

УДК 620.193.2

О получении покрытий с многомодальной шероховатостью на низкоуглеродистой стали термохимическим способом

Д.Б. Вершок

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХЭ)
РАНИ19071 РФ, Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4

E-mail: dvershok@mail.ru

Аннотация

Показана возможность получения покрытия с многомодальной шероховатостью на низкоуглеродистой стали методом термического оксидирования в нитратно-фосфатном растворе в качестве первой ступени формирования супергидрофобной поверхности. Для определения покрытия с оптимальными характеристиками варьировали состав раствора, температуру и время оксидирования. Исследовали фазовый состав полученного покрытия. В качестве гидрофобизирующего агента использовали этанольный раствор стеариновой кислоты. Показано, что сформированная супергидрофобная поверхность сравнима по своим характеристикам с покрытием, полученным после лазерного прожига, и обладает хорошими защитными свойствами.

Ключевые слова: шероховатость, супергидрофобизация, оксидирование, низкоуглеродистая сталь.

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.; После доработки 13.06.2023 г.; Принята к публикации 13.06.2023 г.

Введение

Эффективным способом повышения защитных свойств металлического изделия является его гидрофобизация его поверхности, т.к. водоотталкивающая способность поверхности препятствует коррозионному воздействию атмосферной влаги и ее конденсации. В последние десятилетия интерес к такой обработке различных материалов значительно вырос, поскольку с ее помощью удается добиться улучшения их полезных свойств, в том числе противокоррозионной стойкости [1]. При этом одна из основных характеристик поверхности, краевой угол смачивания Θ_c , при гидрофобизации должен быть больше 90° . Перспективу еще большего увеличения защитных свойств во многом связывают с возможностью получения супергидрофобного (СГФ) покрытия, характеризующегося $\Theta_c \geq 150^\circ$, и малым углом скатывания капель воды с таких поверхностей. В настоящее время принято считать, что состояние СГФ наиболее эффективно достигается приданием поверхности

многомодальной шероховатости (ММШ) и снижением поверхностной энергии обрабатываемого материала. ММШ должна характеризоваться наличием на поверхности текстурных элементов с размерами, относящимися к различным пространственным масштабам. Для получения такого рельефа, как правило, комбинируют элементы текстуры, имеющие размеры микроны/сотни нанометров либо сотни/десятки нанометров, хотя возможны и другие сочетания характерных размеров.

В ряде работ ММШ формируют за счет осаждения на поверхность металла частиц углерода (сажи) с размерами 20–60 нм [2, 3] или диоксида кремния с частицами 20–200 мкм, диспергированного в растворе гидрофобных силанов [4, 5]. Используемый гидрофобный агент выполняет две функции. Во-первых, он снижает поверхностную энергию материала, а во-вторых – обеспечивает химическую связь как между самими наночастицами, так и между наночастицами и поверхностью. Полученные СГФ покрытия дают значение угла смачивания свыше 160° .

В настоящее время наиболее эффективным является прожигание поверхности лазером [6–8]. В этом случае получается воспроизводимая, однородно сформированная ММШ, позволяющая получить СГФ-поверхность с $\Theta_c = 160–162^\circ$. Вместе с тем, для него требуется специальное оборудование, которое не всегда имеется на производстве, поэтому заслуживают внимания более доступные химические методы.

В настоящей статье для получения ММШ и формирования СГФ поверхности использовали метод химического оксидирования низкоуглеродистой стали в кислых нитратно-фосфатных растворах.

Методика исследования

Образцы из стали Ст3 размером 30×50 мм зачищали наждачной бумагой, обезжиривали ацетоном и затем оксидировали в растворах, содержащих 30 г/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3,5$ г/л H_3PO_4 или 70 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5$ г/л H_3PO_4 при температурах 60–90°C в течение 1–2 ч. Затем образцы промывали водой и высушивали на воздухе.

Для получения равномерно-неоднородной шероховатой поверхности образцы сплава Ст3 подвергали обработке оптоволоконным лазерным маркировщиком с воздушным охлаждением ХМ-30 (Россия). При следующих параметрах лазерной обработки (ЛО): λ – длина волны (1,064 мкм); ν – частота излучения (20 кГц); d – диаметр луча лазера (0,01 мм); l – расстояние между линейными траекториями (0,01 мм); v – скорость перемещения лазерного луча (100 мм/с) и W – мощность лазера (12 Вт). Обработку проводили при двух проходах лазера в перпендикулярном направлении друг к другу по поверхности, т.е. с получением сетчатой структуры. Далее, для удаления металлической пыли, образующейся в процессе ЛО, образцы промывали этанолом и сушили на воздухе.

Для гидрофобизирующей обработки образцы, полученные вышеприведенными методами, выдерживали в течение 1 ч в 10 мМ этанольном растворе стеариновой

кислоты при комнатной t . Сушку проводили в сушильном шкафу при $t=65^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч.

Для измерения краевого смачивания водой поверхности Θ_c статическим методом образцы помещали в лабораторную установку с встроенной фотокамерой ОСМ 300 и наносили на исследуемую поверхность каплю дистиллированной воды (объемом 3–5 мкл). Определение Θ_c проводили из фотоизображений капли с помощью инструмента «Угломер» компьютерной программы PicPick. Для получения достоверной характеристики смачивания начальные Θ_c , измеряли через 5–10 с после посадки капли на пяти различных участках поверхности каждого образца. Среднее значение угла определяли для 10 последовательных изображений капли.

Профиль покрытий изучали на профилометре модели 130 (ОАО «Завод Протон-МИЭТ») с помощью встроенной компьютерной программы.

Защитную способность покрытий определяли с помощью коррозионных испытаний образцов при 100% конденсации влаги. Образцы без и с СГФ-обработкой подвешивали в герметично закрытые сосуды, на дно которых ежедневно наливали дистиллированную воду с $t=50^{\circ}\text{C}$. Коррозионная стойкость оценивалась визуально, по времени появления коррозионных поражений на образцах.

Дифрактограммы стального образца с МП получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором в области углов сканирования $10\text{--}100^{\circ}$ (2θ) с шагом сканирования $0,05^{\circ}$ ($\Delta 2\theta$) и постоянной времени сканирования 1,5 сек. Толщина слоя половинного ослабления рентгеновского луча составляла в среднем 3 мкм.

Результаты эксперимента

В [9] для получения СГФ-покрытия сталь химически оксидировали как в нейтральных нитратных растворах, так и в кислых, с добавками фосфорной кислоты, а затем обрабатывали гидрофобным агентом, в качестве которого выступал фторсилан $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NHCH}_3)$. При этом само по себе конверсионное покрытие не обладало свойствами ММШ и, поэтому перед гидрофобизацией на поверхность наносилась дисперсия наночастицаэросила.

Для того, чтобы избежать этой стадии формирования ММШ, были выбраны кислые нитратно-фосфатные растворы 30 г/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3,5 \text{ г/л } \text{H}_3\text{PO}_4$ (1) и 70 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ г/л } \text{H}_3\text{PO}_4$ (2). Как показано в [10] при такой обработке на поверхности стали образуется смешанное оксидно-фосфатное покрытие.

При соотношении $S_{\text{пов}}/V_p$ ($\text{см}^2/\text{см}^3$) от 1:2 или меньше в обоих растворах получалось темное покрытие, иногда с белым налетом. В объеме растворов при этом образуется осадок в виде белых хлопьев фосфатов. Последующая обработка образцов в растворе стеариновой кислоты не дало хороших результатов: $\Theta_c < 90^{\circ}$. При соотношении 3:4 на образцах помимо покрытия формируются осадки в виде кристаллов с видимым размером 0,2–0,3 мм (в Ва-содержащем растворе) или

хаотично расположенных игл длиной 1–2 мм (в Са-содержащем растворе) (Рисунок 1). Расшифровка дифрактограмм образцов, обработанных в разных растворах, показала, что осадок состоит из фосфата бария $BaHPO_4$ или гидроксофосфата кальция $CaPO_3(OH) \cdot 2H_2O$, соответственно. Вероятно, такое изменение механизма осаждения связано с тем, что концентрация фосфатов, образующихся в объеме раствора, зависит от площади, активированной за счет восстановления нитрат-ионов поверхности.



Рисунок 1. Фотографии поверхности образцов, прооксидированных в растворах 1 (а) и 2 (б).

Из таблицы 1, отражающей зависимость Θ_c от состава раствора, температуры и времени оксидирования, следует, что при оксидировании в растворе № 1 удовлетворительных результатов с $\Theta_c = 150–153^\circ$ можно достичь только в узком температурном интервале $80–85^\circ C$.

В растворе № 2 этот диапазон гораздо шире, а при последующей обработке поверхности стали раствором стеариновой кислоты в этаноле можно получить $\Theta_c = 155–158^\circ$. Для этого требуется температура оксидирования $t = 80^\circ C$ при продолжительности 90 мин. Получаемая при этих параметрах ММШ сопоставима со стальной поверхностью, обработанной лазером, которые обладают наибольшей стабильностью, как по шероховатости (Рисунок 2), так и по величине Θ_c .

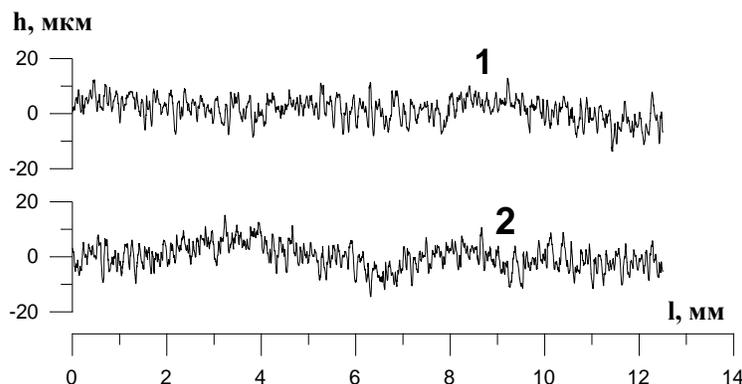


Рисунок 2. Шероховатость поверхности Ст 3 после лазерной обработки (1) и химического оксидирования в растворе 2 ($80^\circ C$, 90 мин) (2).

Таблица 1. Влияние температуры и времени оксидирования на величину контактного угла смачивания поверхности, сформированной в растворах 30 г/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 3,5$ г/л H_3PO_4 (1) и 70 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 5$ г/л H_3PO_4 (2) и обработанной стеариновой кислотой.

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\Theta_c (\text{ср}), ^\circ$	
		Раствор 1	Раствор 2
50	60	–	153
	90	–	150
	120	135	150
	180	143	–
60	60	136	153
	90	142	147
	120	145	143
70	60	147	158
	90	143	155
	120	147	153
75	60	–	155
	90	–	153
	120	–	151
80	60	153	151
	90	152	158
	120	–	155
85	60	153	–
	90	150	–
	120	147	–
90*	60	145	148
	90	–	142
	120	146	–
Лазерный прожиг		160	

*При 90°C на поверхности нет осадка, только черное покрытие.

Коррозионные испытания полученных покрытий показали, что в условиях 100% влажности при комнатной температуре первые признаки коррозии на стальном образце, сформированном в растворе № 2 при 80°C за 90 мин и обработанном

раствором стеариновой кислоты, появились через 28 суток выдержки, в то время как без гидрофобизирующей обработки – за 3 суток.

Выводы

1. Оксидирование низкоуглеродистой стали в нитратно-фосфатном растворе позволяет получить покрытия с многомодальной шероховатостью.
2. Обработка таких покрытий в растворе стеариновой кислоты в качестве гидрофобизатора позволяет получить супергидрофобную поверхность, обладающую неплохими защитными свойствами, и может использоваться для временной защиты.

Список литературы

1. Л.Б. Бойнович и А.М. Емельяненко, Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение, *Успехи химии*, 2008, 77(7), 619–638. doi: [10.1070/RC2008v077n07ABEH003775](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775)
2. S. Naha, S. Sen, I.K. Puri, Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces, *Carbon*, 2007, 45, 1696–1716. doi: [10.1016/j.carbon.2007.04.015](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.015)
3. Y. Zhou, B. Wang, X. Song, E. Li, G. Li, S. Zhao and H. Yan, Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to superhydrophobicity, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253(5), 2690–2694. doi: [10.1016/j.apsusc.2006.05.118](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.118)
4. С.В. Гнеденков, В.С. Егоркин, С.Л. Синебрюхов, И.Е. Вялый, А.М. Емельяненко и Л.Б. Бойнович, Супергидрофобные защитные покрытия на сплаве алюминия, *Вестник ДВО РАН*, 2014, 2, 52–61.
5. A. Hozumi and O. Takai, Preparation of Ultra Water Repellent Films by Microwave Plasma Enhanced CVD. *Thin Solid Film*, 1997, 303(1–2), 222–225. doi: [10.1016/S0040-6090\(97\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00076-X)
6. Способ придания супергидрофобных свойств поверхности металла. Патент RU 2605401, Л.Б. Бойнович и А.М. Емельяненко Дата публ. 20.12.2016.
7. G.V. Redkina, A.S. Sergienko and Y.I. Kuznetsov, Hydrophobic and anticorrosion properties of thin phosphonate–siloxane films formed on a laser textured zinc surface, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020. 9(4), 1550–1563. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-23](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-23)
8. А.М. Semiletov, А.А. Kudelina and Y.I. Kuznetsov, New prospects in the application of superhydrophobic coatings and corrosion inhibitors, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022. 11(3), 1388–1400. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-28](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-28)
9. D.A. Alpysbaeva, D.B. Vershok, A.M. Emel'yanenko, O.V. Batishchev, Yu.I. Kuznetsov and L.B. Boinovich, Superhydrophobization of low-carbon steel with conversion coatings, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2014, 50(7), 898–902. doi: [10.1134/S207020511407003X](https://doi.org/10.1134/S207020511407003X)
10. П.К. Лаварко, *Оксидные покрытия металлов*. М., Машгиз, 1963. 186 с.

On obtaining coatings with multimodal roughness on low-carbon steel by thermochemical method

D.B. Vershok

*The Frumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
119071 Leninskiy Prosp., Moscow, RF
e-mail: dvershok@mail.ru*

Abstract

The possibility of obtaining a coating with multimodal roughness on low-carbon steel by thermal oxidation in nitrate-phosphate solution as the first step in the formation of a superhydrophobic surface was shown. To determine the coating with optimal characteristics we varied the solution composition, temperature and oxidation time. The phase composition of the obtained coating was studied. Ethanol solution of stearic acid was used as a hydrophobizing agent. It was shown that the formed superhydrophobic surface is comparable in its characteristics with the coating obtained after laser burning and has good protective properties.

Keywords: *roughness, superhydrophobization, oxidation, low-carbon steel.*