

УДК 620.19:620.193:620.197:620.198:620.197-6

Управление восстановлением электроизоляционных свойств адаптивных металлонаполненных грунтов при экспозиции в агрессивных средах.

В.А. Головин* и С.А. Добриян

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

e-mail: golovin@rocor.ru

Аннотация

В рамках разработки концепции создания «умных» адаптивных полимерных противокоррозионных покрытий изучены закономерности изменения электрохимических свойств многослойных Zn-наполненных покрытий в диапазоне от 23 до 60°C в течение длительной выдержки до 150 суток в 3% NaCl. Показано, что при низких температурах и, следовательно, невысоких скоростях коррозии цинкового (Zn) наполнителя для снижения пористости и создания условий для роста электроизоляционных свойств покрытия. целесообразно использование многослойной конструкции грунтовочного слоя. Активизация процесса самовосстановления в многослойных покрытиях может быть реализована при повышении температуры. Так, уже при 40°C модуль импеданса начинает расти во всем диапазоне частот. Фиксируется рост омической составляющей в высокочастотной (ВЧ) области при одновременном падении емкости и росте модуля угла диэлектрических потерь до 86°, что свидетельствует о повышении гидрофобности материала покрытия. Параллельно наблюдается активация протекторных свойств. Полученные результаты показывают, что оптимизация конструкции покрытия, в частности многослойность, в сочетании с ускорением в нем процессов внутренней диффузии и коррозии, позволяют придать покрытию «умные» свойства за счет реализации роста модуля импеданса и блокировки дефектов корродирующим металлическим дисперсным наполнителем при одновременном существенном продлении периода протекторной защиты.

Ключевые слова: электрохимический импеданс, полимерные покрытия, «умные» адаптивные покрытия, самовосстановление.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-59-79](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-59-79)

Введение

Использование т.н. «умных» композиционных материалов является перспективным направлением снижения исходной технологической и

эксплуатационной дефектности противокоррозионных покрытий (ПК) [1]. Особенно подходящими объектами для придания «умных» свойств являются композиты на основе полимерных материалов. Это обусловлено как высокой лабильностью (изменчивостью) физической и химической структуры полимеров, так и простотой создания объемнонаполненных и послойно-градиентных композиционных структур [1, 2, 3].

Применительно к противокоррозионным покрытиям искомым проявлением «умных» свойств, прежде всего, является эффект адаптации покрытия к агрессивной среде и компенсации ее негативного воздействия. В литературе описаны несколько возможных механизмов придания противокоррозионным покрытиям «умных» свойств. Предлагается использовать высвобождаемые нано- и микрокапсулированные ингибиторы коррозии [1], активные олигомерные добавки [1, 2, 3], в том числе отверждаемые проникающей средой [1], и твердофазные активные добавки, способные блокировать внутренние дефекты нерастворимыми продуктами коррозии [1].

Возможны также комбинации различных способов повышения защитной способности при воздействии агрессивной среды. Показано, что рост защитной способности в хлоридсодержащих средах наблюдается для Zn-наполненных систем с введенными микрокапсулированными (МК) ингибиторами на основе фосфонатов [1].

Другим возможным комплексным решением является использование «умного» грунта в составе многослойных покрытий из различных материалов. Так, для двухслойных покрытий из «умного» грунта с активной твердофазной добавкой и верхнего слоя из инертной эмали электроизолирующие свойства могут быть увеличены в 50 – 100 раз при экспозиции в 3% NaCl [1].

Однако механизм роста защитного действия в многослойных и градиентных полимерных покрытиях является комплексным, т.к. дополнительно возможен эффект как от снижения сквозной пористости за счет перекрытия дефектов, так и вследствие изменения состава агрессивной среды, диффузионно проникающей через верхний изолирующий слой к «умному» грунту.

В этой связи для исследования закономерностей и механизма самовосстановления целесообразно, прежде всего, исследовать системы с преобладающим механизмом, что выполняется в многослойных покрытиях со слоями одинакового состава.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния послойной конструкции покрытий на основе полимерных композитов, содержащих твердофазные активные металлические добавки, на изменение электрохимических свойств и оценка возможности роста изолирующих свойств таких покрытий при экспозиции в 3% NaCl при различных температурах.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования

Объектами исследования являлись Zn-наполненные грунтовочные покрытия, нанесенные на подложку из стали (Ст3). Изучаемые грунты представляют собой высоконаполненные системы, в которых должны быть сформированы протяженные кластеры металлических частиц. Это может быть обеспечено при содержании металлического порошка около 48–50 об. %, что соответствует содержанию Zn порошка в диапазоне 85–87 масс. %.

Поскольку такая высоконаполненная система должна сохранять технологические свойства при нанесении, традиционным решением является введение летучих органических разбавителей, что также способствует лучшему проникновению грунтовочного состава в поры и дефекты на поверхности защищаемого металла. Недостатком введения летучих веществ в состав высоконаполненного композита является рост технологической пористости пленки покрытия. Однако это может быть использовано для получения модельных покрытий с повышенной технологической пористостью из промышленных материалов.

Указанным методом получались как тонкие покрытия (толщиной около 30 мкм), так и многослойные покрытия толщиной 100 мкм. Толстослойные покрытия получались путем последовательного нанесения 4 слоев с промежуточной сушкой каждого слоя. Использовался промышленный грунт марки МЕТАКОР-01 (М-01) ТУ 2312-003-11490792-99.

Методы исследования и выбора цифровых моделей

Исследования изменения электрохимических свойств покрытий на стальной (Ст3) подложке продолжались до 150 суток в растворе 3% NaCl при температурах от 23 до 60°C.

В работе использовался комплекс электрохимических методов: метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) [1, 2, 3, 4] в сочетании с методом потенциометрии. Площадь рабочего электрода (образца с покрытием) составляла 6,2 см².

Как известно СЭИ метод позволяет получить комплексную оценку электрохимических свойств систем подложка/покрытие, на основе которой могут быть предложены цифровые модели, в том числе и для адаптивных покрытий [12, 15].

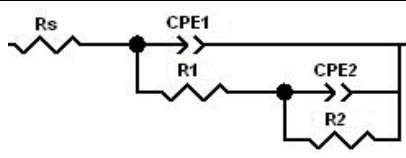
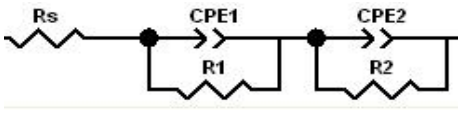
Исследования импеданса проводили с помощью анализатора FRA-2 производства ИФХЭ РАН по методике ИСО, рекомендованной для полимерных покрытий [1], в диапазоне частот (25 кГц–0,25 Гц). Площадь вспомогательного платинового электрода составляла 16,9 см², что является достаточным и подтверждается тем, что ее уменьшение не сказывалось на результатах измерений.

Измерение потенциала подложек с нанесенными покрытиями проводили непосредственно в ячейке для измерения импеданса относительно

хлорсеребряного электрода, подключённого к ячейке через солевой мостик. Все значения потенциалов приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

Обработка результатов полученных СЭИ спектров проводилась в программе DCS (Dummy Circuit Solver) путем выбора оптимальной эквивалентной схемы (ЭС). Для этого расчеты проводились по нескольким обязательным схемам, представленным в таблице 1.

Таблица 1. Эквивалентные схемы для описания электрохимических свойств протекторных грунтов на стальной подложке при выдержке в 3% NaCl.

Наименование ЭС	Схема
ЭС Мансфелда [18] для покрытий со сквозной пористостью	
ЭС Войта для малопористых 2-х фазных и/или двухслойных композитов [Ошибка! Закладка не определена.]	
ЭС Войта-Рэндлса [19] для композитов с закрытой или несквозной пористостью	

Годографы исследованных систем представляют собой уплощённые дуги, кривизна которых несколько изменяется по мере изменения частоты (рисунки 1, 5, 7, 10). Эволюция поведения протекторных грунтов не позволила использовать единственную эквивалентную схему для моделирования экспериментальных данных СЭИ для покрытий в течение всего времени экспозиции. Данные эквивалентные схемы выбраны как содержащие минимальное число элементов и одновременно позволяющие обеспечить адекватность экспериментальным спектрам импеданса во всём диапазоне частот.

В этих схемах используется элемент постоянной фазы (CPE), позволяющий учитывать неидеальность емкостных элементов. Импеданс этого элемента описывается уравнением [3], зависящим от двух параметров: модуля Q_o и фазового фактора n :

$$Z_{CPE} = Q_o^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (1)$$

где ω – циклическая частота, а j – комплексная единица.

При значениях $n=1$ элемент CPE принимает свойства идеального конденсатора. При $n=0,5$ элемент CPE принимает свойства диффузионного элемента Варбурга, а при $n<0,5$ усиливаются резистивные свойства элемента CPE.

Данные эквивалентные схемы образованы соединением групп R/CPE элементов, каждая из которых обладает своей постоянной времени и может рассматриваться как характеристика определённого структурного элемента покрытия, заметно отличающегося от соседних фаз или подслоёв. Наличие нескольких постоянных времени (или характерных резонансных частот) хорошо видно на фазовых Боде диаграммах (рисунки 3, 6, 9, 12).

Результаты исследования

Ниже (Рисунок 1 –Рисунок 3 и Таблица 2) представлены СЭИ результаты тонких слоев Zn-наполненного грунта М-01, нанесенных традиционно рекомендуемой толщиной 30–40 мкм.

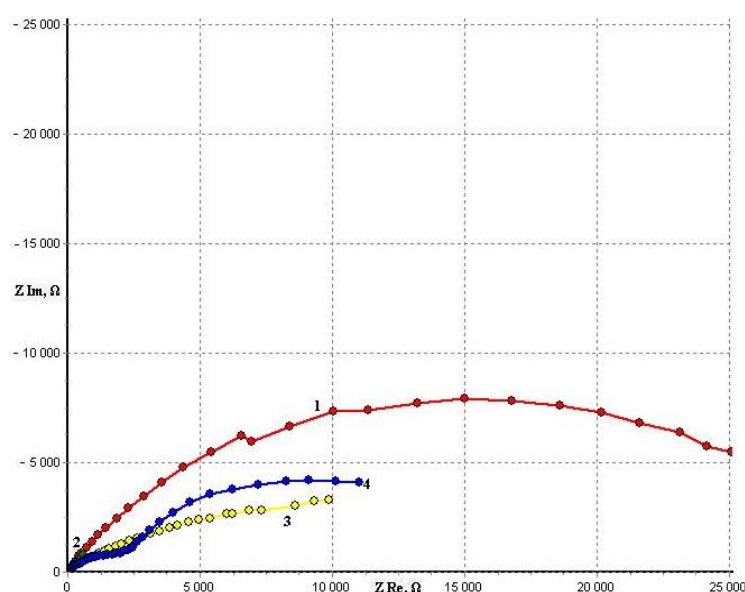


Рисунок 1. Диаграммы Найквиста (Годографы) импеданса тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 30 минут; 2 – 3 суток; 3 – 48 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

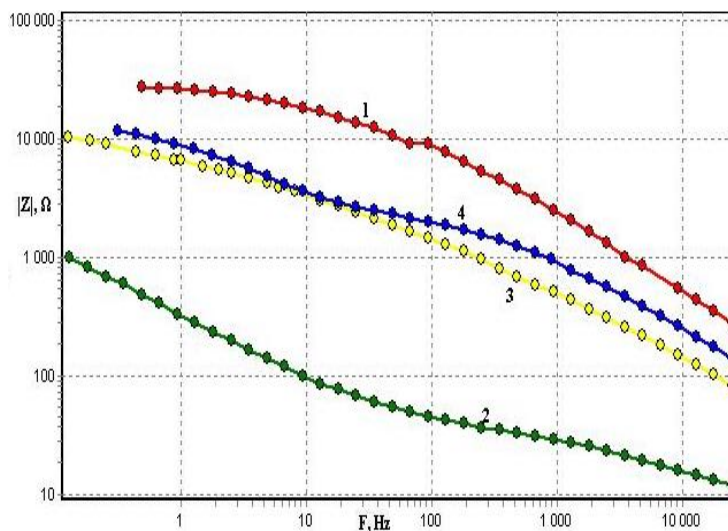


Рисунок 2. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса $|Z|$ тонкого (30 мкм) Zn-

наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 30 минут; 2 – 3 суток; 3 – 48 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

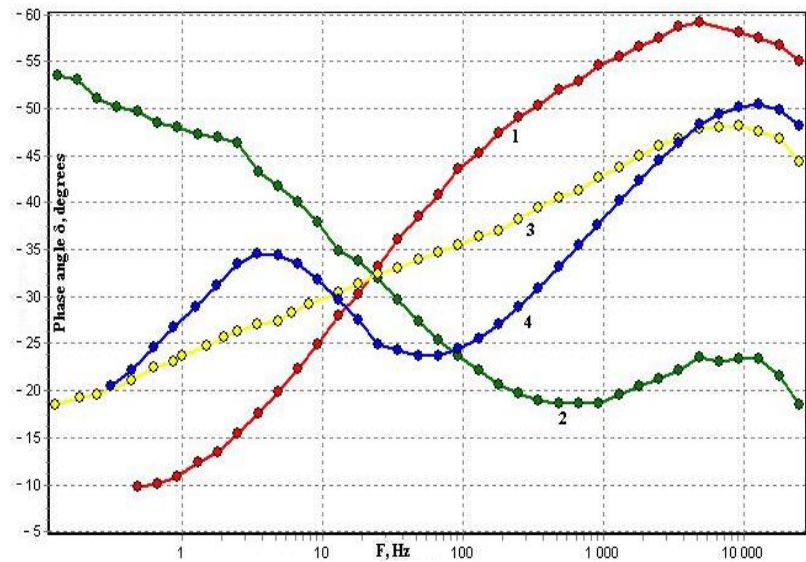


Рисунок 3. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 30 минут; 2 – 3 суток; 3 – 48 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

Таблица 2. Изменение модуля импеданса $|Z|$ тонкого (30 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 при различных частотах, а также потенциала стальной подложки (Ст3) под ним в процессе выдержки в 3% NaCl при 23°C. Температура измерений 23°C.

Время, сутки	$ Z $, Ом при частотах:			Потенциал (НВЭ), мВ
	10 кГц	100 Гц	1 Гц	
30мин	$5,6 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^4$	–21
3	$0,2 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^2$	–482
30	$0,5 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^3$	–373
48	$1,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^3$	–370
65	$2,0 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^3$	–355
100	$2,7 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^3$	–390
132	$2,9 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^3$	$8,1 \cdot 10^3$	–380
150	$3,2 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^3$	–365

Как следует из полученных данных для тонких покрытий:

1. В начальный период экспозиции (3 суток) наблюдается резкое (до 50–180 раз) снижение модуля импеданса во всем диапазоне частот (Рисунок 2, Таблица 2), что свидетельствует об интенсивной пропитке покрытия раствором электролита. При этом резко интенсифицируются фарадеевские

процессы в низкочастотной (НЧ) области, а также наблюдается падение потенциала стальной подложки на 460 мВ.

2. При продолжении выдержки в агрессивной среде в период 30–65 суток наблюдается частичное восстановление полного сопротивления системы, о чем свидетельствует рост как модуля импеданса, так и модуля угла потерь (Рисунок 3), которые стремятся к начальным значениям. Необходимо отметить, что далее в тексте статьи для упрощения вместо полного термина «модуль угла потерь» будем использовать широко принятые для емкостных элементов термины рост или падение угла потерь (без учета знака «минус»). Процессы, проходящие в покрытии, свидетельствуют о некотором торможении коррозии, что следует из снижения угла потерь в НЧ области и роста потенциала подложки на 100 мВ.
3. На заключительном этапе испытаний (100–150 суток) наблюдается некоторый рост модуля импеданса в высокочастотном (ВЧ) и среднечастотном (СЧ) диапазонах (от 10 кГц до 10 Гц), в то время как в НЧ области появляется устойчивая тенденция к уменьшению угла потерь, что сопровождается разнонаправленным изменением потенциала подложки.

Таким образом, в процессе выдержки тонкого Zn-наполненного покрытия в хлоридсодержащем растворе даже при низкой температуре (23°C) наблюдается сложный характер изменения импеданса системы покрытие/подложка Ст3 во времени. Из приведенного выше анализа следует, что это обусловлено наложением процессов пропитки, диффузии агрессивной среды и развитием процесса коррозии наполнителя или подложки. Очевидно, что на разных стадиях процесса это должно проявляться в эволюции цифровых моделей электрохимических свойств покрытий.

Как было показано ранее, базовыми элементами обобщенной эквивалентной схемы могут быть модель пористого покрытия со сквозными дефектами (ЭС Мансфельда, Таблица 1), модель 2-х фазного композиционного слоя (ЭС Войта, Таблица 1) и модель покрытия с несквозной пористостью (модифицированная модель Войта, второй элемент которой дополнен диффузионным элементом Варбурга (ЭС Войта-Рэндлса, Таблица 1)). Эти модели для пористых и многофазных композиционных покрытий, взаимодействующих с агрессивной средой, с нашей точки зрения, являются не только физико-химически обоснованными, но, как показали расчеты, также имеют наименьшую погрешность аппроксимации экспериментальных СЭИ данных и электрохимически обоснованные значения элементов ЭС.

Результаты расчетов по лучшим и альтернативным схемам приведены ниже (Таблица 3).

Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие заключения по кинетике свойств рассматриваемых тонкослойных покрытий (около 30 мкм) при их экспозиции в 3 % NaCl:

1. В начальный период экспозиции тонкого Zn-наполненного покрытия наблюдается резкое снижение модуля импеданса.
2. На всех стадиях процесса экспозиции тонкого Zn-наполненного покрытия в хлоридсодержащем растворе при температуре (23°C) описание возможно в рамках вариантов ЭС покрытия со сквозными и несквозными порами, хотя при больших временах выдержки (более 100 суток) различие электрохимических параметров по ЭС Мансфельда и Войта незначительно.
3. Протекторное действие рассматриваемой грунтовки реализуется только в начальный период экспозиции, т.к. при временах более 30 суток потенциал Ст3 подложки становится положительнее потенциала коррозии незащищенной Ст3 и Fe в 3 % NaCl (–430 мВ [21]).

Таблица 3. Параметры ВЧ области ЭС для грунта М-01, толщиной 30 мкм на стальной подложке (Ст3) после выдержки в 3 % NaCl в течение 150 суток, рассчитанные по различным схемам.

Время, сутки	ЭС	R1, $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE $Q_{\text{о}}, \mu\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	CPE n	Погрешность аппроксимации, %
30мин	ЭС Мансфельда	44,5	0,10	0,72	3,3
3	ЭС Войта-Рэндлса	0,1	14,03	0,67	0,8
	ЭС Мансфельда	0,2	3,71	0,53	2,1
48	ЭС Войта-Рэндлса	6,8	12,10	0,57	1,1
100	ЭС Мансфельда	13,3	0,31	0,69	1,7
	ЭС Войта	11,0	0,34	0,70	1,6
150	ЭС Мансфельда	21,4	0,44	0,64	2,4
	ЭС Войта	18,7	0,50	0,64	2,5

Вместе с тем, обращает на себя внимание, что несмотря на низкие защитные свойства тонкослойного покрытия, на определенном этапе экспозиции в 3% NaCl наблюдается эффект частичного восстановления его электроизоляционных свойств. Это позволило предположить, что для данного материала имеется потенциальная возможность получения покрытий с эффектом адаптации.

Ниже приведены данные при длительной экспозиции в 3 % NaCl и той же температуре 23°C, но для толстослойного покрытия М-01, нанесенного в несколько слоев с общей толщиной около 100 мкм (Рисунок 4 – Рисунок 6 и Таблица 4).

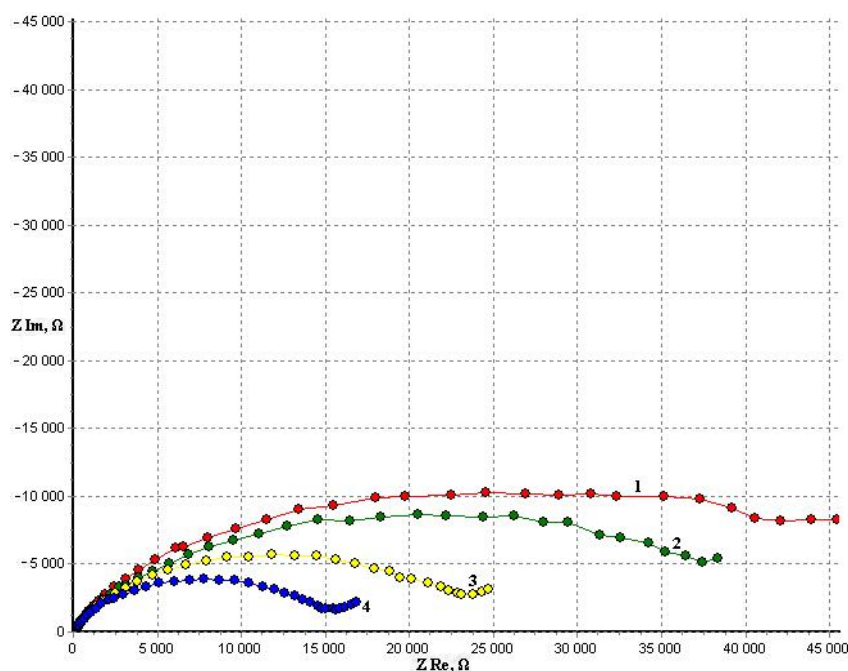


Рисунок 4. Диаграммы Найквиста (Годографы) импеданса толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 1 суток; 2 – 9 суток; 3 – 42 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

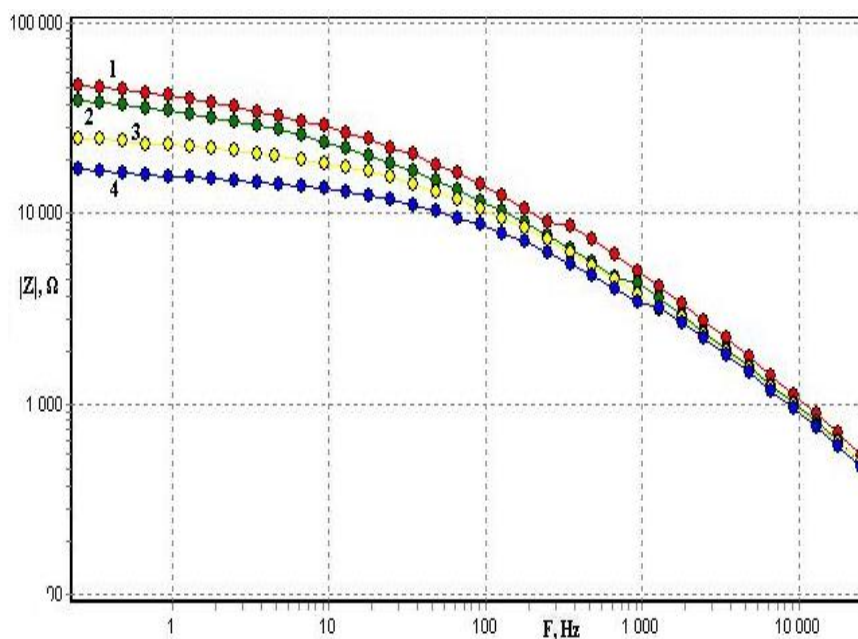


Рисунок 5. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 1 сутки; 2 – 9 суток; 3 – 42 дня; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

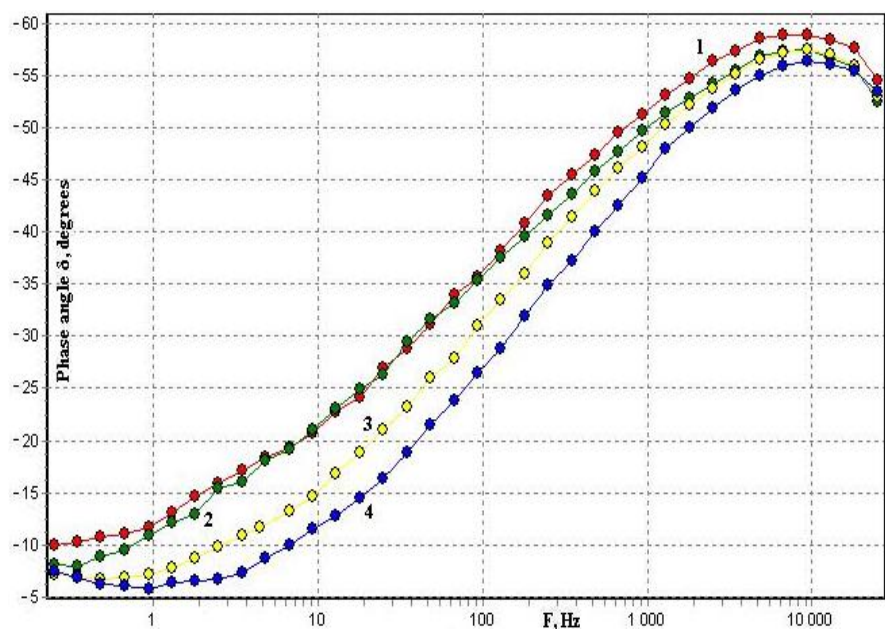


Рисунок 6. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 23°C: 1 – 1 сутки; 2 – 9 суток; 3 – 42 дня; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

Таблица 4. Изменение модуля импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 при различных частотах, а также потенциала стальной подложки (Ст3) под ним в процессе выдержки в 3% NaCl при 23°C. Температура измерений 23°C.

Время, сутки	$ Z $, Ом при частотах:			Потенциал (НВЭ), мВ
	10 кГц	100 Гц	1 Гц	
1	$1,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^4$	–314
9	$1,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	–325
35	$1,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	–328
42	$9,9 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	–355
65	$9,5 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$	–381
100	$9,4 \cdot 10^2$	$8,7 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	–400

Анализ экспериментальных данных показывает, что:

1. В толстослойных ПК, экспонировавшихся при 23°C, в отличие от выше рассмотренных тонкослойных, нет резкого падения модуля импеданса на начальном (пропиточном) этапе воздействия агрессивной среды, а зафиксировано медленное и закономерное снижение значений импеданса.
2. При этом фиксируется период (9–35 суток) стабилизации свойств в ВЧ и СЧ диапазонах. Также стабильной остается форма годографа и диаграмм Бодэ.
3. Для многослойного ПК в течение всего периода экспозиции не зафиксировано протекторного действия, т.к. потенциал Ст3 подложки

остается более положительным, чем потенциал коррозии в 3 % NaCl (–430 мВ). Вместе с тем в процессе экспозиции наблюдается закономерное снижение потенциала подложки с –314 до –400 мВ.

Результаты расчетов номиналов ЭС для пористых и многофазных композиционных покрытий, взаимодействующих с агрессивной средой, приведены ниже (Таблица 5).

Таблица 5. Параметры ВЧ области ЭС для грунта М-01, толщиной 100 мкм на стальной подложке (Ст3) после выдержки в 3 % NaCl при 23°C, рассчитанные по различным ЭС.

Время, сутки	ЭС	R1, kΩ·cm ²	CPE Q _o , μS·s ⁿ ·cm ⁻²	CPE n	Погрешность аппроксимации, %
1	ЭС Войта-Рэндлса	74,1	0,10	0,71	2,8
9	ЭС Войта-Рэндлса	49,8	0,14	0,70	2,6
42	ЭС Войта-Рэндлса	38,6	0,12	0,71	1,9
	ЭС Войта	144,2	0,21	0,59	2,8
	ЭС Мансфельда	10,8	0,03	0,79	1,8
100	ЭС Войта-Рэндлса	13,8	0,06	0,82	1,5
	ЭС Войта	98,0	0,23	0,60	2,8
	ЭС Мансфельда	11,8	0,02	0,83	1,5

Как следует из результатов расчетов для толстослойного покрытия во всем исследованном временном интервале описание возможно при использовании ЭС Войта-Рэндлса для покрытия с несквозными порами.

Альтернативные ЭС (Мансфельда со сквозной пористостью и Войта для малопористого покрытия) дают либо существенно большую ошибку аппроксимации, либо электрохимически необоснованные изменения значений элементов ЭС.

Кинетика электрохимических параметров качественно согласуется с результатами медленного падения модуля импеданса и ожидаемого снижения сквозной пористости за счет перекрытия дефектов при многослойном нанесении покрытия.

По сравнению с тонкослойными покрытиями, положительным фактором является выявленная тенденция к сдвигу потенциала подложки в область протекторной защиты. В то же время, переход к многослойной конструкции грунтовочного покрытия в режиме низкотемпературной экспозиции не привел к активизации эффекта адаптации.

В этой связи представляют интерес ниже приведенные данные по электрохимии многослойных покрытий при повышенных температурах экспозиции.

Можно было ожидать, что с повышением температуры должны активизироваться процессы массопереноса в композите, коррозии порошкового

металлического наполнителя и структурной перестройки полимерной матрицы. Данные для многослойного покрытия при экспозиции при температуре 40°C приведены ниже (Рисунок 7 – Рисунок 9 и Таблица 6).

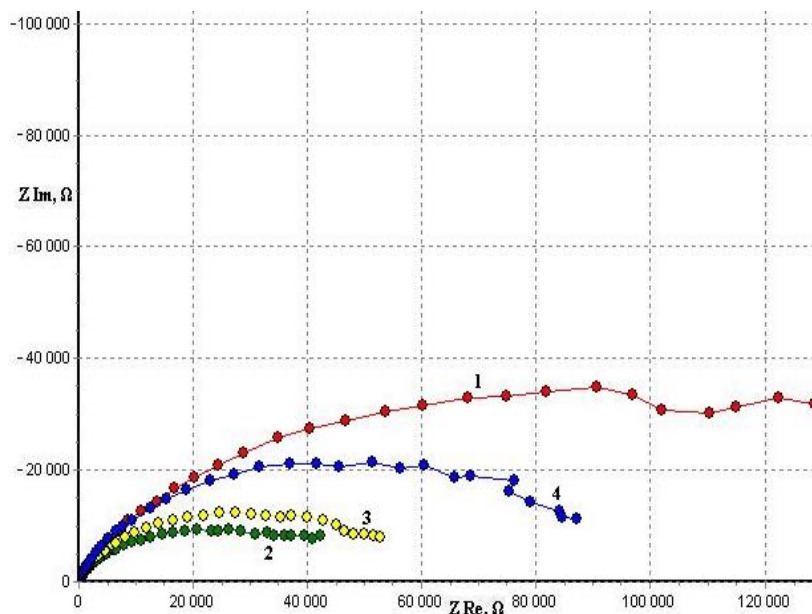


Рисунок 7. Диаграммы Найквиста (Годографы) импеданса толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 40°C: 1 – 3 суток; 2 – 21 дня; 3 – 42 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

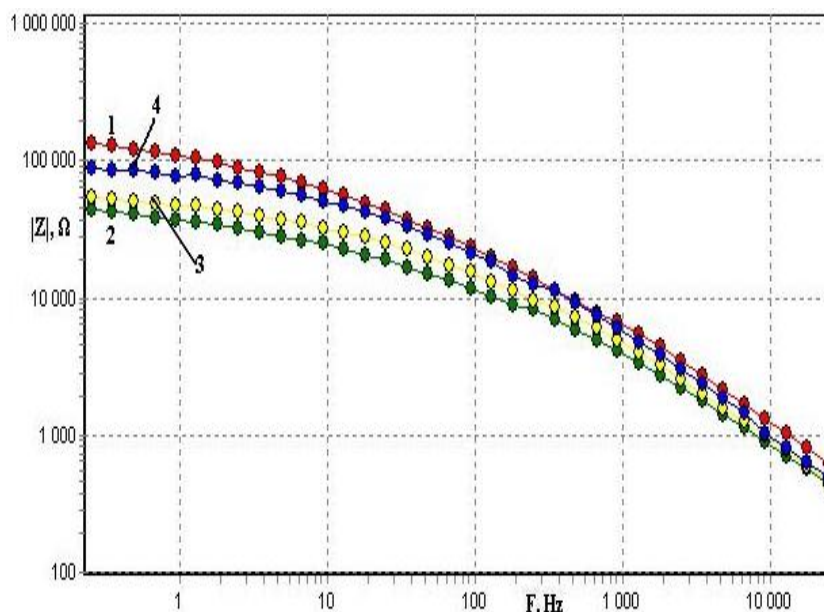


Рисунок 8. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 40°C: 1 – 3 суток; 2 – 21 дня; 3 – 42 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°C.

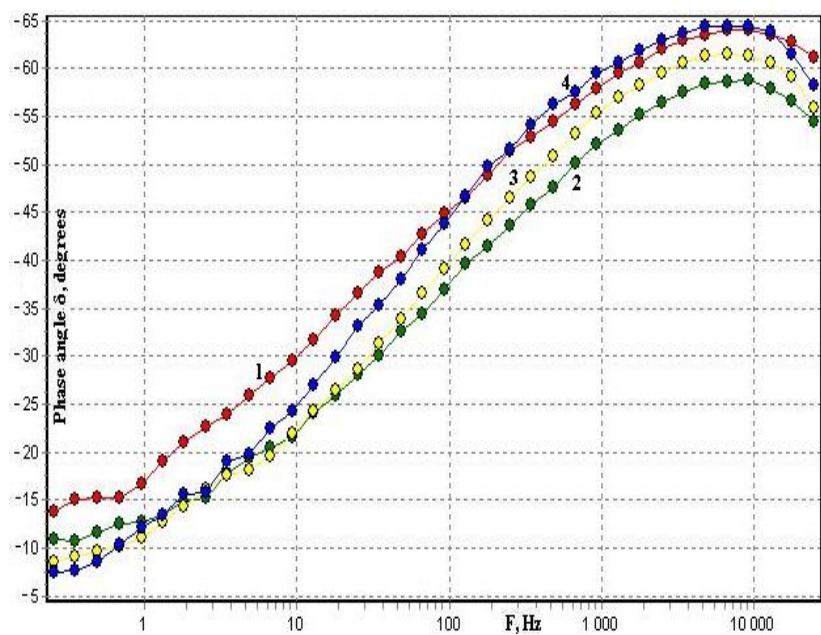


Рисунок 9. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 40°С: 1 – 3 суток; 2 – 21 дня; 3 – 42 суток; 4 – 100 суток. Температура измерений – 23°С.

Таблица 6. Изменение модуля импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 при различных частотах, а также потенциала стальной подложки (Ст3) под ним в процессе выдержки в 3% NaCl при 40°С. Температура измерений 23°С.

Время, сутки	Z , Ом при частотах:			Потенциал (НВЭ), мВ
	10 кГц	100 Гц	1 Гц	
30 мин	$2,5 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^5$	9
3	$1,3 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	–370
7	$1,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^4$	–430
21	$9,1 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	–425
28	$9,2 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	–404
35	$9,5 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^4$	–418
42	$1,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^4$	–420
65	$1,2 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^4$	–486
100	$1,0 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^4$	–480

Анализ экспериментальных данных показывает, что:

1. Так же как и для экспозиции при низкой температуре, на первоначальном этапе наблюдается постепенное снижение модуля импеданса.
2. Однако в дальнейшем, в отличие от низкотемпературной экспозиции многослойного покрытия, полное сопротивление начинает расти на всем диапазоне частот.

3. Принципиальным моментом является то, что на фоне роста импеданса активизируется протекторное действие Zn наполнителя и потенциал подложки переходит в область ниже -430 мВ.

Результаты расчетов параметров ЭС в процессе взаимодействия с агрессивной средой приведены ниже (Таблица 7).

Необходимо отметить, что в течение всего периода испытаний годографы и частотные зависимости Бодэ лучше всего описываются ЭС покрытия из композита с низкой дефектностью. Однако двухфазная схема Войта не позволяет проводить корректное описание во всем частотном диапазоне как по ошибке аппроксимации (3,8–6,0%), так и по значениям параметров.

Вероятной причиной этого, с нашей точки зрения, является то, что процесс при повышенных температурах протекает более неоднородно и для описания должны быть использованы схемы Войта, состоящие их 3-х и 4-х параллельных групп R/CPE элементов, которые используются для описания многофазных композитов с послойной структурой.

Таблица 7. Параметры ВЧ области ЭС для грунта М-01, толщиной 100 мкм на стальной подложке (Ст3) после выдержки в 3 % NaCl при 40°C, рассчитанные по различным схемам.

Время, сутки	ЭС	$R1$, $k\Omega \cdot cm^2$	$CPE Q_0$, $\mu S \cdot s^n \cdot cm^{-2}$	$CPE n$	Погрешность аппроксимации, %
3	4 Войта	32,2	0,05	0,80	2,2
	ЭС Войта	744,0	0,14	0,60	6,0
21	3 Войта	25,2	0,07	0,82	1,8
	ЭС Войта	66,2	5,00	1,00	6,0
42	3 Войта	27,7	0,04	0,86	1,9
	ЭС Войта	157,2	0,13	0,67	3,8
100	4 Войта	32,9	0,03	0,86	2,2
	ЭС Войта	239,1	0,08	0,70	4,5

При анализе данных аппроксимации, в первую очередь, отмечаем, что после 28 суток наблюдается рост омической составляющей в ВЧ области, при одновременном падении емкости и росте фазового фактора $CPE n$. Как известно, два последних параметра также являются критериями снижения сорбции и повышения гидрофобности материала покрытия. Данные изменения позволяют сделать заключение о проявлении в рассматриваемых условиях адаптивных свойств, характерных для «умных» покрытий. Это согласуется с отмеченным выше переходом в зону реализации протекторной защиты ($E < -430$ мВ) при длительных (65 и 100 суток) выдержках.

При дальнейшем повышении температуры экспозиции в агрессивной хлоридной среде до 60°C наблюдается ускорение описанных выше процессов (Рисунок 10 – Рисунок 12 и Таблица 8). Быстрее проходит стадия пропитки,

сопровождается сильным падением модуля импеданса и дальнейшей активизацией процессов адаптации (рост омического сопротивления на 40% (Таблица 9) и большее смещение потенциала подложки в катодную область (до -595 мВ)).

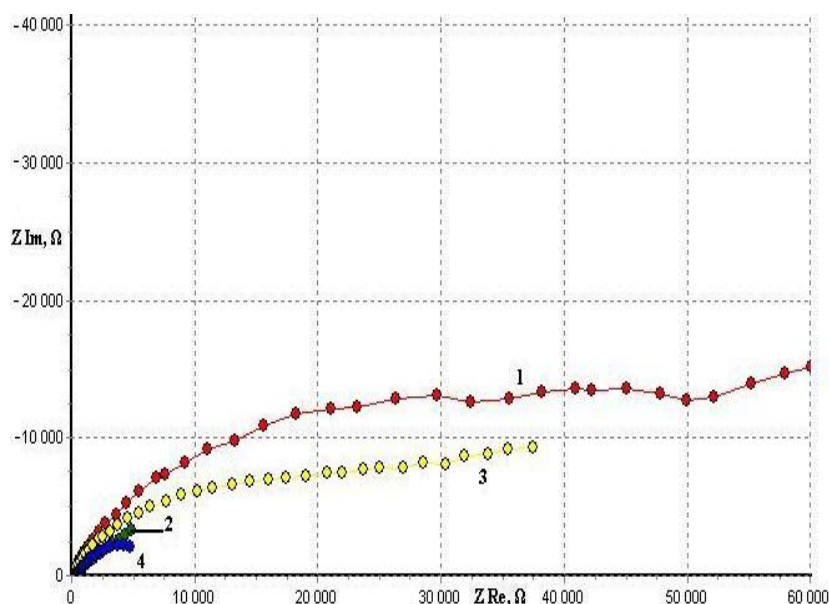


Рисунок 10. Диаграммы Найквиста (Годографы) импеданса толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 60°C: 1 – 1 сутки; 2 – 7 суток; 3 – 35 дня; 4 – 65 суток. Температура измерений – 23°C.

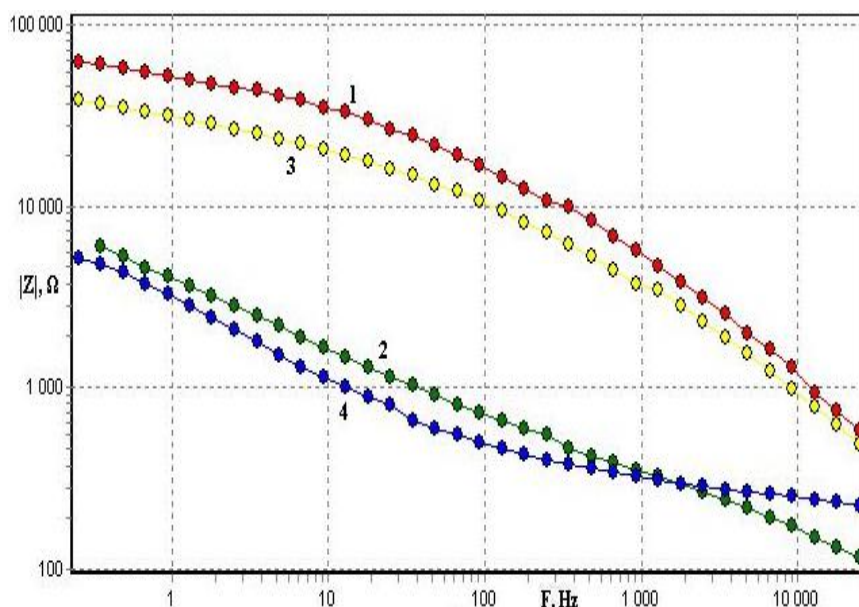


Рисунок 11. Диаграммы Бодэ. Модуль импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 60°C: 1 – 1 сутки; 2 – 7 суток; 3 – 35 дня; 4 – 65 суток. Температура измерений – 23°C.

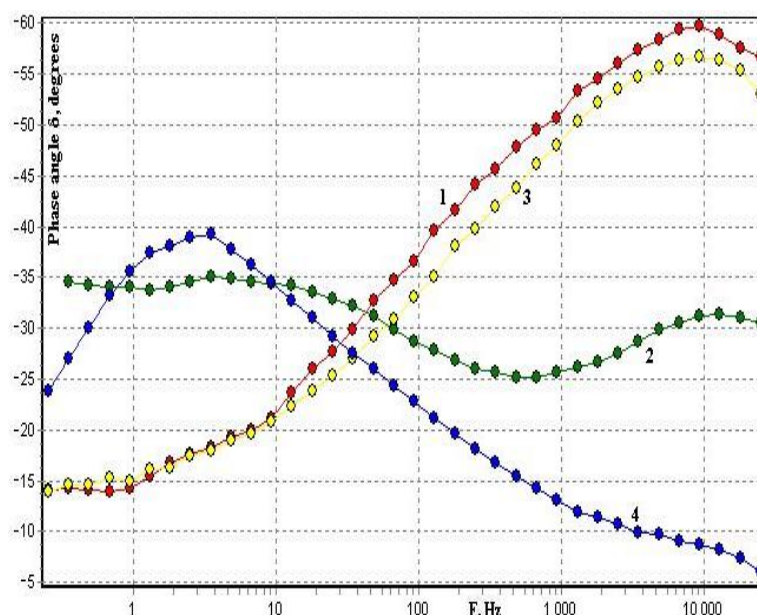


Рисунок 12. Диаграммы Бодэ. Фазовый сдвиг толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 на стальной подложке для характерных временных периодов экспозиции в 3% NaCl при 60°C: 1 – 1 сутки; 2 – 7 суток; 3 – 35 дня; 4 – 65 суток. Температура измерений – 23°C.

Таблица 8. Изменение модуля импеданса $|Z|$ толстого (100 мкм) Zn-наполненного грунта М-01 при различных частотах, а также потенциала стальной подложки (Ст3) под ним в процессе выдержки в 3% NaCl при 60°C. Температура измерений 23°C.

Время, сутки	$ Z $, Ом при частотах:			Потенциал (НВЭ), мВ
	10 кГц	100 Гц	1 Гц	
30 мин	$1,5 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	-277
1	$1,3 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	-440
3	$4,7 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^4$	-457
7	$1,7 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^3$	-475
8	$2,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	-575
14	$5,4 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	-592
24	$7,2 \cdot 10^2$	$7,8 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$	-596
35	$1,0 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	-572
42	$1,1 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	-595
65	$2,5 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^3$	-455

Анализ экспериментальных данных показывает, что при повышении температуры до 60°C:

1. На первоначальном этапе (до 7 суток) наблюдается резкое падение модуля импеданса с последующим длительным (в диапазоне 8–42 суток) активным восстановительным ростом во всем диапазоне частот.

2. Принципиальным моментом является то, что как на стадии падения модуля импеданса, так и на стадии роста активизируется протекторное действие Zn наполнителя и потенциал подложки переходит в область существенно ниже -430 мВ.

Результаты расчетов параметров ЭС в процессе взаимодействия с агрессивной средой приведены ниже (Таблица 9).

Таблица 9. Параметры ВЧ области ЭС для грунта М-01, толщиной 100 мкм на стальной подложке (Ст3) после выдержки в 3 % NaCl при 60°C, рассчитанные по различным схемам.

Время, сутки	ЭС	R1, $k\Omega \cdot cm^2$	CPE Q_0 , $\mu S \cdot s^n \cdot cm^{-2}$	CPE n	Погрешность аппроксимации, %
1	4 Войта	27,0	0,05	0,82	2,1
	ЭС Войта	330,4	0,19	0,57	6,1
7	ЭС Войта-Рэндлса	2,1	3,23	0,53	1,5
24	3 Войта	8,9	0,04	0,91	2,4
35	3 Войта	21,9	0,08	0,77	2,0
	ЭС Войта	189,1	0,35	0,55	7,6
42	3 Войта	38,5	0,11	0,72	2,0
65	ЭС Войта-Рэндлса	2,6	37,10	0,37	1,4
	ЭС Войта	0,6	0,24	1,00	2,3

Обращает на себя внимание тот факт, что в течение всего периода испытаний годографы и частотные зависимости Бодэ описываются ЭС для покрытия из композита с низкой дефектностью и покрытия с закрытой пористостью.

При этом следует отметить, что на стадии восстановления (включая 42 дня) наблюдается активный рост омического сопротивления в ВЧ области и активная протекторная защита. Однако емкостной и фазовый факторы элементов CPE проявляют высокую вариативность. При дальнейшей экспозиции до 65 суток фиксируются резкое вырождение всех основных электрохимических параметров: падение активного сопротивления и фазового фактора при одновременном росте емкости. Также фиксируется рост потенциала Ст3 подложки.

Таким образом, при температуре экспозиции 60°C, многослойные покрытия повышенной толщины демонстрируют существенное ускорение протекания всех процессов. При этом кинетика импеданса качественно близка к поведению тонкослойных Zn-наполненных покрытий, но без электрохимических признаков наличия сквозной пористости. В этих условиях реализуется длительный период протекторной защиты.

Заключение и выводы

Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие заключения

по кинетике электрохимических свойств адаптивных многослойных Zn-наполненных покрытий:

Для тонкого (30 мкм) Zn-наполненного покрытия в начальный период экспозиции в 3% NaCl наблюдается резкое снижение модуля импеданса и реализуется протекторное действие Zn наполнителя в покрытии. На всех стадиях процесса экспозиции тонкого Zn-наполненного покрытия в хлоридсодержащем растворе при температуре (23°C) описание возможно в рамках вариантов ЭС покрытия со сквозными и несквозными порами.

В тех же условиях у толстослойных ПК, в отличие от выше рассмотренных тонкослойных ПК, нет резкого падения модуля импеданса на начальном (пропиточном) этапе действия агрессивной среды. Для многослойного ПК в течение всего периода экспозиции не зафиксировано протекторного действия, хотя наблюдается непрерывное закономерное снижение потенциала подложки с –314 до –400 мВ. Для многослойных и толстых (100 мкм) покрытий при всех временах экспозиции наилучшей является модель малодефектного покрытия, что соответствует ЭС из двух последовательно соединенных элементов Войта.

Таким образом, при невысоких скоростях коррозии целесообразно определенное повышение толщины высоконаполненных композиционных покрытий с активными твердофазными добавками для снижения пористости, создания условий для восстановительного роста модуля импеданса и облагораживания потенциала.

Активизация процесса самовосстановления защитных свойств в многослойных покрытиях может быть реализована при повышении температуры. Так уже при 40°C, в отличие от низкотемпературной экспозиции многослойного покрытия, модуль импеданса начинает расти на всем диапазоне частот. При этом фиксируется рост омической составляющей в ВЧ области при одновременном падении емкости и росте модуля угла диэлектрических потерь до 86°, свидетельствующих о низкой сорбции покрытием проникающего водного раствора и повышении гидрофобности материала покрытия. Данные изменения позволяют сделать заключение о проявлении в данных условиях адаптивных свойств, характерных для «умных» покрытий.

Принципиальным моментом является то, что на фоне роста модуля импеданса активизируется протекторное действие Zn наполнителя и потенциал подложки переходит в область ниже –430 мВ. Данные изменения позволяют сделать заключение о проявлении в рассматриваемых условиях искомых адаптивных свойств для реализации механизма «умной» защиты.

При дальнейшем повышении температуры экспозиции в агрессивной хлоридной среде до 60°C наблюдается ускорение описанных выше процессов: стадии пропитки, сопровождаемой сильным уменьшением модуля импеданса и дальнейшей активизации процессов адаптации (рост омического сопротивления на 40% (Таблица 9) и большее смещение потенциала подложки в катодную область (до –595 мВ)).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что

оптимизация конструкции покрытия, в частности многослойность, в сочетании с ускорением протекания базовых процессов в покрытии при повышенных температурах, позволяют реализовать адаптивный рост импеданса и блокировку дефектов на основе механизма контролируемой коррозии металлического дисперсного наполнителя при одновременном существенном продлении периода протекторной защиты.

Список литературы

1. A. Cohades, C. Branfoot, S. Rae, I. Bond and V. Michaud, Progress in Self-Healing Fiber-Reinforced Polymer Composites, *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, no. 17. 2018. doi: [10.1002/admi.201800177](https://doi.org/10.1002/admi.201800177).
2. М.Ю. Квасников, А.В. Макаров, А.А. Силаева, Н.В. Федякова и Т.М. Квасников, Самовосстанавливающиеся лакокрасочные полимерные покрытия. *Журнал прикладной химии*, 2019, **92**, № 5, 656–667. doi: [10.1134/S0044461819050165](https://doi.org/10.1134/S0044461819050165)
3. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and V.A. Shchelkov, Processes of adaptation and protective characteristics growth in multilayer polymer coatings modified with carbon nanotubes, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no 4, 1849–1862. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-23)
4. K. Naresh, W.J. Cantwell, K.A. Khan, and R. Umer, Single and multilayer core designs for Pseudo-Ductile failure in honeycomb sandwich structures, *Compos. Struct.*, 2021, **256**, 113059. doi: [10.1016/j.compstruct.2020.113059](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113059).
5. P.A. Bolimowski, I.P. Bond, and D.F. Wass, Robust synthesis of epoxy resin-filled microcapsules for application to self-healing materials, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2016, **374**, no. 2061. doi: [10.1098/rsta.2015.0083](https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0083)
6. F. Ahangaran, M. Hayaty, A.H. Navarchian, and F. Picchioni, Micromechanical assessment of PMMA microcapsules containing epoxy and mercaptan as self-healing agents, *Polym. Test.*, 2017, **64**, 330–336. doi: [10.1016/j.polymertesting.2017.10.014](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.10.014)
7. A.C.M. de Carvalho, E.P. da C. Ferreira, M. Bomio, J.D.D. Melo, A.P. Cysne Barbosa, and M.C.B. Costa, Influence of synthesis parameters on properties and characteristics of poly (urea-formaldehyde) microcapsules for self-healing applications, *J. Microencapsul.*, 2019, **36**, no. 4, 410–419. doi: [10.1080/02652048.2019.1638462](https://doi.org/10.1080/02652048.2019.1638462).
8. D.Y. Zhu, M.Z. Rong, and M.Q. Zhang, Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation, *Prog. Polym. Sci.*, 2015, **49–50**, 175–220. doi: [10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002).
9. 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)

-
10. В.А. Головин, С.А. Добриян и В.Б. Лукин, Рост изолирующей способности полимерных покрытий с активными твердофазными и ингибирующими добавками при экспозиции в агрессивной среде, *Коррозия: Материалы Защита*, 2018, **6**, 23–31.
 11. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan, V.B. Lukin and K.V. Kolenenko, On the Choice of an Equivalent Circuit for the Description of Electrochemical Impedance Spectra of Zn-Filled Polymer Primers and Coatings, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, **53**(7), 1221–1229. doi: [10.1134/S2070205117070061](https://doi.org/10.1134/S2070205117070061)
 12. V.A. Golovin and S.A. Dobriyan, Evolution of EIS properties of composite polymer protective coatings in aggressive environments, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1493–1515. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-8](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-8)
 13. C. Gabrielli, Use and application of electrochemical impedance techniques. *Farnborough*, 1990, 78.
 14. F. Brambilla, E. Campazzi, D. Sinolli, P-J Lathiere and etc, 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.
 15. Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, *Основы импедансной спектроскопии композитов*, Мн.: БГУ, 2005, 130 с.
 16. D. Ramesh and T. Vasudevan, Evaluation of Corrosion Stability of Water Soluble Epoxy-Ester Primer through Electrochemical Studies, *Mater. Sci. Appl.*, 2012, **3**, no. 6, 333–347. doi: [10.4236/msa.2012.36049](https://doi.org/10.4236/msa.2012.36049).
 17. ISO 16773-1, 2, 3, 4 “Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high-impedance coated specimens”.
 18. F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coating, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, **25**, 187–202. doi: [10.1007/BF00262955](https://doi.org/10.1007/BF00262955)
 19. Б.Б. Дамаскин, *Принципы современных методов изучения электрохимических реакций*. М., 1965, 102с.
 20. З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова и В.В. Елкин, *Электрохимический импеданс*, Москва : Наука, 1991. 328с.
 21. Н.П. Жук, *Курс теории коррозии и защиты металлов*, Москва, «Металлургия», 1976, 472с.

Electrochemical properties and self-healing processes of multilayer metal-filled coatings during exposure in an aggressive environment.

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

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 31 bldg. 4, 119071 Moscow, Russia

E-mail: golovin@rocor.ru

Abstract

As part of the development of the concept of creating "smart" adaptive polymer anticorrosive coatings, the kinetics of electrochemical properties of thin- and thick-layer multilayer Zn-filled coatings at various temperatures from 23 to 60°C during prolonged exposure up to 150 days in 3% NaCl were studied. It is shown that at low temperatures and, consequently, low corrosion rates of zinc (Zn) filler, it is advisable to increase the thickness of highly filled composite coatings with active solid-phase additives in order to reduce porosity and create conditions for a restorative increase in impedance. Activation of the self-healing process in multilayer coatings can be realized with an increase in temperature. So already at 40°C, the impedance begins to grow over the entire frequency range. At the same time, an increase in the ohmic component in the high-frequency (HF) region is recorded, with a simultaneous drop in capacitance and an increase in the phase angle modulus up to 86°, which indicates an increase in the hydrophobicity of the coating material. In parallel, the activation of tread properties is observed. The results obtained show that optimization of the coating design, in particular multilayering, combined with acceleration of coating's internal diffusion and corrosion processes, make it possible to give the coating "smart" properties by implementing adaptive impedance growth and blocking defects with a corroding metal dispersed filler while significantly extending the period of anticorrosion protection.

Keywords: *electrochemical impedance spectroscopy, EIS, polymer coatings, "smart" adaptive coatings, self-healing coatings.*