

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ  
УДК 620.193; 544.654.2



## Формирование супергидрофобного покрытия на углеродистой стали для защиты от коррозии

Денис Анатольевич ГОРЛОВ ✉, Ирина Андреевна ЛОМАКИНА  
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина»  
392000, Российская Федерация, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33  
✉ [denisgorlov46@mail.ru](mailto:denisgorlov46@mail.ru)

**Аннотация.** В данной работе было получено супергидрофобное покрытие на стали Ст3, с помощью модификации миристиновой кислотой электроосажденного никеля. Краевой угол смачивания составил 154°. Проведены коррозионные гравиметрические испытания: в течение 14 суток экспозиции образцы были выдержаны в водном растворе NaCl с концентрацией 0,5 М. Защитный эффект составил 80 %.

**Ключевые слова:** коррозия, супергидрофобное покрытие, смачивание, краевой угол, антикоррозионные свойства

**Для цитирования:** Горлов Д.А., Ломакина И.А. Формирование супергидрофобного покрытия на углеродистой стали для защиты от коррозии // Державинский форум. 2024. Т. 8. № 1. С. 101-109.

ORIGINAL ARTICLE  
UDC 620.193; 544.654.2

## Formation of a superhydrophobic coating on carbon steel for corrosion protection

Denis A. GORLOV ✉, Irina A. LOMAKINA  
Derzhavin Tambov State University  
33 Internatsionalnaya St., Tambov, 392000, Russian Federation  
✉ [denisgorlov46@mail.ru](mailto:denisgorlov46@mail.ru)

**Abstract.** In this work, a superhydrophobic coating on St3 steel is obtained using modification of electrodeposited nickel with myristic acid. The wetting edge angle is 154°. Corrosion gravimetric tests are carried out: during 14 days of exposure, the samples were kept in an aqueous NaCl solution with a concentration of 0.5 M. The protective effect is 80 %.

**Keywords:** corrosion, superhydrophobic coating, wetting, edge angle, anticorrosive properties

**For citation:** Gorlov, D.A., & Lomakina, I.A. (2024). Formation of a superhydrophobic coating on carbon steel for corrosion protection. *Derzhavinskii forum = Derzhavin forum*, vol. 8, no. 1, pp. 101-109. (In Russ., abstract in Eng.)

## ВВЕДЕНИЕ

Коррозия – нежелательное явление, отрицательно влияющее на металлы и сплавы и являющееся серьезной проблемой в различных отраслях деятельности человека.

Для защиты металлов от коррозионных разрушений существует множество методов. Одним из них является создание разделительного слоя – барьера – между поверхностью металла и окружающей средой, в частности создание на поверхности металлической подложки защитного антикоррозионного покрытия. Таким барьером могут служить супергидрофобные покрытия.

Материалы называются супергидрофобными, если краевой угол смачивания у них  $>150^\circ$ . Они обладают множеством свойств интересных с практической точки зрения [1; 2], а именно: антикоррозионные свойства, водонепроницаемость, устойчивость к биологическим обрастаниям, позволяют управлять электроизоляционными свойствами, обеспечивают скольжение жидкости вблизи гидрофобной поверхности и имеют устойчивость к неорганическим и органическим загрязнителям и др. Все это многообразие свойств дает возможность использования супергидрофобных покрытий для проектирования более эффективных методов решения долго существующих проблем, таких как очистка различных поверхностей и защита металлических деталей от коррозии.

Коррозионные разрушения затрагивают практически все сферы деятельности человека от промышленности до домашнего хозяйства и ведут к снижению срока службы конструкционных материалов и оборудования, что в свою очередь ведет к экономическим затратам и загрязнению окружающей среды. Защита от коррозии – необходимое условие увеличения срока службы материалов и обо-

рудования. Все это многообразие свойств дает возможность использования супергидрофобных покрытий для проектирования более эффективных методов решения долго существующих проблем, таких как защита металлических деталей от коррозии. Придать материалу супергидрофобность можно разнообразными способами: золь-гель технологией, электронно-лучевым диспергированием и т. д. [3–7]. Один из самых простых и доступных способов является гальваностегия со следующей модификацией гидрофобизирующим агентом [3].

Целью исследования является получение супергидрофобного никелевого покрытия на углеродистой стали с помощью электролиза и изучение его антикоррозионных свойств.

## МЕТОДОЛОГИЯ

Состав углеродистой стали Ст3, масс. %: С – 0,20; Mn – 0,50; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,31; Ni – 0,23; Cu – 0,21; Fe – остальное.

Углеродистая сталь была выбрана в качестве подложки для получения супергидрофобного покрытия, так как она является широко используемым материалом и обладает хорошими физико-механическими свойствами. Однако из-за своих химических свойств сталь легко подвергается коррозии кислородом воздуха или другими агрессивными средами.

Электроосаждение никеля (Ni) является быстрым и эффективным для промышленного производства, а миристиновая кислота является дешевым и нетоксичным химическим реагентом с низкой свободной поверхностной энергией.

Выбранный способ получения супергидрофобного покрытия является довольно простым и экологически безопасным.

Супергидрофобное покрытие на углеродистой стали Ст3 получали методом электроосаждения никеля с последующей

обработкой гидрофобизирующим агентом – миристиновой кислотой. Для получения покрытия использовали стальные пластины размером 30×40×0,7 мм.

Перед непосредственным электроосаждением стальные пластины шлифовали, обезжировали и погружали в раствор серной кислоты с концентрацией 0,4 моль/л на 30 секунд, для удаления с их поверхности новообразовавшегося оксидного слоя, после чего промывали дистиллированной водой для удаления молекул серной кислоты.

Для получения никелевого покрытия использовали раствор 140 г/л NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Электроосаждение вели при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> в течение 5 минут при комнатной температуре. Катодом выступала стальная пластина, а анодом – платиновый электрод. Далее пластины погружали в 0,1 М этанольный раствор миристиновой кислоты на 1 час, после чего образцы высушивали на воздухе.

Коррозионные гравиметрические испытания проводили в 0,5 М растворе NaCl, для приготовления которого использовалась дистиллированная вода и соль квалификации «х. ч.». Продолжительность экспозиции образцов в хлоридной среде составила 14 суток (336 часов) при комнатной температуре и воздушной атмосфере.

Для оценки защитной эффективности использовали образцы стали Ст3 без покрытия, предварительно зашлифованные и обезжиренные, и с покрытием.

Образцы взвешивали до коррозионных испытаний ( $m_1$ ) и после ( $m_2$ ) на аналитических весах с точностью до 10<sup>-4</sup> г. Далее рассчитывали потерю массы:

$$\Delta m = m_1 - m_2.$$

Скорость коррозии ( $K$ ) рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S\tau},$$

где  $\Delta m$  – потеря массы, г;  $S$  – площадь образца, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время, ч.

Величину защитного действия вычисляли по выражению:

$$Z = \frac{(K_0 - K_1)}{K_0} 100\%,$$

где  $K_0$  – скорость коррозии стали без покрытия;  $K_1$  – скорость коррозии стали с покрытием.

Для измерения краевых углов смачивания использовали прибор «EASY DROP» и компьютер с установленным программным обеспечением DSA1 v 1.9. Исследование поверхности покрытия проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA. SEM изображение поверхности образцов были получены при увеличении ×300 и ×1000.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, краевые углы смачивания, измеренные на поверхности чистой стали, и стали, после осаждения никеля, имеют значения менее 90°, что позволяет охарактеризовать их как гидрофильные (рис. 1а и 1б).

Таблица 1

Краевые углы смачивания поверхности  
Table 1  
The edge angles of wetting the surface

Поверхность	Значение краевого угла $\theta^\circ$ до коррозионных испытаний	Значение краевого угла $\theta^\circ$ после коррозионных испытаний
Стальной электрод	74°	10°
Стальной электрод с Ni	40°	2°
Модифицированный стальной электрод	154°	128°

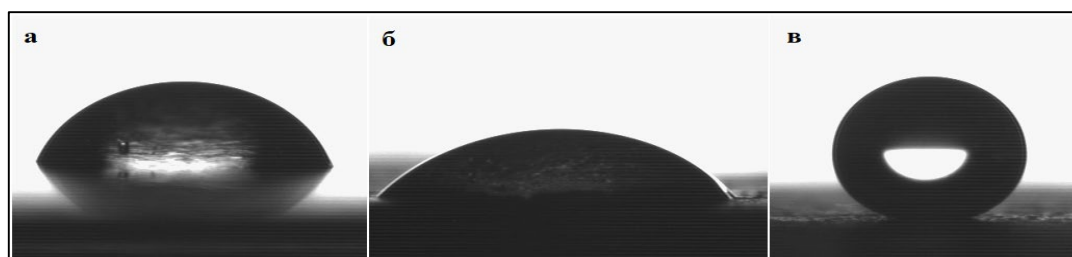
Необходимо отметить, что после осаждения никеля на поверхности стали краевой угол смачивания снижается, что говорит об увеличении гидрофильности поверхности. При этом значение краевого угла на поверхности образца, модифицированного миристиновой кислотой (рис. 1в), значительно увеличивается и достигает  $154^\circ$ , что характерно для супергидрофобности.

Из полученных результатов видно (табл. 1, рис. 2), что в результате коррозии краевые углы уменьшаются. Это связано с разрушением поверхности образцов и образованием на ней слоя продуктов коррозии.

Поверхность стального электрода характеризуется условной ровностью, без каких-либо ярко выраженных элементов

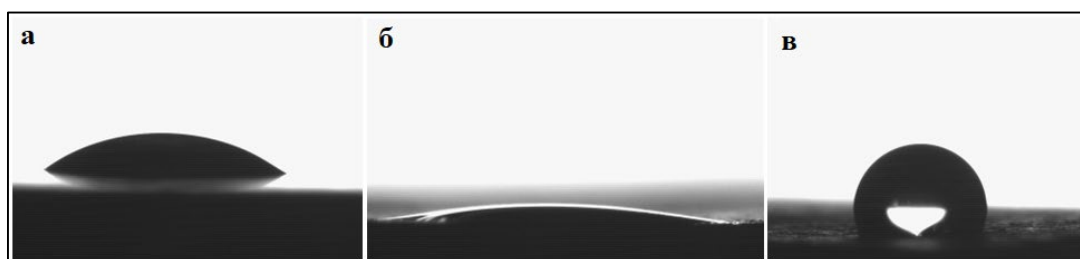
рельефа за исключением возникших при предварительной обработке. После коррозионных испытаний на поверхности стали наблюдаются отложения продуктов коррозии (рис. 3). В случае модифицированной поверхности, краевой угол также снижается и составляет  $128^\circ$  (рис. 2в), что показывает потерю супергидрофобных свойств поверхностью, однако такой угол все еще соответствует гидрофобным поверхностям.

Снижение краевого угла смачивания после электроосаждения можно связать с развитием морфологии поверхности, что можно увидеть на рис. 4. На поверхности можно наблюдать чешуйки и образования в форме полусферы. Также покрытие можно охарактеризовать как несплошное, так как видны участки стали.



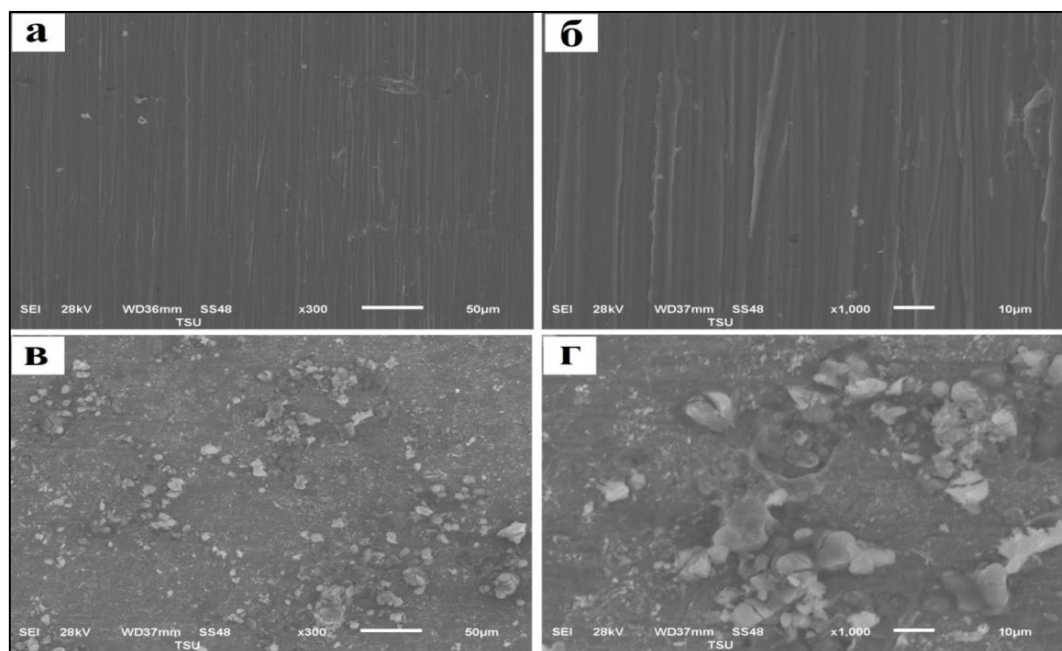
**Рис. 1.** Поведение капель дистиллированной воды на: а) стальном электроде; б) стальном электроде с Ni; в) модифицированном стальном электроде с Ni

**Fig. 1.** Behavior of distilled water droplets on: a) Steel electrode; b) Steel electrode with Ni; c) Modified steel electrode with Ni



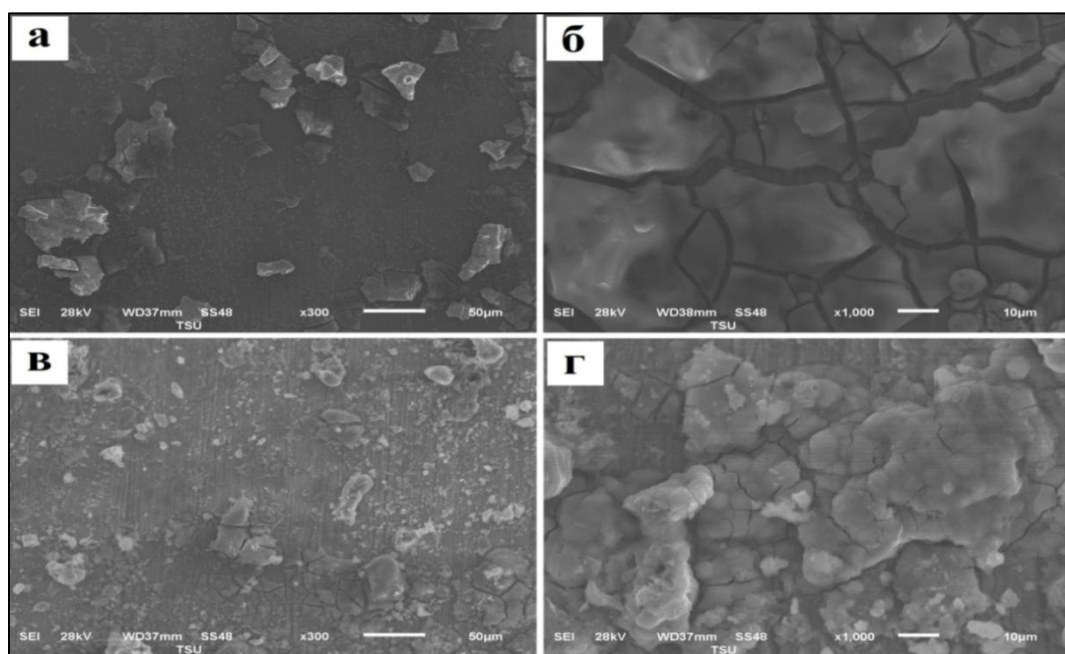
**Рис. 2.** Поведение капель дистиллированной воды после коррозионных испытаний на: а) стальном электроде; б) стальном электроде с Ni; в) модифицированном стальном электроде с Ni

**Fig. 2.** Behavior of distilled water droplets after corrosion tests on: a) Steel electrode; b) Steel electrode with Ni; c) Modified steel electrode with Ni



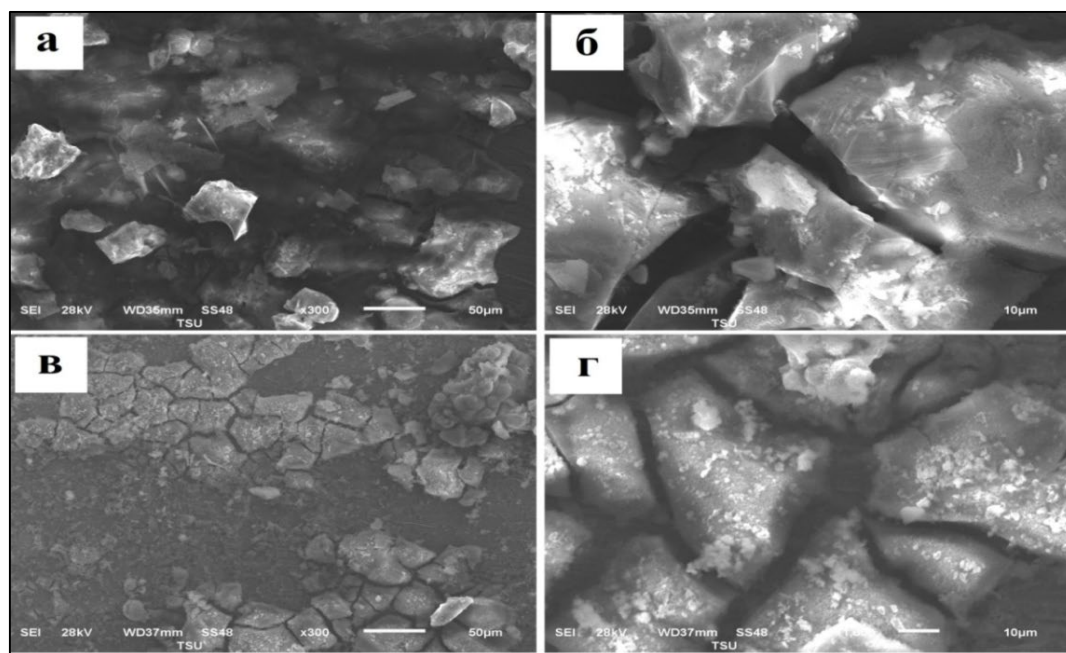
**Рис. 3.** Поверхность стального электрода: а)  $\times 300$  и б)  $\times 1000$  – до коррозионных испытаний; в)  $\times 300$  и г)  $\times 1000$  – после коррозионных испытаний

**Fig. 3.** Surface of the steel electrode: а)  $\times 300$  and б)  $\times 1000$  – before corrosion tests; в)  $\times 300$  and г)  $\times 1000$  – after corrosion tests



**Рис. 4.** Поверхность стального электрода с Ni: а)  $\times 300$  и б)  $\times 1000$  – до коррозионных испытаний; в)  $\times 300$  и г)  $\times 1000$  – после коррозионных испытаний

**Fig. 4.** Surface of the steel electrode with Ni: а)  $\times 300$  and б)  $\times 1000$  – before corrosion tests; в)  $\times 300$  and г)  $\times 1000$  – after corrosion tests



**Рис. 5.** Поверхность модифицированного стального электрода № 1 с Ni: а)  $\times 300$  и б)  $\times 1000$  – до коррозионных испытаний; в)  $\times 300$  и г)  $\times 1000$  – после коррозионных испытаний  
**Fig. 5.** Surface of the modified steel electrode No. 1 with Ni: a)  $\times 300$  and b)  $\times 1000$  – before corrosion tests; c)  $\times 300$  and d)  $\times 1000$  – after corrosion tests

После коррозионных испытаний поверхность стали с никелевым покрытием претерпевает значительные изменения (рис. 4в и 4г), на поверхности образуется слой продуктов коррозионного разрушения, что согласуется с изменением краевого угла смачивания – снижением, за счет увеличения шероховатости поверхности. Свой вклад в разрушение поверхности также вносит несплошной характер покрытия.

После выдержки в спиртовом растворе миристиновой кислоты краевой угол смачивания увеличился, так как миристиновая кислота, адсорбируясь, способствует уменьшению поверхностной энергии и ведет к увеличению краевого угла смачивания за счет наличия групп  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2$ . На снимках видны кристаллы адсорбированной кислоты рис. 5, а также открытые участки стали.

Как видно, супергидрофобная поверхность Ni имеет слоистую структуру

и состоит из кристаллов разного размера, образующих микро-нанощероховатую морфологию поверхности. Такая поверхность может задерживать воздух в пустотах структуры, что, соответственно, приводит к дополнительному увеличению краевого угла смачивания и является барьером, который предотвращает проникновение жидкостей к стальной подложке.

После выдержки образцов в коррозионной среде поверхность супергидрофобного покрытия характеризуется наличием отложений продуктов коррозии, однако их значительно меньше по сравнению с чистой сталью и сталью с никелевым покрытием (рис. 5в и 5г). Это соответствует снижению краевого угла смачивания в ходе коррозионных испытаний – поверхность претерпевает изменения и теряет супергидрофобные свойства, однако остается гидрофобной (угол  $128^\circ$ ).

Таблица 2  
Скорость коррозии и защитный эффект покрытия  
Table 2  
Corrosion rate and protective effect of the coating

Поверхность	$K_{\text{ср}}$ , г/час·м <sup>2</sup>	Z, %
Стальной электрод	0,0631	–
Стальной электрод с Ni	0,0400	37
Модифицированный стальной электрод	0,0126	80

Для моделирования ускоренного процесса атмосферной коррозии в жестких условиях были проведены гравиметрические коррозионные испытания в 0,5 М растворе хлорида натрия в течение 14 суток. По результатам проведенных испытаний были вычислены значения скорости коррозии ( $K$ ) и величина защитного действия ( $Z$ ).

Согласно полученным результатам (табл. 2), модификация стального электрода с Ni миристиновой кислотой снижает скорость коррозии в 3 раза и, соответственно, повышает защитный эффект. Связать данный факт можно с тем, что наличие миристиновой кислоты на поверхности создает барьер между коррозионной средой и подложкой и, таким образом, предотвращает попадание агрессивных компонентов на сталь, однако в процессе коррозии происходит постепенное разрушение покрытия и снижение гидрофобных свойств поверхности, что видно по изменению краевого угла смачивания с 154° до 128°. Вероятно, разрушение покрытия также связано с наличием на поверхности незащищенных участков стали, что обсуждалось при анализе SEM-изображений, а также с недостаточной механической стойкостью покрытия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученное на углеродистой стали супергидрофобное никелевое покрытие характеризуется углом смачивания, равным 154°, что обусловлено взаимным влиянием шероховатости поверхности и обработкой веществом с низкой поверхностной энергией – миристиновой кислотой.

Необходимо также отметить, что при проведении коррозионных гравиметрических испытаний закономерно наблюдалось разрушение поверхности образцов и образование продуктов коррозии как в случае незащищенного электрода, так и в случае защищенного. При этом наблюдалось снижение краевого угла смачивания (до 128°) и потеря супергидрофобных свойств поверхности.

Защитный эффект супергидрофобного покрытия составил 80 %. Несмотря на то, что покрытие обладает достаточно высоким защитным эффектом, оно имеет некоторые существенные недостатки. В частности, полученное покрытие не полностью покрывает поверхность стали, что обсуждалось при рассмотрении SEM-изображений. Незащищенные участки стали способны корродировать, что приводит к возникновению очагов коррозии, которые могут распространяться под покрытием и приводить к разрушению покрытия и стали.

Для повышения функциональных характеристик покрытия можно применять различные методы, например, изменить режимы электролиза, вводить добавки в электролит; также для лучшего сцепления электроосажденного никеля с поверхностью стали можно ввести дополнительный этап очистки поверхности стали.

### Список источников

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. <https://elibrary.ru/jjsebn>
2. Кабанова Т.А., Парфенова В.Д., Абрашов А.А. Григорян Н.С., Аснис Н.А. Защитные противообледенительные супергидрофобные покрытия // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 10 (259). С. 40-42. <https://elibrary.ru/aqzroh>
3. Ботрякова И.Г., Глухов В.Г., Поляков Н.А. Влияние параметров электроосаждения и состава электролита на супергидрофобные свойства цинковых покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 5 (240). С. 68-69. <https://elibrary.ru/kujsij>
4. Климов В.В., Брюзгин Е.В., Харламов В.О., Груданова А.Д., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Влияние состава привитых сополимеров фторалкилметакрилатов на устойчивость супергидрофобного состояния поверхности нержавеющей стали // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2019. Т. 61. № 6. С. 439-449. <https://doi.org/10.1134/S2308113919060068>, <https://elibrary.ru/chjitt>
5. Соломянский А.Е., Коленченко Д.А., Мельникова Г.Б., Синькевич Ю.В., Агабеков В.Е. Гидро- и олеофобные покрытия на основе поливинилового спирта и наночастиц диоксида кремния // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2018. Т. 62. № 3. С. 298-303. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-3-298-303>, <https://elibrary.ru/xtgygt>
6. Хамова Т.В., Шилова О.А., Красильникова Л.Н., Ладиллина Е.Ю., Любова Т.С., Батенькин М.А., Кручинина И.Ю. Золь-гель синтез и исследование гидрофобности покрытий, полученных с использованием модифицированных аэросилов // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 2. С. 273-283. <https://elibrary.ru/xhbmjh>
7. Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лизунов Н.Е., Гайнутдинов Р.В., Яблоков М.Ю. Формирование на поверхности трековых мембран гидрофобных и супергидрофобных наноразмерных покрытий методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2018. Т. 18. № 1. С. 89-92. <https://elibrary.ru/ysezrz>

### References

1. Boinovich L.B., Emel'yanenko A.M. (2008). Gidrofobnye materialy i pokrytiya: printsipy sozdaniya, svoistva i primeneniye [Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties and application]. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*, vol. 77, no. 7, pp. 619-638. (In Russ.) <https://elibrary.ru/jjsebn>
2. Kabanova T.A., Parfenova V.D., Abrashov A.A. Grigoryan N.S., Asnis N.A. (2022). Protective anti-icing superhydrophobic coatings. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology], vol. 36, no. 10 (259), pp. 40-42. (In Russ.) <https://elibrary.ru/aqzroh>
3. Botryakova I.G., Glukhov V.G., Polyakov N.A. (2021). Influence of electrodeposition parameters and electrolyte composition on the superhydrophobic properties of zinc coatings. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology], vol. 35, no. 5 (240), pp. 68-69. (In Russ.) <https://elibrary.ru/kujsij>
4. Klimov V.V., Bryuzgin E.V., Kharlamov V.O., Grudanov A.D., Navrotskii A.V., Novakov I.A. (2019). Influence of the composition of graft copolymers of fluoroalkyl methacrylates on stability of the superhydrophobic state of stainless steel surface. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B = Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya B*, vol. 61, no. 6, pp. 439-449. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S2308113919060068>, <https://elibrary.ru/chjitt>
5. Solomyanskii A.E., Kolenchenko D.A., Mel'nikova G.B., Sin'kevich Yu.V., Agabekov V.E. (2018). Hydro- and oleophobic coatings based on polyvinyl alcohol and silicon dioxide nanoparti-



- cles. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = The Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, vol. 62, no. 3, pp. 298-303. (In Russ.) <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-3-298-303>, <https://elibrary.ru/xtgygt>
6. Khamova T.V., Shilova O.A., Krasil'nikova L.N., Ladilina E.Yu., Lyubova T.S., Baten'kin M.A., Kruchinina I.Yu. (2016). Sol-gel synthesis and study of the hydrophobicity of coatings prepared using modified aerosols. *Fizika i khimiya stekla = Fizika i Himia Stekla*, vol. 42, no. 2, pp. 273-283. (In Russ.) <https://elibrary.ru/xhbmjh>
  7. Kravets L.I., Yarmolenko M.A., Rogachev A.A., Lizunov N.E., Gainutdinov R.V., Yablokov M.Yu. (2018). Formirovanie na poverkhnosti trekovykh membran gidrofobnykh i supergidrofobnykh nanorazmernykh pokrytii metodom ehlektronno-luchevogo dispergirovaniya polimerov v vakuume [Formation of hydrophobic and superhydrophobic nanoscale coatings on the surface of track membranes by electron beam dispersion of polymers in vacuum]. *Fundamental'nye problemy radioehlektronnogo priborostroeniya* [Fundamental Problems of Electronic Instrumentation], vol. 18, no. 1, pp. 89-92. (In Russ.) <https://elibrary.ru/ysezrz>

#### Информация об авторах

**Горлов Денис Анатольевич**, студент института естествознания, Тамбовский государственный университет им. Г.П. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, [denisgorlov46@mail.ru](mailto:denisgorlov46@mail.ru)

**Ломакина Ирина Андреевна**, студентка института естествознания, Тамбовский государственный университет им. Г.П. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, [lomakinairina2016@gmail.com](mailto:lomakinairina2016@gmail.com)

#### Information about the authors

**Denis A. Gorlov**, Student of the Institute of Natural Sciences, Tambov Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation, [denisgorlov46@mail.ru](mailto:denisgorlov46@mail.ru)

**Irina A. Lomakina**, Student of the Institute of Natural Sciences, Tambov Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation, [lomakinairina2016@gmail.com](mailto:lomakinairina2016@gmail.com)

Статья поступила в редакцию / The article was submitted 06.10.2023

Одобрена после рецензирования / Approved after reviewing 29.01.2024

Принята к публикации / Accepted for publication 01.03.2024