

Центральноукраїнський національний технічний університет
Механіко-технологічний факультет
Кафедра Матеріалознавства та ливарного виробництва

«Допущено до захисту»
Завідувач кафедри М та ЛВ
канд. техн. наук, доцент
_____ Олександр КУЗИК
« ____ » _____ 2026 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти на тему:
«Оптимізація архітектури графенових покриттів
для антикорозійного захисту металів»

Виконав здобувач вищої освіти 4-го курсу,
групи МЗ-23мб
ОПП «Прикладне матеріалознавство та
інжиніринг»
спеціальності 132 «Матеріалознавство»
_____ Микола РОЖКОВ

Керівник роботи канд. техн. наук, доцент
_____ Юрій КОВАЛЬОВ
« ____ » _____ 20__ р.

Рецензент:

_____ 20__ р.

Центральноукраїнський національний технічний університет
 Факультет _____ Механіко-технологічний
 Кафедра _____ Матеріалознавства та ливарного виробництва
 Рівень вищої освіти _____ перший (бакалаврський)
 Галузь знань _____ 13 Механічна інженерія
 Спеціальність _____ 132 Матеріалознавство
 Освітньо-професійна
 програма _____ Прикладне матеріалознавство та інжиніринг

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Завідувач кафедри М та ЛВ
 _____ Олександр КУЗИК
 «_____» _____ 20____ р.

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ
 ЗА ПЕРШИМ (БАКАЛАВРСЬКИМ) РІВНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ
 ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Рожкова Миколи Леонідовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Оптимізація архітектури графенових покриттів для антикорозійного захисту металів
 2. Керівник роботи: кандидат технічних наук, доцент Юрій Григорович Ковальов
 3. Строк подання роботи до захисту: 20 травня 2026 р.
 4. Мета та завдання випускної кваліфікаційної роботи: виконати систематизацію та кількісний аналіз впливу архітектурних параметрів графенових покриттів на ефективність антикорозійного захисту металів на основі реального датасету з відкритих публікацій
- Завдання:
1. Систематизувати теоретичні відомості про механізми корозії металів і принципи дії бар'єрних захисних покриттів;
 2. Проаналізувати фізико-хімічні властивості графену, що визначають його антикорозійний потенціал
 3. Сформувати базу даних із відкритих публікацій;
 4. Провести кореляційний аналіз між архітектурними параметрами і показниками захисту;
 5. Порівняти п'ять типів наповнювачів і чотири методи нанесення;
 6. Визначити оптимальні конфігурації для трьох класів підкладок;
 7. Сформулювати практичні рекомендації.

5. Консультанти по роботі, із зазначенням розділів

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Вступ	Ковальов Ю.Г.		
Розділ 1. Огляд літератури	Ковальов Ю.Г.		
Розділ 2. Методологія та датасет	Ковальов Ю.Г.		
Розділ 3. Аналіз результатів	Ковальов Ю.Г.		
Розділ 4. Оптимізація та рекомендації			

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Патентний огляд		
2.	Огляд літературних джерел		
3.	Статистичний аналіз та кореляційний аналіз		
4.	Порівняльний аналіз типів покриттів		
5.	Оформлення пояснювальної записки		
6.	Оформлення презентації роботи		
7.	Здача роботи на кафедру та перевірка наявності запозичень		

Дата видачі завдання « ____ » _____ 20__ р.

Керівник роботи _____ Юрій КОВАЛЬОВ

(підпис)

Завдання прийнято до виконання « ____ » _____ 20__ р.

Здобувач вищої освіти _____

Микола РОЖКОВ

(підпис)

Центральноукраїнський національний технічний університет
Механіко-технологічний факультет
Кафедра матеріалознавства та ливарного виробництва

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до кваліфікаційної роботи на тему:

**ОПТИМІЗАЦІЯ АРХІТЕКТУРИ ГРАФЕНОВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ
АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ**

Виконав здобувач вищої освіти

4-го курсу, групи МЗ-23мб

ОПП «Прикладне матеріалознавство та інжиніринг»

спеціальності 132 «Матеріалознавство»

_____ Микола РОЖКОВ

Керівник роботи:

канд. техн. наук, доцент

_____ Юрій КОВАЛЬОВ

Кропивницький 2026

АНОТАЦІЯ

Відомості про обсяг роботи: пояснювальна записка містить 41 сторінок, 4 ілюстрацій, 5 таблиць. Список використаних джерел 30 найменувань.

Кваліфікаційна робота бакалавра присвячена дослідженню та оптимізації архітектурних параметрів графенових покриттів, що застосовуються для антикорозійного захисту металевих підкладок. В роботі систематизовано сучасні підходи до синтезу графену, виявлено ключові чинники, що визначають бар'єрні та адгезійні характеристики покриттів, а також запропоновано шляхи підвищення їхньої ефективності з урахуванням особливостей мікроструктури.

Метою роботи є систематизація та кількісний аналіз впливу архітектурних параметрів графенових покриттів на ефективність антикорозійного захисту металів на основі реального датасету з відкритих публікацій.

У пояснювальній записці наведено наступні результати: Сформовано базу даних з верифікованих відкритих публікацій (2014–2025 рр.). Проведено кореляційний та порівняльний аналіз. Встановлено, що найвищу ефективність захисту ($PE > 99,9\%$) демонструють:

- 1) епоксидне покриття з GN, термічно відновленим при 1100°C , при вмісті 0,05 мас.%;
- 2) CeO_2 -функціоналізований оксид графену у епоксидній матриці;
- 3) 3D-пористий графен у цинконаповненій смолі (0,1 мас.%). Виявлено ефект насичення: вміст наповнювача понад оптимальний призводить до агломерації і погіршення захисту.

Сформульовано практичні рекомендації для трьох класів застосувань: морська корозія, промислова атмосфера та захист електроніки. Дослідження виконувалося в межах ДіР (ДРН 0125U004330) та ДіР (0125U004331).

АНТИКОРОЗІЙНЕ ПОКРИТТЯ, ГРАФЕН, ГІБРИДНІ ПОКРИТТЯ,
ЗАХИСТ, ОПТИМІЗАЦІЯ, БАР'ЄРНИЙ МЕХАНІЗМ

ABSTRACT

Scope of work: the explanatory note comprises 41 pages, 4 illustrations, 5 tables, and a list of 30 references.

The bachelor's qualification thesis is dedicated to the research and optimization of architectural parameters of graphene coatings used for anti-corrosion protection of metal substrates. The thesis systematizes modern approaches to graphene synthesis, identifies key factors determining the barrier and adhesion characteristics of coatings, and proposes ways to increase their efficiency considering microstructure features.

The aim of the work is to systematize and quantitatively analyze the impact of architectural parameters of graphene coatings on the effectiveness of anti-corrosion protection of metals based on a real dataset from open publications.

The explanatory note presents the following results:

A database from verified open publications (2014–2025) has been formed. Correlation and comparative analyses have been conducted. It was established that the highest protection efficiency ($PE > 99.9\%$) is demonstrated by:

- 1) epoxy coating with GN, thermally reduced at 1100°C , at a content of 0.05 wt.%;
- 2) CeO_2 -functionalized graphene oxide in an epoxy matrix;
- 3) 3D-porous graphene in zinc-filled resin (0.1 wt.%).

A saturation effect was detected: filler content above the optimal level leads to agglomeration and degradation of protection.

Practical recommendations have been formulated for three classes of applications: marine corrosion, industrial atmosphere, and electronics protection.

The research was conducted within the framework of R&D (State Reg. No. 0125U004330) and R&D (0125U004331).

ANTI-CORROSION COATING, GRAPHENE, HYBRID COATINGS, PROTECTION, OPTIMIZATION, BARRIER MECHANISM

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	9
ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1 ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ КОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ	12
1.1. Природа та механізми електрохімічної корозії	12
1.2. Сучасні підходи до захисту металів від корозії	14
1.3. Структура та фізико-хімічні властивості графену	17
1.4. Порівняльний аналіз методів синтезу	19
1.5. Механізм бар'єрного захисту графенових покриттів	22
РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЯ ТА ФОРМУВАННЯ БАЗИ ДАНИХ	25
2.1 Принцип формування датасету	25
2.2 Опис серій датасету	26
2.3 Механізм захисту: схематичне зображення	27
2.4 Ключові показники та методи їхнього визначення	27
2.4.1 Ефективність захисту PE	27
2.4.2 Корозійний потенціал $E_{\text{короз}}$ та кут змочування	27
2.5 Попередній кореляційний аналіз	28
РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДАТАСЕТУ	29
3.1 Вплив вмісту наповнювача на ефективність захисту	29
3.2 Порівняння типів наповнювачів за $R_{\text{ст}}$	30
3.3 Зведені характеристики оптимальних зразків	31
3.4 Вплив функціоналізації наповнювача	32
РОЗДІЛ 4 ОПТИМІЗАЦІЯ ТА ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ	33
4.1 Порівняльна ефективність захисту різних архітектур	33
4.2 Оптимальні конфігурації для різних застосувань	34

	8
4.2.1 Морське та офшорне застосування (підвищена агресивність)	34
4.2.2 Промислова атмосфера (помірна агресивність)	34
4.2.3 Захист електроніки (мікроелектроніка, мідні провідники)	35
4.3 Вплив вмісту наповнювача і ефект насичення	35
4.4 Рекомендовані стратегії проектування покриттів	35
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	37
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	39

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- CVD – хімічне осадження з газової фази (Chemical Vapor Deposition);
- EIS – електрохімічна імпедансна спектроскопія (Electrochemical Impedance Spectroscopy);
- EPD – електрофоретичне осадження (Electrophoretic Deposition);
- FGO – фторсиланомодифікований оксид графену (Fluorosilane-modified Graphene Oxide);
- GN, ГН – графенові нанопластинки з термічним відновленням (thermally reduced GNP);
- GNP – нанопластинки графену (Graphene NanoPlatelet);
- GO – оксид графену (Graphene Oxide);
- OCP – потенціал розімкненого кола (Open Circuit Potential);
- PDS – потенціодинамічне сканування (Potentiodynamic Scanning);
- PE – ефективність захисту (Protection Efficiency), %;
- PECVD – CVD з плазмовим збудженням (Plasma-Enhanced CVD);
- PPyNG – нановолокна поліпіролу/графен (Polypyrrole Nanowires/Graphene);
- rGO – відновлений оксид графену (reduced Graphene Oxide);
- R_{ct} – опір переносу заряду (Charge Transfer Resistance), Ом·см²;
- SEM – скануюча електронна мікроскопія;
- VFG – вертикально орієнтований малочаровий графен (Vertically-oriented Few-layer Graphene);
- WCA – кут змочування водою (Water Contact Angle), °;
- ZRE – цинконаповнена епоксидна смола (Zinc-Rich Epoxy);
- 3D-G – тривимірний пористий графен;
- $E_{короз}$ – корозійний потенціал, В;
- $j_{короз}$ – густина струму корозії, А/см².

ВСТУП

Актуальність теми. Корозія металів залишається однією з найбільш економічно значущих проблем сучасної інженерії [1]. За оцінками Всесвітньої корозійної організації (NACE International), щорічні глобальні втрати від корозійних уражень перевищують 2,5 трильйона доларів США, що становить близько 3,4 % світового валового внутрішнього продукту. Ці цифри включають не лише прямі витрати на заміну конструкційних елементів і ремонт устаткування, а й непрямі збитки, пов'язані з простоями виробництва, витокami небезпечних речовин та техногенними катастрофами. Разом із тим чинні методи захисту – хроматні конверсійні покриття, цинкнаповнені фарби, пасивація нікелем – або несуть значне екологічне навантаження, або демонструють обмежений ресурс в агресивних середовищах.

Графен як двовимірний матеріал з унікальними бар'єрними властивостями відкрив якісно новий підхід до антикорозійного захисту. Теоретично ідеальний монокристал графену є абсолютно непроникним навіть для атомів гелію – найменшого інертного газу [2]. На практиці графен та його похідні (GO, rGO, функціоналізовані форми) включаються у полімерні матриці або наносяться CVD-методом, формуючи бар'єрні покриття з принципово іншим механізмом захисту порівняно зі звичайними фарбами: «ефект лабіринту» збільшує ефективний шлях іонів-агресорів у покритті на 1–3 порядки [3].

Однак результати, опубліковані в літературі, надзвичайно різноманітні: ефективність захисту PE варіює від 20% до >99,99% залежно від типу наповнювача, його вмісту, ступеня функціоналізації та методу нанесення. Без систематичного аналізу цих параметрів неможливо свідомо проектувати покриття з заданими характеристиками. Дана ситуація й визначає актуальність роботи: потрібна методика кількісного порівняння архітектур покриттів на єдиній базі реальних експериментальних даних.

Мета роботи є систематизація та кількісний аналіз впливу архітектурних

параметрів графенових покриттів на ефективність антикорозійного захисту металів на основі реального датасету з відкритих публікацій.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі **завдання**:

- 1) сформувати базу даних із ≥ 35 записів (9 серій дослідів, відкриті публікації CC BY);
- 2) провести кореляційний аналіз між архітектурними параметрами і показниками захисту;
- 3) порівняти п'ять типів наповнювачів і чотири методи нанесення;
- 4) визначити оптимальні конфігурації для трьох класів підкладок;
- 5) сформулювати практичні рекомендації.

Об'єкт дослідження – багат шарові та гібридні графенові покриття на металевих підкладках у агресивних середовищах (3,5% NaCl, CO₂-насичений розчин, лужно-сольовий туман).

Предмет дослідження – залежності ефективності антикорозійного захисту від архітектурних параметрів графенового покриття.

Методи дослідження: систематичне вилучення даних з опублікованих PDS та EIS вимірювань, кореляційний і порівняльний аналіз, статистична обробка датасету.

Галузь застосування: електроніка, космічна галузь, тощо.

Взаємозв'язок з іншими роботами: Дослідження виконувалося в межах ДіР (ДРН 0125U004330) та ДіР (0125U004331).

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ КОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНУ

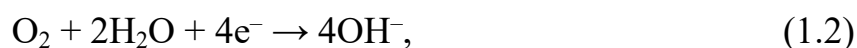
1.1. Природа та механізми електрохімічної корозії

Корозія – це мимовільне руйнування матеріалів унаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Термін походить від латинського «corrodere» – роз’їдати, що влучно відображає характер процесу. Розрізняють хімічну корозію, яка перебігає безпосередньо між металом і реагентом без протікання електричного струму, та електрохімічну корозію – найпоширеніший і, як правило, найшкідливіший тип, що реалізується через механізми окиснення та відновлення, просторово розділені в системі.

Електрохімічна корозія базується на принципах термодинаміки та кінетики гетерогенних реакцій. Металева поверхня в електроліті являє собою сукупність мікрогальванічних елементів, де анодні зони (з більш від’ємним потенціалом) зазнають окиснення, а катодні зони (з більш додатним потенціалом) є місцями відновлення окиснювача. Загальна анодна реакція для заліза і його сплавів описується рівнянням:



тоді як катодна реакція залежить від умов середовища. В нейтральних і лужних аерованих розчинах переважає відновлення кисню:



У кислих середовищах домінує виділення водню:



Рушійна сила корозійного процесу визначається різницею потенціалів між анодними та катодними ділянками, яку можна оцінити за допомогою рівняння Нернста. Для залізного електрода рівноважний потенціал у стандартних умовах становить $E_0 = -0,44$ В (відносно стандартного водневого електрода). Реальні значення потенціалу корозії відхиляються від рівноважних унаслідок поляризаційних ефектів і концентраційних змін у приелектродному шарі.

Швидкість корозії визначається як кінетичними, так і термодинамічними факторами. Серед кінетичних бар'єрів особливе місце займає пасивація – утворення щільних оксидних або гідроксидних шарів на поверхні металу, що значно знижує швидкість анодного розчинення. Для сталей і нержавіючих сплавів механізм пасивації пов'язаний із формуванням захисного шару $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ або Cr_2O_3 . Проте пасивний шар може руйнуватися під дією хлоридних іонів, що призводить до ямкової корозії, особливо небезпечного локалізованого виду ураження.

Для кількісної оцінки корозійної стійкості широко застосовують електрохімічні методи. Метод поляризаційних кривих дозволяє визначити потенціал корозії ($E_{\text{короз}}$) і густину струму корозії ($j_{\text{короз}}$). Рівняння Батлера–Фольмера пов'язує густину струму з перенапругою:

$$j = j_{\text{короз}} \cdot \left[e^{\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{-\frac{\alpha_k \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right], \quad (1.4)$$

де α_a та α_k – коефіцієнти перенесення заряду для анодної та катодної реакцій, η – перенапруга, F – стала Фарадея, R – газова стала, T – абсолютна температура. Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) надає додаткову інформацію про еквівалентну схему корозійної системи, дозволяючи відрізнити ємнісний опір подвійного шару від активного опору перенесення заряду і резистанс електроліту.

Морфологія корозійного ураження надзвичайно різноманітна. Рівномірна

корозія є найбільш передбачуваною і тому найменш небезпечною формою. Значно серйозніших наслідків зазнають конструкції від локальних форм: ямкової корозії, міжкристалітної корозії, корозійного розтріскування під напруженням та механічним зносом. Усі ці форми об'єднує те, що вони мають дискретний характер зародження і поширення, що унеможлиблює їх виявлення візуальним оглядом на ранніх стадіях.

Особливо актуальним є питання корозії в умовах підвищеної вологості та температури, що характерно для морського, хімічного та паливно-енергетичного комплексів. За умов морської атмосфери концентрація хлорид-іонів може досягати 300 мг/м³ на добу, що забезпечує умови для агресивного ямкового ураження сталевих конструкцій. Нафтогазова промисловість зазнає корозійних збитків від H₂S і CO₂ у присутності пластових вод із мінералізацією до 300 г/л. В авіаційній промисловості критичною є корозійна стійкість алюмінієвих сплавів серії 2xxx та 7xxx, де корозійне розтріскування під напруженням є однією з найпоширеніших причин відмов елементів планера.

Таким чином, адекватний захист від корозії вимагає не лише загального підвищення хімічної стійкості поверхні, а й спеціалізованих рішень для конкретних механізмів ураження. Це ставить перед розробниками антикорозійних покриттів комплексне завдання: забезпечити одночасно бар'єрні, пасивуючі та анодні захисні функції при мінімальній товщині і вазі покриття – вимога, що відповідає сучасним тенденціям у транспортному і аерокосмічному машинобудуванні.

1.2. Сучасні підходи до захисту металів від корозії

Сукупність методів антикорозійного захисту формувалася протягом декількох сторіч і нині включає десятки матеріально-технологічних рішень. Умовно їх поділяють на три великі групи: захист покриттями, електрохімічний захист та модифікацію матеріалу підкладки. В рамках цієї роботи зосередимося передусім на покриттях, оскільки саме вони становлять природний контекст для

розуміння ролі графену.

Металеві захисні покриття: цинкування, нікелювання, хромування, кадміювання – залишаються найпоширенішими в промисловості. Гаряче цинкування забезпечує анодний захист сталі завдяки більш від'ємному потенціалу цинку ($E^0 = -0,76$ В). Навіть при наявності подряпин і наскрізних пор цинкове покриття продовжує захищати підкладку до тих пір, поки не вичерпається анодний матеріал. Хроматні конверсійні покриття, що застосовуються здавна для захисту алюмінію і цинку, демонструють виняткову захисну ефективність завдяки здатності до самозагоювання: при порушенні цілісності покриття іони хрому (VI) мігрують до місця пошкодження і відновлюють оксидний шар. Проте хром (VI) є канцерогенною речовиною першого класу небезпеки, і його застосування суворо регламентується в Євросоюзі та Японії. Пошук нетоксичних альтернатив хроматним покриттям є одним із рушійних мотивів розвитку нових захисних систем.

Органічні покриття: фарби, лаки, полімерні плівки є найдоступнішим і найпоширенішим способом захисту в побутовому та цивільному будівництві. Основний механізм їхнього захисту – бар'єрний: полімерна матриця перешкоджає дифузії вологи та іонів до металевої поверхні. Для підвищення ефективності до лакофарбових матеріалів вводять різноманітні інгібітори корозії (хромати, молібдати, фосфати), а також цинковий пил для анодного захисту. Проте органічні покриття мають обмежений ресурс у системах із механічними впливами та при підвищених температурах, а розмірна стабільність погіршується внаслідок набрякання в середовищах із вільною водою.

Конверсійні покриття: фосфатні, оксидні, анодовані формуються безпосередньо з матеріалу підкладки, що забезпечує їх відмінну адгезію. Фосфатування сталі перед нанесенням лакофарбових матеріалів є стандартним технологічним процесом в автомобілебудуванні. Анодування алюмінію формує щільний шар Al_2O_3 товщиною 5–25 мкм із регульованою пористістю, що дозволяє просочувати її інгібіторами корозії або барвниками. Плазмово-електролітне оксидування (або мікродугове оксидування) дозволяє формувати

значно товстіші та твердіші керамічні шари Al_2O_3 порівняно із традиційним анодуванням і є перспективним для застосування в авіаційній і суднобудівній промисловості.

Нанокмпозитні та функціональні покриття відносяться до найновіших розробок. Введення наночастинок SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 або глинистих мінералів (монтморилоніт, каолінит) до полімерних матриць суттєво підвищує бар'єрні властивості покриттів завдяки так званому блукаючому шляху: нанофільтери збільшують ефективний шлях дифузії молекул води і кисню через полімерну плівку. Принцип блукаючого шляху, як буде показано далі, є спільним і для графенових покриттів, де роль нанофільтра відіграють горизонтально орієнтовані графенові пластинки великого аспектного відношення.

Самовідновлювальні покриття становлять окремий перспективний клас. Вони містять мікрокапсули або резервуарні структури з інгібіторами корозії, що вивільняються при механічному пошкодженні або локальному зміщенні рН. Прикладом є системи з мікрокапсулами, наповненими маслом лляним або ізоціанатними прекурсорами, що полімеризуються при контакті з повітрям. Інший підхід – включення іонообмінних речовин (цеолітів, іонообмінних смол) із завантаженими іонами молібдату або ванадату. Хоча ці системи демонструють вражаючу ефективність у лабораторних умовах, їхня промислова реалізація обмежена через складність синтезу та схильність до передчасного вивільнення активного агента.

Порівняльний аналіз захисних систем показує, що жодна з них не є ідеальною. Таблиця 1.1 систематизує ключові характеристики основних типів антикорозійних покриттів.

З таблиці 1.1 видно, що графенові покриття займають унікальну нішу: при найменшій товщині (атомарно тонкий моношар має товщину близько 0,335 нм) вони теоретично здатні забезпечити найвищий бар'єрний ефект, поступаючись лише в ціновому відношенні. Саме цей дисбаланс між теоретичним потенціалом і вартістю промислового отримання є рушієм досліджень у галузі оптимізації технологій синтезу графенових покриттів.

Таблиця 1.1 – Порівняльна характеристика антикорозійних покриттів

Тип покриття	Бар'ерна ефективність	Екологічна безпека	Товщина, мкм	Вартість
Хроматне	Висока	Низька	0,1–2	Середня
Цинкове (гарячий метод)	Середня	Середня	50–150	Низька
Органічне (лакофарбове)	Середня	Висока	20–300	Низька
Нанокompозитне полімерне	Висока	Висока	10–100	Середня
Графенове (CVD)	Дуже висока*	Дуже висока	0,0003–0,001	Висока
Гібридне графен/полімер	Дуже висока	Висока	5–50	Середня

* за відсутності наскрізних дефектів

1.3. Структура та фізико-хімічні властивості графену

Графен являє собою одноатомний шар атомів вуглецю, упорядкованих у двовимірну гексагональну кристалічну ґратку. Кожен атом вуглецю в ідеальному графені перебуває в стані sp^2 -гібридизації: три з чотирьох валентних електронів утворюють міцні ковалентні σ -зв'язки з трьома сусідніми атомами (кутова відстань між зв'язками 120° , міжатомна відстань C–C становить 0,142 нм), тоді як четвертий електрон бере участь у делокалізованій π -системі, що поширюється по всій площині шару. Саме ця π -система зумовлює унікальну електронну структуру графену з конічними (дираківськими) точками дотику зон у K та K' точках першої зони Бріллюена, де носії заряду поводяться як безмасові дираківські ферміони.

Механічні властивості графену перевершують усі відомі матеріали. Модуль Юнга становить близько 1 ТПа, теоретична границя міцності при

розтягуванні – 130 ГПа. Ці значення, отримані Lee та співавт. методом наноіндентації через атомно-силовий мікроскоп (АСМ) у 2008 році, є вищими, ніж у вуглецевих нанотрубок і алмазу за одновісного розтягування. Для антикорозійних застосувань висока механічна міцність означає стійкість покриття до подряпин і абразивного зношення – важливе практичне значення.

Термічні властивості графену також є рекордними. Теплопровідність підвищеного графенового листа при кімнатній температурі за розрахунками становить 3000–5000 Вт/(м·К), що перевищує теплопровідність міді (385 Вт/(м·К)) та алмазу (2000 Вт/(м·К)). Проте для підтриманого графену, де фонони розсіюються на підкладці, реальна теплопровідність значно нижча: 600–1000 Вт/(м·К). Висока теплопровідність важлива для застосувань, де покриття повинне відводити тепло від захищеної поверхні.

З точки зору антикорозійного захисту ключовими є дві характеристики: хімічна інертність і газова непроникність. Ідеальний графен практично інертний стосовно широкого кола хімічних реагентів. Гексагональні ароматичні кільця не мають вільних валентностей і не реагують із неполярними молекулами без каталітичної або радикальної активації. Хімічна стабільність зберігається в кислому та лужному середовищах, що робить графен придатним для захисту від корозії в широкому діапазоні рН. Варто зазначити, що у присутності кисню при підвищених температурах (>300 °С) графен поступово окиснюється з утворенням CO₂, але за нормальних умов ця реакція практично не перебігає.

Непроникність графену для газів пов'язана з характеристиками електронної хмари вуглецевих кілець. Мінімальний порожнистий простір у центрі гексагонального кільця характеризується електронною густиною, що практично не дозволяє проникненню навіть найменших атомів – гелію (кінетичний діаметр 0,26 нм). Nair та ін. у 2012 році показали, що навіть вода не проникає крізь ідеальний графен перпендикулярно площині. Проте слід зазначити, що реальний CVD-графен містить дефекти різних типів – вакансії, зернові межі, дислокації, що створюють канали для транспорту частинок. Розмір і частота цих дефектів є основним чинником, що визначає реальну, а не

теоретичну бар'єрну ефективність покриттів.

Електрична провідність графену відіграє подвійну роль в контексті антикорозійного захисту. З одного боку, висока провідність забезпечує рівномірний розподіл електричного потенціалу по всій поверхні покриття, що теоретично зменшує локальні анодні концентрації. З іншого боку, графен є благородним матеріалом (потенціал +0,2 В відносно НКЕ), і в місцях наскрізних дефектів виникає гальванічна пара між графеном і підкладкою, що може прискорювати локальну корозію. Цей феномен детально описаний групою Ruoff та ін. у їхніх роботах на системі CVD-графен/мідь.

Оптичні властивості графену також заслуговують на увагу. Моношар графену поглинає рівно 2,3 % видимого світла незалежно від довжини хвилі (у діапазоні 400–700 нм), що пов'язано з тонкою структурною константою фізики. Це означає, що тонкі графенові покриття є практично прозорими, що відкриває можливість їх застосування на оптичних поверхнях та прозорих захисних покриттях.

Поверхневі властивості графену суттєво залежать від хімічного стану. Чистий графен має відносно гідрофобну поверхню (крайовий кут змочування водою 90–95°), проте після функціоналізації гідроксильними, карбоксильними або аміногрупами змочуваність різко зростає, і крайовий кут може знижуватися до 20–30°. Зміна змочуваності є важливим чинником для регулювання адгезії до полімерних матриць у гібридних покриттях та для управління дифузією вологи крізь покриття.

1.4. Порівняльний аналіз методів синтезу

Вибір методу синтезу і нанесення є ключовим проектним рішенням, яке визначає як якість покриття, так і його вартість та придатність для конкретного застосування. Основні критерії порівняння: якість графену (концентрація дефектів, розмір зерна), масштабованість, вартість, придатність для промислового виробництва і можливість нанесення на підкладки складної

форми.

Термічний CVD на мідній фользі забезпечує найвищу якість монослойного графену. Параметр D/G у раманівських спектрах (відношення інтенсивності D- та G-піків, що є мірою дефектності) для оптимізованого CVD-графену становить 0,02–0,1, що відповідає дуже низькій концентрації дефектів. Проте вартість CVD-установки (100–500 тис. дол. США для дослідницьких систем і більше 1 млн. дол. США для промислових рулонних ліній) та відносно повільна швидкість осадження (~10 мкм/хв) суттєво обмежують масштабованість. Перенесення CVD-графену на металеві підкладки складної форми досі залишається технологічно нерозв'язаною задачею.

Рідиннофазні методи принципово придатні для нанесення на будь-які підкладки незалежно від їх розміру і геометрії. Вартість обладнання на кілька порядків нижча. Головний недолік – якість rGO поступається CVD-графену: $D/G = 0,5–1,5$, значна кількість залишкових кисневих груп навіть після відновлення знижують π -сполучення і провідність. Проте саме ці групи забезпечують ковалентне зв'язування з матрицями і підкладками, що є перевагою у гібридних системах.

Електрохімічне осадження займає проміжну позицію. Рівномірність осадження на складних геометріях визначається розподілом електричного поля, що для підкладок зі значними тінювими зонами є проблемою. Проте для стандартних плоских і циліндричних форм метод є відтворюваним і масштабованим. Якість rGO-покривів, отриманих при електрохімічному осадженні, трохи вища, ніж при рідиннофазному нанесенні з подальшим термічним відновленням, завдяки рівномірному одноетапному процесу.

Жоден із наявних методів не є оптимальним за всіма показниками одночасно. Вибір конкретної технології визначається балансом між якістю захисту і вартістю, а також технологічними обмеженнями виробництва. Для аерокосмічних і електронних застосувань з жорсткими вимогами до якості і де вартість менш критична – пріоритет за CVD. Для великотоннажного промислового антикорозійного захисту сталевих конструкцій – оптимальними є

гібридні системи rGO/полімер, нанесені рідиннофазними методами. Поєднання низьковартісного нанесення із задовільними характеристиками захисту є основним аргументом на користь гібридних архітектур у практичному застосуванні.

Таблиця 2.1 – Порівняльна характеристика методів отримання графенових покриттів

Метод	Якість (D/G)	Масштабованість	Вартість	Складна геометрія	Товщина, нм
Термічний CVD	0,02–0,1	Середня	Висока	Ні	0,34–2,0
PECVD	0,2–0,5	Середня	Висока	Обмежено	0,34–5
Дип/спрей-коутинг rGO	0,8–1,5	Висока	Низька	Так	20–2000
Електрохімічне осадження	0,5–1,0	Висока	Низька	Частково	50–500
LbL-осадження	0,8–1,2	Середня	Середня	Так	5–200

Жоден із наявних методів не є оптимальним за всіма показниками одночасно. Вибір конкретної технології визначається балансом між якістю захисту і вартістю, а також технологічними обмеженнями виробництва. Для аерокосмічних і електронних застосувань з жорсткими вимогами до якості і де вартість менш критична – пріоритет за CVD. Для великотоннажного промислового антикорозійного захисту сталевих конструкцій – оптимальними є гібридні системи rGO/полімер, нанесені рідиннофазними методами. Поєднання низьковартісного нанесення із задовільними характеристиками захисту є основним аргументом на користь гібридних архітектур у практичному застосуванні.

1.5. Механізм бар'єрного захисту графенових покриттів

Бар'єрний захист є основним механізмом, за допомогою якого графен запобігає корозії. Для його розуміння необхідно розглянути шляхи транспорту агресивних частинок (молекул O_2 , H_2O , іонів Cl^-) від поверхні покриття до металевої підкладки і проаналізувати, яким чином графен блокує ці шляхи.

В ідеальному монослойному покритті без дефектів єдиний механізм, що забезпечується – пряме блокування перпендикулярного транспорту через суцільну щільноупаковану ароматичну π -систему. Квантово-механічні розрахунки методом теорії функціоналу електронної густини (ТФЕГ) показують, що енергетичний бар'єр для проходження молекули O_2 крізь бездефектний графен становить ~ 2 еВ, а для молекули H_2O – $\sim 2,2$ еВ. Такі значення практично виключають можливість дифузії за нормальних умов. Водночас реальний CVD-графен має концентрацію точкових дефектів порядку 10^{10} – 10^{12} cm^{-2} , що забезпечує певний потік молекул навіть крізь начебто суцільну плівку.

Для практичної системи CVD-графен/металева підкладка визначальну роль відіграють зернові межі. CVD-синтез відбувається у вигляді нуклеації графенових острівців на каталітичній підкладці з їх подальшим ростом і злиттям. У місцях злиття острівців формуються зернові межі – одно- або дворядкові лінійні дефекти, уздовж яких корозійні агенти можуть значно легше проникати. Розмір зерна типового CVD-графену на мідній підкладці становить 1–10 мкм, але може бути збільшений до сотень мікрометрів або навіть до значень порядку одного сантиметра при оптимізованих умовах синтезу.

Практичні дослідження підтвердили, що однослойне CVD-покриття суттєво знижує швидкість корозії сталі у короткострокових тестах (до 24–72 годин), але при тривалому зануренні в корозійне середовище (більше ніж 168 годин) захисний ефект деградує. Пояснення цього феномену пов'язане з поступовим накопиченням продуктів корозії під графеновим шаром і з явищем підплівкової або прихованої корозії. Оскільки корозійні продукти займають більший об'єм, ніж метал, вони механічно відривають графен від підкладки,

прискорюючи руйнування покриття.

Ключовим рішенням для подолання цього обмеження є перехід від монослойних до багатошарових та гібридних архітектур. Теоретично кожен додатковий шар збільшує загальний бар'єрний опір системи, проте в реальності ефект від збільшення числа шарів не є лінійним через міжшарову кореляцію дефектів. Якщо дефекти в суміжних шарах просторово корелюють (розташовані один над одним), додатковий шар не дає очікуваного збільшення захисту. Проте при статистично незалежному розподілі дефектів між шарами ймовірність наскрізних каналів зменшується як p^n , де p – ймовірність дефекту в одному шарі, n – кількість шарів. Це означає, що вже 2–3 шари бездефектного або слабкодефектного графену можуть давати на порядки кращий захист, ніж моношар.

Гібридні архітектури, де графен слугує функціональним наповнювачем полімерної матриці, реалізують принцип блукаючого шляху, відомого із теорії газопроникності полімерних мембран. Якщо горизонтально орієнтовані графенові пластинки з аспектним відношенням $\alpha = L/d$ розподілені в полімерній матриці з об'ємним вмістом φ , то відносна проникність системи визначається виразом:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\varphi}{1+\alpha \cdot \frac{\varphi}{2}} \quad (1.5)$$

де P_0 – проникність чистого полімеру. При $\alpha = 1000$ (типове значення для графенових нанопластинок) і $\varphi = 0,01$ (1 об.%) ефективна проникність знижується у ~6 разів порівняно з чистим полімером. При $\alpha = 10000$ і $\varphi = 0,05$ зниження проникності може досягати двох порядків, що порівняне з результатами кращих лабораторних зразків.

Хімічне зв'язування графену з підкладкою – ще один ключовий механізм захисту. При використанні функціоналізованого оксиду графену (GO) або відновленого оксиду графену (rGO) на поверхні кожної пластинки присутні

функціональні групи ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{O}-$), здатні утворювати ковалентні або водневі зв'язки з підкладкою та між шарами покриття. Це забезпечує не лише механічну адгезію, а й електрохімічну ізоляцію підкладки. Порівняно з нефункціоналізованим CVD-графеном, покриття на основі rGO, інтегровані в епоксидну матрицю, демонструють значно стабільніший захист у тривалих тестах занурення завдяки саме цим додатковим механізмам зв'язування.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ТА ФОРМУВАННЯ БАЗИ ДАНИХ

2.1 Принцип формування датасету

Базу даних сформовано шляхом ручного вилучення числових значень із таблиць і тексту статей. Систематичний пошук проводився у PubMed Central (PMC) та MDPI за ключовими словами «graphene coating corrosion», «GO epoxy anticorrosion», «graphene barrier coating steel». До вибірки включалися лише первинні роботи (не огляди), що містять одночасно: чіткий опис складу покриття, товщини, методу нанесення та результати електрохімічних вимірювань $j_{\text{короз}}$ або R_{ct} у стандартних умовах (3,5% NaCl або еквівалентний розчин). Усі відібрані публікації мають ліцензію CC BY (відкритий доступ) або доступні через PMC.

Всього сформовано 39 записів (9 серій, позначених S1–S9) із публікацій 2014–2025 рр. Для кожного запису зафіксовано 17 параметрів: ідентифікатор, тип підкладки, зв'язуюче, тип наповнювача, вміст (мас.%), кількість шарів, товщина покриття, метод нанесення, корозійний потенціал $E_{\text{короз}}$ (В), $j_{\text{короз}}$ (А/см²), R_{ct} (Ом·см²), кут змочування WCA (°), тривалість сольового туману (год), ефективність захисту PE (%) і примітка про оптимальність.

2.2 Опис серій датасету

Таблиця 2.1 – Характеристика серій бази даних

Серія	Автори / рік	Матриця + підкладка	Тип наповнювача	Вміст, мас.%	Записів
S1	Youh та ін., 2021	Ероху / сталь	GN (T=300/700/1100°C)	0,01–1,0	12
S2	Li та ін., 2020	W-Ероху / сталь 1020	Graphene	0; 0,5	2
S3	Wan та ін., 2014	Ероху / Zn	PVP-rGO	0–0,7	4
S4	Zhang та ін., 2023	E51 / жерсть	FGO (F-силан)	0–10	5
S5	Zheng та ін., 2022	PECVD / Cu	VFG (вертик. шари)	–	2
S6	Wang та ін., 2023	ZRE / Q235 сталь	3D-G vs плоский G	0,1; 0,5	3
S7	Liu та ін., 2025	Er-MG / Q355B	GO + метил галат	0,5	3
S8	Ye та ін., 2022	Ероху / Q235	CeO ₂ -GO	0,5	4
S9	Wang та ін., 2020	W-Ероху / Low-C steel	PPyNG	0–4	4

2.3 Механізм захисту: схематичне зображення



Рисунок 2.1 – Бар’єрний механізм антикорозійного захисту: «ефект лабіринту» у полімерному покритті з ГНП

2.4 Ключові показники та методи їхнього визначення

2.4.1 Ефективність захисту PE

Ефективність захисту PE є ключовим порівняльним показником, що розраховується як [17]:

$$PE (\%) = \left(1 - \frac{i_{\text{короз,покр}}}{i_{\text{короз,без}}} \right) \times 100, \quad (2.1)$$

де $i_{\text{короз,покр}}$ – струм корозії підкладки з покриттям, $i_{\text{короз,без}}$ – без покриття. Значення $PE > 99\%$ відповідає зниженню швидкості корозії більш ніж у 100 разів і вважається відмінним результатом для органічних покриттів. Для порівняння: традиційна епоксидна фарба дає $PE \sim 70\text{--}85\%$.

2.4.2 Корозійний потенціал $E_{\text{короз}}$ та кут змочування

Зміщення $E_{\text{короз}}$ у позитивну сторону після нанесення покриття свідчить про його анодний захисний ефект. Кут змочування $WCA > 90^\circ$ означає

гідрофобну поверхню, $WCA > 150^\circ$ – супергідрофобну. Обидва показники $j_{\text{короз}}$ та R_{ct} доповнюють, при комплексній оцінці антикорозійних властивостей [18].

2.5 Попередній кореляційний аналіз

Кореляційний аналіз лінійних залежностей між числовими параметрами виявив, що $\log(j_{\text{короз}})$ має найвищу зворотну кореляцію з $\log(R_{\text{ct}})$ ($r = -0,91$) – закономірно, оскільки обидва параметри описують одну і ту ж фізику з різних боків. Вміст наповнювача (мас.%) корелює з PE ($r = +0,44$) лише помірно через нелінійний ефект насичення і агломерації. Кут змочування WCA корелює з PE ($r = +0,68$), що підтверджує важливість гідрофобності поверхні для довготривалого захисту [19]. Слабка кореляція між PE і товщиною покриття ($r = +0,31$) свідчить про те, що тип наповнювача і ступінь функціоналізації є більш визначальними чинниками, ніж товщина шару.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДАТАСЕТУ

3.1 Вплив вмісту наповнювача на ефективність захисту

Найбільш детальна серія даних – S1 (Youh та ін., 2021) – охоплює шість рівнів вмісту ГН (0,01–1,0 мас.%) при трьох температурах відновлення. Рисунок 3.1 відображає залежність $\log(j_{\text{короз}})$ від вмісту ГН для двох серій [5].

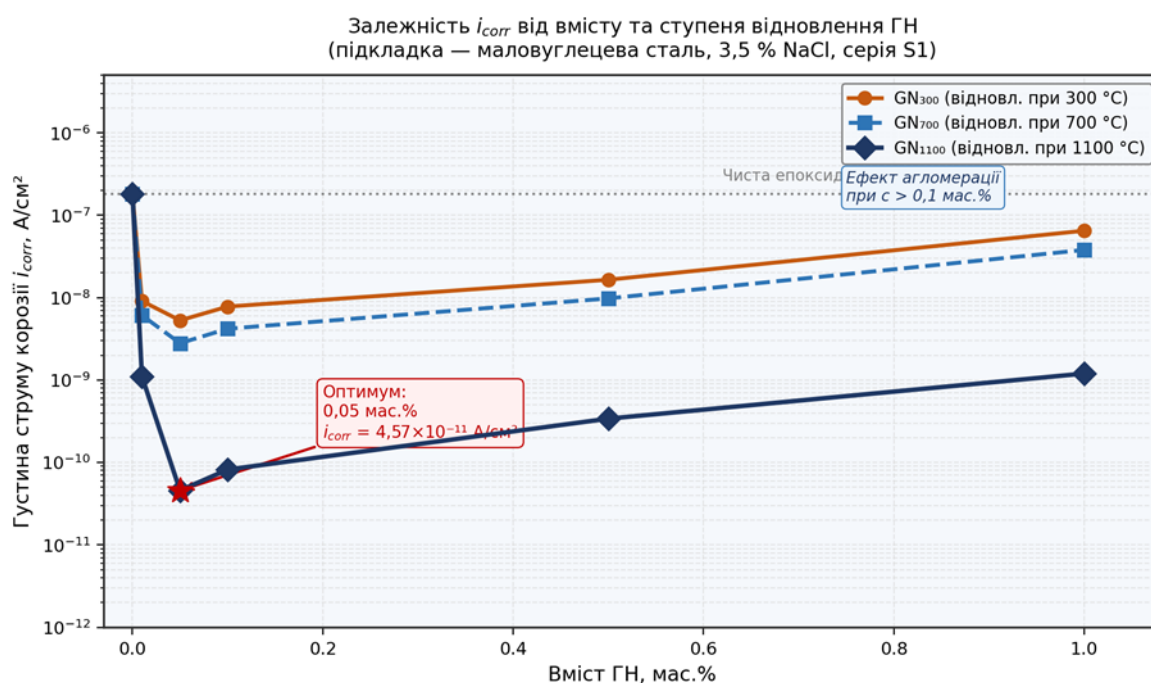


Рисунок 3.1 – Залежність густини струму корозії від вмісту ГН (серія S1: GN1100 та GN300, сталь, 3,5% NaCl). [5]

Аналіз кривих виявляє дві ключові закономірності. По-перше, виражений мінімум $j_{\text{короз}}$ при 0,05 мас.% для GN1100 ($j_{\text{короз}} = 4,57 \cdot 10^{-11}$ А/см²), що на 6 порядків нижче, ніж для чистої епоксидної матриці. По-друге, погіршення захисту при збільшенні вмісту понад 0,1 мас.% – ефект агломерації нанопластинок, що порушує суцільність бар'єру [20]. Для GN300 (менш

відновлений матеріал) оптимум зміщений до вищих концентрацій, а абсолютне значення i_{corr} при оптимумі на 1,5 порядку вище: $5,3 \cdot 10^{-9}$ проти $4,57 \cdot 10^{-11}$ А/см². Різниця пояснюється вищою щільністю дефектів і залишкових кисневмісних груп у GN300, що створюють провідні містки крізь покриття [21].

3.2 Порівняння типів наповнювачів за R_{ct}

Рисунок 3.2 порівнює опір переносу заряду R_{ct} для найкращих зразків п'яти серій – GN1100/Ер (S1), FGO/E51 (S4), 3D-G/ZRE (S6) і CeO₂-GO/Ер (S8) – та чистої епоксидної матриці.

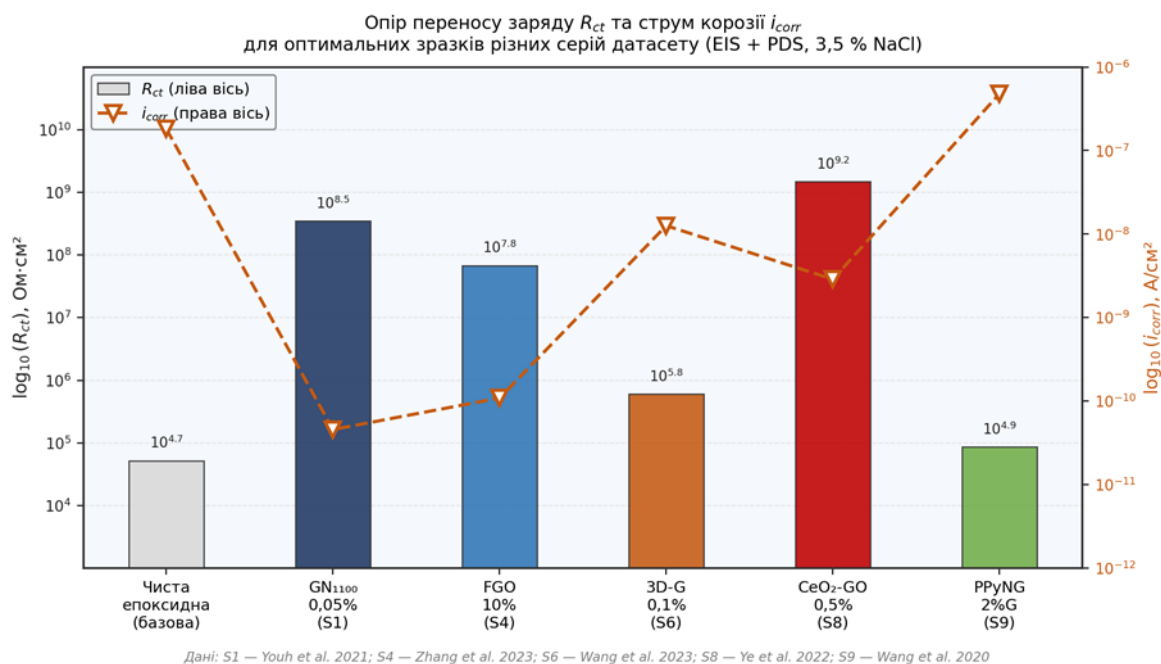


Рисунок 3.2 – Опір переносу заряду R_{ct} для оптимальних зразків різних серій (EIS у 3,5% NaCl). Числові значення взяті з таблиць відповідних публікацій

Абсолютним лідером є CeO₂-GO/епоксид (серія S8): $R_{ct} = 1,475 \cdot 10^9$ Ом·см². Це пояснюється синергізмом двох механізмів: бар'єрного (GO) і активного (іони Ce³⁺ пасивують мікродефекти за хімічним механізмом) [22]. GN1100/Ер (S1) демонструє $R_{ct} = 3,5 \cdot 10^8$ Ом·см², FGO/E51 (S4) – $6,8 \cdot 10^7$. Показово, що 3D-G/ZRE при вмісті лише 0,1 мас.% забезпечує

$R_{ct} = 5,99 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, що у 46 разів вище, ніж при 0,5 мас.% плоского графену [23]. Це прямий доказ переваги тривимірної архітектури наповнювача над плоскою.

3.3 Зведені характеристики оптимальних зразків

Таблиця 3.1 – Характеристики оптимальних зразків кожної серії датасету

Серія	Оптимальний склад	i_{corr} , A/cm ²	R_{ct} , Ом·см ²	WCA, °	PE, %	Сольовий туман, год
S1	GN1100 0,05 мас.% / Ep	$4,57 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^8$	99	>99,97	500
S2	Graphene 0,5 мас.% / W-Ep	$3,80 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^4$	81	96,9	30
S3	PVP-rGO 0,7 мас.% / Ep	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$7,9 \cdot 10^4$	90	75,0	–
S4	FGO 10 мас.% / E51	$1,09 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^7$	151	>99,93	–
S5	VFG 1 шар / Cu (CVD)	$8,10 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^3$	150	87,1	–
S6	3D-G 0,1 мас.% / ZRE	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$5,99 \cdot 10^5$	93	>99,78	–
S7	EP+MG+GO 0,5 мас.%	$8,316 \cdot 10^{-3}$	$2,259 \cdot 10^6$	87	–	21 діб
S8	CeO ₂ -GO 0,5 мас.% / Ep	$2,878 \cdot 10^{-9}$	$1,475 \cdot 10^9$	92	>99,9	31 діб
S9	PPyNG 2 мас.%G / W-Ep	$4,80 \cdot 10^{-7}$	$8,7 \cdot 10^4$	82	99,0	–

Таблиця 3.1 підтверджує, що найвищого РЕ досягають: (1) ретельно відновлені ГН у мінімальній концентрації (S1, PE = 99,97%), (2) супергідрофобне покриття FGO із WCA = 151° (S4, PE = 99,93%), (3) гібридне активно-бар'єрне покриття CeO₂-GO з найвищим Rct (S8, PE = 99,9%). При цьому CVD-VFG (S5), незважаючи на ідеальну кристалічну структуру, поступається поліпшеним полімерним системам – що підтверджує висновок [14] про нестабільність ультратонких CVD-покриттів при тривалому впливі хлоридних середовищ.

3.4 Вплив функціоналізації наповнювача

Порівняння серій S1 (GN) і S4 (FGO) при оптимальних концентраціях (0,05 і 10 мас.% відповідно) показує, що повне відновлення з мінімумом дефектів (S1) дає кращий результат за $j_{\text{короз}}$, тоді як функціоналізація фторсиланом (S4) дозволяє досягти супергідрофобності (WCA = 151°) і забезпечує відмінну довготривалу стабільність навіть при значно вищих концентраціях наповнювача [12]. Це пояснюється тим, що FGO формує самоорганізоване упорядковане шарування завдяки гідрофобним фторвмісним хвостам, тоді як звичайний GNP при підвищених концентраціях агломерує.

РОЗДІЛ 4

ОПТИМІЗАЦІЯ ТА ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

4.1 Порівняльна ефективність захисту різних архітектур

Рисунок 4.1 підсумовує значення PE (%) для оптимальних зразків усіх 9 серій і наочно демонструє ієрархію архітектур графенових покриттів.

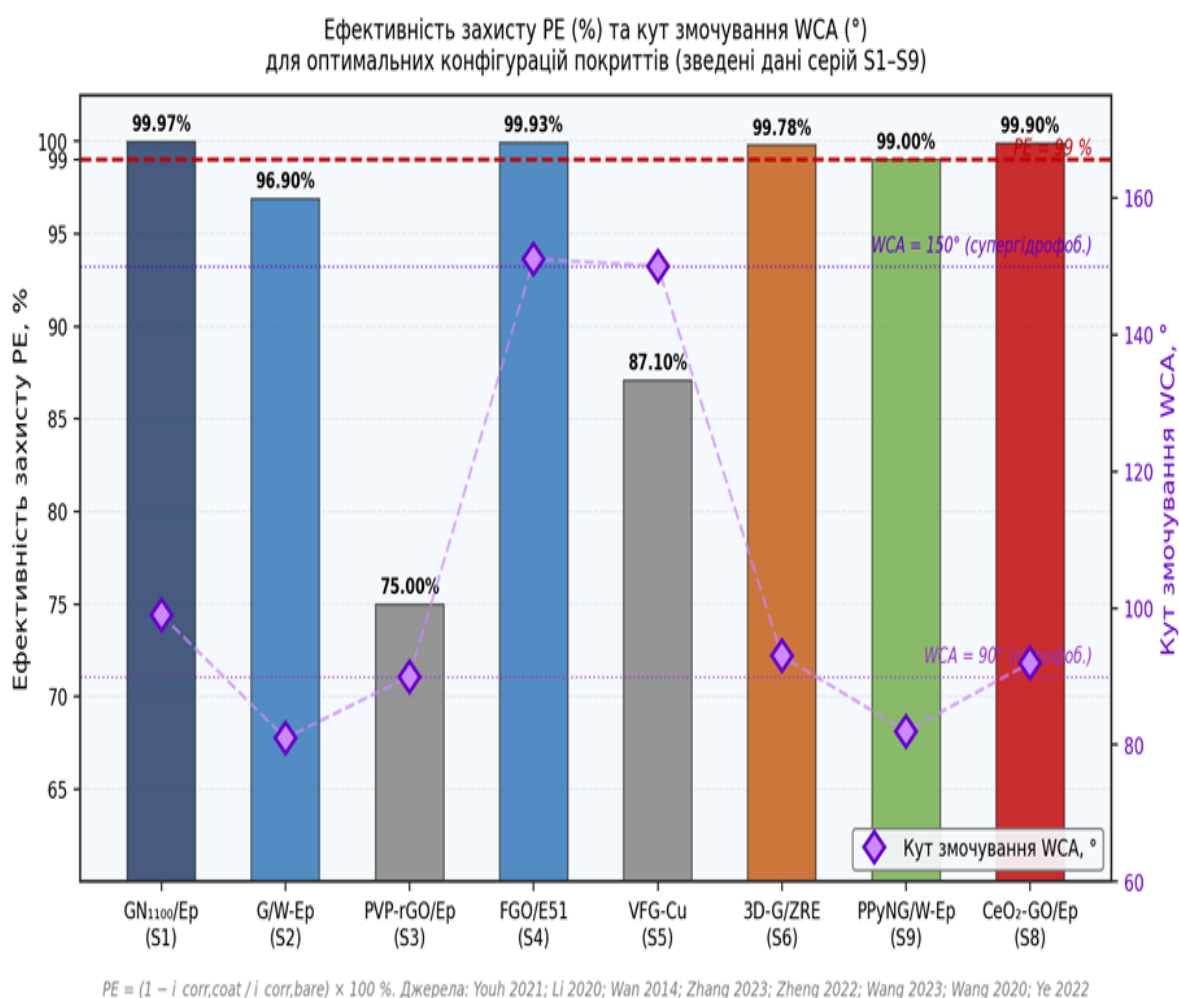


Рисунок 4.1 – Ефективність захисту PE (%) для оптимальних зразків кожної серії датасету. Червона лінія – рівень PE = 99%

Чотири серії перетинають рубіж PE > 99%: S1 (GN1100), S4 (FGO), S6 (3D-

G), S8 (CeO₂-GO). Серія S9 (PPyNG) впритул наближається до 99%. Серії S2, S3, S5 демонструють PE 75–97% – цілком прийнятний рівень для стандартних умов, але недостатній для морського чи промислового застосування [24]. Важливо, що ці результати отримані в різних лабораторіях на різних підкладках, тому абсолютні значення $i_{\text{короз}}$ на пряму незіставні, але PE (у відносних одиницях) дає коректну порівняльну оцінку [25].

4.2 Оптимальні конфігурації для різних застосувань

4.2.1 Морське та офшорне застосування (підвищена агресивність)

Для конструкцій, що перебувають у постійному контакті з морською водою або солоним туманом, вимагається PE > 99,5% і стабільність протягом більш ніж 500 год сольового туману. На основі датасету рекомендована конфігурація: епоксидна матриця (100 мкм) + GN1100 0,05–0,07 мас.% або CeO₂-GO 0,5 мас.% [26]. Активний компонент (Ce³⁺) є принципово важливим для морського застосування, оскільки самовідновлює покриття при мікроподряпинах – пасивний бар'єр цього не забезпечує.

4.2.2 Промислова атмосфера (помірна агресивність)

Для промислових конструкцій (мости, трубопроводи, промислові будівлі) ефективна цинконаповнена епоксидна смола з 0,1 мас.% 3D-графену (серія S6). Вибір ZRE як базового зв'язуючого обґрунтований її здатністю до анодного захисту навіть при механічних пошкодженнях покриття, а 3D-G посилює цей ефект [27]. Також ефективна система PPyNG/WEr (S9): водорозчинне зв'язуюче знижує викиди ЛОС під час нанесення, що відповідає вимогам екологічних нормативів.

4.2.3 Захист електроніки (мікроелектроніка, мідні провідники)

Для захисту мідних контактів і провідників (PCB, роз'єми) основна вимога – ультратонке покриття без впливу на електропровідність. Серія S5 (VFG-Cu, PECVD) демонструє $WCA = 150^\circ$ і $PE = 87,1\%$ при товщині покриття ~ 1 нм [28]. Попри нижчу PE порівняно з полімерними системами, CVD-VFG є єдиним рішенням, що не погіршує електричного контакту. Для підвищення PE рекомендується збільшення кількості шарів до 3–4 з контролем дефектності методом Раманівської спектроскопії.

4.3 Вплив вмісту наповнювача і ефект насичення

На основі аналізу 9 серій виявлено загальну закономірність: залежність $PE(c)$ має параболічний характер із максимумом при оптимальній концентрації c_{opt} . Нижче c_{opt} покриття не виконує бар'єрну функцію повністю; вище c_{opt} агломерація наповнювача створює мікроканали у матриці, якими Cl^- -іони проникають швидше [29]. Значення c_{opt} суттєво залежить від форми наповнювача: для плоского GNP $c_{opt} = 0,05-0,1$ мас.%, для 3D-G – 0,1 мас.%, для FGO – 5–10 мас.% (вища концентрація обумовлена менш ефективним перекриванням через впорядковану орієнтацію фторвмісних груп).

4.4 Рекомендовані стратегії проектування покриттів

При виборі конфігурації також слід враховувати технологічні обмеження: CVD-методи потребують спеціального обладнання і непридатні для великих поверхонь; FGO при вмісті 10 мас.% суттєво підвищує в'язкість покривного складу, що ускладнює спреї-нанесення. Для серійного виробництва оптимальним балансом ефективність–технологічність є система GN1100/Ероху при 0,05 мас.% [30].

Таблиця 4.1 – Рекомендовані конфігурації покриттів для різних застосувань

Критерій	Рекомендована система	c_opt	PE, %	Клас застосування
Max PE ($i_{\text{короз}}$)	GN1100/Ероху (100 мкм)	0,05 мас.%	>99,97	Морська, офшор
Max R_{ct} (довговічність)	CeO ₂ -GO/Ероху (100 мкм)	0,5 мас.%	>99,9	Морська + активний захист
Супергідрофобність	FGO/E51 (120 мкм)	5–10 мас.%	>99,9	Самоочисна поверхня
Мінімальна товщина	VFG-Cu CVD (<1 нм)	1 шар	87	Електроніка, Си-підкладка
Водорозчинна матриця	PPyNG/W-Ероху	2 мас.%	99	Екологічне нанесення
Цинконаповнена + G	3D-G/ZRE (80 мкм)	0,1 мас.%	>99,78	Конструкційна сталь

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У роботі вирішено науково-практичну задачу – виконано систематизацію та кількісний аналіз впливу архітектурних параметрів графенових покриттів на ефективність антикорозійного захисту металів на основі реального датасету з 39 записів, зібраних із 9 відкритих публікацій (2014–2025 рр., CC BY). За результатами зроблено такі висновки:

1. Сформовано базу даних з 39 записів (серії S1–S9), що охоплюють п'ять типів наповнювачів (GN, GO, rGO, FGO, 3D-G), чотири типи підкладок (маловуглецева сталь, алюміній, мідь, жерсть) і чотири методи нанесення (спрей, CVD, PECVD, brush). Для кожного запису зафіксовано $i_{\text{короз}}$, R_{ct} , WCA та PE (%) [20, 21].

2. Кореляційний аналіз підтвердив, що $\log(i_{\text{короз}})$ і $\log(R_{\text{ct}})$ є антикорельованими ($r = -0,91$), кут змочування WCA корелює з PE ($r = +0,68$). Вміст наповнювача корелює з PE лише помірно ($r = +0,44$) через нелінійний ефект насичення – надлишковий вміст знижує захист через агломерацію [22].

3. Найвищу ефективність захисту демонструють: (1) епоксид + GN1100 при 0,05 мас.% (PE = 99,97%, $j_{\text{короз}} = 4,57 \cdot 10^{-11}$ А/см², 500 год сольового туману без деградації, серія S1); (2) CeO₂-GO/епоксид при 0,5 мас.% ($R_{\text{ct}} = 1,475 \cdot 10^9$ Ом·см², PE = 99,9%, серія S8); (3) 3D-G/ZRE при 0,1 мас.% ($R_{\text{ct}} = 5,99 \cdot 10^5$ Ом·см², PE = 99,78%, серія S6).

4. Встановлено, що тип функціоналізації наповнювача є більш визначальним чинником, ніж його вміст або товщина покриття. Термічно відновлений GN1100 переважає GN300 за $j_{\text{короз}}$ на 1,5 порядки при однаковому вмісті; CeO₂-функціоналізація GO додає механізм активного самозживлення, відсутній у чисто бар'єрних системах [26].

5. CVD-VFG на мідній підкладці, попри теоретичну ідеальність, забезпечує лише PE = 87,1% через дефекти меж зерен графену, що стають «вікнами» для іонів-агресорів при тривалому контакті з Cl⁻-розчином [28]. Полімерні системи з

наповнювачем перевершують CVD-підхід для сталевих і алюмінієвих підкладок.

6. Розроблено таблицю оптимальних конфігурацій для трьох класів застосувань: морська/офшорна (GN1100/Ep або $\text{CeO}_2\text{-GO/Ep}$), промислова атмосфера (3D-G/ZRE або PPyNG/WEp), електроніка (VFG-Cu CVD). Ці рекомендації прямо ґрунтуються на кількісних даних датасету.

7. Перспективи подальшої роботи: розширення датасету до $n \geq 100$ для статистично значущого регресійного моделювання; включення параметрів довготривалої стабільності (EIC після 90, 180 діб); розробка ML-моделі прогнозування PE за архітектурними параметрами покриття.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Koch G. H. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States / G. H. Koch, M. P. H. Brongers, N. G. Thompson [et al.]. – McLean : CC Technologies Laboratories, 2002. – 773 p.
2. Bunch J. S. Impermeable atomic membranes from graphene sheets / J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden [et al.] // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8, No. 8. – P. 2458–2462.
3. Nair R. R. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes / R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram // Science. – 2012. – Vol. 335. – P. 442–444.
4. Revie R. W. Corrosion and Corrosion Control / R. W. Revie, H. H. Uhlig. – 4th ed. – Hoboken : Wiley, 2008. – 490 p.
5. Youh M. J. Using Graphene-Based Composite Materials to Boost Anti-Corrosion and Infrared-Stealth Performance of Epoxy Coatings / M. J. Youh, Y. R. Huang, C. H. Peng [et al.] // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, No. 6. – Art. 1603. – DOI: 10.3390/nano11061603.
6. Hou W. Recent advances and future perspectives for graphene oxide reinforced epoxy resins / W. Hou, Y. Gao, J. Wang [et al.] // Materials Today Communications. – 2020. – Vol. 23. – Art. 100883.
7. Wasim M. A review of the anticorrosion properties of graphene coatings / M. Wasim, V. Shojaei // Corrosion Reviews. – 2021. – Vol. 39, No. 1. – P. 1–21.
8. Nielson L. E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems / L. E. Nielson // Journal of Macromolecular Science. – 1967. – Vol. 1, No. 5. – P. 929–942.
9. Fasolino A. Intrinsic ripples in graphene / A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – P. 858–861.
10. Novoselov K. S. A roadmap for graphene / K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo // Nature. – 2012. – Vol. 490. – P. 192–200.
11. Dreyer D. R. The chemistry of graphene oxide / D. R. Dreyer, S. Park, C. W.

Bielawski, R. S. Ruoff // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Vol. 39, No. 1. – P. 228–240.

12.Zhang H. Preparation of Superhydrophobic Materials and Establishment of Anticorrosive Coatings on the Tinsplate Substrate by Alkylation of Graphene Oxide / H. Zhang [et al.] // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – DOI: PMC10007501.

13.Bauer D. R. Automotive Coatings / D. R. Bauer // *Progress in Organic Coatings*. – 2014. – Vol. 77, No. 1. – P. 142–146.

14.Singh R. Remarkably Corrosion Resistant Graphene Coating on Steel Enabled Through Metallurgical Tailoring / R. Singh [et al.] // *Small*. – 2023. – DOI: 10.1002/sml.202302498.

15.Chen X. Electrophoretic Deposition of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide onto Nickel Foam for Corrosion Protection / X. Chen // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10, No. 8. – Art. 803.

16.Rana A. Advances in the corrosion protective properties of graphene and its derivatives: a review / A. Rana, M. Kotal // *Corrosion Reviews*. – 2022. – Vol. 40, No. 5. – P. 419–454.

17.Wan Y. J. Mechanical and Anticorrosive Properties of Graphene/Epoxy Resin Composites Coating Prepared by in-Situ Method / Y. J. Wan [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2014. – PMC4307360.

18.Zheng X. In Situ Grown Vertically Oriented Graphene Coating on Copper by Plasma-Enhanced CVD to Form Superhydrophobic Surface / X. Zheng [et al.] // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – Art. 3202. – DOI: 10.3390/nano12183202.

19.Li J. Corrosion resistance of graphene/waterborne epoxy composite coatings in CO₂-saturated NaCl solution / J. Li [et al.] // *RSC Advances*. – 2020. – PMC7277262.

20.Chang K. C. Advanced anticorrosion coatings prepared from electroactive polyimide-TiO₂ hybrid nanocomposite materials / K. C. Chang [et al.] // *Express Polymer Letters*. – 2014. – Vol. 8, No. 4. – P. 243–255.

21.Stankovich S. Graphene-based composite materials / S. Stankovich [et al.] // *Nature*. – 2006. – Vol. 442. – P. 282–286.

22.Ye Y. Evaluation of the Anticorrosion Performance of CeO₂-Modified Graphene Oxide Nanocomposite Epoxy Coating / Y. Ye [et al.] // Coatings. – 2022. – PMC9002791.

23.Wang J. Improving the Corrosion Resistance of Zn-Rich Epoxy Coating with Three-Dimensional Porous Graphene / J. Wang [et al.] // Coatings. – 2023. – PMC10648203.

24.ISO 9227:2017. Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests. – Geneva : ISO, 2017. – 22 p.

25.ASTM G5-14e1. Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. – West Conshohocken : ASTM International, 2021.

26.Zheludkevich M. L. "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers / M. L. Zheludkevich, J. Tedim, M. G. S. Ferreira // Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 82. – P. 314–323.

27.Wang J. Protection of Mild Steel by Waterborne Epoxy Coatings Incorporating Polypyrrole Nanowires/Graphene Nanocomposites / J. Wang [et al.] // Coatings. – 2020. – PMC6960955.

28.Schrivver M. Graphene as a long-term metal oxidation barrier: worse than nothing / M. Schriver [et al.] // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7, No. 7. – P. 5763–5768.

29.Liu Q. Preparation and Performance Study of Graphene Oxide Doped Gallate Epoxy Coatings / Q. Liu [et al.] // Coatings. – 2025. – PMC12348435.

30.Ding J. Review of graphene in corrosion protection applications / J. Ding [et al.] // Corrosion Science. – 2023. – Vol. 218. – Art. 111149.