

УДК 620.193.2

Эволюция электрохимических свойств и цифровое моделирование композиционных полимерных защитных покрытий в агрессивных средах

В.А. Головин* и С.А. Добриян

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

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

Аннотация

Рассмотрены вопросы эволюции электрохимических свойств многослойных полимерных композиционных покрытий и составляющих их грунтовочных и инертных изолирующих слоев на различных металлических подложках в хлоридных средах. Показано, что электрохимические модели для типичных функциональных слоев покрытия (изолирующего и грунтовочного) могут претерпевать существенные изменения в процессе экспозиции в агрессивных средах. Наименьшие изменения наблюдаются для изолирующего слоя с инертной полимерной основой и с инертными наполнителями, нанесенного на инертную (Pt) подложку: цифровая модель описывается простейшей эквивалентной схемой (ЭС) с одним характеристическим процессом релаксации во всем диапазоне времен экспозиции. Для того же покрытия на корродирующей стальной подложке подобная модель корректна только на начальной стадии экспозиции. В дальнейшем, по мере развития подпленочной коррозии, ЭС эволюционирует в систему с двумя релаксационными процессами. В грунтовочных покрытиях с коррозионно-активным металлическим наполнителем (Zn) ситуация усложняется и два релаксационных процесса фиксируются с начального периода экспозиции.

Для многослойных композиционных покрытий, содержащих пространственно разделенные слои с активными и инертными наполнителями, на корродирующей стальной подложке идентифицируются три характеристических времени релаксации. Это согласуется с моделью многофазных послойных объемно-наполненных полимерных композитов и обосновывает использование аддитивных ЭС Войта.

В рамках данного подхода были предложены цифровые модели эволюции электрохимических свойств для исследованных систем, включая инертные слои на стали и платине, тонкие и многослойные Zn-наполненные грунтовочные слои и многослойные покрытия из перечисленных материалов при разных температурах в хлоридных средах. Полученные результаты позволяют предложить методику неразрушающего EIS контроля физико-химических и коррозионных процессов в композиционных полимерных защитных покрытиях на разных стадиях экспозиции в агрессивных средах.

Ключевые слова: защита от коррозии, полимерные покрытия, подпленочная коррозия, спектроскопия электрохимического импеданса, эквивалентная схема.

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.; После доработки 06.04.2023 г.; Принята к публикации 06.04.2023 г.

1. Введение

Многослойные композиционные покрытия (Пк) являются эффективным средством противокоррозионной защиты [1]. Применение таких покрытий позволяет значительно упростить и удешевить защиту технологического оборудования из углеродистых сталей и является одной из альтернатив традиционному методу гуммирования.

Одним из направлений развития композиционных полимерных защитных покрытий является придание им адаптивных свойств и способности к локальному самовосстановлению. Эти свойства могут быть реализованы при использовании активных добавок различного типа [2, 3].

Однако механизм защитного действия и закономерности изменения электрохимических характеристик в агрессивных средах многослойных композиционных покрытий с активными противокоррозионными добавками изучены недостаточно и сформулированы фрагментарно [4–8].

Одной из причин является то, что активные добавки в композиционных Пк с верхними изолирующими слоями работают во внутренней агрессивной среде, состав которой отличается от состава внешнего раствора. Это меняет как термодинамику, так и кинетику электрохимических процессов.

Текущая ситуация в значительной степени также связана и с отсутствием неразрушающих методик, позволяющих комплексно исследовать электрохимические процессы как на защищаемой подложке, так и в грунтовочном слое, а также и в верхнем изолирующем лакокрасочном слое при длительной экспозиции в агрессивных средах.

Второй важной современной тенденцией, связанной с переходом к цифровому проектированию сложного оборудования и инженерных систем, является требование создания их цифровых моделей [9, 10]. Очевидно, что применительно к технологическому оборудованию, работающему в агрессивных средах, потребуются цифровые модели для всех составляющих системы, в том числе цифровые модели защитных покрытий.

Задачами данной работы являлись:

- оценка электрохимических и изолирующих свойств, как отдельных слоев, так и всего многослойного композиционного покрытия;
- выбор и проверка адекватных цифровых моделей для описания кинетики изменения электрохимических свойств покрытий в агрессивных средах;

- развитие методики спектроскопии электрохимического импеданса (EIS).

2. Объекты и методы

Объектами исследования являлись композиционные покрытия, состоящие из промышленной Zn–протекторной грунтовки МЕТАКОР-01 (М-01) ТУ 2312–003–11490792–99 и эпоксидного покрытия РОКОР-5095 (Р-5095) ТУ 2312–042–11490792–09 и индивидуальные покрытия только из грунтовочного и эпоксидного покрытий.

В работе исследовано поведение покрытий при длительной экспозиции в 3% растворе NaCl (3% NaCl) на инертной (платиновой, Pt) и корродирующей (стальной, Ст3) подложках при температурах от 20 до 60°C.

Основным методом исследований являлся метод спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) [11–14] в сочетании с методом потенциометрии. Площадь рабочего электрода (образца с покрытием) составляла 6,2 см².

Исследования импеданса проводили с помощью анализатора FRA-1 производства ИФХЭ РАН по методике ИСО, рекомендованной для полимерных покрытий [15], в диапазоне частот (100 кГц–0,1 Гц). Площадь вспомогательного платинового электрода составляла 16,9 см², что является достаточным и подтверждается тем, что ее уменьшение не сказывалось на результатах измерений. Параметры эквивалентной электрической цепи рассчитывали по полученным спектрам в программе DCS.

Измерение потенциала подложек с нанесенными покрытиями проводили непосредственно в ячейке для измерения импеданса относительно хлорсеребряного электрода с использованием цепи: исследуемый образец\рабочий раствор\KCl насыщенный\AgCl\Ag с платиновым вспомогательным электродом. Все значения потенциалов приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

3. Результаты и их обсуждение

Как известно, многослойные композиционные покрытия включают в себя несколько слоев различного состава, в том числе металлонаполненные грунты и верхние слои из инертных композиций.

С точки зрения системного подхода при изучении составных систем целесообразно вначале рассмотреть эволюцию электрохимических свойств отдельных слоев композиционных покрытий на инертной и корродирующей подложках [16].

3.1. Эволюция свойств индивидуальных покрытий на различных металлических подложках

3.1.1. Эпоксидные покрытия с инертными оксидными наполнителями на платине и стали

Вначале проведем сравнительный анализ поведения инертного покрытия на инертной платиновой (Pt) и корродирующей стальной (Ст3) подложках.

Ниже приведены диаграммы электрохимического импеданса в координатах Найквиста и Бодэ для эпоксидной эмали Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на Pt (Рисунки 1 и 2) и Ст3 подложках (Рисунки 3 и 4) в процессе выдержки в 3% NaCl, результаты их обсчета по эквивалентным схемам (Таблица 1).

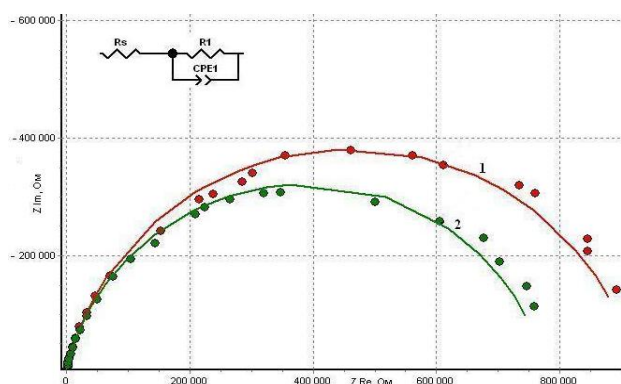


Рисунок 1. Диаграммы Найквиста покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на платиновой подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 30 суток (1) и 160 суток (2). (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС).

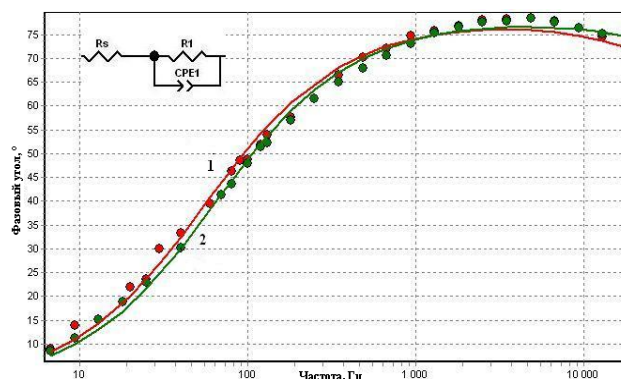


Рисунок 2. Диаграммы Бодэ покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на платиновой подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 30 суток (1) и 160 суток (2). (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС).

Годографы импеданса для инертной изолирующей эмали Р-5095 на инертной Pt подложке для всех времен экспозиции в 3% NaCl в области частот от 25 кГц до 6 Гц представляют собой полукруг со смещенным центром. По мере увеличения времени экспозиции форма годографов импеданса (Рисунок 1) и характеристики частотной зависимости угла потерь на диаграмме Бодэ (Рисунок 2) практически не меняются. Это соответствует наличию в частотном диапазоне до 6 Гц одного релаксационного процесса с характеристической частотой около 5 кГц.

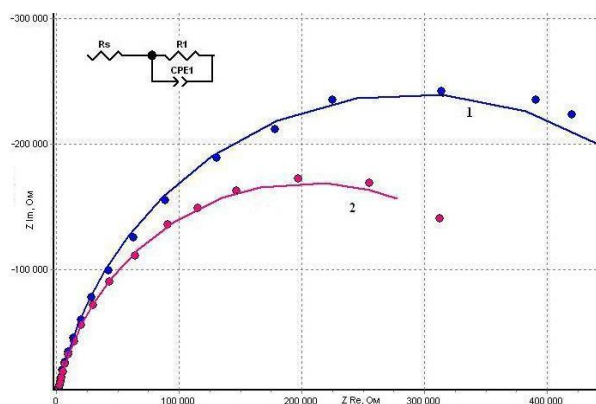


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 14 суток (1) и 30 суток (2). (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС).

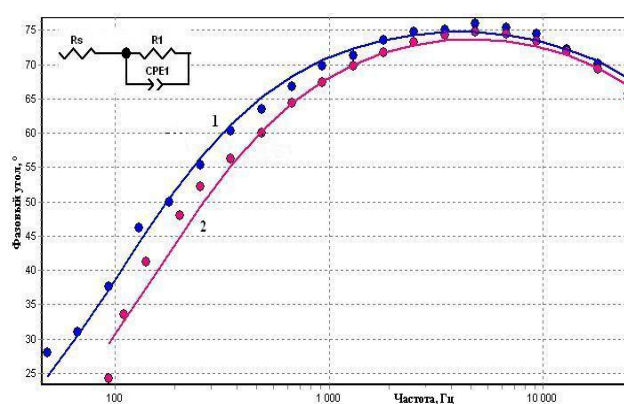


Рисунок 4. Диаграммы Бодэ покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 14 суток (1) и 30 суток (2). (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС).

Для этого же покрытия на стальной (Ст3) подложке EIS кинетика усложняется и становится двухстадийной. В начальный период экспозиции, как видно из данных (Рисунок 3), для рассматриваемого диапазона частот EIS характеристики качественно близки к зависимостям на инертной Pt подложке, хотя абсолютные значения импеданса на Ст3 несколько меньше. При этом частотная зависимость угла потерь на диаграмме Бодэ для Ст3 и Pt практически идентичны по величине. Это можно рассматривать как свидетельство отсутствия активного подпленочного коррозионного процесса Ст3 под покрытием Р-5095 в начальный период экспозиции (до 30 суток).

При больших временах экспозиции форма годографа на Ст3 приобретает более сложный вид (Рисунок 5). Анализ EIS спектров позволяет выделить в рассматриваемом диапазоне частот (без учета импеданса Варбурга) два релаксационных процесса (Рисунок 6) – высокочастотный (ВЧ) и среднечастотный (СЧ).

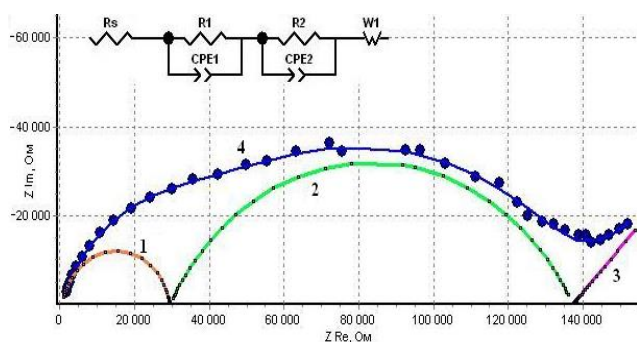


Рисунок 5. Диаграмма Найквиста покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 160 суток. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС: 1 – ВЧ процесс, 2 – СЧ процесс, 3 – импеданс Варбурга, 4 – интегральная зависимость).

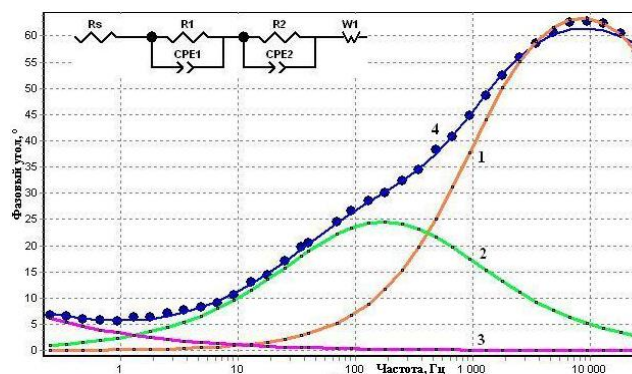


Рисунок 6. Диаграмма Бодэ покрытия Р-5095 с инертным наполнителем (TiO_2) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 160 суток. (Точки – эксперимент, линии – расчет по ЭС: 1 – ВЧ процесс, 2 – СЧ процесс, 3 – импеданс Варбурга, 4 – интегральная зависимость).

Параметры регистрируемых релаксационных процессов и значения элементов ЭС для покрытия Р-5095 на Pt и Ст3 в зависимости от времени экспозиции приведены ниже.

Обращает на себя внимание то, что потенциал Ст3 подложки под покрытием в процессе выдержки в 3% NaCl, в отличие от Pt подложки, падает (Таблица 1), но даже при максимальном времени экспозиции существенно превышает потенциал коррозии незащищенной Ст3, равный -500 мВ.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о влиянии типа подложки (инертная или корродирующая) и продуктов коррозии стальной подложки на весь комплекс электрохимических характеристик системы подложка/инертное покрытие.

Из качественного обсуждения первичных EIS данных и количественных результатов их обработки на основе ЭС могут быть предложены адекватные цифровые модели эволюции электрохимических свойств индивидуальных полимерных инертных защитных покрытий на различных металлических подложках.

Таблица 1. Эволюция электрохимических параметров покрытия Р-5095 на Pt и Ст3 при выдержке в 3% NaCl при 25°C для ЭС (Рисунок 3 и Рисунок 5) по результатам обработки первичных данных EIS.

Характеристики системы покрытие/подложка	Время экспозиции, сутки				
	7	30	60	130	160
Pt подложка					
R1, Ом	$8,2 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^5$	$9,4 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^5$
CPE–T1, Ф	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$
Характеристическая частота ВЧ процесса, Гц	3500	5000	3500	5000	5000
Потенциал (НВЭ) подложки, мВ	310	365	420	590	560
Характеристики системы покрытие/подложка	Время экспозиции, сутки				
	7	30	60	100	160
Ст3 подложка					
R1, Ом	$7,4 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$
CPE–T1, Ф	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Характеристическая частота ВЧ процесса, Гц	5000	5000	9000	9000	9000
R2, Ом	–	–	$2,7 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$
CPE–T2, Ф	–	–	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Характеристическая частота СЧ процесса, Гц	–	–	20	70	180
Потенциал (НВЭ) подложки, мВ	90	–35	–90	–	–100

3.1.2. Покрытия с активными твердофазными наполнителями на платине и стали

Так же как для инертного покрытия, вначале рассмотрим грунтовочный слой М-01 на инертной некорродирующей Pt подложке (Рисунки 7 и 8). Как отмечалось выше, рассматриваемый грунт является Zn–наполненным составом на эпоксидно-кремнийорганической основе.

Как видно, на Pt подложке тонкий Zn–наполненный грунтовочный слой при выдержке в 3% NaCl уже на начальном этапе проявляет два релаксационных максимума: ВЧ (5–10 кГц) и НЧ (0,8–5 Гц).

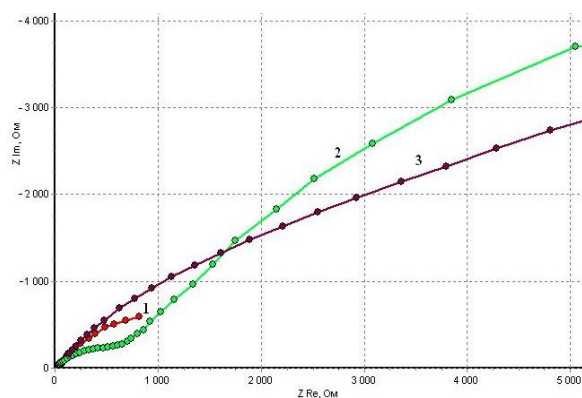


Рисунок 7. Диаграммы Найквиста тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на платиновой подложке после выдержки в 3% NaCl в течение: 1 – 3 суток, 2 – 30 суток, 3 – 100 суток.

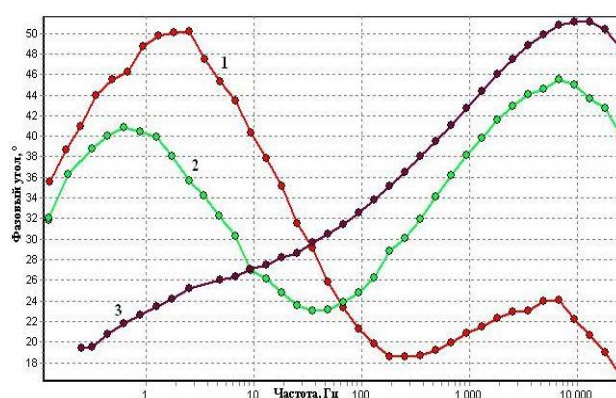


Рисунок 8. Диаграммы Бодэ тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на платиновой подложке после выдержки в 3% NaCl в течение: 1 – 3 суток, 2 – 30 суток, 3 – 100 суток.

Результаты расчета EIS данных показывают, что при небольших временах экспозиции (до 30 суток) наблюдается удовлетворительная аппроксимация при использовании ЭС Мансфелда [17] для пористых покрытий, в то время как ее модифицированный вариант (Таблица 3) обеспечивает аппроксимацию во всем исследованном временном интервале (Таблица 2).

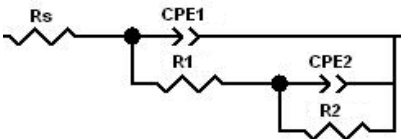
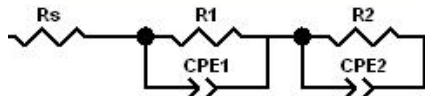
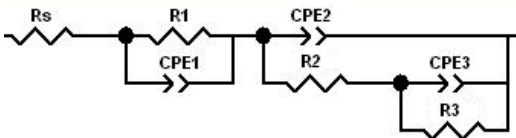
Более сложный вариант эволюции можно ожидать для этого же Zn-наполненного грунтового слоя М-01 на корродирующей стальной (Ст3) подложке, т.к. такую систему покрытие/подложка следует рассматривать уже как систему с двумя растворяющимися компонентами. Однако активизация и затухание окислительных процессов наполнителя и подложки с большой долей вероятности будет наблюдаться не одновременно. Так, на начальной стадии экспозиции в агрессивной среде должна преимущественно происходить коррозия Zn-протекторной добавки и маловероятно развитие коррозии стальной подложки. На заключительной стадии, по мере расходования Zn, его вклад в протекторную защиту подложки должен снижаться, что потенциально создает условия для проявления процесса подпленочной коррозии стальной подложки.

Данные обстоятельства усложняют выбор универсальной ЭС. В этой связи нами были рассмотрены аппроксимации EIS данных по нескольким альтернативным ЭС (Таблица 3).

Таблица 2. Значения элементов ЭС для грунта М-01, толщиной 30 мкм на Pt подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток.

Элементы ЭС	Эквивалентная схема Войта–Мансфельда			
	3 суток	30 суток	65 суток	100 суток
R1, Ом	8	270	310	1025
CPE–T1, Ф	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Характеристическая частота процесса, Гц	5000	7000	13000	9000
R2, Ом	40	550	750	2570
CPE–T2, Ф	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$
Характеристическая частота процесса, Гц	1300	180	700	700
R3, Ом	2160	11770	19000	28130
CPE–T3, Ф	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Характеристическая частота процесса, Гц	2,5	1,0	2,0	7,0
Ошибка, %	1,33	1,40	2,08	1,40

Таблица 3. Эквивалентные схемы для описания электрохимических свойств тонких протекторных грунтов на стальной подложке при больших временах выдержки в 3% NaCl при 25°C.

Наименование ЭС	Схема
Схема Мансфельда [17] для пористых покрытий	
Схема Войта для объемных малопористых композитов [14]	
Гибридная схема Войта–Мансфельда [16]	

Ниже (Рисунки 9–11, Таблица 4) приведены результаты аппроксимации годографов и частотных зависимостей по различным схемам.

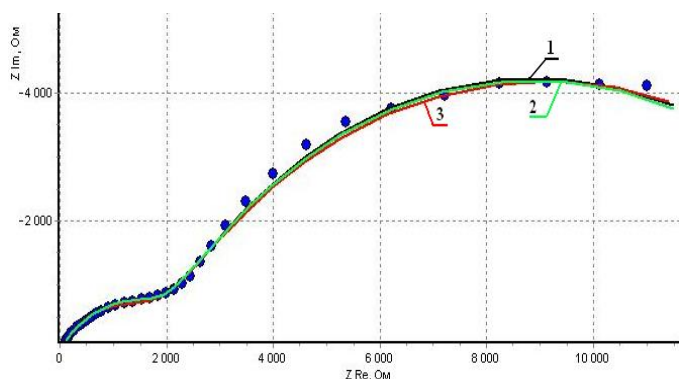


Рисунок 9. Диаграмма Найквиста тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток. (Точки – эксперимент, линии – аппроксимация по ЭС Мансфельда (1), Войта–Мансфельда (2) и Войта (3)).

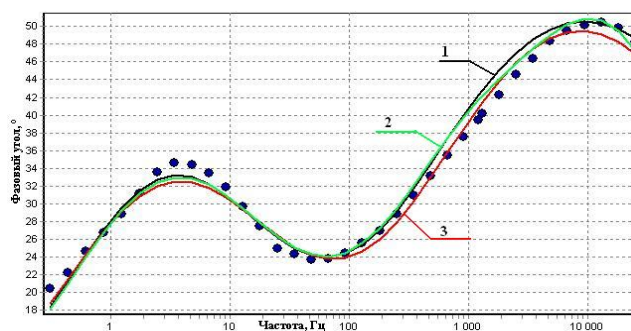


Рисунок 10. Диаграмма Бодэ тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток. (Точки – эксперимент, линии – аппроксимация по ЭС Мансфельда (1), Войта–Мансфельда (2) и Войта (3)).

Результаты расчета компонентов ЭС импеданса тонкого Zn-протекторного грунта на Ст3 различными схемами приведены ниже (Таблица 4).

Как видно из данных таблицы, ошибки аппроксимации по всем трем схемам близки (1,45–1,98%), но наименьшая ошибка (1,45%) получена при использовании гибридной схемы Войта–Мансфельда. Впрочем, такой результат вполне ожидаем, т.к. эта схема содержит большее (+2) количество элементов. Дополнительные аргументы в пользу предпочтительного выбора могут быть получены при изучении Zn-протекторных грунтовочных слоев различной толщины.

3.1.3. Оценка корректности моделей для пористого и сплошного покрытия с активными твердофазными наполнителями на Ст3 подложке

Нанесение слоев полимерного защитного покрытия, как правило, осуществляется в несколько проходов, что приводит к перекрытию сквозных дефектов [18].

В таких системах некоторые частицы Zn являются легко доступными для агрессивной среды, а другие временно блокированы, т.к. лежат в глубинных слоях. Это приводит к неравномерному развитию коррозионного процесса, что должно отражаться на EIS характеристиках и усложняет выбор ЭС.

В этой связи проверку корректности и общности выбора модели для слоев, наносимых в несколько проходов, целесообразно осуществлять по моделям пористого и сплошного (малопористого) грунта.

Таблица 4. Значения элементов ЭС для грунта М-01, толщиной 30 мкм на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток, рассчитанные по различным схемам.

Элементы ЭС	Эквивалентная схема		
	Мансфельда	Войта	Войта–Мансфельда
R1, Ом	$2,3 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^2$
CPE–T1, Ф	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$
Характеристическая частота процесса, Гц	9000	9000	9000
R2, Ом	$1,4 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^3$
CPE–T2, Ф	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Характеристическая частота процесса, Гц	3,5	3,5	1800
R3, Ом	–	–	$1,4 \cdot 10^4$
CPE–T3, Ф	–	–	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Характеристическая частота процесса, Гц	–	–	3,5
Ошибка, %	1,88	1,98	1,45

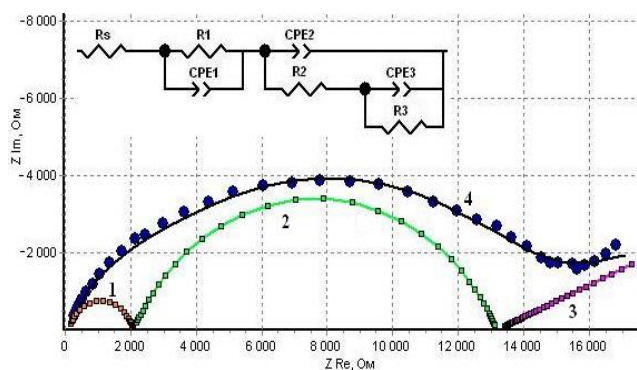
Таковыми моделями могут быть рассмотренная выше гибридная модель Войта–Мансфельда, которая показала наименьшую ошибку аппроксимации для тонких слоев, и модель многослойного объемно-наполненного композита, т.н. «3-х фазная модель Войта».

Последняя модель исходит из представления о Zn–протекторном грунтовочном слое в процессе эксплуатации как о 3-х фазной системе с объемно или послойно распределенными фазами, которые различаются по своим диэлектрическим свойствам. Таковыми фазами являются:

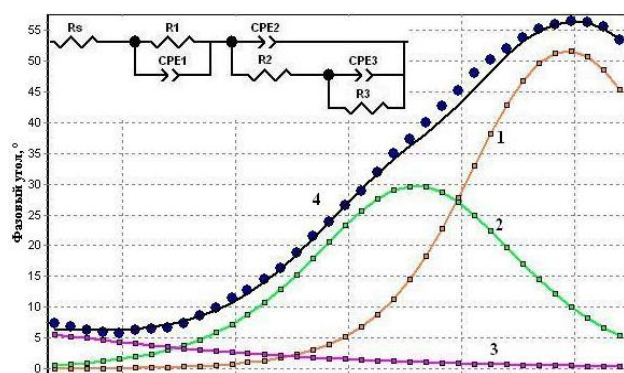
- полимерная матрица;
- изначально введенные в ее состав частицы Zn порошка;
- частицы гидратированных оксидов Zn, которые образуются в процессе его окисления при воздействии агрессивной среды.

Эта модель является весьма гибкой, т.к. изначально жестко не связывает релаксационные явления с определенными процессами, например, с капиллярным переносом, который может сильно изменяться при многослойном нанесении Пк.

Результаты аппроксимации двумя рассматриваемыми схемами приведены ниже (Рисунки 11 и 12, Таблица 5).

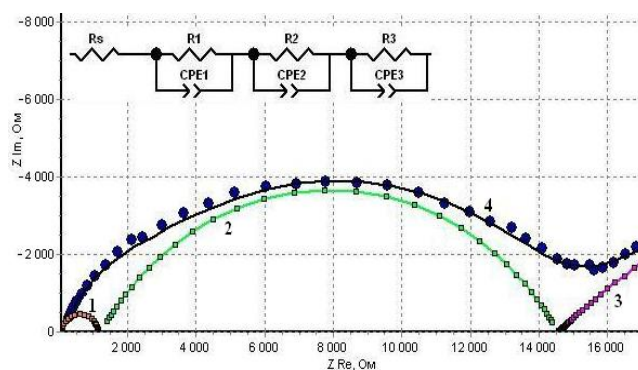


А

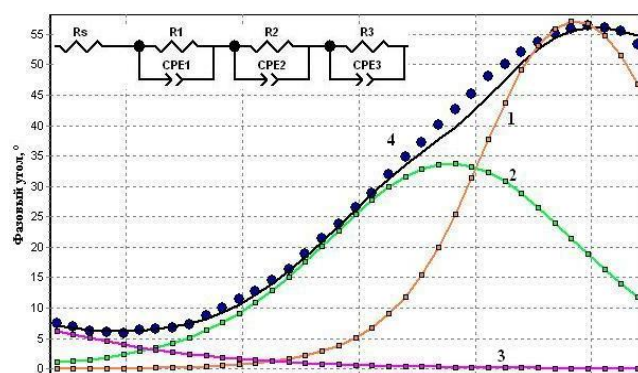


Б

Рисунок 11. Диаграмма Найквиста (А) и диаграмма Бодэ (Б) многослойного (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток и ее аппроксимация по схеме Войта–Мансфелда для пористых ПК (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.



А



Б

Рисунок 12. Диаграмма Найквиста (А) и диаграмма Бодэ (Б) многослойного (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток и ее аппроксимация по 3-х фазной схеме Войта для сплошных ПК (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

Таблица 5. Результаты расчета компонентов ЭС для грунта М-01 при многослойном нанесении слоем повышенной толщины (100 мкм) после выдержки в 3% NaCl в течение 100 суток.

Параметры ЭС	Эквивалентная схема	
	Войта–Мансфельда	3-х фазная модель Войта
R1, Ом	$1,9 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$
CPE–T1, Ф	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
CPE–Ph1	0,83	0,92
Характеристическая частота процесса, Гц	9000	7000
R2, Ом	$1,1 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$
CPE–T2, Ф	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
CPE–Ph2	0,70	0,64
Характеристическая частота процесса, Гц	500	700
R3, Ом	$1,6 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^4$
CPE–T3, Ф	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
CPE–Ph3	0,25	0,44
Характеристическая частота процесса, Гц	0,25	0,25
Ошибка, %	2,39	1,13

Как видно, аппроксимация, как годографа, так и частотной зависимости возможна любой из двух схем, при этом среднеквадратичные ошибки между расчетными и экспериментальными зависимостями для обеих ЭС кардинально не различаются (2,39 и 1,13). Однако при использовании гибридной схемы Войта–Мансфельда наблюдается явное расхождение в области низкочастотных процессов (Рисунок 12, А), а также расчетные значения ряда компонентов ЭС теряют физический смысл (R3 и CPE–Ph3 в Таблице 5).

Это позволяет заключить, что для толстослойных грунтовочных покрытий, наносимых в несколько проходов, лучшая аппроксимация при сохранении физически обоснованных значений компонентов ЭС возможна в рамках 3-х фазной модели Войта с хорошо разделимыми тремя характеристическими частотами.

Следует отметить, что при использовании модели Войта не накладываются формальные ограничения на характер расположения составляющих композиционного материала. Это может быть как объемно-наполненный композит, так и послойно-неоднородный композит. Именно поэтому рассматриваемая модель достаточно

корректно описывает многослойные покрытия из объемно-наполненных полимерных материалов.

Представляется, что данный подход может быть применен и для других типов многослойных противокоррозионных композиционных полимерных покрытий.

3.2. Эволюция электрохимических свойств композиционных покрытий на Ст3 подложке

Как отмечалось выше, особый интерес для обеспечения противокоррозионной защиты представляют многослойные покрытия со специализированными слоями различного состава и свойств. Результаты исследования таких Пк, нанесенных на Ст3 подложку, имеют большее практическое значение.

Исходя из рассмотренных выше EIS результатов и проведенной оценки оптимальных ЭС для индивидуальных слоев композиционного покрытия, ожидается, что возможная ЭС для многослойного покрытия аддитивна.

Вместе с тем предположение о полной аддитивности импеданса композиционного покрытия требует проверки, т.к. состав внутреннего раствора электролита в полимерах может отличаться от состава внешнего раствора [19] и, следовательно, нижний грунтовочный слой будет работать уже в других условиях. Ниже приведены первичные данные EIS кинетики (Рисунки 13 и 14) и результаты обработки для композиционного покрытия М-01 (60 мкм)+Р-5095 (100 мкм) на стальной подложке в процессе экспозиции в 3% NaCl в течение 344 суток при температуре 20°C и 7 суток при 60°C.

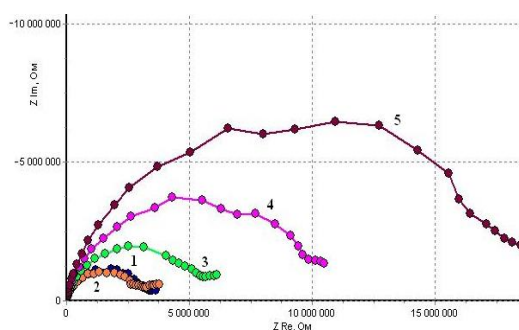


Рисунок 13. Диаграммы Найквиста композиционного Пк М-01 (60 мкм)+Р-5095 (100 мкм) на стальной подложке в процессе экспозиции в 3% NaCl в течение: 1 – 30 суток, 2 – 100 суток, 3 – 200 суток, 4 – 344 суток, 5 – 350 суток.

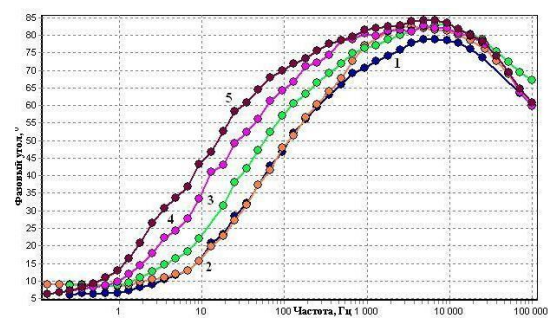


Рисунок 14. Диаграммы Бодэ композиционного Пк М-01 (60 мкм)+Р-5095 (100 мкм) на стальной подложке в процессе экспозиции в 3% NaCl в течение: 1 – 30 суток, 2 – 100 суток, 3 – 200 суток, 4 – 344 суток, 5 – 350 суток.

3.2.1. Оценка корректности моделей EIS для композиционных покрытий (КПК)

Как следует из представленных результатов, и формы годографа, и частотные зависимости Бодэ являются сложносоставными для всех времен экспозиции. Особенно ярко это проявляется при больших временах выдержки в агрессивной среде.

Следует отметить, что при больших временах экспозиции регистрируется НЧ процесс с характеристической частотой в диапазоне 1–5 Гц, что может быть связано с развитием электрохимического процесса окисления Zn.

Экспериментальные данные для композиционного покрытия М-01 (60 мкм) + Р-095 (100 мкм) и их аппроксимация по различным ЭС, представленным в таблице (Таблица 3), в частности гибридной схемой Войта–Мансфелда и 3-х фазной схемой Войта, приведены ниже (Рисунки 15–18, Таблица 6).

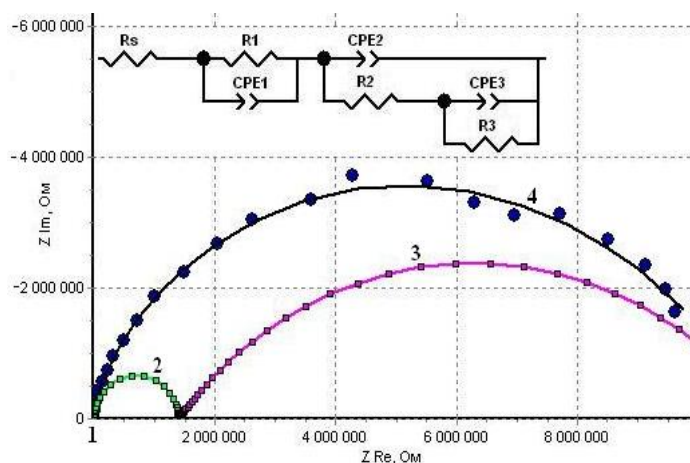


Рисунок 15. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20°C) и ее аппроксимация по гибридной схеме Войта–Мансфелда (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

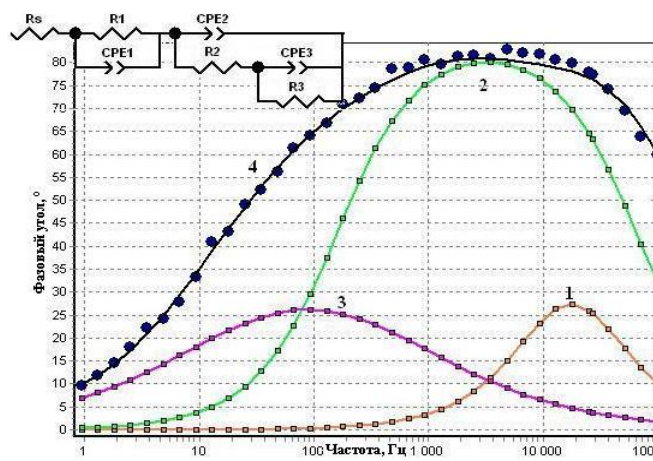


Рисунок 16. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20°C) и ее аппроксимация по гибридной схеме Войта–Мансфелда (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

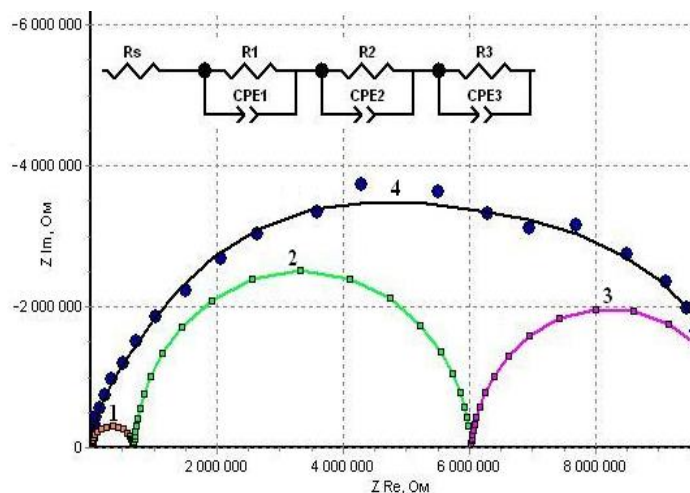


Рисунок 17. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20°C) и ее аппроксимация по 3-х фазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

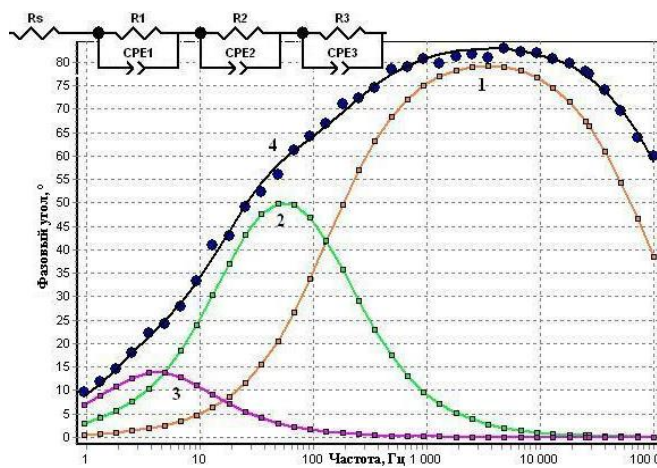


Рисунок 18. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20°C) и ее аппроксимация по 3-х фазной схеме Войта (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие.

Как видно из результатов (Рисунки 15 и 16), гибридная ЭС Войта–Масфелда, также как и в случае многослойного грунтовочного покрытия (Таблица 5), не позволяет удовлетворительно описать экспериментальные результаты (R_1 , $CPE-Ph1$ и характеристические частоты в Таблице 6).

В тоже время ЭС Войта для 3-фазных композитов, так же как и для многослойных грунтовочных покрытий, обеспечивает корректное описание во всем временном диапазоне, в том числе и при больших временах экспозиции, и, что также важно, при различных температурах в диапазоне 20–60°C (Рисунки 19–24, Таблица 7).

Таким образом, при использовании ЭС Войта для 3-фазных композитов может быть проведено корректное описание EIS данных и выделение релаксационных процессов во всем диапазоне времен экспозиции и температур.

Таблица 6. Результаты расчета элементов ЭС для композиционного покрытия (Zn–наполненный протекторный грунт М-01 + инертное верхнее ПК Р-5095) толщиной (60 и 100 мкм соответственно) после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток при температуре 20–25°C.

Элементы ЭС	Эквивалентная схема	
	Войта–Мансфельда	3-х фазная модель Войта
R1, Ом	$2,8 \cdot 10^3$	$6,8 \cdot 10^5$
CPE–T1, Ф	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$
CPE–Ph1	1,42	0,94
Характеристическая частота процесса, Гц	18000	3500
R2, Ом	$1,4 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^6$
CPE–T2, Ф	$9,3 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
CPE–Ph2	0,96	0,96
Характеристическая частота процесса, Гц	3500	50
R3, Ом	$9,7 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$
CPE–T3, Ф	$7,3 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
CPE–Ph3	0,58	0,94
Характеристическая частота процесса, Гц	90	3,5
Ошибка DCS, %	3,92	1,77

Обобщая, можно заключить, что применительно к рассматриваемым защитным толстослойным полимерным покрытиям наиболее универсальным должно быть описание, базирующееся на представлении о них как о многофазных послойных объемно-наполненных композитах. Таким способом удалось адекватно обработать EIS данные для всех исследованных нами систем, включая инертные слои на Ст3 и Pt, тонкие и многослойные Zn–наполненные грунтовочные слои и многослойные покрытия из перечисленных слоев, при разных температурах.

Логичной также является эволюция ЭС в процессе выдержки в агрессивной среде. При этом ключевым физико-химическим параметром при прогнозировании эволюции схем является изменение фазового состава материала слоев полимерного защитного покрытия при воздействии агрессивной среды. Вторым фактором при переходе от модельных систем к реальным покрытиям является снижение пористости при многослойном нанесении композита.

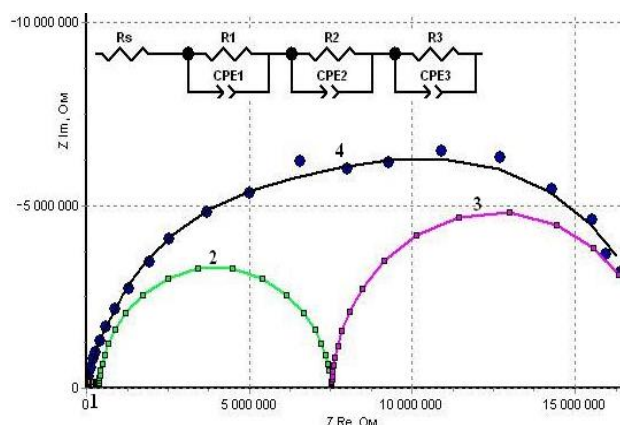


Рисунок 19. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 20°C.

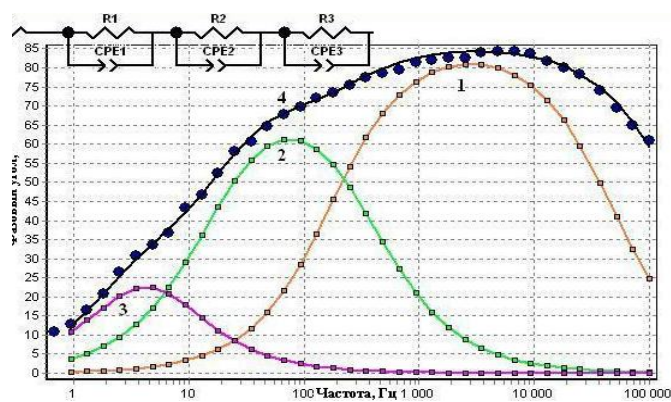


Рисунок 20. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-0+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 20°C.

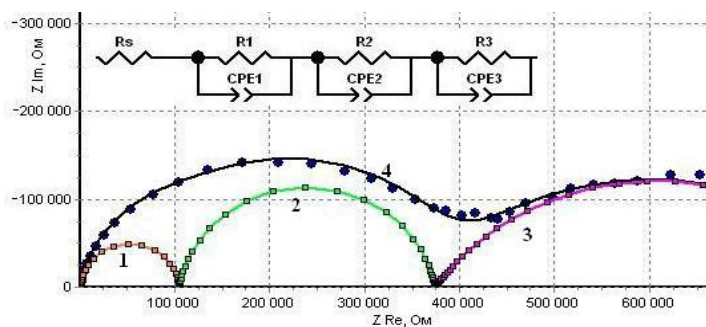


Рисунок 21. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 40°C.

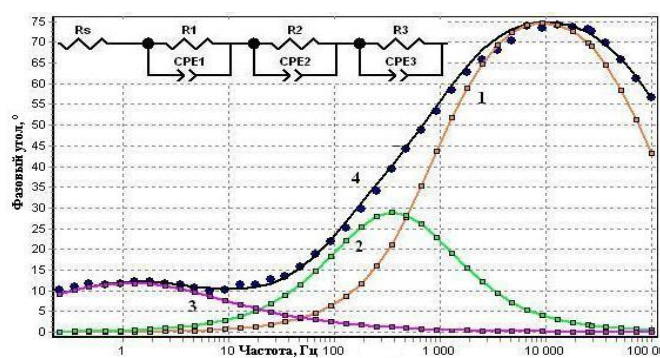


Рисунок 22. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 40°C.

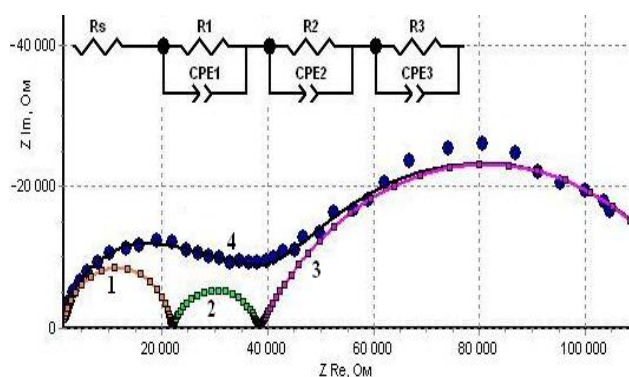


Рисунок 23. Диаграмма Найквиста композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 60°C.

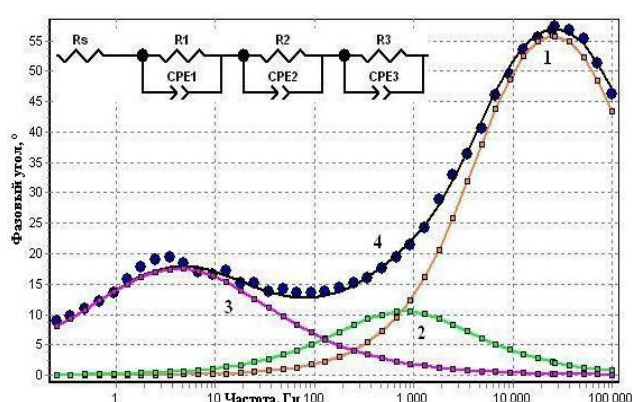


Рисунок 24. Диаграмма Бодэ композиционного ПК (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после выдержки в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C), затем 6 суток (при 60°C) и ее аппроксимация (4) с разложением на ВЧ (1), СЧ (2) и НЧ (3) составляющие. Данные получены при 60°C.

Таблица 7. Значения элементов ЭС, рассчитанных по 3-х фазной схеме Войта, для композиционного покрытия (Zn–протекторный грунт М-01+верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после экспозиции в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C) и 6 суток (при 60°C).

Элементы ЭС	Температура измерения, °C		
	20	40	60
R1, Ом	$3,6 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^4$
CPE–T1, Ф	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$
Характеристическая частота процесса, Гц	3500	9000	25000
R2, Ом	$7,2 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$
CPE–T2, Ф	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$7,3 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Характеристическая частота процесса, Гц	70	350	700
R3, Ом	$1,0 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^4$
CPE–T3, Ф	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Характеристическая частота процесса, Гц	5	1,5	5

Таким образом, ЭС на основе комбинации элементов Войта корректно аппроксимирует EIS результаты во всем диапазоне времен экспозиции, а также при переходе от тонких покрытий к многослойным конструкциям.

3.3. Эффективная энергия активации при температурно-временных циклах экспозиции в агрессивной среде

Существенным преимуществом использования схем Войта является также упрощение выделения характеристических частот для релаксационных процессов. Выделены 3 группы процессов:

- ВЧ – присутствует для всех исследованных систем, как на Pt, так и на Ст3 подложке, как с инертным, так и с корродирующим (Zn) наполнителем. Диапазон от 3,5 кГц до 9,0 кГц. При повышении температуры частота ВЧ процесса растет до 25 кГц.
- СЧ – присутствует только в системах, содержащих корродирующий компонент: или Zn, или Ст3. Диапазон частот от 50 до 700 Гц. С повышением температуры частота СЧ процесса растет.
- НЧ – появляется в многослойных системах при больших временах выдержки в агрессивной среде. Диапазон частот от 0,25 до 90 Гц. С повышением температуры частота НЧ не меняется.

Вместе с тем остается открытым вопрос о поиске дополнительных критериев соотнесения максимумов поглощения на диаграммах Бодэ (ВЧ, СЧ, НЧ) к тем или иным физико-химическим процессам, происходящим в такой сложной системе как композиционное покрытие.

Нам представляется, что для идентификации процессов необходимы испытания при дополнительных воздействиях, в которых вклады процессов в EIS будут меняться. Таким дополнительным воздействием может быть изменение температуры, которая по-разному влияет на процессы диффузии и коррозии.

Принципиально возможно проведение испытаний при различных температурных режимах экспозиции и измерения. При этом более информативным является проведение измерений EIS при разных температурах после экспозиции в одинаковых условиях. В качестве критерия природы процесса могут быть использованы значения эффективных энергий активации.

Как отмечалось выше для композиционных покрытий, состоящих из грунтовочного слоя с активным Zn наполнителем и верхнего инертного слоя, на стальной подложке выделены три основных релаксационных процесса. Значения эффективных энергий активаций для процессов, рассчитанных по величинам активных сопротивлений (R_1 , R_2 , R_3) в Арениусовских координатах для 3-х фазной схемы Войта, приведены ниже (Таблица 8).

Таблица 8. Энергии активации и частоты характеристических процессов, рассчитанные по 3-х фазной схеме Войта, композиционного полимерного покрытия (Zn–протекторный грунт М-01+ верхнее инертное ПК Р-5095) на стальной подложке после экспозиции в 3% NaCl в течение 344 суток (при 20–25°C) и 7 суток (при 60°C).

Параметры процесса	Диапазон частот характеристических релаксационных процессов, Гц		
	1–10	100–1000	5000–100000
Эффективная энергия активации, кДж/моль	67	112	75
Характеристическая частота процесса, Гц	2,5	500	25000

Как видно из результатов расчета, энергии активации НЧ (1–5 Гц) и ВЧ (25–5 кГц) процессов близки (~65–75 кДж/моль) и характерны для диффузии низкомолекулярных веществ, в том числе и воды (40–70 кДж/моль) в полимерах. В то время как процесс, регистрируемый в области СЧ (70–700 Гц) характеризуется существенно более высоким значением энергии активации (112 кДж/моль), характерным для химических реакций [20, таблица 36.3].

Учитывая, что подпленочный коррозионный процесс стальной подложки при использовании Zn–протекторных грунтов и композиционных покрытий после удаления покрытия не был выявлен, высказано предположение, что среднечастотный (СЧ) процесс является процессом коррозии активной твердофазной Zn добавки. Зарегистрированный диффузионный НЧ процесс, отсутствующий у инертных покрытий, но имеющий значения энергии активации, характерные для диффузии, может быть отнесен к диффузии продуктов коррозии Zn или воды в них.

4. Заключение

Рассмотрены вопросы эволюции электрохимических свойств многослойных полимерных композиционных покрытий и составляющих их грунтовочных и инертных изолирующих слоев на различных металлических подложках в хлоридных средах.

Показано, что электрохимические модели для типичных функциональных слоев покрытия (изолирующего и грунтовочного) могут претерпевать существенные изменения в процессе экспозиции в агрессивных средах.

Электрохимические модели также учитывают электрохимическую активность наполнителя, толщину и многослойность покрытия.

В рамках данного подхода были предложены цифровые модели эволюции электрохимических свойств для исследованных систем, включая инертные слои на стали и платине, тонкие и многослойные Zn–наполненные грунтовочные слои и

многослойные покрытия из перечисленных материалов при разных температурах в хлоридных средах.

Для многослойных композиционных покрытий, содержащих пространственно разделенные слои с активными и инертными наполнителями, на корродирующей стальной подложке идентифицируются три характеристических времени релаксации. На начальной стадии воздействия коррозионно-активной среды может быть использована модифицированная комплексная модель Мансфельда/Войта, учитывающая наличие исходной технологической дефектности [16]. При больших временах экспозиции для адаптивных покрытий предпочтительной является модель многофазных послойных объемно-наполненных полимерных композитов, т. н. 3-х фазная ЭС Войта.

Полученные результаты позволяют предложить методику неразрушающего EIS контроля физико-химических и коррозионных процессов в композиционных полимерных защитных покрытиях на разных стадиях экспозиции в агрессивных средах.

5. Литература

1. ISO 12944-5. ЛАКИ И КРАСКИ. Защита от коррозии стальных конструкций системами защитных покрытий. Часть 5: Комбинации защитных красок.
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. J.H.W. de Wit, D.H. van der Weijde, G. Ferrari, *Organic coatings of corrosion mechanisms in theory and practice, second edition*, Marcel, Dekker, 2002, **19**, 768 p. doi: [10.1201/9780203909188](https://doi.org/10.1201/9780203909188)
5. Т.Н. Останина, *Электрохимическое поведение и физико-химические свойства металлонаполненных покрытий*, диссертация на соискание степени д.х.н. по специальности 02.00.05 – электрохимия, Екатеринбург, 2003, 226 с.
6. V.A. Golovin., S.A. Dobriyan, V.A. Shchelkov and A.I. Shcherbakov, Electrochemical properties of Zn-rich primers and composite coatings on various metal substrates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **6**, no. 4, 56–73. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-1-4](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-4)
7. A. Meroufela and S. Touzain, EIS characterization of new Zinc-rich powder coatings. *Prog. Org. Coat.*, 2007, **59**, no. 3, 197–205. doi: [10.1016/j.porgcoat.2006.09.005](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.09.005)
8. J.R. Vilche, E.C. Bucharsky and C.A. Giudice, Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention of naval steel, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, no. 6, 1287–1309. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00144-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00144-5)

-
9. K.T. Ulrich and S.D. Eppinger, *Product Design and Development*, Irwin Mc Graw-Hill, 2000, 358p.
 10. Е.И. Яблочников и Д.Д. Куликов, *Моделирование приборов, систем и производственных процессов*, ИТМО, Санкт-Петербург, 2008, 153 с.
 11. X. Liu, J. Xiong, Y. Lv and Y. Zuo, Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS, *Prog. Org. Coat.*, 2009, **64**, no. 4, 497–503. doi: [10.1016/j.porgcoat.2008.08.012](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.012)
 12. S. Shreepathi, A.K. Guin, S.M. Naik and M.R. Vattipalli, Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life, *J. Coat. Technol. Res.*, 2011, **8**, no. 2, 191–200. doi: [10.1007/s11998-010-9299-5](https://doi.org/10.1007/s11998-010-9299-5)
 13. F. Brambilla, E. Campazzi, D. Sinolli, P-J Lathiere, etc. Accelerated corrosion testing: a predictive tool, *Theses of The Annual Congress of the European Federation of Corrosion EUROCORR*, Cracow, Poland, 120935, 2018.
 14. Н.А. Поклонский и Н.И. Горбачук, *Основы импедансной спектроскопии композитов*, Мн.: БГУ, 2005, 130 с.
 15. ISO 16773(1–4), *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high – impedance coated specimens*, 2009. doi: [10.3403/BSENISO16773](https://doi.org/10.3403/BSENISO16773)
 16. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and V.E. Kasatkin, Spectroscopy of electrochemical impedance (EIS) of composite polymer coatings on metal substrates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 697–709. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-15)
 17. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coating, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, 187–202.
 18. P. Vertuest, Anti-corrosion properties of zinc powder paints using nano zinc metal powder, *China Coatings Journal*, 2009, July, 24–36.
 19. V.A. Golovin, A.B. Il'in, A.D. Aliev and V.A. Rabinkov, Mass transfer of phosphorus-containing corrosion inhibitors in epoxy protective coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2019, **55**, no. 7, 1–7. doi: [10.1134/S2070205119070050](https://doi.org/10.1134/S2070205119070050)
 20. *Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. 2*, Под ред. А.А. Герасименко, М.: Машиностроение, 1987, 784 с.

Evolution of electrochemical properties and digital modeling of composite polymer protective coatings in aggressive environments

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

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences

*E-mail: golovin@rocor.ru

Annotation

Evolution of electrochemical properties of multilayer polymer composite coatings and their constituent primer and inert insulating layers on various metal substrates in chloride media are considered.

It is shown that electrochemical models for typical functional coating layers (insulating and priming) can undergo significant changes during exposure in aggressive environments.

The smallest changes are observed for an insulating layer with an inert polymer base and with inert fillers deposited on an inert (Pt) substrate: the digital model is described by the simplest equivalent circuit (ES) with one characteristic relaxation process over the entire exposure time range.

For the same coating on a corroding steel substrate, such a model is correct only at the initial stage of exposure. Later, as the under film corrosion develops, the ES evolves into a system with two relaxation processes. In primer coatings with a corrosive metal filler (Zn), the situation becomes more complicated and two relaxation processes are recorded from the initial exposure period.

For multilayer composite coatings containing spatially separated layers with active and inert fillers, three characteristic relaxation times are identified on a corroding steel substrate. This is in accordance with the model of multiphase layered bulk-filled polymer composites and justifies the use of additive Voigt ES.

Digital models of the evolution of electrochemical properties for all the studied systems were proposed, including inert layers on steel and platinum, thin and multilayer Zn-filled primer layers and multilayer coatings of the listed materials at different temperatures in chloride media. The obtained results also allow us to propose a method of non-destructive EIS control of physico-chemical and corrosion processes in composite polymer protective coatings at different stages of exposure in aggressive environments.

Keywords: *corrosion protection, polymer coatings, under film corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, equivalent circuit.*