесів. Під час другого циклу помітно збільшується кількість сигналів, що свідчить про введення в реакцію нових складників АМС і плівки (рис. 10).

Дослідження анодно-катодних елементарних реакцій на поверхні АМС без і з олігомерним покриттям проводили за допомогою описаного приладу (як і у випадку вольтамперометрії) за відсутності зовнішнього електричного кола з частотою запису потенціалу 20 точок у секунду.

Реєстрація електрохімічних шумів кобальтових АМС (рис. 11), покритих плівкою ВА:ВЕП:МА свідчить про те, що при тривалому контакті з водним розчином

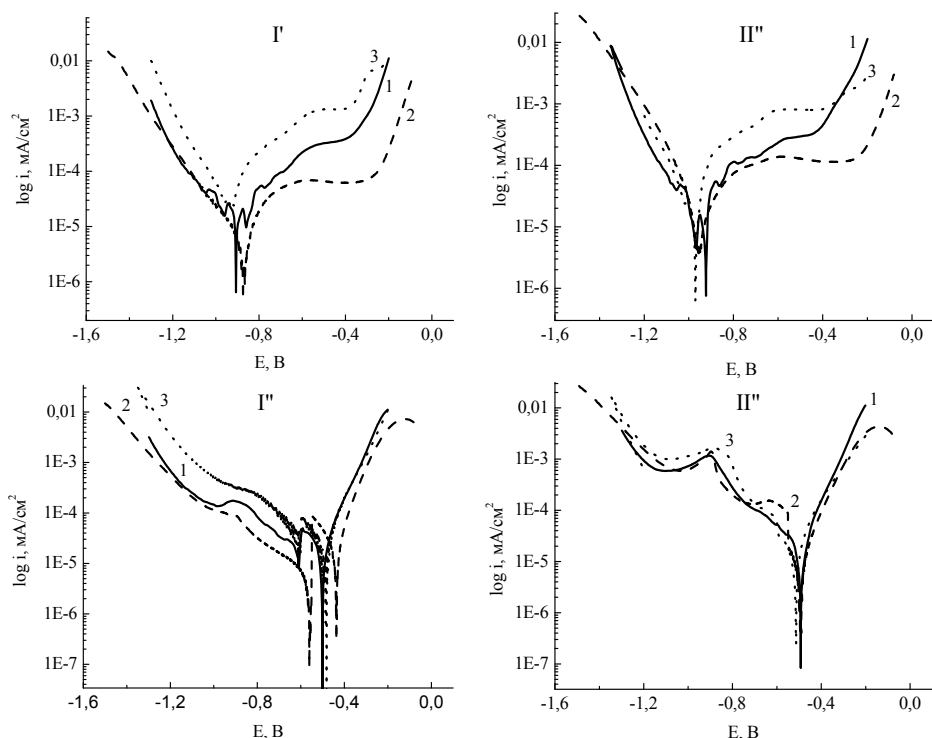
натрій хлориду справді відбувається набрякання плівки, підвищується ймовірність проникнення агресивних йонів до поверхні металу, що зумовлює зсув потенціалів у катодний бік і зростання амплітуди струмових шумів.

Цікаві результати отримано також на підставі електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) досліджень кобальтових АМС-електродів з 10 та (10+10)-хвилинною імерсією у водно-амоніачних 1% розчинах ВА-ВЕП-МА (рис. 12, табл. 5). Імпедансні дослідження проводили у 0,5М водному розчині NaCl. Для обчислення складових імпедансів використовували імітуючу електричну схему з двох резисторів (R) та конденсатора (C): ( $R_{ел}(C_{пеш}R_{пз})$ ), де  $R_{ел}$  – опір електроліту;  $R_{п}$  – опір перенесення заряду,  $C_{пеш}$  – ємність подвійного електричного шару. Такої схеми є достатньо для обчислення імпедансних характеристик за умови взаємопроникнення полімеру й оксидів та створення єдиного ізолюючого шару.

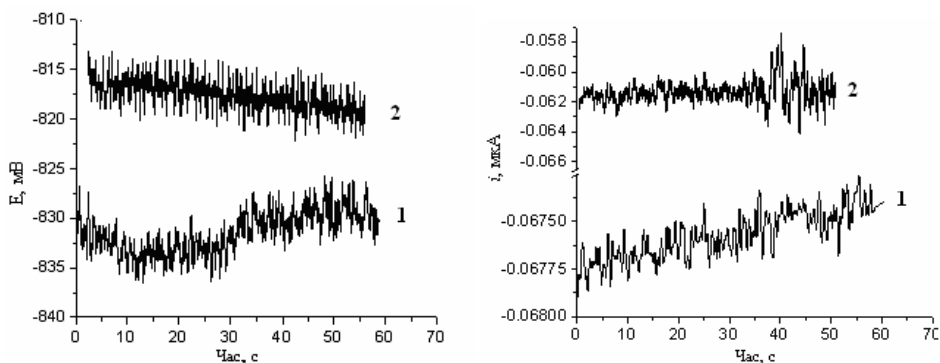


**Рис. 9.** Вольтамперограми першого (I) та другого (II) циклів окиснення (I', II') та відновлення (I'', II'') вихідних АМС-електродів:  $Co_{75,5}Fe_{4,5}Si_{6,0}B_{14,0}$  (1);  $Co_{66,5}Fe_{4,0}Mo_{1,5}Si_{16,0}B_{12,0}$  (2) та  $Co_{73,0}(Fe,Ni,Mo,Mn)_{5,7}(Si,B)_{21,3}$  (3) у 0,5М водному розчині NaCl ( $V_{розг.} = 20$  мВ/с).

Для АМС-1 та АМС-2 вибрано імітуючу схему, достатню для опису фізико-хімічних процесів на межі метал/полімер. Результати досліджень наведено в табл. 5. Цілком очевидно, що потенціал (E) активно впливає на властивості полімерного покриття і на окисно-відновні процеси на межі метал/полімер, як впливає з форми і параметрів вольтамперограм.



**Рис. 10.** Вольтамперограми першого (I) та другого (II) циклів окиснення (I', II') та відновлення (I'', II'') покритих (10 хв) плівкою ВА-ВЕП-МА АМС-електродів:  $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$  (1);  $\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$  (2) та  $\text{Co}_{73,0}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Mo},\text{Mn})_{5,7}(\text{Si},\text{B})_{21,3}$  (3) у 0,5М водному розчині NaCl ( $V_{\text{розг.}} = 20$  мВ/с).



**Рис. 11.** Потенціальні та струмові шуми аморфних  $\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$  електродів без покриття (1) та після 10 хв занурення в розчин ВА:ВЕП:МА (2) в 0,5М водному розчині NaCl.

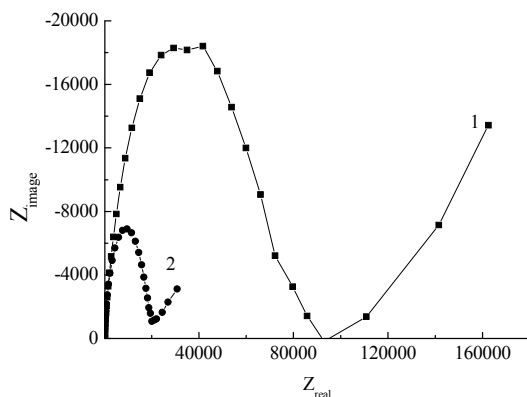
У випадку АМС–3  $\text{Co}_{73,0}(\text{Fe,Ni,Mn})_{5,7}(\text{Si,B})_{21,3}$  активність Mn та Ni впливає на ізолюючу здатність полімерного покриття. Аналіз результатів імпедансних досліджень свідчить про появу дифузійної складової ( $W$ ) ще за відсутності плівки і навіть за тривалішої імерсії електрода у розчині олігомеру (10+10) хв (рис. 12).

Імітуюча електрична схема для обчислення у цьому випадку ускладнюється введенням додаткового електричного кола ( $R_{\text{ел}}[C_{\text{пеш}}R_{\text{пз}}(W)]$ ). Активна дифузія зарядів узгоджується з аномально високим значенням шерхавості покриття ( $R_f$ ) (табл. 5), що, очевидно, зумовлює зменшення щільності полімеру на поверхні та виникнення мікрокапілярів, доступних для підходу агресивних йонів до поверхні сплаву.

Таблиця 5

**Порівняльні імпедансні характеристики АМС – електродів з олігомерним захистом поверхні**

E, В	$R_{\text{сб}}$ , Ом	n	$R_{\text{пз}}$ , Ом	$C_{\text{пеш}}$ , $\text{Ф}\times\text{см}^{-2}$	$R_f$
	$\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$				
-0,29	2,88E+03	8,82E-01	9,54E-01	2,16E-05	1,07866
-0,55	2,34E+03	8,70E-01	6,32E-01	5,89E-05	2,94627
-0,60	1,73E+01	9,87E-01	1,02E+00	6,72E-05	3,35797
$\text{Co}_{75,5}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{16,7}$ після 10 хв в розчині олігомеру ВА:ВЕП:МА					
-0,18	1,84E+01	9,93E-01	5,71E-01	8,59E-05	4,29633
-0,53	6,50E+02	9,47E-01	5,32E-01	9,54E-05	4,77206
-0,60	2,13E+03	9,59E-01	5,32E-01	7,85E-05	3,92294
$\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$					
-0,18	1,40E+00	9,72E-01	6,23E-01	7,63E-05	3,81677
-0,57	3,21E+04	8,92E-01	4,68E-01	4,27E-06	0,21357
$\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Mo}_{1,5}\text{Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$ після 10 хв в розчині олігомеру ВА:ВЕП:МА					
-0,45	5,67E+03	8,77E-01	4,24E+00	8,00E-06	0,40022
-0,51	6,49E+03	8,99E-01	4,30E+00	9,67E-06	0,48373
$\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Mo}_{1,5}\text{Mn Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$					
-0,18	1,13E+00	1,00E-01	1,17E+00	3,38E-06	0,16892
-0,56	1,35E+04	7,79E-01	1,36E+00	2,09E-06	0,10471
$\text{Co}_{66,5}\text{Fe}_{4,0}\text{Mo}_{1,5}\text{Mn Si}_{16,0}\text{B}_{12,0}$ після 10 хв в розчині олігомеру ВА:ВЕП:МА					
-0,18	1,62E+00	9,63E-01	4,03E-01	3,19E-04	15,94558
-0,54	1,42E+03	9,43E-01	5,11E-01	4,87E-04	24,32987



**Рис. 12.** Результати ЕІС досліджень в 0,5М водному розчині NaCl контактних поверхонь  $\text{Co}_{73,0}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}, \text{Mn})_{5,7}(\text{Si}, \text{B})_{21,3}$  (1) та попередньо покритих плівкою ВА-ВЕП-МА (2) (час витримування в розчині олігомеру (10+10) хв).

### Висновки

Для оптимізації формування поверхневих структурованих олігомерних шарів різного призначення суттєвими є такі електрохімічні дослідження: вольтамперометрія, потенціометрія, електрохімічна імпедансна спектроскопія та вимірювання електрохімічних шумів.

Багатофункціональні олігопероксидні плівкоутворювачі ВА-ВЕП-МА та ВА:ТБПФМ:МА формують на поверхні кобальтових аморфних сплавів, легуваних Fe, Ni, Mo, Mn, покриття, які здатні до міжмолекулярної взаємодії, що зумовлює їхню мозаїчну структуру на поверхні металу.

Тривалість нанесення щільної півки у випадку ВА-ВЕП-МА – 20 хв, а у випадку ВА:ТБПФМ:МА – 10 хв. Олігомер з фрагментом 3-трет.-бутилпероксі-3-фенілбутилметакрилату є більше гідрофобним, що сприяє виходу макромолекул на межі фаз і швидшому формуванню поверхневих шарів.

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Rubne M.F., Scothesm T.A.* In *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic. New York. – 1991. – P. 363.
2. *Okubo M., Takekoh R., Sugano H.* Production of micron-sized, monodispersed, multilayered composite polymer particles by multistep seeded dispersion polymerization // *Colloid.Polymer Sci.* – 2000. – Vol. 278, N 6. – P.559–564.
3. *Ковбуз М.О., Беднарська Л.М., Герцик О.М., Хім'як Я.З.* Формування адсорбційних плівок пентадеканової кислоти на металевій поверхні // *Праці 3-го Західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії.* Львів, 2003. – С. 35–36.
4. *Jung Sheug Wu, Michael J.Fasolka and Paula T.Hammond* Mixed Surface Morphologies of Well-Defined Smectic Diblock Copolymer Ultrathin Films // *Macromolecules.* – 2000. – Vol. 33, Issue 4. – P.1108–1110.
5. *Segupta S., Cumar J., Jain A. and Tripathy S.* Functionalized Polymeric Materials for Electronics and Optics // *Chem. Adv. Mater.* – 1992. – P.446–454.



6. *Гольденберг Л.М.* Применение электрохимических методов для изучения электроактивных пленок Ленгмюра-Блоджет // *Успехи химии.* – 1997. – Т. 66, №12. – С.1141–1161.
7. *Grundmeier G., Schmidt W., Stratmann M.* Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation // *Electrochimica Acta.* – 2000. – 45. P.2515–2533.
8. *Goldenberg L.M., Andreu R., Saviron M., Moorc A.J., Garin J., Bryce M.R., Petty M.C.* Conducting Langmuir-Blodgett films of an amphiphilic unsymmetrical ethylenecli-EDT-TTF-CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> // *J.Mater.Chem.* – 1995. – Vol.5, N10 – P. 1593–1599.
9. *Герцик О.М., Ковбуз М.О., Беднарська Л.М., Переверзева Т.Г.* Оптимізація способу формування антикорозійних покриттів на поверхні аморфних сплавів на основі кобальту // *Вісн. Нац. техн.ун-ту “ХПІ”.* – 2008. – Вип. 32. – С.50–54.
10. *Robert G.Kelly, John R.Scully, David W.Shoesmith, Rudolph G.Buchheit* Development of corrosion Models Based on Electrochemical Measurements // *Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Marcel Deccor, Inc. New York-Basel. – 2003. – 423 p..
11. *Westing E.P.M.van, Ferrari G.M., Wit J.H.W.* The determination of coating performance with impedance measurements.-I. Coating polymer properties // *Corros. Sci.* – 1994. – Vol. 34. – P. 979–994.
12. *Geddes N.J., Sambles J.R., Jarvis D.J., Parker W.G. and Sandman D.J.* The Electrical Properties of Metal Sandwiched Multilayers and single Monolayers the Molecular Compound DDOP-C-BHTCNQ // *J.Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71. – P.756–768.
13. *Nicolas M. Martyoh, Page Mc.Andrew, John E. Mc. Caskic, Julien Dijon* Corrosion of polyamine-coated steel in high pH electrolytes // *Science and Technology of Advanced Materials.* – 2002. – Vol. 3. – P.345–352.
14. *Єзерська О.* Електрохімічні дослідження під пасиваційними плівками // *Зб.наук.праць конф. “Львівські хім.чит. 2001”.* – 2001. – С. 34.
15. *Білик О.М.* Кінетика електрохімічних реакцій з участю кисневих сполук на аморфних металевих поверхнях: Дис... канд. хім. наук.– Львів, 1996.

## SUMMARY

Myroslava KOVBUZ, Oksana HERTSYK, Lidia BEDNARSKA, Bogdan KOTUR

### FORMATION OF OLIGOMERIC FILMS ON OF SURFACES CO-AMORPHOUS ALLOYS

*Chemistry Department, National University of Ivan Franko Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

Concentrations and time changes of oligomeric films (vinyl acetate, 2-*tert*-butylperoxy-2-methyl-5-hexen-3-yne and maleic anhydride (VA:VEP:MA) and vinyl acetate, 3-*tert*-butylperoxy-3-fenilbutylmetacrylat and maleic anhydride (VA:TBPfM:MA)) on amorphous metal alloys Co<sub>75,5</sub>Fe<sub>4,5</sub>Si<sub>6,0</sub>B<sub>14,0</sub>, Co<sub>66,5</sub>Fe<sub>4,0</sub>Mo<sub>1,5</sub>Si<sub>16,0</sub>B<sub>12,0</sub>, Co<sub>73,0</sub>(Fe,Ni,Mo,Mn)<sub>5,7</sub>(Si,B)<sub>21,3</sub> were controlled by various methods: potentiometric method, determination of limiting wetting angle, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electronic spectroscopy. It is confirmed that increasing of concentration of filmforming substance leads to conformation changes of adsorbed macromolecules, to structure changes of films and decreasing of their stability. The same phenomena was observed in consequence of increasing of time duration of filmforming. Better wetting of alloy surface by solutions with filmforming substances correlates with formation of dense and stable films.

*Key words:* electrochemical impedance spectroscopy, voltammetry, potentiometry, oligoperoxides, amorphous metal alloys.

Надійшла 05.11.2008  
Доопрацьована 14.11.2008  
Прийнята до друку 21.11.2008