



ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Тип статьи: научная, оригинальная

SURFACE TREATMENT

Articale type: original

<https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.111.1-1>

Защитные и антиобледенительные супергидрофобные покрытия на алюминиевом сплаве АМг6

А.А. Петрушина, А.А. Абрашов✉, Н.С. Григорян, А.И. Хафизова,
Н.А. Аснис, А.С. Касатикова, В.Д. Парфенова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Аннотация. Рассмотрены вопросы нанесения супергидрофобных покрытий на поверхность металлов, металлических изделий и конструкций. Это актуально, например, для защиты от обледенения транспортных средств (самолеты, суда), линий электропередачи, зданий и сооружений различного назначения. В этих случаях супергидрофобные покрытия выполняют функцию льдофобных. Супергидрофобные покрытия также способствуют увеличению износостойкости металлоизделий.

В работе предложен способ увеличения износостойкости супергидрофобных покрытий за счет предварительного нанесения адгезионного подслоя из различных пассивирующих растворов.

В процессе работы было установлено, что наилучшей стойкостью к истиранию обладают супергидрофобные покрытия с Ti-Zr-содержащим подслоем. Результаты поляризационных измерений показали, что нанесение адгезионного подслоя также улучшает защитную способность супергидрофобных покрытий. Увеличение защитной способности также подтверждено экспозицией в камере соляного тумана. Время до появления первых признаков коррозии возросло со 140 до 430 ч.

В процессе работы сравнивались две методики для определения адгезии льда к алюминиевой поверхности. Первая методика была основана на параллельном «вырывании» стержня от массы льда. Вторая методика – на нормальном отрыве алюминиевого грибка из массы льда, находящегося в цилиндре.

Показано, что при отрыве льда от поверхности с идентичными покрытиями величины адгезии, полученные с помощью различных методик, отличаются: при нормальном отрыве величины адгезии всегда ниже. Очевидно, это происходит из-за того, что при нормальном отрыве определяется только адгезия льда к супергидрофобной поверхности, а при тангенциальном отрыве дополнительный вклад вносит механическое зацепление льда с выступами поверхности и увеличение силы давления льда на стержень, возникающее из-за расширения льда при замерзании воды. Более релевантным считается метод нормального отрыва.

Ключевые слова: супергидрофобные покрытия, износостойкость, адгезионные покрытия, подготовка поверхности, краевой угол смачивания, льдофобные покрытия, обледенение, защита от коррозии

Для цитирования: Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Хафизова А.И., Аснис Н.А., Касатикова А.С., Парфенова В.Д. Защитные и антиобледенительные супергидрофобные покрытия на алюминиевом сплаве АМг6 // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 1. – С. 7-19. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.111.1-1>

Получена 27.12.2023. Принята к публикации 31.01.2024. Опубликовано 01.03.2024.

Конфликт интересов. Абрашов А.А. является членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты» с 2018 г., но не имеет отношения к решению опубликовать данную статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Protective and Anti-icing Superhydrophobic Coatings on AA5056 Aluminum Alloy

Anastasiya A. Petrushina, Aleksey A. Abrashov✉, Nelya S. Grigoryan,
Alsu I. Hafizova, Naum A. Asnis, Alina S. Kasatikova, Viktorya D. Parfenova

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Abstract. The issues of applying superhydrophobic coatings to the surface of metals, metal products and structures are considered. This is relevant, for example, for anti-icing protection of vehicles (airplanes, ships), power lines, buildings and structures for various purposes. In these cases, superhydrophobic coatings perform the function of ice-phobic coatings. Superhydrophobic coatings also help increase the wear resistance of metal products.

This work proposes a method for increasing the wear resistance of superhydrophobic coatings through the preliminary application of an adhesive sublayer using various passivating solutions.

Over the course of this work, it was found that superhydrophobic coatings with a Ti-Zr-containing sublayer have the highest abrasion resistance. The results of polarization measurements showed that the application of an adhesive sublayer also improves the protective ability of superhydrophobic coatings. The increase in protective ability was also confirmed by salt spray tests. The time until the appearance of the first signs of corrosion increased from 140 to 430 hours.

During the work, two technique for determining the adhesion of ice to an aluminum surface were compared. The first technique was based on the parallel “tearing out” of a rod from the ice mass. The second technique is based on the perpendicular pulling of an of aluminum disc out of the ice mass located in the cylinder.

It has been shown that when ice is detached from a surface with identical coatings, the adhesion values obtained using different methods differ: with normal detachment, the adhesion values are always lower. Obviously, this is due to the fact that during normal detachment, only the adhesion of ice to the superhydrophobic surface is determined, and during tangential separation, an additional contribution is made by the mechanical engagement of ice with surface protrusions and an increase in the force of ice pressure on the rod, resulting from the expansion of ice during freezing water. The normal tear-off method is considered more relevant.

Keywords: superhydrophobic coatings, wear resistance, adhesive coatings, surface treatment, contact angle, ice-phobic coatings, icing, corrosion protection

For citation: Petrushina, A. A., Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., Hafizova, A. I., Asnis, N. A., Kasatikova, A. S. & Parfenova, V. D. (2024). Protective and Anti-icing Superhydrophobic Coatings on AA5056 Aluminum Alloy. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(1), 7-19. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.111.1-1>

Received December 27, 2023. Accepted for publication January 31, 2024. Published March 01, 2024.

Conflict of interest. Abrashov A.A. has been a member of the editorial board of the journal “Theory and Practice of Corrosion Protection” since 2018, but was not involved in the decision to publish this article. The article passed the journal’s peer review procedure. The authors declared no other conflicts of interest.

Введение

Актуальной проблемой, встречающейся во многих отраслях народного хозяйства, в настоящее время является обледенение. Наиболее часто от обледенения страдают транспортные средства. В первую очередь речь идет о самолетах, большая часть элементов которых выполнена из сплавов алюминия. Образование наледи сильно влияет на аэродинамику воздушных судов и может иметь серьезные последствия [1, 2]. Наледообразование также негативно сказывается на остойчивости кораблей и судов, повреждает оснастку, уменьшает запас их плавучести, а также представляет опасность для личного состава при падении льда с мачт. При значительных масштабах обледенение может придать судну чрезмерный дифферент на какую-либо оконечность и крен на какой-либо борт.

Серьезной проблемой при транспортировке электроэнергии является нарастание льда на конструктивных элементах линий электропередач (ЛЭП), что представляет со-

бой большую опасность для их нормальной эксплуатации. Налипание снега может привести к увеличению статических и динамических нагрузок на провода, опоры и линейную арматуру ЛЭП [3], что может повлечь за собой аварийное отключение ЛЭП.

Одним из действенных способов борьбы с обледенением является обколка льда. Данный способ может быть применим к ЛЭП или кромкам льда на жилых зданиях, но совсем не подходит для транспортных средств.

Наиболее повышенный интерес в настоящее время вызывает решение проблемы снижения обледенения с использованием льдофобных покрытий. Одними из наиболее перспективных направлений в создании противообледенительных поверхностей являются получение на поверхности защищаемых материалов супергидрофобных покрытий [3-13]. Преимуществами такого подхода являются, во-первых, водоотталкивающие свойства супергидрофобной поверхности, минимизирующие накопление на поверхности воды, которая может кристал-

лизоваться. Во-вторых, для льдофобных поверхностей характерна низкая прочность сцепления уже образовавшегося льда, что позволяет льду или инею самопроизвольно удаляться под действием собственной массы или ветровой нагрузки.

В настоящей работе исследована возможность получения супергидрофобного покрытия с повышенной износостойкостью на поверхности алюминиевого сплава АМгб, а также исследование антиобледенительных свойств формирующихся покрытий.

Методики экспериментов

В качестве обрабатываемого металла использован сплав алюминия марки АМгб состава (в %): $Al - 91,1...93,68$; $Mg - 5,8...6,8$; $Mn - 0,5...0,8$. Обезжиривание образцов размерами $30 \times 40 \times 1$ мм проводили в растворе, содержащем (г/л): $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O - 22$; $Na_2CO_3 - 25$; $NaOH - 7,5$; $Na_2SiO_3 - 10$; ДС-10 – 4 при $60...70$ °С в течение 10 мин [14]. Для травления поверхности сплава использовали 10% раствор $NaOH$ в течение 30 с при температуре 70 °С [14, 15]. В качестве гидрофобизирующего агента была использована стеариновая кислота. Для растворения стеариновой кислоты использована бинарная система, полученная смешением заданных количеств диметилсульфоксида (ДМСО) и дистиллированной воды. После гидрофобизации образцы подвергали сушке при температуре 80 °С в течение 10 мин.

Для ускоренной оценки защитной способности (ЗСА) покрытий использовали экспресс метод капли с применением раствора Акимова, содержащего: $CuSO_4 \cdot 5H_2O - 82$ г/л, $NaCl - 33$ г/л, $0,1 HCl - 13$ мл/л. ЗСА покрытий по данному методу оценивается как время (в секундах) до изменения цвета поверхности под каплей от серого до черного [14].

Краевой угол смачивания воды при контакте с алюминиевыми пластинами определяли на приборе KRUSS DSA25 (Германия). При работе на гониометре при помощи фотокамеры были получены фотографии капель, а затем рассчитан краевой угол при помощи программного обеспечения. Каплю воды объемом $2...5$ мкл наносили на поверхность образцов и краевой угол определяли путем измерения наклона касательной

к капле на границе жидкость/твердое тело. На данном гониометре определялся и угол скатывания капли.

Коррозионные испытания производили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии со стандартом ASTM B117. В качестве солевого раствора использовали 5% $NaCl$ (pH $6,5...7,2$), который распыляли внутри камеры с испытуемыми образцами. Температура в камере составляла 35 °С, а влажность $95...100\%$. Осмотр образцов производили 3 раза в сутки для фиксации появления первых очагов коррозии.

Стойкость супергидрофобных покрытий к истиранию исследовалась на модернизированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135. Плоские образцы с покрытиями крепились к рычагам установки и при одинаковом удельном давлении на оба рычага ($3,5$ Н/см²) прижимались к фетровому диску. Длина окружности диска на уровне закрепления образцов составляла $31,4$ см. Истирание образцов осуществлялось при вращении фетрового диска со скоростью вращения 60 об/мин. Параллельность образца плоскости фетрового диска достигалась автоматически, поскольку образец приклеивали путем прижимания к нему нагрузочного рычага, при этом образец заранее размещали на поверхности фетрового диска. Стойкость образцов к истиранию оценивалась по количеству циклов до появления первых заметных глазу признаков истирания. Краевой угол смачивания и защитную способность после истирания измеряли в нескольких точках, погрешность измерения для угла смачивания составляла $\pm 1^\circ$, защитной способности ± 2 с.

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата Autolab PGT302N в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала $0,5$ мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали алюминиевые образцы с разрабатываемыми покрытиями. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребрянного электрода, а их значения пересчитывали в нормальную водородную шкалу.

Для определения значений коррозионного потенциала $E_{кор}$ и плотности коррозионного тока $i_{кор}$ использовали метод тафе-

левской экстраполяции [16, 17]. Значения $E_{кор}$ и $i_{кор}$ определяли координатами точек пересечения экстраполированных анодных и катодных тафелевских участков вольтамперограмм.

Адгезия льда к алюминиевой поверхности оценивалась двумя способами с помощью специальных методик. Согласно первой методике, стержень параллельно своей оси «вырывался» из массы льда. В цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 36 мм заливали 32 мл водопроводной воды (рис. 1а), затем в нее помещали алюминиевый стержень ($d = 14$ мм) на глубину 17 мм (рис. 1б). Устройство помещали в лабораторный морозильник Arctico и выдерживали в течение 1,5 ч при температуре минус $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ (рис. 1с). После этого устройство вынимали из морозильной камеры, закрепляли в зажимах разрывной машины и определяли усилие (P), вектор которого параллелен оси стержня. Значение адгезион-

ной прочности измеренное этим методом, f ($\text{Н/мм}^2 = \text{МПа}$) вычисляли по формуле:

$$f = F / (2\pi r l + \pi r^2),$$

где F – усилие вырывания стержня, Н;

r – радиус стержня, мм;

l – длина стержня, находящегося в контакте со льдом, мм.

Согласно второй методике алюминиевый грибок отрывался по нормали от поверхности льда в цилиндре. В цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 36 мм заливали 32 мл водопроводной воды (рис. 2а), затем в нее погружали на 0,5...1 мм алюминиевый грибок ($d = 20$ мм). Устройство помещали в лабораторный морозильник Arctico и выдерживали в течение 1,5 ч при температуре минус $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ (рис. 2б).

После этого устройство вынимали из морозильника, закрепляли в зажиме портативного автоматического адгезиометра PosiTest AT-A определяли усилие f ($\text{Н/мм}^2 = \text{МПа}$), при котором грибок «отрывался» от поверхности льда по нормали.

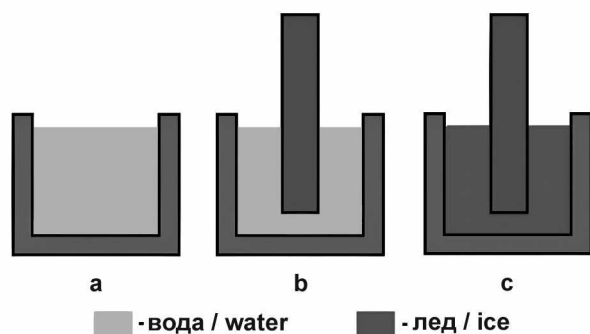


Рис. 1. Приспособление для параллельного определения адгезионной прочности льда

Fig. 1. Device for parallel measurement of the adhesive strength of ice

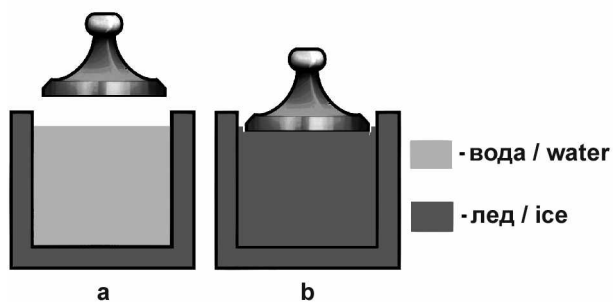


Рис. 2. Приспособление для нормального определения адгезионной прочности льда

Fig. 2. Device for normal measurement of the adhesive strength of ice

Результаты и их обсуждение

Процесс придания поверхности супергидрофобности, как правило, осуществляется в две стадии: первая – создание на поверхности микрошероховатой структуры, вторая – модифицирование созданной микрошероховатой поверхности за счет адсорбции соединений, содержащих длинные алкильные цепи, характеризующихся низкой поверхностной энергией.

В качестве базовой композиции был выбран раствор, содержащий ДМСО и воду в соотношении 7:1, в который вводили стеариновую кислоту в количестве 3 г/л, позволяющий формировать при $t = 30^\circ\text{C}$ и $\tau = 10$ мин на поверхности сплава супергидрофобные покрытия (СГП) с краевым углом смачивания 160° [19, 20].

При обработке поверхности сплава АМгб на воздухе раствором стеариновой кислоты в бинарной системе растворителей ДМСО/ H_2O можно предполагать образование на поверхности преимущественно стеарата алюминия, за счет чего достигается эффект гидрофобизации [19, 20].

Известным недостатком супергидрофобных покрытий, полученных хими-

ческим способом, является их низкая износостойкость. В настоящей работе исследована возможность повышения износостойкости СГП за счет предварительного нанесения адгезионного покрытия из растворов, составы которых приведены в табл. 1 [14, 21].

Установлено, что наибольшим краевым углом смачивания (168°) и наилучшей защитной способностью (68 с) обладают супергидрофобные покрытия с предварительно нанесенным титан-цирконийсодержащим адгезионным подслоем (табл. 2).

Параметром гидрофобного покрытия, определяющим его способность к самоочищению, является угол соскальзывания капли воды с его поверхности. При высоком значении угла скатывания капли будет затруднена самоочистка поверхности и снизится коррозионная стойкость покрытия.

Все исследуемые покрытия обладают необходимым углом скатывания менее 10° . Для СГП данное значение равно 7° , а для СГП с Ti-Zr-содержащим подслоем удалось добиться угла скатывания 4° .

Исследована износостойкость форми-

рующихся супергидрофобных покрытий в сочетании с различными адгезионными подслоями. Критериями оценивания служили значения краевого угла смачивания и защитная способность после испытания на истираемость. Как и следовало ожидать, большей износостойкостью обладают супергидрофобные покрытия с адгезионным Ti, Zr-содержащим подслоем (рис. 3). Покрытие перестает быть супергидрофобным через 180 циклов истирания. Следует обратить внимание, что супергидрофобное покрытие без адгезионного подслоя теряет супергидрофобность уже через 15 циклов истирания. Установлено, что супергидрофобное покрытие на поверхности без адгезионного подслоя стирается практически полностью через 200 циклов истирания (ЗСА снижается с 35 до 10 с), при этом супергидрофобное покрытие с Ti, Zr-содержащим адгезионным подслоем стирается лишь через 800 циклов истирания (ЗСА снижается с 68 до 20 с).

Коррозионные испытания образцов алюминиевого сплава АМг6 с гидрофобным покрытием без адгезионного

Таблица 1. Состав рабочего раствора и параметры процесса
Table 1. Composition of the working solution and process parameters

Компонент / Component	Концентрация / Concentration	
	1	2
$Ce(NO_3)_3$	2 г/л	1 г/л
H_2O_2	20 мл/л	-
H_2TiF_6	-	1,2 г/л
H_2ZrF_6	-	1,2 г/л
Параметры процесса / Process parameters		
pH	2,0...3,0	4,0...5,0
Продолжительность обработки, мин / Processing time, min	2	2
t , $^\circ C$	20...25	20...25
t температура сушки, $^\circ C$ / drying temperature, $^\circ C$	80	80

Таблица 2. Краевой угол смачивания и защитная способность супергидрофобных покрытий на поверхностях с различными адгезионными подслоями

Table 2. Contact angle and protective ability of superhydrophobic coatings on surfaces with various adhesive sublayers

Вид адгезионного покрытия / Type of adhesive coating	Краевой угол смачивания, ° / Wetting edge angle, °	ЗСА, с / Protective ability, sec	Угол скатывания, ° / Rolling angle, °
Без адгезионного подслоя / Without adhesive sublayer	157	35	7
Ce-содержащее / Ce-containing	160	46	7
Ti, Zr-содержащее / Ti, Zr-containing	168	68	4

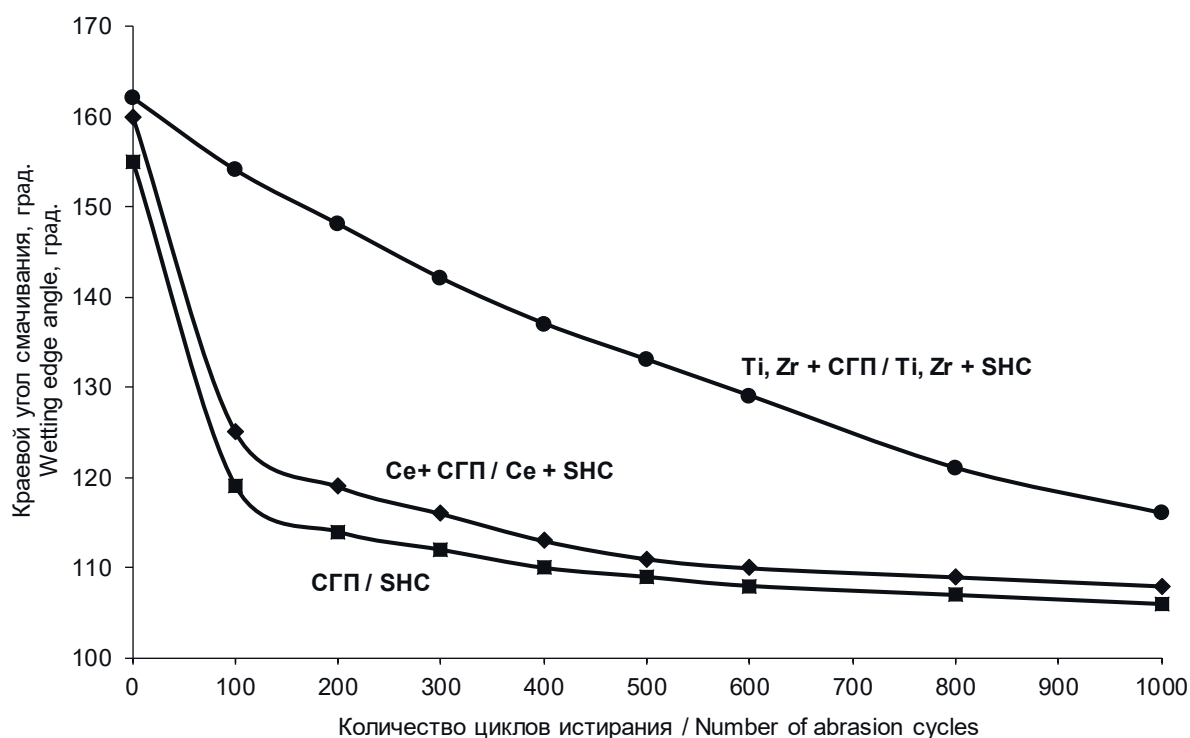


Рис. 3. Результаты испытаний на стойкость к истиранию

Fig. 3. Abrasion resistance test results

подслоя в камере соляного тумана показали, что СГП выдерживает 140 ч в условиях соляного тумана (5% *NaCl*) до появления первых очагов коррозии основы, а естественная оксидная пленка начинает корродировать через 24 ч. Защитная

способность СГП с адгезионным *Ti-Zr*-содержащем подслоем увеличивается при экспозиции в камере соляного тумана со 140 до 430 ч.

Было исследовано изменение краевого угла смачивания поверхности гидро-

фобизированных образцов в зависимости от продолжительности их пребывания в камере соляного тумана. Установлено, что после 80 ч экспозиции образцов в камере соляного тумана поверхность сохраняет гидрофобные свойства (130°), а после 110 ч краевой угол смачивания снижается до $70...90^\circ$, что указывает на деградацию защитного покрытия.

С помощью электрохимических исследований была определена скорость коррозии, построены диаграммы коррозии (табл. 3). Установлено, что наименьшей скоростью коррозии обладают супергидрофобные покрытия с Ti, Zr-содержащим подслоем.

Сравнение токов коррозии сплава АМгб с супергидрофобным покрытием показывает, что предварительное осаждение адгезионного подслоя приводит к снижению скорости коррозии сплава АМгб, токи коррозии равны $3,51 \cdot 10^{-7}$ (церийсодержащий адгезионный подслей) и $1,92 \cdot 10^{-7}$ А/см² (титан-цирконий-содержащий адгезионный подслей) соответственно. Следует обратить внимание, что скорость коррозии алюминиевого сплава с супергидрофобным покрытием без адгезионного подслоя составляет $2,35 \cdot 10^{-6}$ А/см².

В настоящей работе изучена прочность сцепления льда с гидрофобизированной поверхностью. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Как и следовало ожидать, адгезия льда к супергидрофобной поверхности уменьша-

ется. Следует обратить внимание, что значение усилия нормального отрыва во всех случаях ниже, чем значение усилия параллельного отрыва.

Эксперименты показали, что антиобледенительные свойства ухудшались с увеличением количества циклов «обледенение – отрыв» (рис. 4). Верхняя часть микроступов, погруженная в пленку воды, разрушается при её замерзании.

На рис. 5 показаны зависимости силы адгезии льда к алюминиевой поверхности с супергидрофобным покрытием от количества циклов заморозки воды на поверхности покрытия.

Установлено, что независимо от природы супергидрофобного покрытия, по мере увеличения циклов «заморозка-отрыв» прочность сцепления льда с поверхностью увеличивается.

Как видно из рис. 5, при отрыве льда от поверхности с идентичными покрытиями величины адгезии, полученные с помощью различных методик, отличаются: при нормальном отрыве значения адгезии всегда ниже. Очевидно, что это является следствием того, что при нормальном отрыве определяется только величина адгезии льда к супергидрофобной поверхности, а при тангенциальном отрыве дополнительный вклад в величину адгезии вносит механическое зацепление льда с выступами поверхности и увеличение силы

Таблица 3. Электрохимические показатели коррозии

Table 3. Electrochemical corrosion indicators

Вид покрытия / Type of coating	E_{cor} , В (с.в.э.) / E_{cor} , V (SHE)	i_{cor} , А/см ² / i_{cor} , А/см ²
АМгб без покрытия / AA5056 without coating	-0,702	$8,74 \cdot 10^{-5}$
Супергидрофобное покрытие / Superhydrophobic coating	-0,418	$2,35 \cdot 10^{-6}$
Се-содержащее покрытие + супергидрофобное покрытие / Ce-containing coating + superhydrophobic coating	-0,471	$3,51 \cdot 10^{-7}$
Ti, Zr-содержащее покрытие + супергидрофобное покрытие / Ti, Zr-containing coating + superhydrophobic coating	-0,401	$1,92 \cdot 10^{-7}$

Таблица 4. Прочность сцепления льда с алюминиевой поверхностью, Н/мм²

Table 4. Adhesion strength of ice to aluminium surface, N/mm²

Вид покрытия / Type of coating	Параллельный отрыв / Parallel separation	Нормальный отрыв / Normal separation
АМг6 без покрытия / AA5056 without coating	1,12	0,465
Супергидрофобное покрытие / Superhydrophobic coating	0,3	0,14
Ce-содержащее покрытие + супергидрофобное покрытие / Ce-containing coating + superhydrophobic coating	0,53	0,32
Ti, Zr-содержащее покрытие + супергидрофобное покрытие / Ti, Zr-containing coating + superhydrophobic coating	0,44	0,2

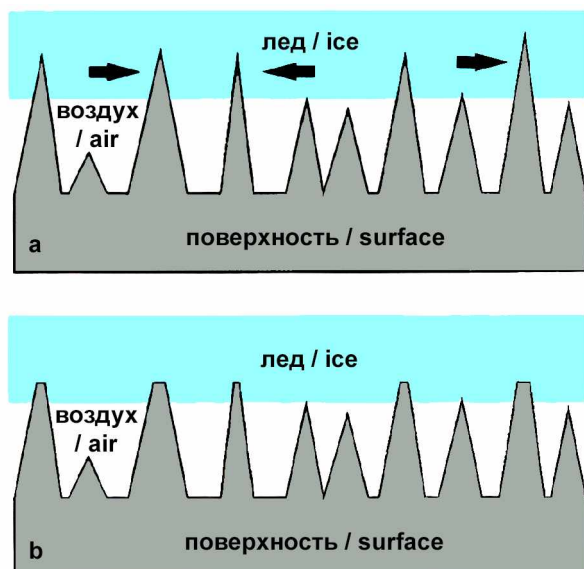


Рис. 4. Изображение льда на шероховатой поверхности (а – поверхность покрытия во время 1 цикла заморозания, б – та же поверхность при последующих циклах «заморозка – отрыв»)

Fig. 4. Image of ice on a rough surface (a – coating surface during 1 freezing cycle, b – the same surface after subsequent freeze cycles – separation)

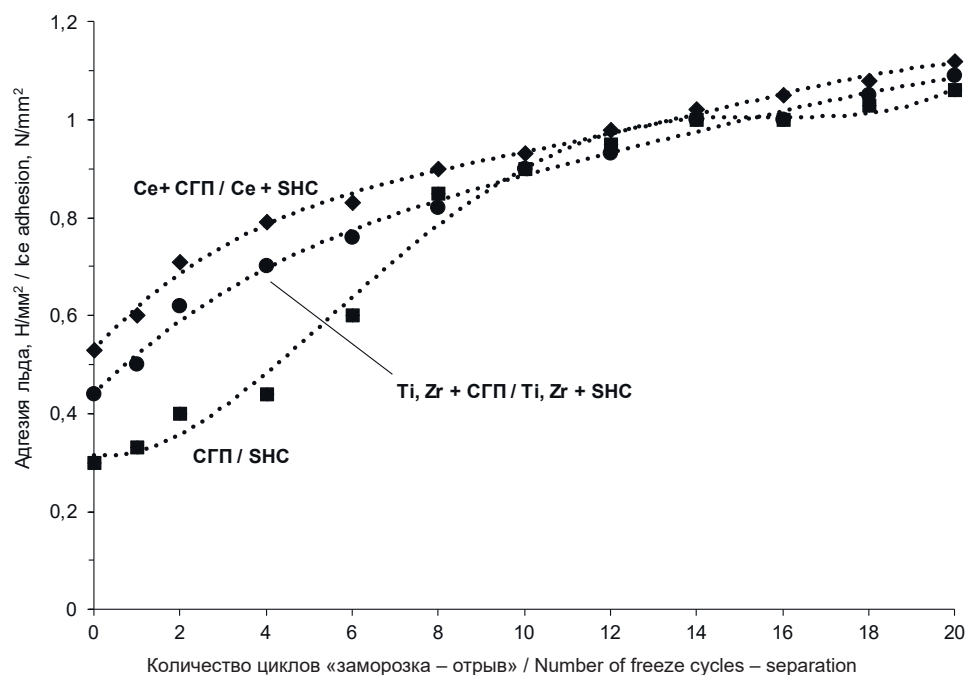
давления льда на поверхность стержня, возникающая из-за расширения льда при заморозании воды. Следовательно, более релевантным является метод нормального отрыва.

Показано, что с увеличением количества циклов «заморозка – отрыв» постепенно снижаются краевой угол смачивания и защитная способность (рис. 6). Установлено, что краевой угол смачивания супергидрофобного покрытия с адгезионным подслоем снижается ниже 150° через 6 циклов «заморозка – отрыв» и поверхность теряет свою супергидрофобность. Стоит обратить внимание, что без адгезионного подслоя покрытие перестает

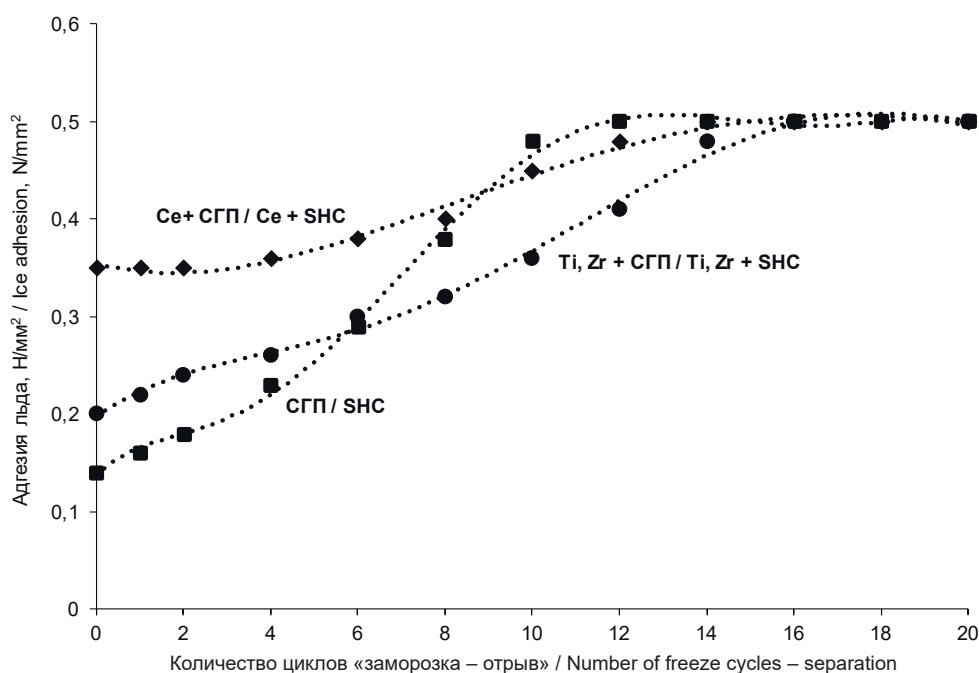
быть супергидрофобным уже после 2 цикла «заморозка - отрыв».

Показано, что защитная способность исследуемых покрытий с Ti, Zr- и Ce-содержащим подслоем через 20 циклов снижается до 40 с. При этом ЗСА обычного супергидрофобного покрытия уже через 8 циклов снижается практически до нуля, что может свидетельствовать о полном снятии защитного слоя.

С учетом полученных результатов, разработанная технология может быть использована для получения на поверхности алюминиевых сплавов типа АМг6 супергидрофобных покрытий, обладающих влагозащитными и антиобледенительными свойствами, и может быть использована для защиты от гололедно-изморозевых отложений и сопутствующей коррозии строитель-



a



b

Рис. 5. Зависимость адгезии льда к супергидрофобной поверхности от количества циклов «заморозка – отрыв»:

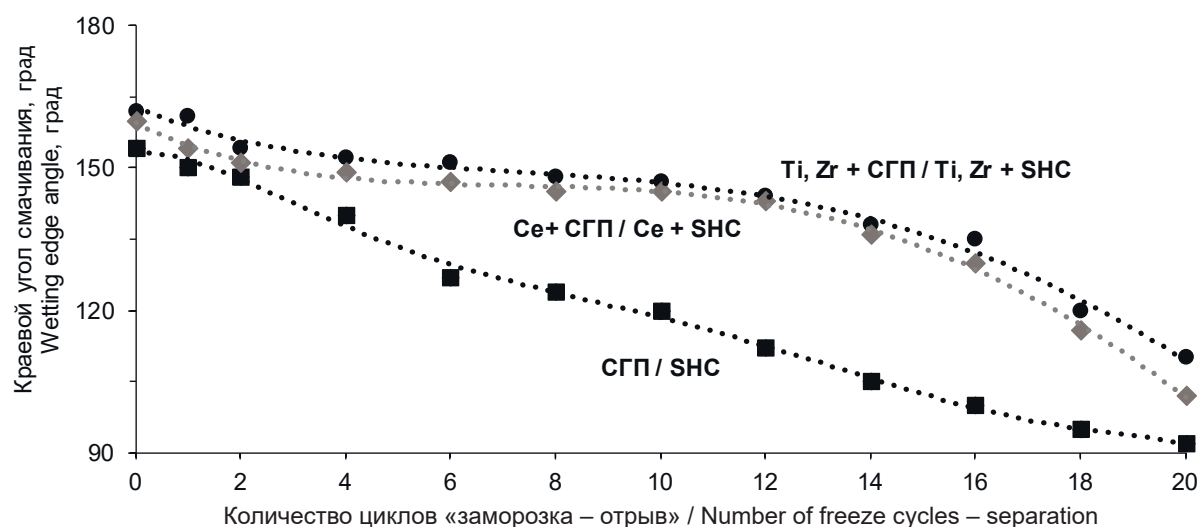
a – параллельное «вырывание» стержня из массы льда;

b – нормальное «отрывание» грибка с поверхности льда

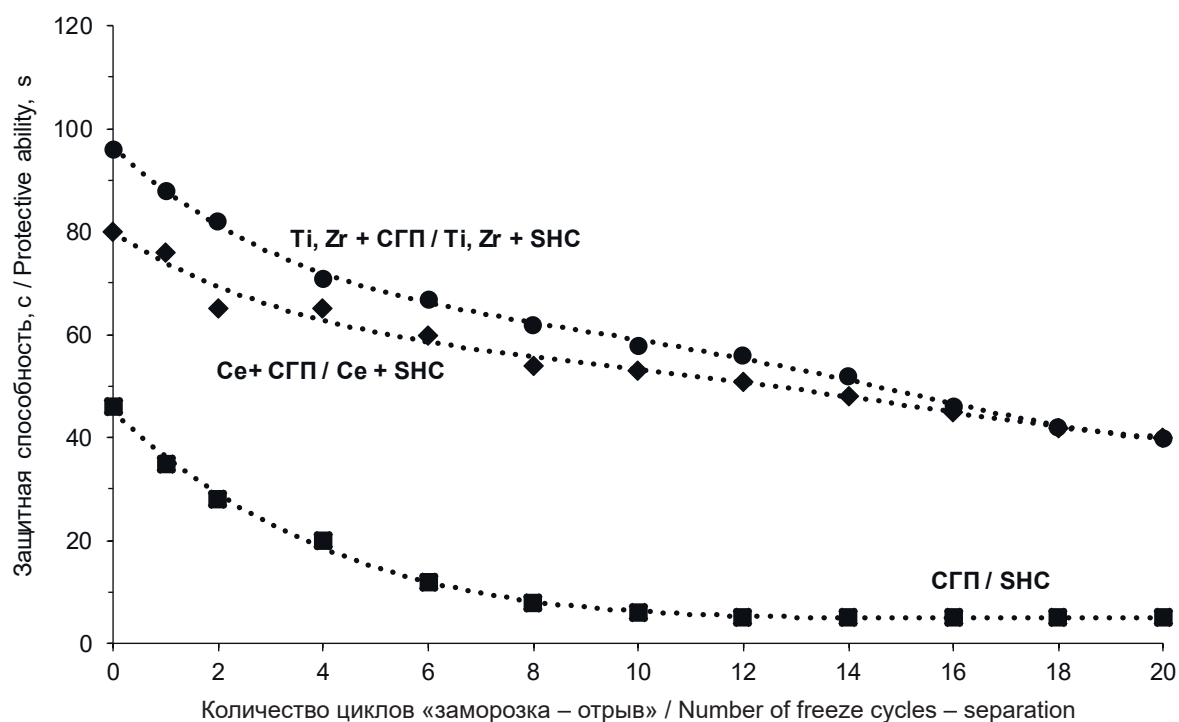
Fig. 5. Dependence of the adhesion of ice to a superhydrophobic surface on the number of freeze cycles-separation:

a – parallel «tearing out» of the rod from the mass of ice;

b – normal «tearing off» of the cylinder from the surface of the ice



a



b

Рис. 6. Зависимость краевого угла смачивания (а) и защитной способности (b) от количества циклов «заморозка – отрыв», нормальное «отрывание» грибка с поверхности льда

Fig. 6. Dependence of the contact angle (a) and the protective ability (b) on the number of freeze cycles – separation, normal “tearing off” of the cylinder from the surface of the ice

ных конструкций (каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц и др.) и сооружений энергетики, транспорта, в т.ч. авиатранспорта, и др.

Выводы

1. В результате выполненной работы была разработана технология нанесения СГП с использованием адгезионного подслоя, позволяющая формировать покрытия с повышенной износостойкостью.

2. Установлено, что нанесение *Ti*, *Zr*-содержащего адгезионного подслоя, способствует повышению устойчивости к истиранию, 800 циклов вместо имеющихся ранее 200, и коррозионной стойкости при экспозиции в камере соляного тумана со 140 до 430 ч.

3. Разработана методика количественной оценки антиобледенительных свойств формирующихся покрытий, основанная на нормальном отрыве алюминиевого грибка с поверхности льда.

Литература

1. Peng C., Chen Z., Tiwari M.K. All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance // *Nature Mater.* – 2018. – V. 17, № 4. – P. 355-360. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0044-2>

2. Blossey R. Self-cleaning surfaces – virtual realities // *Nature Mater.* – 2003. – V. 2, № 6. – P. 301-306. doi: 10.1038/nmat856

3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Методы борьбы с обледенением ЛЭП: перспективы и преимущества новых супергидрофобных покрытий // *ЭЛЕКТРО. Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность.* – 2011. – № 6. – С. 39-47.

4. Wang H., He G., Tian Q. Effects of nanofluorocarbon coating on icing // *Applied Surface Science.* – 2012. – V. 258. – P. 7219-7224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.043>

5. Farhadi S., Farzaneh M., Kulinich S.A. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces // *Applied Surface Science.* – 2011. – V. 257. – P. 6264-6269. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.057

6. Antonini C., Innocenti M., Horn T., Marengo M., Amirfazliet A. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy

reduction in anti-icing systems // *Cold Regions Science and Technology.* – 2011. – V. 67. – P. 58-67. doi: 10.1016/j.coldregions.2011.02.006

7. Saleema N., Farzaneh M., Paynter R., Sarkar D. Prevention of Ice Accretion on Aluminum Surfaces by Enhancing Their Hydrophobic Properties // *Journal of Adhesion Science and Technology.* – 2011. – V. 25. – P. 27-40. doi:10.1163/016942410X508064

8. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: Принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии.* – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 619-638.

9. Lin Y., Chen H., Wang G., Liu A. Recent progress in preparation and anti-icing applications of superhydrophobic coatings // *Coatings.* – 2018. – V. 8. – P. 208. doi:10.3390/coatings8060208

10. Ozbay S., Yuceel C., Erbil H.Y. Improved icephobic properties on surfaces with a hydrophilic self-lubricating liquid // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – P. 22067-22077. doi:10.1021/acsami.5b07265

11. Khedir K.R., Kannarpady G.K., Ryerson C., Birisa A.S. An outlook on tunable superhydrophobic nanostructural surfaces and their possible impact on ice mitigation // *Progress in Organic Coatings.* – 2017. – V. 112. – P. 304-318. doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.05.019

12. Глухов В.Г., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А. Влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола на супергидрофобные свойства электрохимических медных покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений // *Практика противокоррозионной защиты.* – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 34-47. doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4

13. Цыганкова Л.Е., Урядников А.А., Дорохов А.В., Шель Н.В., Дорохова А.Н., Курьято Н.А. Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом // *Практика противокоррозионной защиты.* – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 7-16. doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1

14. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Simonova M.A., Miroshnikov V.S., Arkhipushkin I.A. Surface passivation of 5556 aluminum alloy in solutions based on cerium nitrate // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition.* – 2021. – V. 10. – P. 132-144.

doi: 10.17675/2305-6894-2021-10-1-8

15. Zang D., Zhu R., Zhang W., Wu J., Yu X., Zhang Y. Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance // *Corrosion Science*. – 2014. – V. 83. – P. 86-93. doi: 10.1016/j.corsci.2014.02.003

16. Шалдаев В.С., Малофеева А.Н., Давыдов А.Д. Определение скорости коррозии молибдена, рения и их сплавов в растворе хлорида натрия методом тафелевской экстраполяции // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50, № 10. – С. 1106-1110.

17. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method // *Corrosion Science*. – 2005. – V. 47. – P. 3202-3215, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>

18. Abrashov A.A., Khafizova A.I., Grigoryan N.S., Petrushina A.A., Asnis N.A., Chudnova T.A. Protective superhydrophobic coatings on the surface of anodized aluminum // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2023. – V. 12, № 3. – P. 1013-1027. doi: 10.17675/2305-6894-2023-12-3-13

19. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Толмачев Я.В., Серов А.Н. Экологически безопасный раствор гидрофобизации сплава АМг6 на основе стеариновой кислоты и диметилсульфоксида // *Цветные металлы*. – 2021. – № 10. – С. 37-42. doi:10.17580/tsm.2021.10.05

20. Abrashov, A., Grigoryan, N., Korshak, Y., Vagramyan, T., Grafov, O., Mezhuev, Y. Regularities of the Formation of a Green Superhydrophobic Protective Coating on an Aluminum Alloy after Surface Modification with Stearic Acid Solutions // *Metals*. – 2021. – V. 11. – P. 1718. <https://doi.org/10.3390/met11111718>

21. Abrashov A., Grigoryan N., Vagramyan T., Asnis N. On the Mechanism of Formation of Conversion Titanium-Containing Coatings // *Coatings*. – 2020. – V. 10, No 4. – 328 (P. 1-11). doi:10.3390/coatings10040328

References

1. Peng, C., Chen, Z., Tiwar, I M. K. (2018). All-organic superhydrophobic coatings with mechanochemical robustness and liquid impalement resistance. *Nature Mater*, 17(4), 355-360. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0044-2>

2. Blossey, R. (2003). Self-cleaning

surfaces – virtual realities. *Nature Mater*, 2(6), 301-306. doi:10.1038/nmat856

3. Bojnovich, L. B., Emel'yanenko, A. M. (2011). Methods of combating icing of power lines: prospects and advantages of new superhydrophobic coatings. *ELECTRO. Electrical engineering, electric power industry, electrical industry*, 6, 39-47. (in Russ.)

4. Wang, H., He, G., Tian, Q. (2012). Effects of nano-fluorocarbon coating on icing. *Applied Surface Science*, 258, 7219-7224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.043>

5. Farhadi, S., Farzaneh, M., & Kulinich, S. A. (2011) Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 257, 6264-6269. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.057

6. Antonini, C., Innocenti, M., Horn, T., Marengo, M., & Amirfazliet, A. (2011). Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems. *Cold Regions Science and Technology*, 67, 58-67. doi: 10.1016/j.coldregions.2011.02.006

7. Saleema, N., Farzaneh, M., Paynter, R., & Sarkar, D. (2011). Prevention of Ice Accretion on Aluminum Surfaces by Enhancing Their Hydrophobic Properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 25, 27-40. doi:10.1163/016942410X508064

8. Bojnovich, L. B., Emelyanenko, A. M. (2008). Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 77, 583-600. (in Russ.)

9. Lin, Y., Chen, H., Wang, G., & Liu, A. (2018). Recent progress in preparation and anti-icing applications of superhydrophobic coatings. *Coatings*, 8, 208. doi:10.3390/coatings8060208

10. Ozbay, S., Yuceel, C., & Erbil, H. Y. (2015). Improved icephobic properties on surfaces with a hydrophilic self-lubricating liquid. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 22067-22077. doi:10.1021/acsami.5b07265

11. Khedir, K. R., Kannarpady, G. K., Ryerson, C., & Birisa, A. S. (2017). An outlook on tunable superhydrophobic nanostructural surfaces and their possible impact on ice mitigation. *Progress in Organic Coatings*, 112, 304-318. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.05.019

12. Glukhov, V. G., Botryakova, I. G., &

Polyakov, N. A. (2023). Effect of stearic acid and 1-dodecanethiol on the superhydrophobic properties of electrochemical copper coatings obtained under diffusion limitations. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(3), 34-47. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.109.3-4 (in Russ.)

13. Tsygankova, I. E., Uryadnikov, A. A., Dorokhov, A. V., Shel, N. V., Dorokhova, A. N. & Kur'yato, N. A. (2021). Protective properties of superhydrophobic coatings on copper and steel obtained by electrochemical method. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(1), 7-16. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1 (in Russ.)

14. Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., Vagramyan, T. A., Simonova, M. A., Miroshnikov, V. S. & Arkhipushkin, I. A. (2021). Surface passivation of 5556 aluminum alloy in solutions based on cerium nitrate. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 10, 132-144. doi:10.17675/2305-6894-2021-10-1-8

15. Zang, D., Zhu, R., Zhang, W., Wu, J., Yu, X. & Zhang, Y. (2014). Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance. *Corrosion Science*, 83, 86-93. doi:10.1016/j.corsci.2014.02.003

16. Shaldaev, V. S., Malofeeva, A. N. & Davydov, A. D. (2014). Determination of corrosion rate of molybdenum, rhenium and their alloys in sodium chloride solution by the method of tafel extrapolation. *Russian Journal of*

Electrochemistry, 50(10), 1106-1110. (in Russ.)

17. McCafferty E. (2005). Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, 47, 3202-3215. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>

18. Abrashov, A. A., Khafizova, A. I., Grigoryan, N. S., Petrushina, A. A., Asnis, N. A. & Chudnova, T. A. (2023). Protective superhydrophobic coatings on the surface of anodized aluminum. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 12(3), 1013-1027. doi:10.17675/2305-6894-2023-12-3-13

19. Abrashov, A. A., Grigoryan, N. S., Tolmachev, Y. V. & Serov, A. N. (2021). Environmentally friendly solution of hydrophobization of the 5556 alloy based on stearic acid and dimethyl sulfoxide. *Tsvetnye Metally*, 10, 37-42. doi:10.17580/tsm.2021.10.05 (in Russ.)

20. Abrashov, A., Grigoryan, N., Korshak, Y., Vagramyan, T., Grafov, O. & Mezhev, Y. (2021). Regularities of the Formation of a Green Superhydrophobic Protective Coating on an Aluminum Alloy after Surface Modification with Stearic Acid Solutions. *Metals*, 11, 1718. <https://doi.org/10.3390/met11111718>

21. Abrashov, A., Grigoryan, N., Vagramyan, T. & Asnis, N. (2020). On the Mechanism of Formation of Conversion Titanium-Containing Coatings. *Coatings*, 10(4), 328. doi:10.3390/coatings10040328

Информация об авторах

Петрушина Анастасия Алексеевна, аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Хафизова Алсу Ильдаровна, студент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Аснис Наум Аронович, к.т.н., ведущий научный сотрудник, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Касатикова Алина Сергеевна, студент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Парфенова Виктория Денисовна, студент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Anastasiya A. Petrushina, postgraduate, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

Aleksey A. Abrashov, Ph.D. in Technology, associate professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Nelya S. Grigoryan, Ph.D. in Chemistry, professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Alsu I. Hafizova, student, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Naum A. Asnis, Ph.D. in Technology, Leading Researcher, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Alina S. Kasatikova, student, MUCTR, Moscow, Russian Federation

Viktoriya D. Parfenova, student, MUCTR, Moscow, Russian Federation