Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies
2008, т. 6, № 4, сс. 1199–1205

© 2008 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.
Фотокопіювання дозволено
тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.47.De, 68.47.Pe, 81.65.Kn, 82.45.Mp, 82.45.Wx, 82.47.Wx

Електрохемія плівок олігопероксидів на поверхні аморфних металевих стопів

О. М. Герцик, М. О. Ковбуз, Л. М. Беднарська

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4,
79005 Львів, Україна

Досліджено вплив елементного складу і ступеня структуризації поверхні аморфних металевих стопів $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ та $Fe_{81,0}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Nb_{0,5}Si_{3,0}B_{14,0}$ на формування щільних олігопероксидних покриттів на основі вінілацетату, 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексену-3 та малеїнового ангідриду методами рентґеноспектральної зондової мікроаналізи, дифрактометрії, міряння електрохемічних шумів, електрохемічної імпедансної спектроскопії.

Study of an influence of the elements composition and degree of structurization of a surface of amorphous metallic $Fe_{80.0}Si_{6.0}B_{14.0}$ and $Fe_{81.0}Ni_{1.0}Mo_{0.5}Nb_{0.5}Si_{3.0}B_{14.0}$ alloys on formation of dense oligoperoxide coatings based on vinyl acetate, 2-tert-butylperoxy-2-methyl-5-hexen-3-yne and maleic anhydride is carried out by the methods of x-ray probe microanalysis, diffractometry, measurements of electrochemical noises, and electrochemical impedance spectroscopy.

Исследовано влияние элементного состава и степени структуризации поверхности аморфных металлических сплавов $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ и $Fe_{81,0}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Nb_{0,5}Si_{3,0}B_{14,0}$ на формирование плотных олигопероксидных покрытий на основе винилацетата, 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексена-3 и малеинового ангидрида методами рентгеноспектрального зондового микроанализа, дифрактометрии, измерения электрохимических шумов, электрохимической импедансной спектроскопии.

Ключові слова: олігопероксид, плівка, металева поверхня, аморфні стопи.

(Отримано 22 листопада 2008 р.)

1. ВСТУП

Полімерні пероксиди є високоефективними ініціяторами процесів прищепленої полімеризації на межі фаз, внаслідок яких формують-

ся поверхневі плівки різного призначення [1]. В першу чергу, це захисні інертні ізолюючі покриття, але також це функціональні плівки, придатні для іммобілізації біологічно-активних речовин.

Аморфні металеві стопи (АМС) на базі системи Fe–Si–B успішно застосовуються замість традиційних кристалічних стопів. Вони мають високі магнетні показники та термостабільність. Однак, базовий метал залізо сприяє також і зниженню хемічного опору АМС цього типу [2]. Отже, доцільно дослідити можливість захисту їх поверхні від корозії в контакті з аґресивним середовищем полімерними покриттями, не знижуючи при цьому цінних магнетних властивостей АМС.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Термічне оброблення аморфних металевих стопів $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ (АМС-1) та $Fe_{81,0}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Nb_{0,5}Si_{3,0}B_{14,0}$ (АМС-2) полягало в їх відпалі у безкисневій атмосфері при температурі 673 К у муфельних електропечах з автоматичним реґулюванням температури з точністю ±5 К. Тривалість ізотермічного відпалу 3, 4, 5, 15 та 24 год.

Елементний склад поверхні стрічок АМС встановлено методою рентґеноспектральної зондової мікроаналізи (РСМ) (спектрометр DS-130C, HITACHI). Розподіл елементів визначався вздовж лінії сканування 400 мкм і усереднювався за кількома точками.

Електрохемічні дослідження зміни хемічної активности АМС проведено методою міряння струмових шумів протягом 20 с в термостатованому електролізері при температурі $293 \pm 0{,}5$ К за допомогою приладу Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R з частотою фіксування анодно-катодних коливань струмів 100 точок/с в елементі типу: АМС-електрода | 3%й водний NaCI | Ag/AgCI/KCI. Чутливість міряння струмів становила 0,001 мкА.

Електрохемічну імпедансну спектроскопію проводили з використанням Autolab®/PGSTAT20 з частотним аналізатором та диференціальним електрометричним підсилювачем (Eco Chemie B.V. the Netherlands) з подальшим обробленням відповідними комп'ютерними програмами.

Первинним плівкоутворювачем був гетерофункціональний олігопероксид (ОП) на основі вінілацетату (ВА), 2-трет.-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-їну (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МА), тобто ВА:ВЕП:МА = 1:1:1. Нанесення полімерних шарів на поверхню АМС здійснювалося адсорбційним способом із 1% водно-аміачного розчину олігомеру протягом 20 хв. [3].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Якість полімерних плівок на аморфних металевих стопах суттєво залежить, окрім природи плівкоутворювача, від вмісту металоїдів в

поверхневих шарах і структури поверхні. Дифузія аморфізаторів, які входять у кластери, стимулюють переміщення таких аґреґатів до поверхні, збагачуючи її металоїдами, чим підвищують адгезію плівкоутворювачів. Це відноситься не тільки до атомів аморфізаторів як бор з малим радіюсом ($R_B = 1{,}17$ Å), але й до близького за радіюсом до металів кремнію ($R_{Si} = 1{,}46$ Å).

Попереднє температурно-часове оброблення стопів у вигляді стрічок змінює елементний склад і структуру поверхні, що в свою чергу, визначає її спорідненість до полімерних покривань [4–6].

Результати РСМ підтверджують залежність складу поверхні від тривалости термооброблення зразків $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ (АМС-1) та $Fe_{81,0}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Nb_{0,5}Si_{3,0}B_{14,0}$ (АМС-2) при 670 К (рис. 1). Внаслідок 5-годинної експозиції поверхня збагачується Si та B, а кількість металевих елементів, окрім Ni, зменшується. Однак, після 24-годинного термооброблення вміст атомів B, Mo та Nb зменшується, а Fe і Si дещо збільшується. Компонентні зміни поверхні АМС зумовлюють, в свою чергу, зміну її хемічної активности, яка досліджувалася методою міряння струмових шумів (рис. 2). Під час реєстрації зміни анодних ($^{+}i_o$) та катодних ($^{-}i_o$) струмів від часу попереднього термооброблення АМС виявлено періодичність коливань

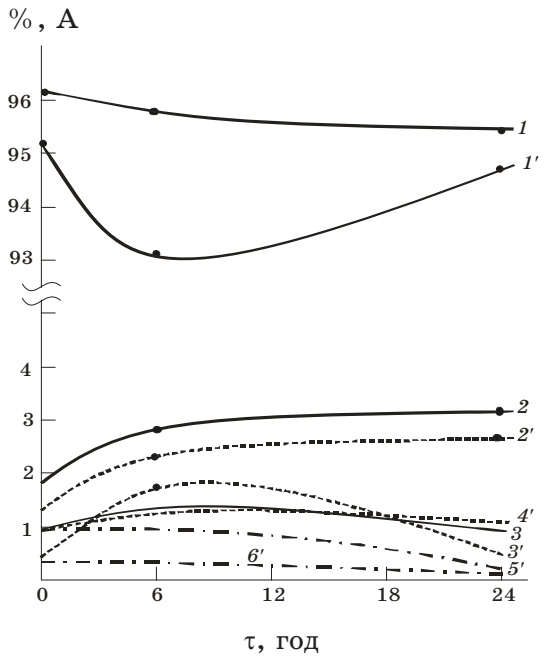

Рис. 1. Залежність елементного складу поверхні стрічок АМС $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ (1,2,3) та $Fe_{81,0}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Nb_{0,5}Si_{3,0}B_{14,0}$(1′,2′,3′,4′,5′,6′): Fe (1,1′), Si (2,2′), B (3, 3′), Ni (4′), Mo (5′), Nb (6′) від тривалости термооброблення при 670 К.

струмових амплітуд, яка свідчить про те, що активні періоди оксидно-відновних реакцій чергуються із послабленням поверхневих процесів.

Аналогічно до зміни елементного складу із тривалістю термооброблення, на залежностях $i = f(t)$ (див. рис. 2) спостерігається аномалія

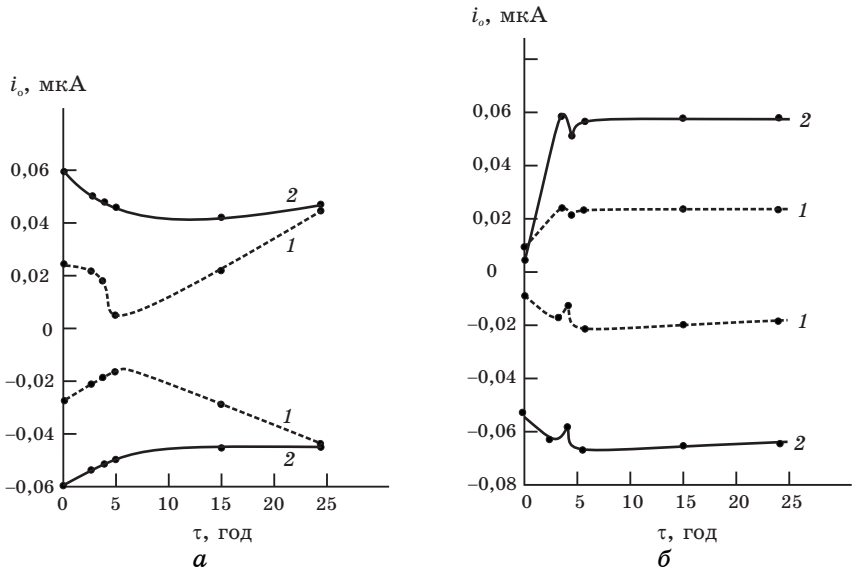

Рис. 2. Залежність амплітуди анодних ($^{+}i_o$) та катодних ($^{-}i_o$) струмів у пасивні (*1*) й активні (*2*) періоди оксидно-відновних процесів від тривалости термооброблення зразків АМС: $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ (*а*) і $Fe_{81,0}Ni_{1,0}Mo_{0,5}Nb_{0,5}Si_{3,0}B_{14,0}$ (*б*).

ТАБЛИЦЯ. Результати дослідження поверхні АМС методою рентґеноспектральної зондової мікроаналізи та електрохемічної імпедансної спектроскопії.

Стоп	Час, год.	l, мкм	Без покриття		З олігомерним покриттям	
			$C_{\text{ПЕШ}}\cdot 10^5$, Кл/В·м	R_f	$C_{\text{ПЕШ}}\cdot 10^5$, Кл/В·м	R_f
	0	—	6,5	4,8	13,2	13,8
АМС-1	5	0,01	26,6	15,6	7,2	40,6
	24	0,5–1,0	14,6	39,4	20,8	63,2
	0	—	4,3	8,0	11,4	14,5
АМС-2	5	1–3	14,0	18,4	4,6	4,7
	24	0,005–0,01	12,0	21,5	6,1	12,6

Примітка: l — ефективний діяметер кристалічних утворень; $C_{\text{ПЕШ}}$ — місткість подвійного електричного шару; R_f — шорсткість.

хемічного опору при 5-годинній тривалості попереднього нагрівання АМС-електроди. Внаслідок збільшення експозиції термооброблення анодні процеси нелеґованого АМС активуються. Домішка Ni, Mo і Nb призводить до стабілізації хемічного опору поверхні. Після 5 годин нагрівання як анодні, так і катодні струми досягають сталих значень.

Дослідження методою рентґеноспектральної зондової мікроаналізи показали, що у нелеґованому стопі $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ після 5-годинного відпалу поверхня стрічки АМС вкривається кристалами порядку 0,01 мкм, розміри яких поступово збільшуються. При наявности у складі АМС ніобію, картина кристалізації змінюється. При тривалому термообробленні кристалічні утворення дисперґують (табл.).

Такі фактори як вихід металоїдів і структура поверхні чітко змінюють і властивості полімерних покривань.

Після висушування, зразки з нанесеними олігопероксидними плівками використовувалися як катоди у вищеописаному ґальванічному колі. Амплітуда струмових шумів АМС-електрод, захищених полімерними шарами в цілому зменшується, що свідчить про зниження інтенсивности елементарних оксидно-відновних реакцій на металевій поверхні в контакті з аґресивним середовищем (0,5 М водним розчином NaCl) (рис. 3). Найщільніші олігомерні плівки формуються на поверхні зразків АМС після попереднього 5-годинного термооброблення. Поява мікрокристалічної фази з неоднорідністю розподілу поверхневої енерґії підвищує здатність макромолекуль до адсорбції.

Місткість подвійного електричного шару ($C_{\text{ПЕШ}}$) та шорсткість поверхні електрод (R_f) АМС-1 і АМС-2, визначені на основі даних електрохемічної імпедансної спектроскопії (EIS), під захисним олігомерним покриванням в порівнянні із чистою поверхнею невідпалених зразків збільшується, практично, вдвічі (табл.). П'ятигодинний відпал зразків аморфних стопів перед нанесенням плівок олігопероксиду призводить до суттєвого зниження $C_{\text{ПЕШ}}$, тобто опір поверхні зростає. Збільшення тривалости попереднього термооброблення зразків АМС перед нанесенням олігомерного покривання до 24 годин підвищує як місткість подвійного електричного шару, так і шорсткість поверхні, особливо у випадку нелеґованого $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ стопу.

Присутність ніобію у стопі сприяє диспергуванню мікрокристалічних утворень до нанорозмірних [7] і нанесені полімерні покривання на АМС-2 незалежно від попереднього термооброблення, мають високі характеристики адгезії і щільности.

Однак, залежність R_f фактору (таблиця) та амплітуди електрохемічних шумів (рис. 3) від тривалости попереднього термооброблення, свідчить про острівкові формування покривань на мікрокристалічній поверхні, що при збільшенні товщини знижує її щільність [8, 9]. Вочевидь, внаслідок довготривалого витримування аморфно-

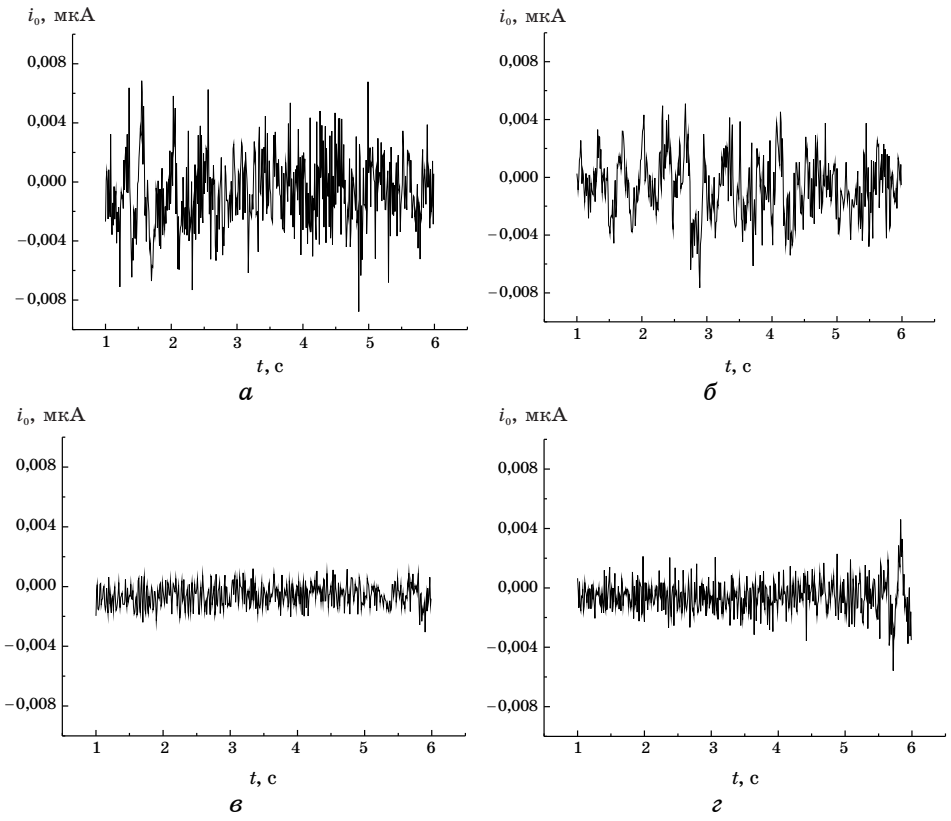

Рис. 3. Спектри електрохемічних шумів поверхні АМС-1 у 0,5 М водному розчині NaCl: *а* — невідпаленої; *б* — невідпаленої з плівкою ОП; *в* — після попереднього 5-годинного термооброблення з плівкою ОП; *г* — після попереднього 24-годинного термооброблення з плівкою ОП.

го стопу при 670 К відбувається не тільки структурна перебудова поверхні, але і міґрація компонентів у приповерхневих шарах. Ці два фактори взаємно впливають на особливості формування поверхневих захисних олігомерних шарів і тим самим на їх якість.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Zaichenko, N. Mitina, and M. Kovbuz, *J. Polymer. Sci.*, **38**, No. 3: 516 (2000).
2. О. Герцик, М. Ковбуз, Л. Беднарська, *Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія*, **12**, № 648: 317 (2005).
3. О. Герцик, М. Ковбуз, А. Коструба, Л. Беднарська, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **2**, вип. 3: 67 (2005).
4. L. Bednarska, L. Y. Zavalij, I. Saldan, and B. Kotur, *Proceeding 'Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena'* (2006), vol. **1**, p. 20.

5. М. Ковбуз, О. Заіченко, Н. Мітіна, О. Герцик, *Праці НТШ*, **XV**: 81 (2005).
6. A. Miszcyk and K. Darovicki, *Corrosion Science*, **40**: 663 (1998).
7. L. Bednarska, S. Mudry, G. Haneczok, and Yu. Kulyk, *Proceeding International Conference on 'Physics of Disordered Systems'* (2005), vol. **1**, p. 69.
8. А. Єременко, Н. Смірнова, І. Петрик, Ю. Гнатюк, Г. Крилова, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **2**, вип. 2: 477 (2004).
9. P. Diao, M. Guo, and R. Tong, *J. Electroanalytical Chemistry*, **495**: 98 (2001).