

УДК 620.19:620.193:620.197:620.198:620.197.6

Процессы адаптации и роста защитных характеристик в многослойных полимерных покрытиях, модифицированных углеродными нанотрубками

В.А. Головин, С.А. Добриян и В.А. Щелков*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

**E-mail: tehnolog@rocor.ru*

Аннотация

Изучены электрохимические (ЭХ) свойства многослойных адаптивных покрытий (АПк), модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ). В рамках теории о «приведенных» геометрических состояниях сформулирован методический подход для сравнения характеристик ЭХ импеданса многослойных покрытий разной толщины. Изучено влияние модификации АПк введением УНТ. Показано, что УНТ оказывают значительное влияние на ЭХ характеристики. Для рассматриваемых покрытий характерным является положительное значение потенциала подложки под покрытием с УНТ. Более того, с увеличением времени экспозиции наблюдается дальнейшее облагораживание как платиновой (Pt), так и стальной (Ст3) защищенных подложек. Показано, что кинетику импеданса многослойных АПк на разных подложках можно описать в рамках комбинации известных эквивалентных схем (ЭС) (Войт, Мансфельд, Мансфельд–Войт), соответствующих моделям бездефектного покрытия, покрытия со сквозными порами и покрытия с внутренними дефектами. Показано, что в процессе экспозиции в агрессивной среде наблюдается эволюция ЭС системы покрытие/подложка. Характер эволюции ЭС одного и того же покрытия различен на разных металлических подложках. Установлено, что для АПк нет явной корреляции потенциала подложек (корродирующей Ст3 и инертной Pt) с потенциалами коррозии соответствующих металлов и с их коррозионной устойчивостью при экспозиции в 3% NaCl. Высказано предположение, что в случае АПк потенциал подложки формируется не только анодным процессом на ней, но и ЭХ процессами окисления и структурирования в полимерной основе АПк при воздействии среды.

Ключевые слова: защита от коррозии, адаптивные покрытия, углеродные нанотрубки, электрохимический импеданс.

Поступила в редакцию 18.11.2025 г. После доработки 19.11.2025 г.; Принята к публикации 19.11.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-61-79](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-61-79)

Введение

Многослойные полимерные покрытия являются широко распространенным средством противокоррозионной защиты [1]. Их применение позволяет значительно повысить эффективность защиты различного технологического оборудования.

Одним из направлений дальнейшего развития композиционных полимерных противокоррозионных Пк является придание им адаптивных свойств для обеспечения способности к локальному самовосстановлению в агрессивных средах, что может быть реализовано при использовании, как активной полимерной основы, так и активных твердофазных добавок [2, 3].

Перспективным видом твердофазных добавок для полимерных композитов являются УНТ [4–7]. Указанные добавки принципиально меняют как локальную, так и брутто электропроводность слоя покрытия и являются мощным структурирующим фактором. С точки зрения эксплуатационных особенностей покрытий с УНТ в агрессивных жидких средах можно ожидать также влияние введения УНТ на проницаемость материала. Такое влияние может быть обусловлено низкой адгезией полимерных связующих к инертной поверхности УНТ, что способствует накоплению дефектов. УНТ могут также оказывать влияние на адгезионную устойчивость покрытий к металлическим подложкам.

Цель и задачи

Целью данной работы являлось установление закономерностей эволюции ЭХ свойств многослойных покрытий из адаптивных материалов, в которых реализуется механизм роста изолирующих свойств при использовании адаптивного полимерного связующего в присутствии наноразмерного инертного (как по отношению к проникающей среде, так и к связующему) наполнителя.

Задачами настоящей работы являлись: а) оценка ЭХ и изолирующих свойств различной послойной конструкции композиционного покрытия с УНТ на различных подложках; б) выбор цифровой модели для описания эволюции ЭХ свойств покрытий в агрессивных средах; в) развитие методики ЭХ исследований, в т.ч. спектроскопии импеданса многослойных полимерных АПк.

Объекты и методы

Объекты исследования

Объектами исследования являлись два вида композиционных полимерных покрытий: химически стойкое эпоксидное покрытие с реакционноспособными (фенол-фурановыми) функциональными добавками (Р-ЭФФ), обладающее адаптивными свойствами [2] и аналогичное по составу покрытие (Р-УНТ), модифицированное УНТ в количестве 0.06 масс. %. Указанные покрытия наносились на подложки в 1–6 слоев. Следует отметить, что из-за высокого объемного сопротивления

немодифицированного покрытия для него пришлось ограничиться испытаниями только тонкослойных вариантов. Для более четкого выделения искомых эффектов, обусловленных многослойностью, нанесение осуществляли непосредственно на металл, грунтовочные составы не использовались.

Методы исследования

Исследования ЭХ свойств АПк проводилось неразрушающим методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) [8–11], в сочетании с методом потенциометрии. Площадь рабочего электрода (металлической подложки с покрытием), в зоне контакта покрытия с агрессивной средой, составляла 6.2 см².

СЭИ выполняли с помощью анализатора FRA-1 производства ИФХЭ РАН по методике ИСО, рекомендованной для полимерных покрытий [12], в диапазоне частот (50 кГц–0.1 Гц). Площадь вспомогательного Pt электрода составляла 16.9 см². Для ускорения эксперимента экспозиция осуществлялась при 60°C, а измерения спектров электрохимического импеданса проводились при температурах от 30 до 60°C. Значения потенциалов подложек приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

Экспериментальные данные

Исходные положения для сравнения покрытий разной толщины

Как известно, защитная способность полимерных противокоррозионных покрытий в значительной степени определяется их изолирующими свойствами. В этой связи сравнение защитных и ЭХ свойств многослойных покрытий, которые существенно различаются по толщине, следует проводить в качественно подобных диффузионных состояниях. В противном случае существует вероятность, что при одинаковых временах экспозиции тонкое покрытие уже будет полностью насыщено электролитом и электролит достигнет подложки, тогда как в толстом покрытии окажется насыщенным только поверхностный слой.

В связи с этим целесообразно опираться на подходы, принятые в теории подобия [13], в соответствии с которыми в сравниваемых состояниях должны соблюдаться как геометрические, так и временные (т.е. в сходные моменты времени) критерии.

Для диффузионных процессов в полимерных покрытиях это может быть либо плотность массового потока диффузанта, либо, в первом приближении, в качестве критерия можно использовать одинаковую величину относительной глубины проникновения электролита в материал покрытия. Учитывая особенности проникновения растворов электролитов в покрытия на основе отвержденных смол, состоящие в диффузии с формированием т.н. обрывного профиля, второй критерий представляется более целесообразным.

Как показано в [14], для покрытий на основе умеренно гидрофильных реактопластов глубина проникновения электролита (X) линейно зависит от корня из времени экспозиции (t):

$$X = \lambda \cdot t^{0.5},$$

где λ – константа проникновения.

В рамках такого подхода «подобные» времена для покрытий разной толщины, в которые их необходимо сравнивать, будут пропорциональны соотношению квадратов толщин покрытий и могут быть рассчитаны по отношению к выбранному варианту (эталону) как:

$$t = (L / L_{\max})^2 \cdot t_{\max},$$

где L_{\max} – толщина многослойного покрытия с наибольшей толщиной («эталона»), t_{\max} – выбранное время экспозиции «эталона», L – толщина сравниваемого с «эталонном» покрытия, t – подобное время для сравниваемого покрытия.

В Таблице 1 приведены времена для покрытий различной толщины, соответствующие критерию подобия по относительному проникновению.

Таблица 1. Расчетные времена экспозиции в 3% NaCl при 60°C, соответствующие критерию подобия толщина/время, для исследуемых покрытий на Pt и Ст3 подложках.

Количество слоев	Толщина Пк, мкм	Времена экспозиции, соответствующие критерию подобия, сут	
		Pt-подложка	Ст3-подложка
1	270	18	21
2	600	90	100
4	850	160	200
6	1020	250	300

Результаты спектроскопии электрохимического импеданса покрытий

Ниже приведены результаты исследования СЭИ покрытий разной толщины с учетом вышеизложенных соображений по критериям диффузионного подобия. На Рисунках 1–3 приведены результаты для покрытий, модифицированных УНТ, на подложках из Pt и Ст3.

Как видно из полученных данных, при изменении количества слоев в покрытии наблюдается многоплановое изменение как ЭХ, так и адаптационных свойств полимерных покрытий.

Во-первых, с увеличением количества слоев наблюдается рост высокочастотной (ВЧ) (более 10 кГц) составляющей импеданса, как по абсолютной величине $|Z|$, так и

по фазовому углу диэлектрических потерь. Это свидетельствует о повышении диэлектрических свойств Пк с многослойной конструкцией. Во-вторых, наблюдаются существенные изменения в низкочастотном (НЧ) диапазоне спектра. При этом наибольшие количественные и качественные изменения в НЧ диапазоне наблюдаются не на корродирующей Ст3 подложке (что можно было предполагать), а на инертной Pt подложке.

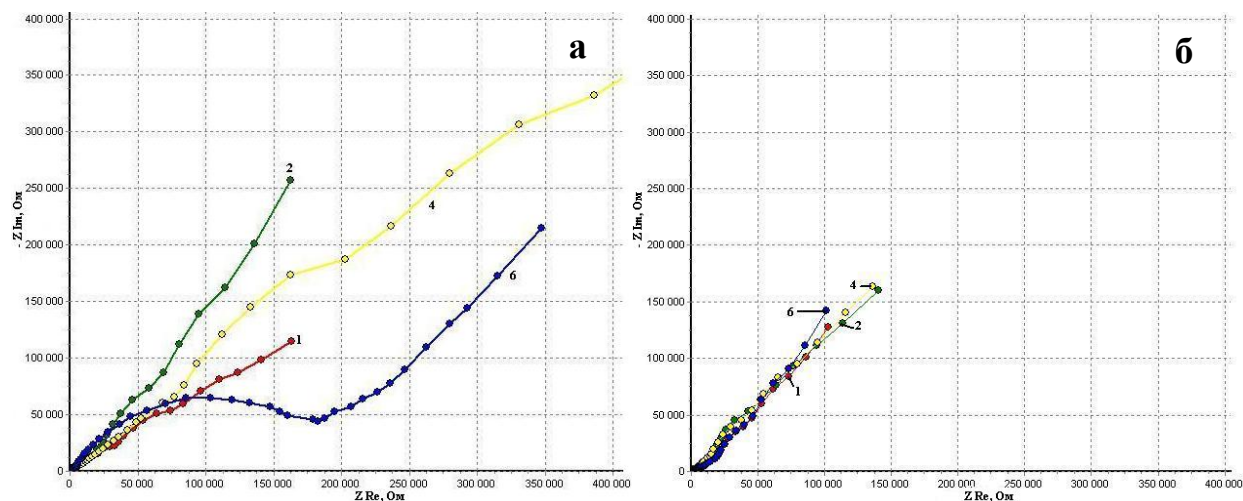


Рисунок 1. Диаграммы Найквиста (годографы) импеданса покрытий Р-УНТ, нанесенных на различные подложки: а – Pt; б – Ст3, после экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение: 1 – 1-слойное, 20 сут; 2 – 2-слойное, 110 сут; 3 – 4-слойное, 160 (а) и 200 сут (б); 4 – 6-слойное, 250 (а) и 300 сут (б). Температура измерений – 60°C.

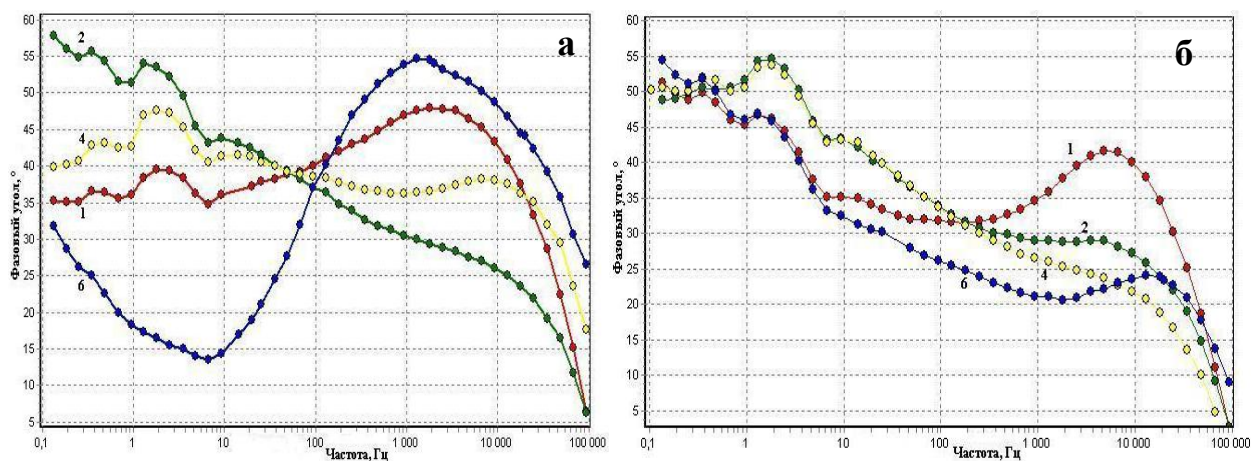


Рисунок 2. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг покрытий Р-УНТ, нанесенных на различные подложки: а – Pt; б – Ст3, после экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение: 1 – 1-слойное, 20 сут; 2 – 2-слойное, 110 сут; 3 – 4-слойное, 160 (а) и 200 сут (б); 4 – 6-слойное, 250 (а) и 300 сут (б). Температура измерений – 60°C.

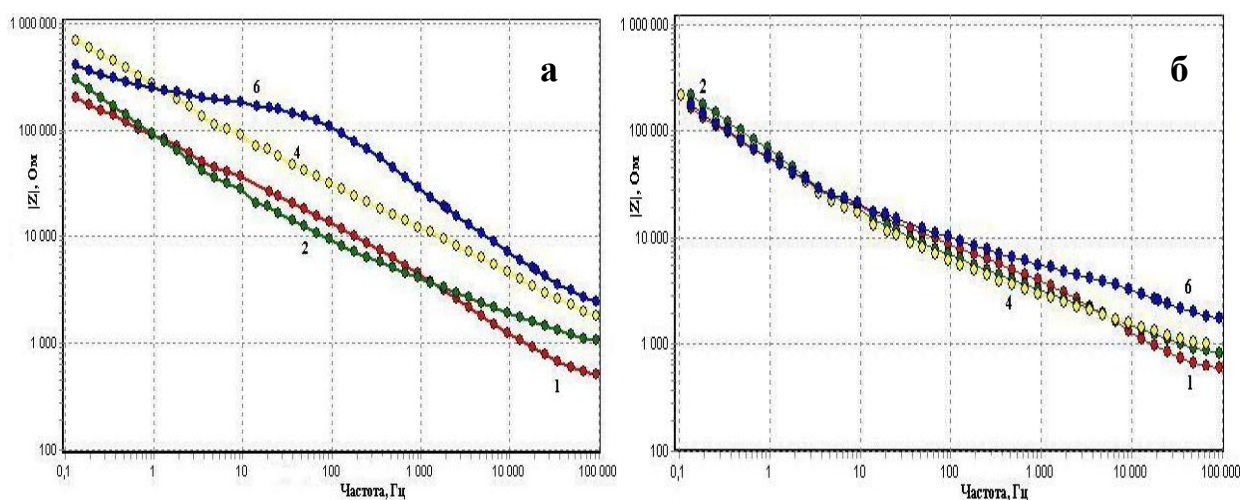


Рисунок 3. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса покрытий Р-УНТ, нанесенных на различные подложки: а – Pt; б – Ст3, после экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение: 1 – 1-слойное, 20 сут; 2 – 2-слойное, 110 сут; 3 – 4-слойное, 160 (а) и 200 сут (б); 4 – 6-слойное, 250 (а) и 300 сут (б). Температура измерений – 60°C.

Эффект деградации релаксационных максимумов на инертной Pt подложке наиболее ярко выражен для толстого 6-слойного покрытия. В этой системе зарегистрированы резкие изменения характеристик импеданса $|Z|$ и фазового угла в НЧ и среднечастотном (СЧ) (менее 100 Гц) диапазонах. Последнее позволяет заключить, что ЭХ свойства АПк в рассматриваемом НЧ диапазоне могут быть обусловлены не только развитием подпленочной коррозии. Вероятной причиной может быть увеличение адгезионно свободной площади поверхности или подложки, или углеродных частиц.

Весьма неожиданным было то, что относительные изменения ЭХ свойств подложек в НЧ диапазоне (связанном с протеканием Фарадеевских процессов) существенно меньше на корродирующей Ст3, чем на инертной Pt. Более того в НЧ диапазоне ЭХ параметры мало зависят от толщины и количества слоев в покрытии (Рисунок 3б).

Таким образом, тип металлической подложки оказывает существенное, но и неочевидное влияние на эволюцию ЭХ свойств АПк. Это надо учитывать при обосновании методики сопоставительного анализа результатов исследований СЭИ для покрытий разной толщины при подобных состояниях «толщина–время экспозиции».

Кинетика изменения потенциала подложки под покрытиями

Как известно, покрытия не являются абсолютным барьером для проникновения водных растворов электролитов. В этой связи одним из важнейших параметров оценки противокоррозионной эффективности полимерных покрытий является значение и характер изменения потенциала подложки под нанесенным покрытием в

процессе выдержки в агрессивной среде. Результаты исследования потенциала подложек под одно и многослойными покрытиями приведены на Рисунке 4.

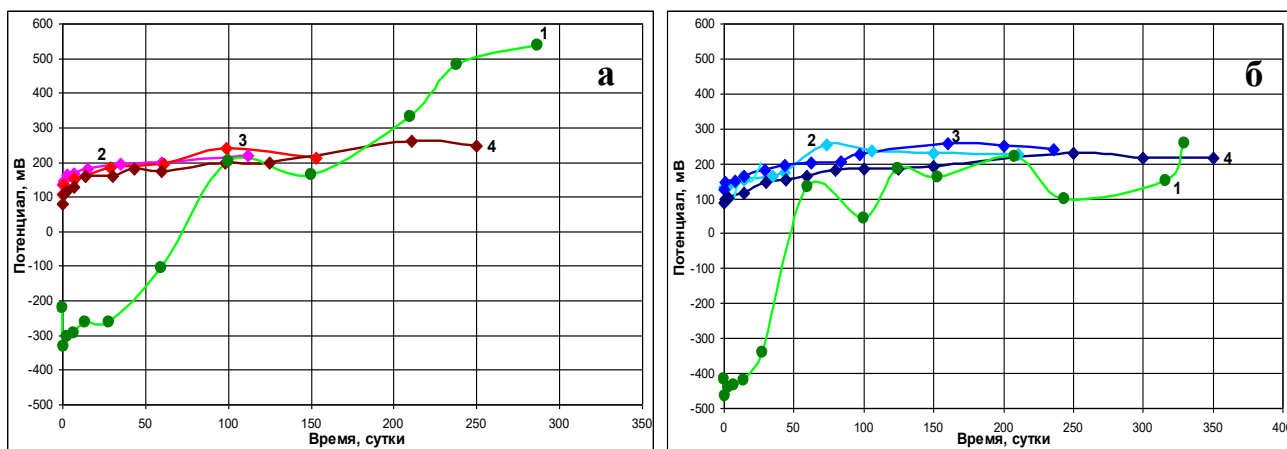


Рисунок 4. Кинетика потенциалов (НВЭ) различных подложек: а – Pt; б – Ст3 под покрытиями: 1 – Р-ЭФФ, 2 – 2-слойного Р-УНТ, 3 – 4-слойного Р-УНТ и 4 – 6-слойного Р-УНТ при экспозиции в 3% NaCl при 60°C. Температура измерений – 60°C.

Как видно из представленных данных можно выделить следующие особенности изменения потенциала подложек под АПк, которые определяются: а) стадией испытаний; б) количеством слоев в покрытии и его толщиной и в) типом металлической подложки, на которую нанесено покрытие.

При анализе и обсуждении данных по влиянию покрытий будем опираться на литературные данные [15] о потенциалах рассматриваемых металлов (Ст3 и Pt) без каких-либо покрытий. Соответствующие потенциалы непокрытых Ст3 и Pt в 3% NaCl составляют соответственно –420 мВ и +350 мВ, т.е. существенно различаются на величину около 770 мВ.

На начальной стадии испытаний потенциалы подложек под покрытиями для исходного покрытия и покрытия, модифицированного УНТ, демонстрируют существенные различия:

- Так, для однослойного покрытия без УНТ начальное значение потенциала при 60°C как на Pt (от –200 до –330 мВ), так и на Ст3 (–400 мВ) отрицательны. Обращает на себя внимание то, что отрицательный потенциал фиксируется и для покрытия на Pt подложке, хотя на незащищенной Pt потенциал положителен. Вторым моментом является то, что начальные потенциалы подложек под однослойным АПк без УНТ близки и слабо зависят от типа подложки.

- В тоже время для однослойного покрытия с УНТ начальное значение потенциала при 60°C как на Pt (+140 мВ), так и на Ст3 (+130 мВ) положительны.

- Для многослойных покрытий с УНТ начальное значение сохраняется положительным (+100–+150 мВ) и одинаково на Pt и Ст3.

При больших временах экспозиции потенциалы подложек под исследованными АПк для исходного покрытия и покрытия, модифицированного УНТ, также существенно различаются:

- Значения потенциалов на Pt для немодифицированного УНТ 1-слойного покрытия в процессе экспозиции резко выросли и перешли в положительную область (до +550 мВ), превысив потенциалы покрытия с УНТ (+250 мВ).

- Значения потенциалов на Ст3 как для 1-слойного немодифицированного АПк, так и для покрытий с УНТ при больших временах одинаковы (+200–+250 мВ).

- Потенциалы для всех многослойных покрытий на Ст3 (2, 4 и 6-слойных), модифицированных УНТ, близки (+200–+250 мВ), при этом, чем больше слоев в покрытии с УНТ, тем меньше колебания потенциала в процессе выдержки.

Важнейшей особенностью кинетики потенциалов является то, что для всех исследуемых АПк на исследованных подложках характерен рост потенциалов в процессе экспозиции в NaCl. При этом наиболее существенный рост наблюдается для однослойного покрытия без УНТ на Pt. Таким образом, проведенные исследования показали, что под АПк нет явной корреляции потенциала подложек из разных металлов (корродирующей Ст3 и инертной Pt) с их коррозионной устойчивостью на всех стадиях экспозиции.

Вероятно, что в случае АПк потенциал подложки формируется не только анодным процессом на ней, но и ЭХ процессами окисления и структурирования в полимерной основе покрытий при воздействии среды.

Вторым важным результатом является то, что модификация АПк УНТ обеспечивает положительный потенциал подложек под всеми АПк с УНТ и, более того, рост потенциала в процессе экспозиции.

Цифровые модели многослойных покрытий

Как отмечалось в [16], введение УНТ даже в низкой концентрации в состав полимерных противокоррозионных покрытий приводит к эффекту локальной армировки, обеспечивающей стабилизацию структуры покрытия. Однако из-за низкой адгезии полимерного связующего к инертной поверхности УНТ в покрытии могут создаваться предпосылки для образования протяженных линейных пор. Сочетание этих эффектов в процессе проникновения агрессивной среды приводит к сложному изменению ЭХ характеристик в процессе экспозиции, что должно проявляться и в эволюции ЭС.

Для АПк (без УНТ) как на инертной (Pt), так и на подложке из Ст3 в широком диапазоне времен и температур экспозиции в качестве цифровых моделей могут быть использованы схемы Войта, Мансфельда и их комбинации [3]. Каждая из указанных схем используется для описания различных состояний полимерных покрытий. Так, схема Войта широко используется для описания малодефектных покрытий из объемнонаполненных и (или) послойных композитов. Для покрытий с открытыми

(сквозными) порами используют схему Мансфельда, а гибридная схема Мансфельда–Войта соответствует модели покрытия с несквозными, замкнутыми порами, например, находящимися в одном из слоев или зон (верхней, внутренней или нижней) покрытия.

Все полученные экспериментальные данные СЭИ были обработаны по вышеупомянутым цифровым моделям. При выборе цифровой модели целесообразно ориентироваться на частотную зависимость фазового угла диэлектрических потерь, т.к. этот параметр наиболее чувствителен к расхождению между экспериментальными и расчетными значениями.

Ниже приведены лучшие результаты моделирования для начального момента (Рисунки 5–10) и «подобных» времен экспозиции (Рисунки 11–16).

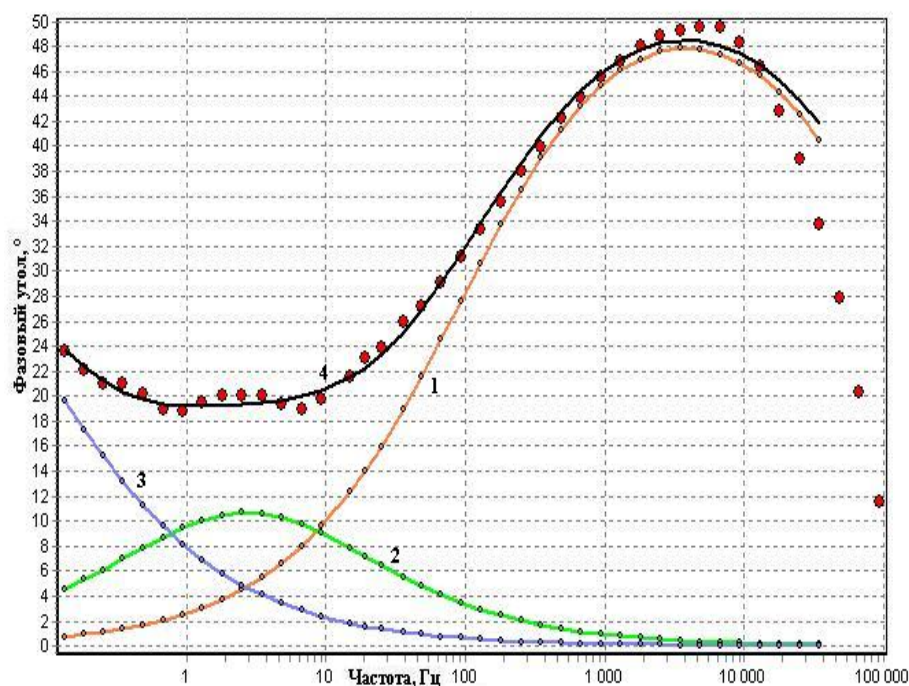


Рисунок 5. Диаграмма Бодэ 1-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.54%.

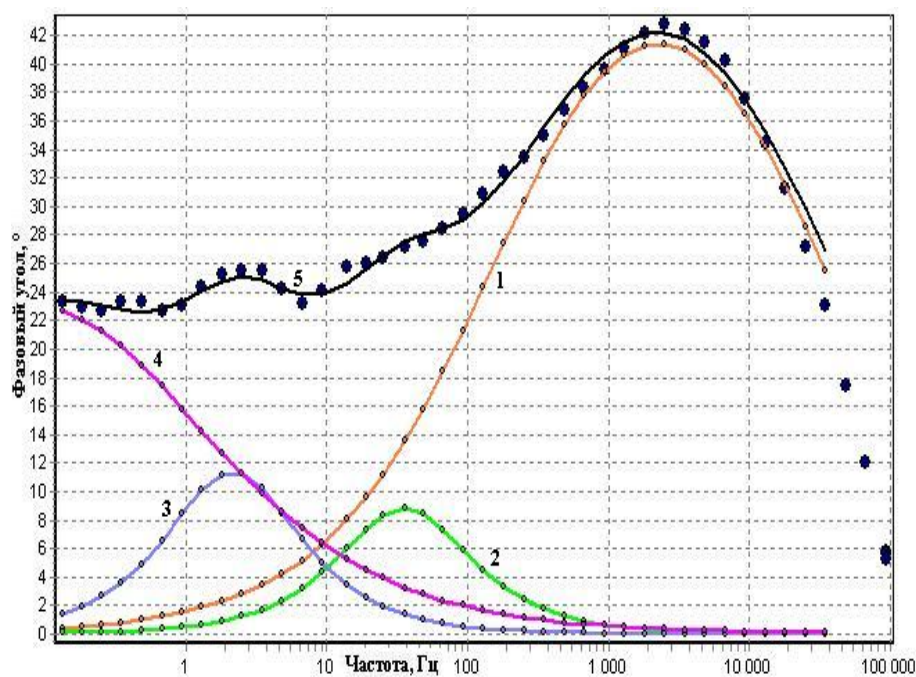


Рисунок 6. Диаграмма Бодэ 1-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по схеме Мансфельда–Войта (5) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2, 3) и НЧ (4) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.10%.

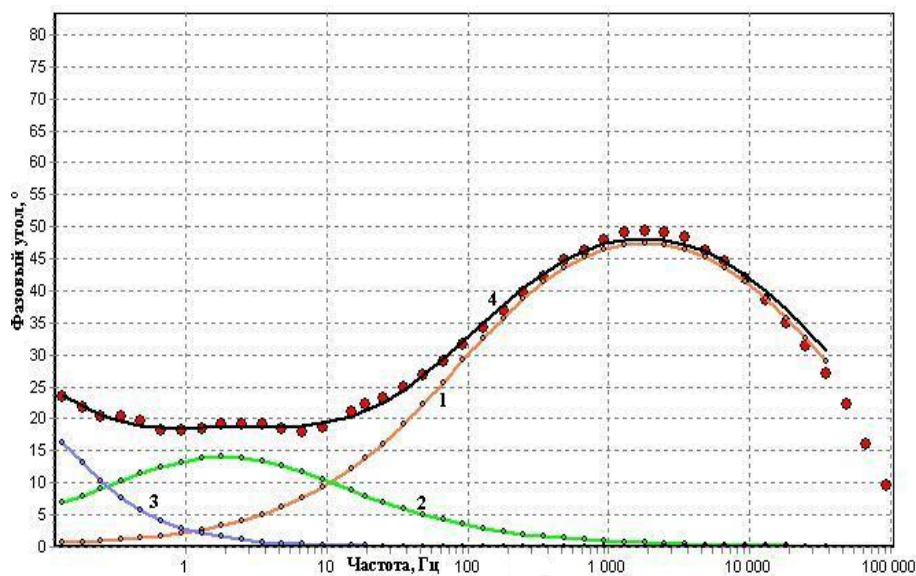


Рисунок 7. Диаграмма Бодэ 2-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.33%.

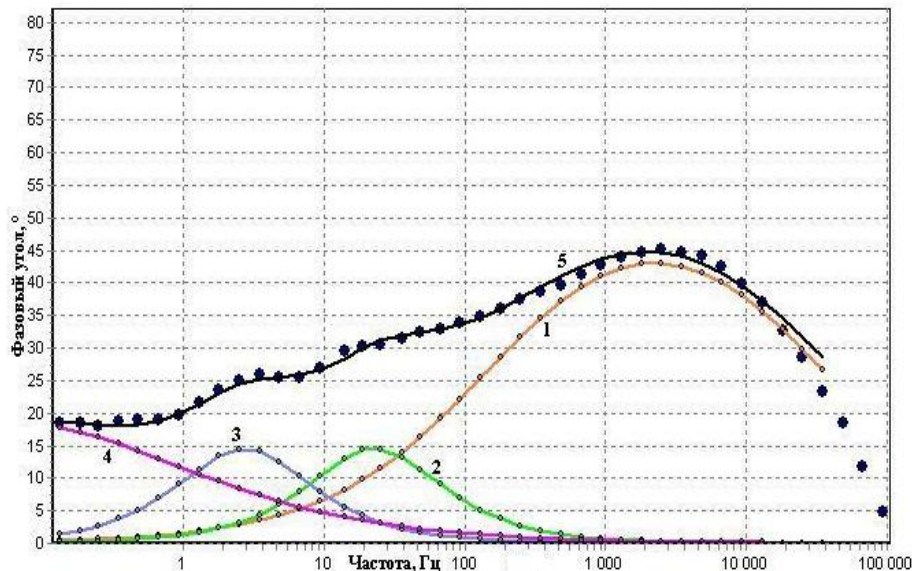


Рисунок 8. Диаграмма Бодэ 2-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 4-хфазной схеме Войта (5) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2, 3) и НЧ (4) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.32%.

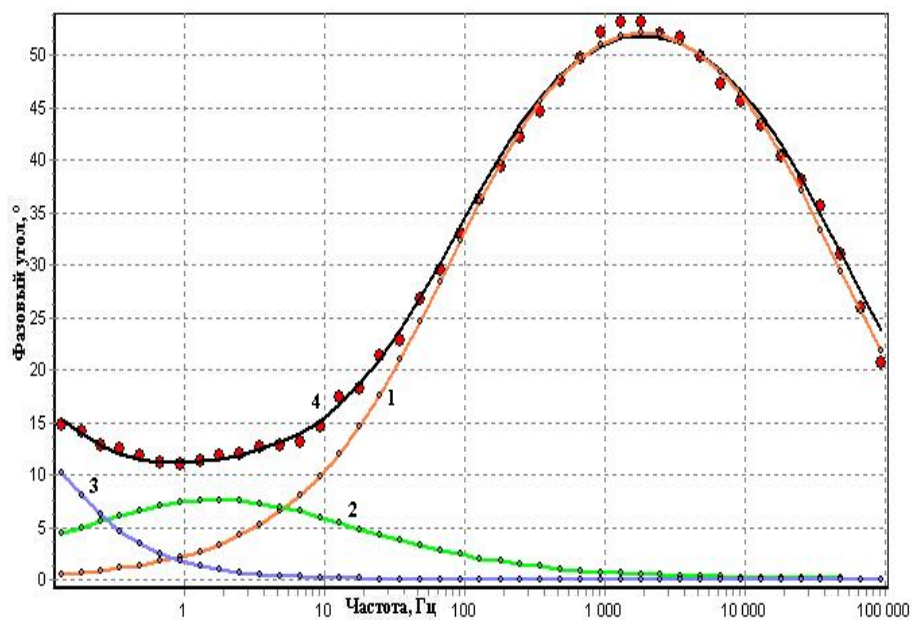


Рисунок 9. Диаграмма Бодэ 6-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.22%.

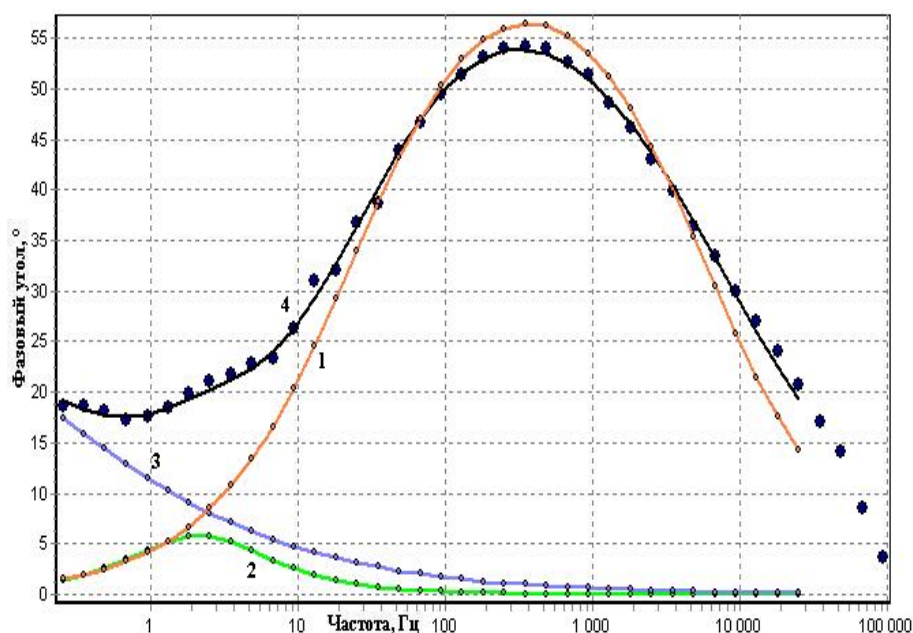


Рисунок 10. Диаграмма Бодэ 6-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в начальный момент и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 0.80%.

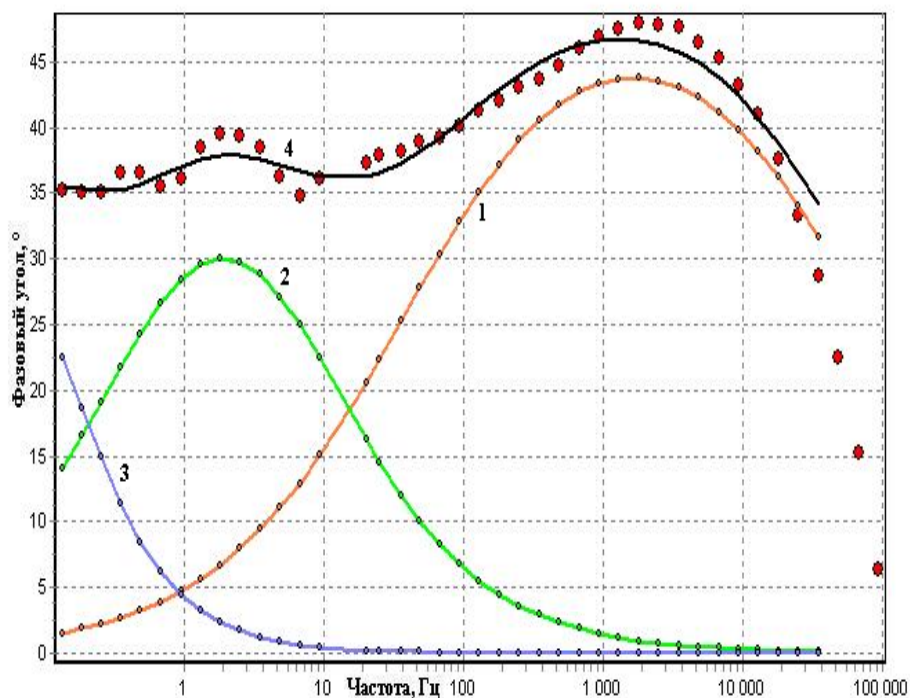


Рисунок 11. Диаграмма Бодэ 1-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 20 сут и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.86%.

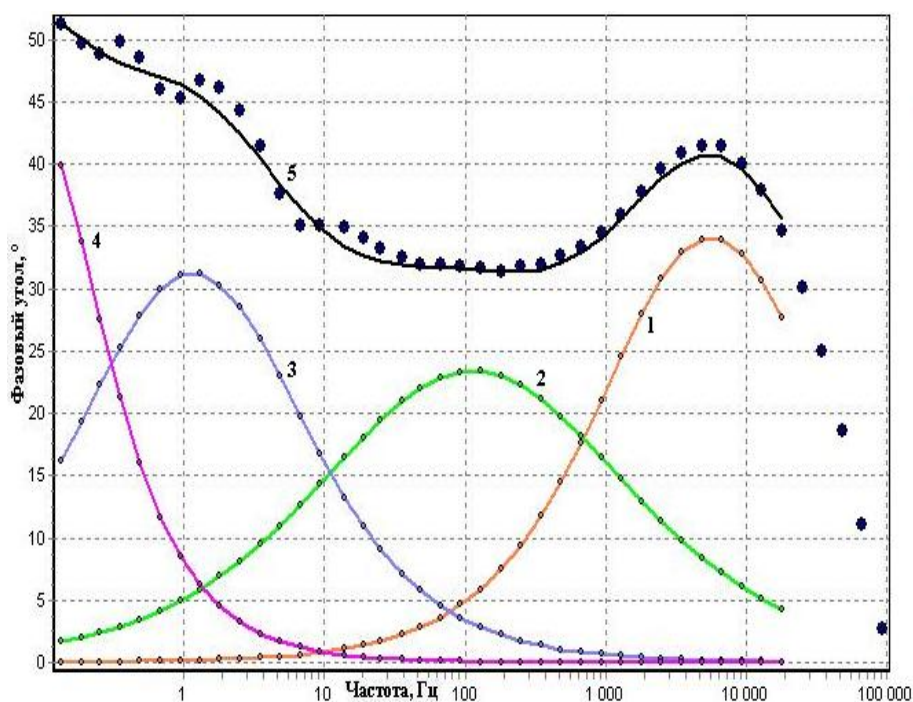


Рисунок 12. Диаграмма Бодэ 1-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 20 сут и ее аппроксимация по 4-хфазной схеме Войта (5) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2, 3) и НЧ (4) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.38%.

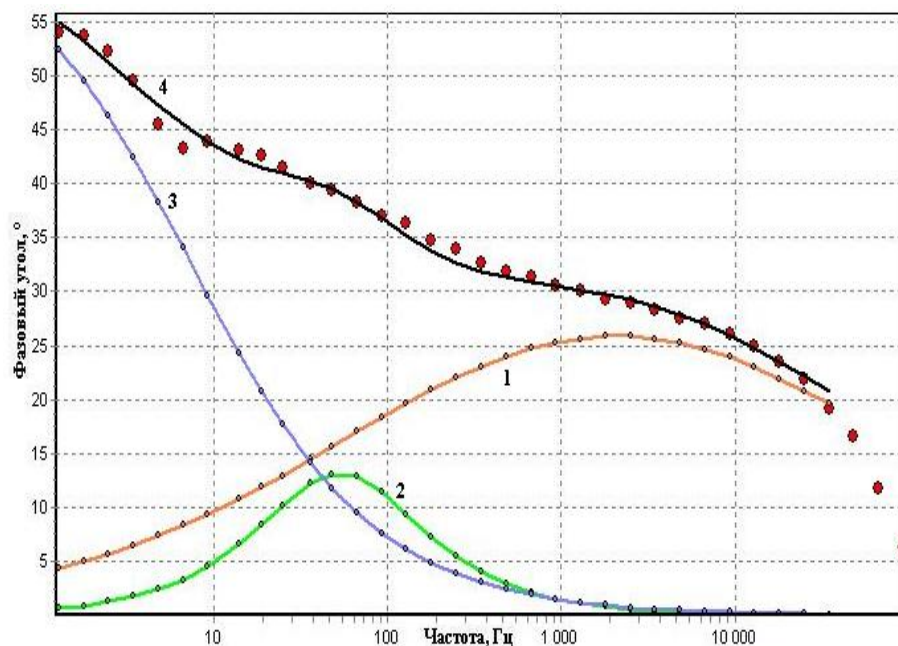


Рисунок 13. Диаграмма Бодэ 2-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 110 сут и ее аппроксимация по схеме Мансфельда–Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.40%.

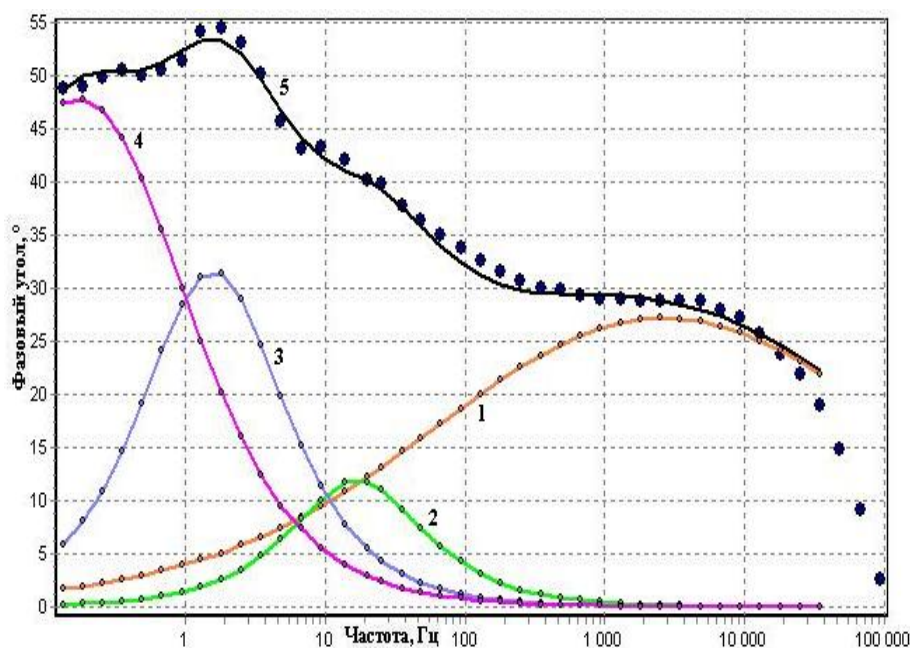


Рисунок 14. Диаграмма Бодэ 2-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 110 сут и ее аппроксимация по 4-хфазной схеме Войта (5) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2, 3) и НЧ (4) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.25%.

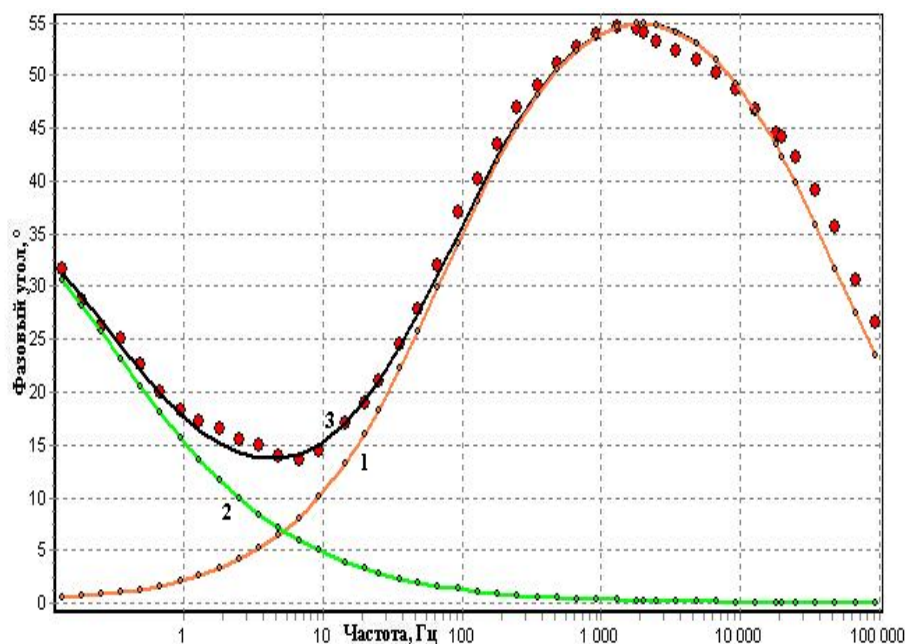


Рисунок 15. Диаграмма Бодэ 6-слойного покрытия Р-УНТ на Pt подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 250 сут и ее аппроксимация по схеме Мансфельда (3) с разложением на ВЧ (1) и НЧ (2) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 2.11%.

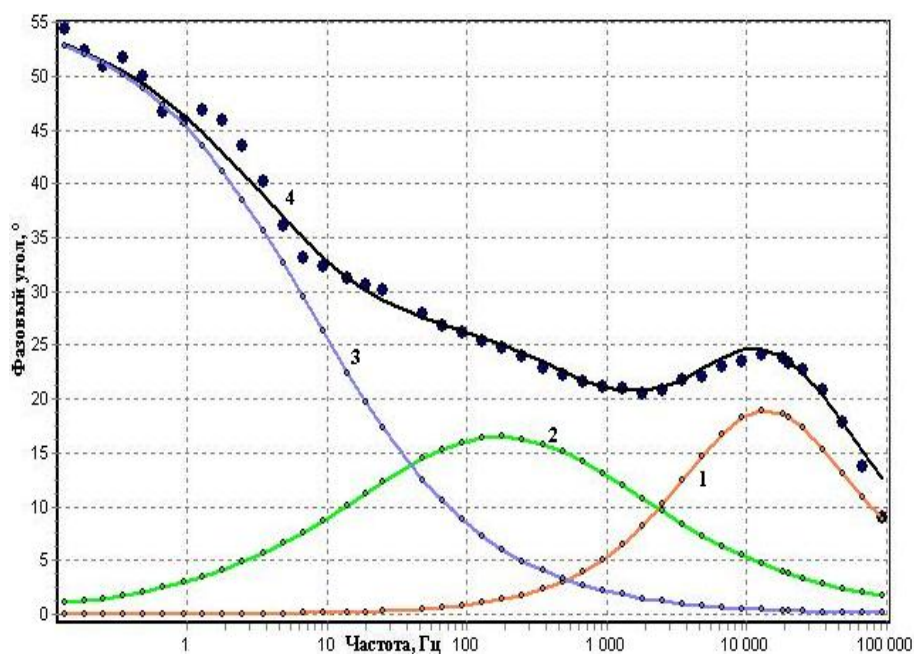


Рисунок 16. Диаграмма Бодэ 6-слойного покрытия Р-УНТ на Ст3 подложке при экспозиции в 3% NaCl при 60°C в течение 300 сут и ее аппроксимация по 3-хфазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Температура измерений – 60°C. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС). Невязка – 1.19%.

Таким образом, при использовании рассмотренных цифровых моделей возможно качественное описание ЭС в широком диапазоне времен экспозиции для покрытий разной слоистости на различающихся по коррозионной активности (Pt, Ст3) подложках.

Вместе с тем следует отметить, что в процессе выдержки в агрессивной среде наблюдается эволюция ЭС, главным образом, обусловленная ростом дефектности или напротив снижением дефектности в покрытии.

Ниже в Таблице 2 приведены цифровые модели (Войта, Мансфельда и гибридные), наиболее полно удовлетворяющие критериям низкой невязки и физически обоснованных значений характеристик на различных стадиях процесса взаимодействия с агрессивной средой.

Анализ полученных экспериментальных данных и результатов расчета по моделям с различной степенью и видами дефектности позволяет сделать следующие выводы по закономерностям эволюции ЭС многослойных покрытий, модифицированных УНТ:

1. На Pt в начальный период экспозиции в агрессивной среде все одно и многослойные системы (Р-УНТ) наилучшим образом описываются как многофазные композиты с помощью последовательной комбинации схем Войта. Аналогичные схемы описывают начальное состояние и 2–6-слойных покрытий на Ст3. В то же

время, на Ст3 для однослойного покрытия удовлетворительное описание возможно только с использованием элемента Мансфельда, описывающего наличие дефектов.

2. Цифровые модели для покрытий на Pt в процессе выдержки проявляют определенную вариативность:

а. Для 6-слойного покрытия на Pt в начальный период набухания (до 20 сут) наблюдается кратковременный период активации внутренних дефектов, что требует включения элемента Мансфельда.

б. При приближении к расчетному времени деградации удовлетворительное описание может быть проведено по схемам Мансфельд–Войт (2-слойные покрытия при времени более 100 сут) или Мансфельда (6-слойное покрытие при временах более 250 сут).

с. Появление на ЭХ спектрах участков, соответствующих дефектности, коррелирует с большой вариативностью годографов на Pt (Рисунок 1а) и изменению экспериментальных значений $|Z|$ и фазового угла (Рисунки 2а и 3а).

3. Несмотря на потенциально менее устойчивую к коррозии стальную подложку, цифровые модели покрытий с УНТ на Ст3 могут быть описаны цепочкой последовательных схем Войта для малодефектных композитов.

Таблица 2. Эволюция ЭС покрытий Р-УНТ на Pt и Ст3 подложках в течение экспозиции в 3 % NaCl при 60°C. Температура измерений 60°C.

Покрытие	Время экспозиции	Количество слоев Пк/толщина, мкм		
		1/270	2/600	6/1020
Pt подложка				
Р-УНТ	30 мин	3 Войта	3 Войта	3 Войта
	20 сут	3 Войта	3 Войта	3 Войта
	100 сут	—	Мансфельд+Войт	3 Войта
	250 сут	—	—	Мансфельд
Ст3 подложка				
Р-УНТ	30 мин	Мансфельд—2 Войта	4 Войта	3 Войта
	20 сут	4 Войта	4 Войта	3 Войта
	100 сут	—	4 Войта	4 Войта
	300 сут	—	—	3 Войта

Заключение

1. Для многослойных покрытий разной толщины в рамках теории о «приведенных» геометрических состояниях сформулирован методический подход для сравнения характеристик электрохимического импеданса.

2. Количество слоев в АПк оказывает существенное влияние на кинетику ЭХ характеристик как самого слоя покрытия, так и потенциала защищенной подложки.
3. Изучено влияние модификации АПк введением УНТ. Показано, что УНТ оказывают значительное влияние на ЭХ характеристики. Для рассматриваемых покрытий характерным является положительное значение потенциала подложки под покрытием с УНТ. Более того, с увеличением времени экспозиции наблюдается дальнейшее облагораживание как Pt, так и СтЗ защищенных подложек.
4. Показано, что кинетику импеданса многослойных АПк на разных подложках можно описать в рамках комбинации известных ЭС (Войт, Мансфельд, Войт–Мансфельд), соответствующих моделям бездефектного покрытия, покрытия со сквозными порами и покрытия с внутренними дефектами.
5. Показано, что в процессе экспозиции в агрессивной среде наблюдается эволюция ЭС системы покрытие/подложка. Характер эволюции ЭС одного и того же покрытия различен на разных металлических подложках.
6. Установлено, что для АПк нет явной корреляции потенциала подложек (корродирующей СтЗ и инертной Pt) с потенциалами коррозии соответствующих металлов и с их коррозионной устойчивостью при экспозиции в 3% NaCl. Высказано предположение, что в случае АПк потенциал подложки формируется не только анодным процессом на подложке, но и ЭХ процессами окисления и структурирования в полимерной основе при воздействии среды.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. ISO 12944-5:2007, *Лаки и краски. Антикоррозионная защита стальных конструкций с помощью защитных лакокрасочных систем. Часть 5. Защитные лакокрасочные системы*, Москва, Стандартинформ, 2008, 30 с.
2. V.A. Golovin and S.A. Dobriyan, Effects of adaptation and self-healing of protective polymer coatings in corrosive media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 705–726. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-18)
3. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and A.K. Buryak, Polymer coatings' long-term adaptation and self-healing effects in corrosive media. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1172–1190. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-16)
4. В.В. Родионов и А.М. Мякишев, Обзор применений углеродных нанотрубок в полимерных композиционных материалах, *Современные материалы, техника и технологии*, 2019, № 6, 8–12.

-
5. G. Cai, J. Hou, D. Jiang and Z. Dong, Polydopamine-wrapped carbon nanotubes to improve the corrosion barrier of polyurethane coating, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 23727–23741. doi: [10.1039/c8ra03267j](https://doi.org/10.1039/c8ra03267j)
 6. Д.В. Давыдова, Н.В. Тарасова, И.А. Дьяков и Ю.В. Литовка, Модифицирование гальванического покрытия олово-висмут углеродными нанотрубками для повышения коррозионной стойкости, *Наноиндустрия*, 2019, **12**, № 3–4, 212–219. doi: [10.22184/1993-8578.2019.12.3-4.212.219](https://doi.org/10.22184/1993-8578.2019.12.3-4.212.219)
 7. Е.А. Лукина, Д.В. Зайцев и В.А. Романенко, Структура и свойства композиционного материала на основе алюминиевого сплава с добавлением углеродных нанотрубок, *Авиационные материалы и технологии*, 2019, № 4, 27–34. doi: [10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-4-27-34)
 8. C. Gabrielli, *Use and application of electrochemical impedance techniques*, Farnborough, 1990, 78 p.
 9. F. Brambilla, E. Campazzi, D. Sinolli, P.-J. Lathiere, et al., Accelerated corrosion testing: a productive tool, *Theses of The Annual Congress of the European Federation of Corrosion (EUROCORR 2018)*, Cracow, Poland, September 9–13, 2018, 120935.
 10. Н.А. Поклонский и Н.И. Горбачук, *Основы импедансной спектроскопии композитов*, Минск, БГУ, 2005, 130 с.
 11. D. Ramesh and T. Vasudevan, Evaluation of corrosion stability of water soluble epoxy-ester primer through electrochemical studies, *Materials Sciences and Applications*, 2012, **3**, no. 6, 333–347. doi: [10.4236/msa.2012.36049](https://doi.org/10.4236/msa.2012.36049)
 12. ISO 16773-4, *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens*, 2017.
 13. А.А. Гухман, *Применение теории подобия к исследованию процессов теплообмена*, Москва, Высшая школа, 1974, 328 с.
 14. V.A. Golovin and A.B. Il'in, Diffusion of highly corrosive media (HCM) into protective polymer coating materials, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 4, 1329–1366. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-8](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-8)
 15. Н.П. Жук, *Курс теории коррозии и защиты металлов*, Москва, Металлургия, 1976, 472 с.
 16. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and V.E. Kasatkin, Evolution of electrochemical impedance spectra of adaptive polymer anticorrosive coatings modified with carbon nanotubes exposed to corrosive environment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 1521–1534. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-7)

Processes of adaptation and protective characteristics growth in multilayer polymer coatings modified with carbon nanotubes

V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and V.A. Shchelkov*

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia

**E-mail: tehnolog@rocor.ru*

Abstract

The electrochemical (EC) properties of multilayer adaptive coatings (AC) modified with carbon nanotubes (CNT) have been studied. Within the framework of the theory of “reduced” geometric states, a methodological approach is formulated to compare the characteristics of the echoes of multilayer coatings of different thicknesses. The influence of AC modification by CNT has been studied. It is shown that CNTs have a significant effect on the EC characteristics. For the coatings under consideration, a positive value of the potential of the substrate under the coating with CNT is found. Moreover, with increasing exposure time, further refinement of both Pt and St3 protected substrates is observed. It is shown that the impedance kinetics of multilayer AC on different substrates can be described within the framework of a combination of known equivalent schemes (ES) (Voit, Mansfeld, Mansfeld–Voit), corresponding to models of defect-free coating, coatings with through pores and coatings with internal defects. It is shown that during exposure in an aggressive environment, the evolution of the coating/substrate ES system is observed. The nature of the evolution of the ES of the same coating is different on different metal substrates. It has been established that there is no obvious correlation of the potential of substrates (corroding St3 and inert Pt) with the corrosion potentials of the corresponding metals and with their corrosion resistance at an exposure of 3% NaCl. It is suggested that in the case of AC, the potential of the substrate is formed not only by the anodic process on the substrate, but also by EC processes of oxidation and structuring in the polymer base of the AC under the influence of the medium.

Keywords: *corrosion protection, adaptive coatings, carbon nanotubes, electrochemical impedance.*