

УДК 620.197

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ И СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

© Л.Д. Родионова, В.А. Брыксина

Аннотация. Проведен обзор представленных в российских и зарубежных научных изданиях способов формирования и возможности применения гидрофобных и супергидрофобных материалов и покрытий для защиты металлов и их сплавов от коррозионных разрушений.

Ключевые слова: гидрофобные покрытия; коррозия; супергидрофобное покрытие; смачивание; краевой угол; антикоррозионные свойства

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время как в нашей стране, так и во многих других странах мира ведется разработка гидрофобных покрытий и материалов. Интерес к подобным материалам и покрытиям обусловлен их уникальными функциональными свойствами. В частности, к ним относятся водонепроницаемость, стойкость к коррозии, устойчивость к биообрастанию и т. д. [1–2].

Наличие такого многообразия функциональных характеристик приводит к активному изучению и разработке подобных покрытий и материалов для решения существующих проблем и применения в различных областях деятельности человека.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Гидрофобные поверхности характеризуются углом смачивания более 90° . Наибольший интерес представляют супергидрофобные покрытия и материалы, которые являются частным случаем гидрофобности и имеют краевые углы смачивания $\theta > 150^\circ$ и низкий гистерезис $1\text{--}3^\circ$ (рис. 1) [2].

Гидрофобные покрытия находят широкое применение в разных сферах деятельности человека. Гидрофобизацию поверхности различных материалов применяют для улучшения их эффективности применения и эксплуатационных характеристик.

Изучение способов создания и возможности применения гидрофобных и супергидрофобных материалов и покрытий для защиты металлов и их сплавов от коррозионных разрушений ведется как в России, так и

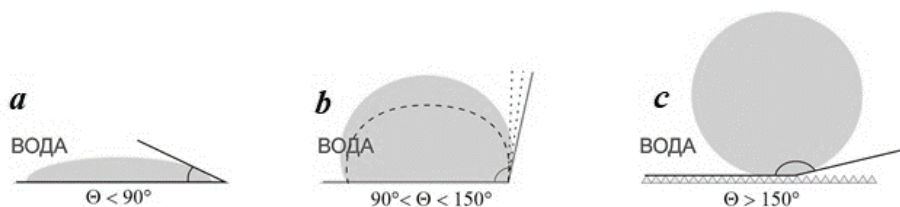


Рис. 1. Капля жидкости на поверхности твердого тела. *a* – гидрофильность; *b* – гидрофобность; *c* – супергидрофобность

в зарубежных странах. Результаты представлены в различных научных изданиях.

Целью данной работы является анализ научной литературы по теме создания и применения гидрофобных покрытий для защиты металлов от коррозии в агрессивных средах.

Масштабная и длительная эксплуатация алюминиевого сплава 5083 в морской воде и промышленной среде имеет такие последствия, как локализованная коррозия, загрязнение поверхности и др. Авторы работы [3] для защиты поверхности алюминиевого сплава АА5083 формировали гидрофобное покрытие. Сначала поверхность сплава подвергалась травлению, а затем обработке гидрофобным агентом, в качестве которого использовали гексадецилтриметоксисилан. Были проведены исследования смачиваемости, эффекта самоочистения, коррозионные испытания и испытания на долговечность покрытия. В результате исследований были получены краевые углы смачивания $156^\circ \pm 1$ (рис. 2). Покрытия продемонстрировали высокую способность к самоочистению, коррозионную стойкость и долговечность.

В работе [4] в качестве обрабатываемого металла использован сплав алюминия АМг3. Образцы обрабатывали наждачной бумагой, затем проводили плазменное электролитическое оксидирование. Для формирования гидрофобной и супергидрофобной поверхности на сплаве использовали метокси- $\{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8\text{-пентадекафтороктил)окси]пропил\}$ -силан (МАН), декан и этиловый спирт. Получены краевые углы более 160° . Схема получения покрытий представлена на рис. 3.

Образцы с покрытием показали значительную устойчивость при контакте с агрессивной средой. Авторы отмечают, что в соответствии с экспериментальными данными супергидрофобные и антикоррозионные свойства покрытий имеют существенную зависимость от подготовки поверхности. Образцы с покрытиями, полученные без кипячения и обра-

ботанные в плазме озона, по результатам проведенных испытаний показали лучшие антикоррозионные и антифрикционные свойства, а также большую стабильность по отношению к остальным образцам.

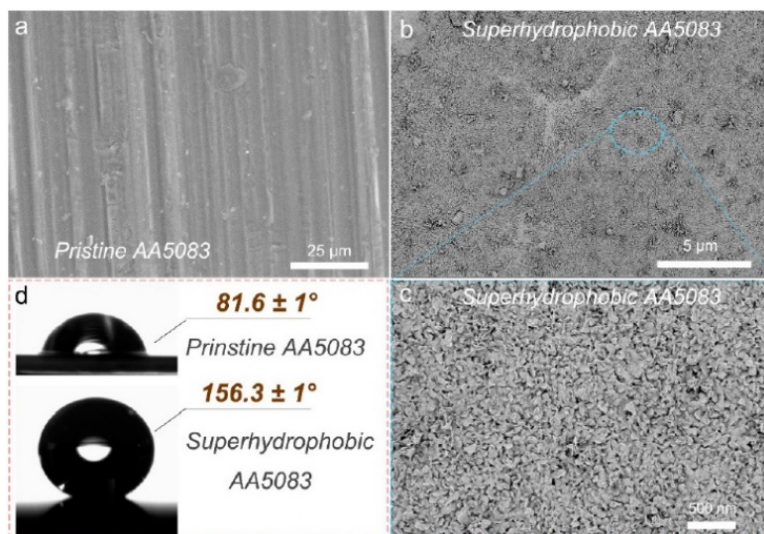


Рис. 2. (a–c) – текстуры поверхности; d – краевые углы алюминиевого сплава без покрытия и с супергидрофобным покрытием [3]

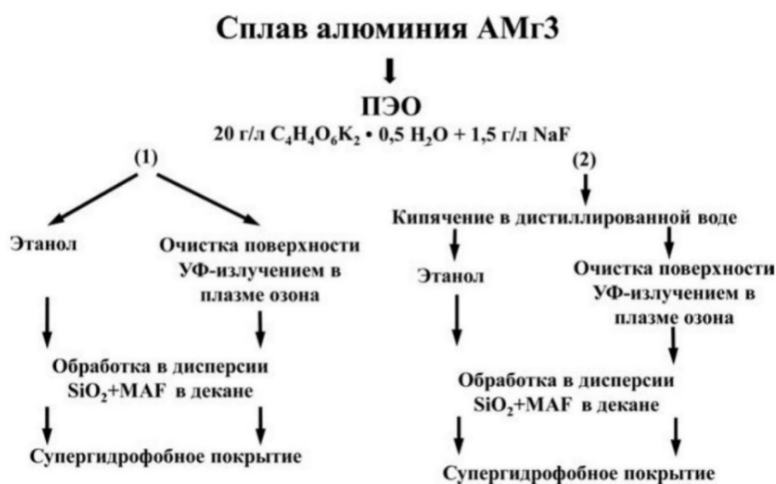


Рис. 3. Схема формирования гидрофобных покрытий [4]

В работе [5] был использован технический алюминий АД31. Для получения шероховатости на поверхности образцы подвергали травлению в растворе NaOH. Затем подвергали обработке в этанольных растворах стеариновой кислоты и/или триалкоксисиланов в разных концентрациях и соотношениях для придания поверхности гидрофобных свойств. После обработки образцы сушили. По итогу работы авторы получили результаты: послойная обработка поверхности смесью гидрофобных агентов является наиболее эффективным методом модификации поверхности, так как при подобной модификации получают наибольшие краевые углы ($157\text{--}160^\circ$) в силу своей большей устойчивости к коррозионным разрушениям в атмосфере камеры солевого тумана (КСТ). Максимальное время появления коррозионного поражения составило 80 ч.

В статье [6] описан метод модифицирования поверхности алюминия для придания супергидрофобности и коррозионной стойкости с помощью травления алюминия в соляной кислоте и дальнейшей обработки стеариновой кислотой в смеси N,N-диметилформамид/вода. Смачивающие свойства и коррозионная стойкость поверхностей контролировались настраиваемым объемным отношением ДМФА к воде. С увеличением содержания ДМФА и уменьшением содержания воды краевой угол увеличивается, а угол скатывания воды уменьшается. В чистом N,N-диметилформамиде получен угол $167,3^\circ$. При этом угол скатывания воды $1,5^\circ$. Ток коррозии модифицированных образцов алюминия снижается меньше, чем для необработанных, при этом потенциал коррозии сдвигается в сторону более благородных значений даже после погружения в агрессивный раствор NaCl на 48 ч. Эти результаты обусловлены сочетанием низкой поверхностной свободной энергии стеариновой кислоты и шероховатости поверхности.

В работе [7] в качестве исходного материала был использован сплав алюминия AA6061. Образцы подвергали химическому травлению с использованием 1 М NaOH в ультразвуковой ванне с последующей пассивацией с использованием 0,01 М этанольного раствора стеариновой кислоты. Были получены краевые углы более 150° . Авторы отмечают, что полученные супергидрофобные поверхности обладают превосходными антикоррозионными свойствами.

Авторы работы [8] исследовали возможность использования гидрофобных покрытий для защиты от коррозии алюминиевого сплава 1163-T системы Al-Cu-Mg-Mn с химически-оксидными и анодно-оксидными покрытиями, используемого в топливных системах. Для создания гидрофобной поверхности на сплаве были использованы Фоборит Р с кремнийорганическим связующим, Фторопласт Ф32 и Пента 804. Наибольшую величину краевого угла показало покрытие, созданное с помощью

Фоборит Р с кремнийорганическим связующим на сплаве с химически-оксидным покрытием более 120°. Коррозионные испытания проводили в КСТ, лучшие защитные свойства проявил Фоборит Р. С химически-оксидным покрытием коррозионные поражения отсутствуют через 288 ч, с анодно-оксидным – 1440 ч. Также авторами были проведены гравиметрические исследования полученных гидрофобных покрытий в среде топлива при 80 °С в течение 100 ч. Сплав с химически-оксидным и анодно-оксидным покрытиями показал незначительные потери (0,01–0,05 г/м²) со всеми гидрофобизирующими агентами, что удовлетворяет требованиям отрасли ($\leq 0,1$ г/м²).

В работе [9] изучалась разработка покрытий на основе сополимеров на основе полифениленэтилена (ПФМ), содержащих *n*-октилокси боковые цепи, и их антикоррозионные свойства. Авторы в качестве подложки использовали сплав алюминия АА2024, на который наносили слой полибензилсилоксана для лучшей адгезии гидрофобного агента и поверхности образца. Электрохимические испытания на коррозионную стойкость полученных покрытий показали хорошую защиту от коррозии металлической поверхности по отношению к естественно аэрируемому нейтральному раствору NaCl с концентрацией 3,5 масс.%. Полифениленэтилен является ценным полимером для исследований в области антикоррозионных покрытий из-за его термической стабильности, гидрофобности и флуоресценции. Последнее облегчает оптическое обнаружение неоднородностей, трещин и других дефектов при наблюдении в УФ-свете (рис. 4). Однако полифениленэтилен необходимо использовать с добавками, такими как пластификаторы или полисилоксаны, для обеспечения возможности обработки поверхностей покрытия без трещин.

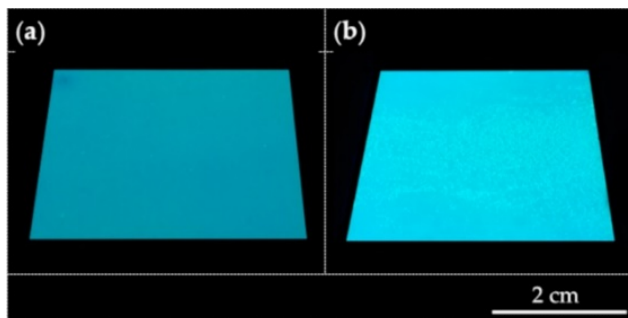


Рис. 4. Покрытия на АА2024. (а) Поверхность, покрытая сополимером ПФМ, содержащим 13,4 % боковых цепей 4-октилокси. (б) Поверхность, покрытая сополимером ПФМ, содержащим 6,1 % боковых цепей 4-октилокси [9]

Авторы работы [10] исследовали гидрофобные покрытия, сформированные на оцинкованной стали 20 хр (хроматированной), которая используется в топливных системах. Для создания гидрофобной поверхности были использованы следующие гидрофобные агенты Фоборит Р с кремнийорганическим связующим, Фторопласт Ф32 и Пента 804. Покрытие, созданное с помощью Фоборит Р, показало наибольшее значение угла смачивания ($146^\circ \pm 4^\circ$). Гравиметрические испытания сформированных покрытий показали, что потеря массы находится в пределах нормы ($\leq 0,1 \text{ г/м}^2$). Испытания, проведенные в КСТ, выявили что на образцах с покрытиями, созданными с помощью Пента 804 и Фторопласта Ф32, коррозионные поражения появляются через 336 ч, а на покрытиях, созданных с помощью Фоборит Р, через 360 ч коррозионные поражения отсутствуют. Таким образом, покрытие на основе Фоборит Р со связующим имеет высокую стойкость к действию авиационного топлива без потери гидрофобности и обладает наилучшими свойствами.

В работе [11] авторы представили новый недорогой процесс подготовки супергидрофобного покрытия Co-Ni на подложке из углеродистой стали с помощью метода электроосаждения. Осажденное покрытие Co-Ni с микронаноструктурами после модификации перфтороктилтрихлорсиланом проявляет высокие супергидрофобные свойства с краевыми углами более 161° . По оценке супергидрофобное покрытие может сохранять супергидрофобность на расстоянии 12 м под давлением 5 кПа, что объясняется высоким содержанием кобальта в покрытии. Кроме того, электрохимические испытания показали, что полученные защитные покрытия демонстрируют хорошие антикоррозионные свойства и обеспечивают защиту подложек из углеродистой стали.

В исследовании [12] авторы использовали пластины из технически чистого титана ВТ1-0, на которых формировали ПЭО-слои в фосфатном электролите. Затем их обрабатывали двумя методами: 1 – погружением образца в раствор гидрофобного агента и 2 – путем осаждения смачивающей пленки суспензии наночастиц азросила в декане. В качестве гидрофобного агента использовали МАФ. В первом случае покрытие характеризуется краевым углом, равным 108° , во втором – 160° . Авторы отмечают, что в соответствии с результатами измерения поляризационных кривых наличие ПЭО-покрытия и созданных на его основе супергидрофобных и гидрофобных монослои существенно повышают антикоррозионные свойства материала. Наилучшие антикоррозионные свойства проявило супергидрофобное покрытие.

Авторы работы [13] получали супергидрофобные покрытия на титановой подложке с предварительным анодированием или без него, затем на поверхности предварительно обработанной подложки получали слой

полидопамина, осаждение наночастиц серебра и постмодификацию 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордекантиола. Показано, что увеличение времени осаждения в растворе нитрата серебра приводит к усилению гидрофобных свойств поверхности. Поверхность, полученная в течение 7 ч, была довольно шероховатой и покрытой относительно однородным слоем микро-наночастиц серебра и проявляла оптимальный гидрофобный эффект с краевым углом 154° . Электрохимические измерения показали, что наличие супергидрофобной пленки может эффективно повысить коррозионную стойкость образцов Ti.

В работе [14] авторы использовали магниевый сплав МА8, принадлежащий к системе Mg-Mn-Ce. Покрытие формировали на ПЭО-слое раствором теломеровтетрафторэтита. Стойкость покрытия оценивали нанесением капли соляной кислоты на поверхность. Появление первых пузырьков водорода на поверхности полученного покрытия наблюдалось через 540 с после нанесения капли, на сплаве с ПЭО-покрытием через 95 с, и на сплаве без покрытия через 0 с. Авторы отмечают, что при однократном нанесении теломера ТФЭ поверхность имеет краевой угол больше 150° , а при трехкратном – 171° , что свидетельствует о супергидрофобности полученного покрытия. Таким образом, исследованные авторами статьи покрытия на магниевом сплаве снижают токи коррозии на 2 порядка и на 3 порядка снижают износ.

В работе [15] был использован магниевый сплав МА8, подвергнутый плазменному электролитическому оксидированию в силикатно-фторидном электролите. Затем на полученный ПЭО слой послойно наносили гидрофобный агент и подвергали термической обработке. При однократном нанесении ГФ агента поверхность имела краевой угол 156° , при двукратном – 169° , а при трехкратном – 171° . После каждой обработки раствором гидрофобного агента снижаются токи свободной коррозии, возрастает поляризационное сопротивление, что положительно сказывается на защитных свойствах покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье были рассмотрены представленные в российских и зарубежных научных журналах способы получения гидрофобных и супергидрофобных покрытий для защиты различных металлов и их сплавов от коррозионных разрушений.

Интерес к таким поверхностям обусловлен их функциональными характеристиками, благодаря которым гидрофобные материалы и покрытия находят применение во многих областях человеческой деятельности.

Хотя супергидрофобные поверхности имеют большие перспективы применения в промышленности, стоимость их подготовки и механическая прочность ограничивают их практическое использование.

Список литературы

1. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 7. С. 619-638.
2. *Бойнович Л.Б.* Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов // *Вестник РАН*. 2013. Т. 8. № 1. С. 10-22.
3. *Zhang B., Xu W., Zhu Q. et al.* Lotus-Inspired Multiscale Superhydrophobic AA5083 Resisting Surface Contamination and Marine Corrosion Attack // *Materials*. 2019. Vol. 12 (10). 13 p.
4. *Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Супергидрофобные защитные покрытия на сплаве алюминия // *Вестник ДВО РАН*. 2014. № 2 (174). С. 52-61.
5. *Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Андреева Н.П.* Гидрофобизация поверхности алюминия стеариновой кислотой и триалкоксисиланами для защиты от атмосферной коррозии // *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92. № 4. С. 512-521.
6. *Zang D., Zhu R., Zhang W. et al.* Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 83. P. 86-93.
7. *Huang Y., Sarkar D.K., Chen X.G.* Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 356. P. 1012-1024.
8. *Миков Д.А., Кутырев А.Е., Петрова В.А.* Гидрофобизирующие составы для дополнительной защиты алюминиевых сплавов в топливных системах изделий авиатехники // *Труды ВИАМ*. 2015. № 9. С. 66-72.
9. *D'Elia M.F., Magni M., Trasatti S.P.M. et al.* Poly (phenylene methylene)-Based Coatings for Corrosion Protection: Replacement of Additives by Use of Copolymers // *Applied Science*. 2019. Vol. 9 (17). 14 p.
10. *Кравченко Н.Г., Петрова В.А., Миков Д.А.* Гидрофобизирующие средства для дополнительной защиты конструкционных материалов из углеродистой стали в топливных системах авиатехники // *Труды ВИАМ*. 2016. № 5 (41). С. 84-91.
11. *Xue Y., Wang S., Bi P. et al.* Super-Hydrophobic Co-Ni Coating with High Abrasion Resistance Prepared by Electrodeposition // *Coatings*. 2019. Vol. 9 (4). 14 p.
12. *Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Егоркин В.С., Маишталяр Д.В., Емельяненко А.М., Алтысбаева Д.А., Бойнович Л.Б.* Особенности протекания электрохимических процессов при контакте раствора хлорида натрия с поверхностью супергидрофобных покрытий на титане // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 3. С. 369-379.

13. *Zhu M., Tang W., Huang L. et al.* Preparation of Superhydrophobic Film on Ti Substrate and Its Anticorrosion Property // *Materials*. 2017. Vol. 10 (6). P. 628-638.
14. *Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Кирюхин Д.П., Бузник В.М., Кичигина Г.А., Куц П.П.* Композиционные покрытия, формируемые использованием плазменного электролитического оксидирования из теломерных растворов тетрафторэтилена // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т. 60. № 8. С. 1075-1087.
15. *Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Надараиа К.В., Кирюхин Д.П., Бузник В.М., Кичигина Г.А., Куц П.П.* Электрохимические и гидрофобные свойства композиционных ПЭО-покрытий, формируемых с использованием теломерного раствора ТФЭ // *Вестник ДВО РАН*. 2015. № 4 (182). С. 20-27.

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.

Отрецензирована 22.10.2020 г.

Принята в печать 27.10.2020 г.

Информация об авторах:

Родионова Людмила Дмитриевна – магистрант по направлению подготовки «Химия». Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: rld1349@gmail.com

Брыксина Виктория Александровна – магистрант по направлению подготовки «Химия». Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: Bryksina_98@gmail.com

THE USE OF HYDROPHOBIC AND SUPERHYDROPHOBIC COATINGS FOR CORROSION PROTECTION

Rodionova L.D., Master's Degree Student in "Chemistry" Programme. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: rld1349@gmail.com

Bryksina V.A., Master's Degree Student in "Chemistry" Programme. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: Bryksina_98@gmail.com

Abstract. We review the methods of formation and the possibility of using hydrophobic and superhydrophobic materials and coatings for the protection of metals and their alloys from corrosion damage presented in Russian and foreign scientific publications.

Keywords: hydrophobic surface; corrosion; superhydrophobic coating; wetting; contact angle; anticorrosive properties

Received 18 September 2020

Reviewed 22 October 2020

Accepted for press 27 October 2020