

УДК 620.197.3**Защита меди от коррозии супергидрофобизацией ее поверхности****И.А. Кузнецов* и Ю.И. Кузнецов**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

**E-mail: anarenen@gmail.com*

Аннотация

Медь и её сплавы широко применяются в промышленности благодаря высокой электропроводности, теплопроводности и пластичности. Однако в некоторых нейтральных средах медь подвергается коррозии, что ухудшает её функциональные свойства и сокращает срок службы. Перспективным методом защиты является создание супергидрофобных (СГФ) покрытий, поэтому нами исследовано формирование СГФ-покрытий на меди с использованием алкилмалоновых кислот (АМК) в качестве экологически безопасных гидрофобизаторов. Поверхность меди предварительно структурировали методом лазерной абляции для создания полимодальной шероховатости, после чего модифицировали растворами АМК с длиной алкила C_{13} и C_{16} . Полученные покрытия демонстрировали СГФ свойства с краевыми углами смачивания (Θ_c), сопоставимыми с покрытиями на основе стеариновой кислоты (C_{17}). Дополнительная отмывка в изопропанолe с ультразвуковой обработкой увеличивала Θ_c для АМК, но не влияла на стеариновую кислоту (СК). Испытания в условиях конденсации влаги и в хлоридных растворах подтвердили высокую защитную эффективность покрытий на основе АМК C_{16} , близкую к СК. Установлено, что повышение температуры раствора гидрофобизатора до 60°C или добавление малых концентраций ингибиторов коррозии (например, 0,1 ммоль/л 1,2,3-бензотриазола) увеличивает стабильность СГФ-покрытий. Результаты показывают, что алкилмалоновые кислоты могут служить эффективной и экологичной альтернативой традиционным гидрофобизаторам меди.

Ключевые слова: *коррозия меди, супергидрофобное покрытие, алкилмалоновые кислоты, лазерная абляция, защита от коррозии, экологичные ингибиторы.*

Поступила в редакцию 30.06.25 г.; После доработки 01.07.2025 г.; Принята к публикации 01.07.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-169-177](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-169-177)

Введение

Медь и её сплавы широко применяются в различных отраслях промышленности благодаря высокой электропроводности, теплопроводности и пластичности. Однако, несмотря на относительную устойчивость к окислению в атмосферных условиях, в нейтральных средах (таких как природные воды, почвы и некоторые технологические растворы) медь может подвергаться коррозии, приводящей к ухудшению функциональных свойств и сокращению срока службы изделий.

Одним из эффективных методов защиты меди от коррозии является обработка ее поверхности ингибитором (ИК) с образованием тонкой пленки, которая препятствует контакту металла с коррозивной средой. Для этой цели применяются неорганические (хроматы, молибдаты и тетрабораты) [1] и органические ИК (азолы [2], особенно распространён на практике 1,2,3-бензотриазол (БТА) [3], соли карбоновых кислот [4, 5]). Гетероциклические соединения зарекомендовали себя как очень эффективные ИК, но последнее время уделяется большое внимание экологической безопасности веществ. По этому критерию азолы сильно уступают карбоновым кислотам. Если сами азолы не являются токсичными, их синтез может сопровождаться использованием и образованием токсичных побочных продуктов.

В конце прошлого века появился принципиально новый способ защиты от коррозии – супергидрофобизация (СГФ) поверхности металла [6]. СГФ покрытие представляет собой структурированный слой с крайне низкой смачиваемостью (краевой угол смачивания твердого тела каплей воды $\Theta_c \geq 150^\circ$). Она минимизирует контакт металла с влагой и коррозивными ионами. Для образования СГФ необходимо структурировать поверхность для образования полимодальной шероховатости, после чего обработать его гидрофобизатором. В качестве последнего часто используются фторсиланы [7], которые сложно назвать экологически безопасными, а также карбоновые кислоты [8, 9]. Нами ранее показано [10, 11], что карбоновые кислоты могут использоваться как эффективные ИК меди в нейтральных средах, а в настоящей работе мы рассмотрим их для образования СГФ слоя на ее поверхности.

Материалы и методы

Опыты проводились с медными пластинами марки М1 размером 30x50x3 мм. Для получения полимодальной структуры поверхности можно использовать выдержку в растворе азотной кислоты [12], электрохимическое анодирование в растворе щелочи [13], термоокисление [14]. В нашей работе использован метод лазерной абляции. Для этого образцы шлифовались на абразивной бумаге Р180–Р1000, после чего подвергались обработке, для этого использовали лазерный маркер (гравер) X-MAX 30W, с иттербиевым волоконным лазером с короткими импульсами в качестве источника излучения. Параметры обработки были следующими: длина волны $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$, мощность излучения $P = 20 \text{ Вт}$, частота излучения $\nu = 20 \text{ кГц}$, диаметром

лазерного луча $d=0,01$ мм и расстоянием между соседними линейными траекториями $l=0,01$ мм. Скорость лазерной обработки $V=900$ мм/с.

Лазерная обработка поверхности проводилась дважды, второй раз под прямым углом относительно первой. После этого образец помещался в изопропиловый спирт (ИПС) и две минуты обрабатывался в ультразвуковой (УЗ) ванне для очистки от механических примесей, образующихся в процессе гравировки. Далее образцы подвешивались и 1 час высушивались при комнатной температуре. После этого наносился модифицирующий слой. Для этого образцы выдерживались 1 час в растворе ИПС ($t=60^{\circ}\text{C}$) одной из карбоновых кислот с концентрацией 2 ммоль/л после чего снова высушивались при комнатной температуре. На подготовленных таким образом образцах получали значение краевого угла смачивания капли воды Θ_c . Для сравнения после измерения образцы снова погружали в ИПС и две минуты обрабатывали в УЗ-ванне для удаления возможного физически адсорбированного гидрофобизатора с последующей сушкой в течение 1 часа на воздухе.

Для коррозионных исследований образцы готовили аналогичным образом. Для проведения испытаний при ежесуточной конденсации влаги на пластинках, их подвешивали в плотно закрывающейся стеклянной емкости таким образом, чтобы они не касались ни стенок сосуда, ни жидкости. Каждый день из сосуда сливали воду и наливали 50 мл воды с температурой 60°C , наблюдая за изменением состояния образцов. Для проведения коррозионных испытаний в водной хлоридной среде подготавливали растворы с содержанием 10 ммоль/л или 3,5% NaCl.

Для продления гидрофобных свойств в растворы вводились ИК меди – БТА и натриевая соль 2-меркаптобензотиазола (МБТ). При погружении образцов с СГФ поверхностью в раствор хлорида наблюдали характерный «эффект зеркала», который появляется из-за воздушной подушки на образце. По деградации и исчезновению этого эффекта делали вывод о нарушении СГФ покрытия.

Результаты и их обсуждение

Первым шагом для СГФ меди является получение полимодальной шероховатостина её поверхности. В нашей работе использована лазерная абляция, детально описанная выше. Пластины меди обрабатывались лазером с двух сторон для получения структурированной поверхности. Затем последовательно очищали поверхность в УЗ-ванне и высушивали 1 час в естественной атмосфере лаборатории. Далее образцы выдерживали в ИПС растворе с $t=60^{\circ}\text{C}$, содержащем 2,0 ммоль/л одной из АМК (C_{13} , C_{16}) или СК, потом их сушили 1 час при комнатной температуре.

В Таблице 1 представлены результаты измерения угла Θ_c (взято среднее значение) в двух вариантах. В первом столбце приведены результаты, полученные по приведенной выше методике, а во втором столбце после отмывки образца в УЗ-ванне в ИПС и сушки при комнатной температуре.

Таблица 1. Краевые углы смачивания капель воды поверхности меди, Θ_c после обработки и сушки 1 час при 100°C.

| Θ_c после 1 час обработки в ИПС+ 2 мМ АМК и 1 час сушки | После дополнительной отмывки 2 мин в УЗ-ванне с ИПС |
|--|---|
| АМК с C ₁₃ , (HOOC) ₂ CH(CH ₂) ₁₂ CH ₃ | |
| 149 ± 1 | 156 ± 1 |
| АМК с C ₁₆ , (HOOC) ₂ CH(CH ₂) ₁₅ CH ₃ | |
| 151 ± 1 | 157 ± 1 |
| Стеариновая кислота (СК), C ₁₇ H ₃₅ COOH | |
| 152 ± 1 | 152 ± 1 |

Как видно из таблицы, СК по средней величине Θ_c немного превышает АМК с C₁₃. Однако это различие практически исчезает в сравнении с одним из высших гомологов АМК с C₁₆. После дополнительной 2 минутной отмывки в УЗ-ванне с ИПС величины Θ_c , увеличиваются в случае с АМК и не меняется в случае со СК.

Защита меди от атмосферной коррозии

Одной из самых распространенных видов коррозии металлов, в том числе и меди, является атмосферная коррозия. Конечно, степень загрязнения атмосферы и её влажность, в том числе количество осадков, играют большую роль в устойчивости металлов, в том числе и меди [15–18], поэтому нет сомнения, что они могут оказывать влияние и на устойчивость СГФ в этих условиях.

В нашей статье ограничились испытаниями во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги на образцах.

Результаты довольно жестких условий в атмосфере со 100% относительной влажностью и периодической конденсацией влаги представлены в Таблице 2. Фоновым образцом служила медная пластинка после лазерной обработки, на которую не наносился защитный слой. Таким образом, она лишена СГФ свойств. Стоит отметить характер коррозии – на фоновых образцах влага начинала конденсироваться с первого же дня, из-за чего образцы темнели. На образцах после обработки гидрофобизаторами влага тоже конденсировалась в виде капель, которые, однако, поначалу легко стряхивались с них. Через какое-то время пропадало СГФ покрытие, о чем свидетельствовало смачивание их поверхности водой. Также наблюдалось потемнение образцов, которое могло происходить и до того, как терялись СГФ свойства поверхности. В таблице 3 представлено состояние образцов после 30 периодов конденсации влаги. Фоновые образцы заметно потемнели, что свидетельствует о коррозии меди. На образцах с СГФ покрытием также видны капли конденсированной влаги, однако цвет их остался прежним, за исключением

потемнений на образцах обработанных C_{16} -малоновой кислотой, где виден след от капли, которая образовывалась в отверстии для подвешивания и стекала оттуда.

Таблица 2. Результаты атмосферной коррозии меди после выдержки 1 час в 2 ммоль/л растворе кислот в ИПС при 60°C и сушки 1 час в сушильном шкафу при 100°C.

| Кислота | Результат |
|---------------------|---|
| C_{13} -малоновая | На 7 сутки образцы покрываются каплями воды, которую можно сдуть или стряхнуть. На 8 сутки один из образцов частично потемнел. На 15 сутки СГФ пропадает. |
| C_{16} -малоновая | На 8 сутки немного капель на поверхности образца, которые можно сдуть. На 33 сутки СГФ пропадает, что сопровождается потемнением образца. |
| Стеариновая | На 7 сутки капли на поверхности образца. На 35 сутки СГФ пропадает, что сопровождается потемнением образца. |

Таблица 3. Фотографии образцов

| День | Фоновые | Стеариновая кислота | C_{16} -малоновая кислота |
|------|---|--|---|
| 0 |  |  |  |
| 30 |  |  |  |

Защита меди от коррозии в хлоридных растворах

Использовали два метода обработки поверхности – выдержка 1 сутки в растворе при комнатной температуре или 1 час при 60°C, сушка на воздухе при комнатной температуре 1 час. Результаты испытаний представлены в таблице 4. Приготовили два раствора – C_{16} -малоновой кислоты 2 ммоль/л и 5 ммоль/л в ИПС. В обоих случаях, на дне стакана оставался осадок, что может говорить о загрязненности реактива или о его малом растворении в ИПС. Результаты позволяют предположить,

что дело в малой растворимости, но которой хватает для образования СГФ покрытия на поверхности меди. При погружении образцов в коррозионную среду наблюдается образование характерного «зеркала», что свидетельствует о формировании воздушной прослойки между образцом и жидкостью. По исчезновению этого зеркала можно судить о деградации СГФ покрытия. СГФ начинает пропадать от краев к центру, либо с центра образца, под отверстием, за которое его подвешивали при сушке, под которым образовывался «след капли». Это показывает, что увеличение концентрации C_{16} -кислоты не дает преимуществ в противокоррозионной защите. Следовательно, предпочтительнее обрабатывать образцы при повышенной температуре. АМК с C_{16} и СК показали одинаковый результат при этих условиях (Таблица 4).

Таблица 4. Результаты поведения меди с СГФ покрытием в растворе 10 ммоль/л NaCl.

| Обработка | Время до исчезновения гидрофобности, сутки |
|---|--|
| C_{16} 2 ммоль/л Обработка сутки | 7 |
| C_{16} 5 ммоль/л Обработка сутки | 7 |
| C_{16} 2 ммоль/л Обработка 1 час при 60°C | 12 |
| C_6 5 ммоль/л Обработка 1 час при 60°C | 12 |
| Стеариновая кислота 2 ммоль/л, Обработка 1 час при 60°C | 12 |

Для увеличения продолжительности защиты проводились эксперименты с добавлением ИК меди в хлоридный раствор. В качестве ИК использовали БТА и МБТ со специально низкой концентрацией 0,1 ммоль/л. В качестве коррозионной среды брали растворы 3,5% NaCl и 10 ммоль/л NaCl. СГФ покрытие образцов обеспечивалось выдержкой лазерно текстурированных образцов 1 час при 60°C в растворе 2 ммоль/л СК в ИПС.

В растворе 10 ммоль/л NaCl с добавкой МБТ СГФ пропало через 10 суток, однако образец не потемнел, что говорит о предотвращении коррозии образца. В растворе с БТА образец стоит уже более 60 суток, эффект зеркала сохраняется.

Проведены также испытания в более жестких условиях – в 3,5%-ном растворе NaCl. Без добавок ИК в коррозионную среду образцы теряют СГФ в течение часа, после чего темнеют. В растворе с добавкой МБТ это происходит за 12 час, но с добавкой БТА образец простоял 14 суток.

Финансирование

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России «Развитие физико-химических основ процессов коррозии металлов и сплавов и методов их защиты» (регистрационный номер 125012200581-1)

Выводы

1. АМК с длиной алкила C_{13} и C_{16} могут использоваться для модификации поверхности меди, с предварительно сформированной лазерной обработкой для получения её модалльной шероховатости. Часовая обработка меди раствором 2 ммоль/л АМК с C_{16} в ИПС после 1 часа сушки придает её поверхности СГФ свойства, практически такие же как СК.
2. Дополнительная отмывка образцов меди, обработанных АМК с C_{16} и даже с C_{13} , в УЗ-ванне в ИПС и последующая сушка увеличивают краевой угол Θ_c даже больше, чем в случае поверхности, обработанной СК. Дополнительная отмывка образцов меди с СГФ покрытием, полученным благодаря адсорбции СК не увеличивает Θ_c .
3. Ускоренные коррозионные испытания во влажной атмосфере с ежесуточной конденсацией влаги на образцах с СГФ покрытием подтвердили близкие защитные свойства АМК с C_{16} и СК, а также их преимущества над АМК с C_{13} .
4. В более агрессивном хлоридном растворе также подтверждено близкое защитное действие СГФ покрытий на меди, сформированных СК и АМК с C_{16} . Увеличить их коррозионную стойкость можно повышением температуры раствора гидрофобизатора до 60°C при формировании покрытия.
5. Вторым эффективным способом повышения стабильности СГФ покрытий в хлоридных растворах является введение в коррозивную среду даже очень небольшой концентрации ИК этого металла, например, 0,1 ммоль/л БГА.

Список литературы

1. A. Igual Munoz, J. Garcia Anton, J.L. Guinon and V. Perez Herranz, Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper–nickels in aqueous lithium bromide solution, *Electrochim. Acta*, 2004, **50**, 957–966. doi: [10.1016/j.electacta.2004.07.048](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.048)
2. Ю.И. Кузнецов и Л.П. Казанский, Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов, *Успехи химии*, 2008, **77**, 227–241. doi: [10.1070/RC2008v077n03ABEH003753](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753)
3. M. Finšgar and I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, no. 9, 2737–2749. doi: [10.1016/j.corsci.2010.05.002](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002)
4. M.M. Antonijevic and M.B. Petrovic, Copper Corrosion Inhibitors. A review, *Int. J. Electrochem.Sci.*, 2008, **3**, no. 1, 1–28. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)15441-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15441-1)
5. G. Zerjav and I. Milosev, Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain, *Int. J. Electrochem.Sci.*, 2014, **9**, no. 5, 2696–2715. doi: [10.1016/S1452-3981\(23\)07957-9](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)07957-9)
6. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii, Super-Water-Repellent Fractal Surfaces, *Langmuir*, 1996, **12**, no. 9, 2125–2127. doi: [10.1021/la950418o](https://doi.org/10.1021/la950418o)

7. Y. Tian, H. Li, M. Wang, C. Yang, Z. Yang and X. Liu, Insights into the stability of fluorinated super-hydrophobic coating in different corrosive solutions, *Prog. Org. Coat.*, 2021, **151**, 106043. doi: [10.1016/j.porgcoat.2020.106043](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106043)
8. L.B. Boinovich and A.M. Emelyanenko, Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, **77**, no. 7, 583–600. doi: [10.1070/RC2008v077n07ABEH003775](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775)
9. D.K. Vairavel, S. Mahadevan and V. Madeshwaren, Enhanced corrosion resistance of copper for agricultural equipment using superhydrophobic stearic acid coatings, *Matéria (Rio J.). Laboratório de Hidrogênio, Coppe - Universidade Federal do Rio de Janeiro, em cooperação com a Associação Brasileira do Hidrogênio, ABH2*, 2025, **30**, e20240647. doi: [10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0647](https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0647)
10. И.А. Кузнецов и Д.Б. Вершок, О защите меди дикарбоновыми кислотами, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, **2**, no. 2, 122–136. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-122-136](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-122-136)
11. M.O. Agafonkina, I.A. Kuznetsov, N.P. Andreeva and Yu.I. Kuznetsov, Copper protection with sodium salts of lower dicarboxylic acids in neutral aqueous solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 3, 1000–1013. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-3-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-13)
12. Z. He, Z. Zhang and J. He, CuO/Cu based superhydrophobic and self-cleaning surfaces, *Scr. Mater.*, 2016, **118**, 60–64. doi: [10.1016/j.scriptamat.2016.03.015](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.03.015)
13. F. Xiao, S. Yuan, B. Liang, G. Li, S.O. Pehkonenc and T. Zhang, Superhydrophobic CuO nanoneedle-covered copper surfaces for anticorrosion, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, no. 8, 4374–4388. doi: [10.1039/C4TA05730A](https://doi.org/10.1039/C4TA05730A)
14. Q. bao Zhang, D. Xu, T.F. Hung and K. Zhang, Facile synthesis, growth mechanism and reversible superhydrophobic and superhydrophilic properties of non-flaking CuO nanowires grown from porous copper substrates, *Nanotechnology*, 2013, **24**, no. 6, 065602. doi: [10.1088/0957-4484/24/6/065602](https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/6/065602)
15. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, Атмосферная коррозия и защита металлов. Изд-во Першина Р.В., Тамбов, 2016. 555 с.
16. K. Popova and T. Prošek, Corrosion Monitoring in Atmospheric Conditions: A Review, *Metals*, 2022, **12**, 171. doi: [10.3390/met12020171](https://doi.org/10.3390/met12020171)
17. I. Odnevall and C. Leygraf, Atmospheric Corrosion of Copper in a Rural Atmosphere, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 3682. doi: [10.1149/1.2048399](https://doi.org/10.1149/1.2048399)
18. S.M.A. Mousavi and R. Pitchumani, A study of corrosion on electrodeposited superhydrophobic copper surfaces, *Corros. Sci.*, 2021, **186**, 109420. doi: [10.1016/j.corsci.2021.109420](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109420)

Protection of copper from corrosion by superhydrophobization of its surface

I.A. Kuznetsov* and Yu.I. Kuznetsov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect, 31-4, 119071 Moscow, Russia

*E-mail: anarenen@gmail.com

Abstract

Copper and its alloys are widely used in industry due to their high electrical conductivity, thermal conductivity, and plasticity. However, in some neutral environments, copper undergoes corrosion, which degrades its functional properties and reduces its service life. Methods of protecting it from corrosion include treatment with inhibitors, but their environmental safety raises concerns. A promising approach is the creation of superhydrophobic (SHP) coatings, which is why we have studied the formation of SHP coatings on copper using alkylmalonic acids (AMAs) as environmentally friendly hydrophobizing agents. The copper surface was preliminarily structured using laser ablation technique to create multimodal roughness, after which it was modified with solutions of AMAs with alkyl chain lengths of C₁₃ and C₁₆. The resulting coatings exhibited superhydrophobic properties with contact angles (Θ_c) comparable to those of coatings based on stearic acid (C₁₇). Additional rinsing in isopropanol with ultrasonic treatment increased Θ_c for AMAs but had no effect on stearic acid (SA). Tests under moisture condensation and in chloride-containing solutions confirmed the high protective efficiency of C₁₆ AMA-based coatings, which was close to that of stearic acid. It was found that increasing the temperature of the hydrophobizing solution to 60°C or adding low concentrations of corrosion inhibitors (*e.g.*, 0.1 mmol/L 1,2,3-benzotriazole) enhanced the stability of the SHP coatings. The results demonstrate that alkylmalonic acids, especially those with long alkyl chains, can serve as an effective and environmentally friendly alternative to traditional hydrophobizing agents for protecting copper against corrosion.

Keywords: *corrosion of copper, superhydrophobic coating, alkylmalonic acids, laser ablation, corrosion protection, eco-friendly inhibitors.*