

УДК 620.197.3

Лазерная обработка поверхности алюминиевого сплава АД31 и его супергидрофобизация растворами органических кислот¹

А.М. Семилетов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119071,
Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: semal1990@mail.ru

Аннотация

В результате лазерной обработки на поверхности алюминиевого сплава АД31 формируется равномерно неоднородная шероховатость. Дальнейшая обработка сплава этанольными растворами октадецилфосфоновой (ОДФК) и стеариновой (СК) кислотами приводит к его супергидрофобизации. Результаты кинетики деградации супергидрофобных покрытий в воде и условиях нейтрального солевого тумана свидетельствуют о высокой стабильности пленок ОДФК, полученных на лазеротекстурированной поверхности с высотой неровностей 9,82 мкм. Увеличить устойчивость пленок СК возможно при их послойном формировании с винилтриметоксисиланом. Защитная способность покрытий оценена поляризационными измерениями и коррозионными испытаниями.

Ключевые слова: коррозия, алюминий и его сплавы, супергидрофобизация, фосфоновые и карбоновые кислоты.

Поступила в редакцию 7.11.2023 г.; После доработки 8.11.2023 г.; Принята к публикации 8.11.2023 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-4-101-113](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-4-101-113)

Введение

Супергидрофобные (СГФ) поверхности часто встречаются в природе и характеризуются высоким значением угла смачивания водой $\Theta_c \geq 150^\circ$. Листья некоторых растений, таких как лотос, обладают сильным водоотталкивающим действием, так называемый «эффект лотоса». Благодаря наличию на поверхности микроскопических структур и гидрофобности, вода с листьев легко скатывается и способна удалять частицы пыли и загрязнений [1].

В последнее время СГФ поверхности привлекают широкий интерес исследователей благодаря различным возможностям их применения: для получения самоочищающихся коррозионностойких материалов [2–4], покрытий с

¹Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг): «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления».

противобактериальными [5] и антиобледенительными свойствами [6, 7]. Как правило, для достижения СГФ состояния на первом этапе получают поверхность с многомодальной шероховатостью, которую впоследствии модифицируют соединениями с низкой поверхностной энергией, имеющих алкильные и перфторированные цепи [4, 5].

Сплавы алюминия являются важнейшими конструкционными материалами, которые нашли широкое применение в авиа-, автомобиле- и судостроении. Благодаря высокому сродству алюминия к кислороду, его сплавы всегда покрыты тонкой защитной оксидной пленкой, обуславливающей их коррозионную устойчивость. Однако во влажной атмосфере стойкость алюминиевых сплавов снижается, и во многих случаях имеет место локальная коррозия, например, при воздействии хлоридов.

В виду ужесточения экологических требований использование хроматсодержащих ингибиторов коррозии (ИК) ограничивается [8], происходит их замена неорганическими ИК: перманганатами, молибдатами [9] и органическими ИК [10, 11]. Способность органических молекул к самоорганизации на поверхности алюминиевых сплавов часто приводит к их гидрофобизации (ГФ), которая способствует увеличению коррозионной стойкости [13].

Поверхность металлов, в том числе и алюминия, по своей природе гидрофильна, и поэтому для её супергидрофобизации необходимо учитывать шероховатость поверхности. Доступным методом получения многомодальной шероховатости является химическое травление в растворах кислот [13] и щелочей [14]. Однако, несмотря на свою простоту и низкую стоимость, при травлении достаточно сложно контролировать формирование упорядоченных структур на поверхности металла.

На практике эффективным методом получения микроструктур является фемтосекундная лазерная абляция [15–17]. Получаемые микроструктуры могут варьироваться путем регулировки параметров лазерной обработки: мощности лазера, частоты, длительности импульса и скорости обработки.

Альтернативой использованию фторсодержащих соединений для достижения СГФ состояния могут быть нетоксичные высшие карбоновые кислоты, например стеариновая (СК) [14, 18] или фосфоновые кислоты [19]. Поскольку алкилфосфоновые кислоты $R-P(O)(OH)_2$ являются двухосновными, они способны образовывать хелатные комплексы с катионами металлов. В [20, 21] показано, что они самопроизвольно адсорбируются на окисленной поверхности металлов посредством образования тридентатных комплексов с поверхностными гидроксидами.

В работах [22, 23] для получения самоорганизующихся монослоев на окисленной металлической поверхности успешно использована н-октадецилфосфоновая кислота (ОДФК). Её эффективность обусловлена тем, что она может образовывать прочные ковалентные связи с оксидами металлов, а также компактные адсорбционные пленки благодаря Ван-дер-Ваальсову взаимодействию между длинными алкилами её молекул. Кроме того, имея длину

молекулы $\approx 2,2$ нм, ОДФК может упаковываться в самоорганизующиеся бислои [24].

В настоящей работе приведены результаты исследования получения СГФ слоев октадецилфосфоновой и стеариновой кислот на текстурированной лазером поверхности алюминиевого сплава АД31 для его защиты от атмосферной коррозии.

Методика эксперимента

Исследования проводили на алюминиевом сплаве АД31, состава (масс. %): $Fe \leq 0,35$, $Si - 0,2 \div 0,6$, $Mn \leq 0,1$, $Cr \leq 0,1$, $Ti \leq 0,10$, $Cu \leq 0,1$, $Mg - 0,45 \div 0,9$, $Zn \leq 0,1$, Al – основа. Образцы, представляющие собой прямоугольные пластины размерами $30 \times 40 \times 2$ мм, зачищали наждачной бумагой различной зернистости (до 1500), далее их обезжиривали ацетоном, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

После предварительной подготовки образцы обрабатывали короткоимпульсным лазерным излучением с использованием оптоволоконного иттербиевого импульсного лазера модели ХМ-30 с длиной волны 1,064 мкм. Лазерную обработку (ЛО) проводили при единичном проходе лазера, т.е. с получением линейной «грядочной» структуры. Мощность лазера W – составляла 9 Вт, скорость перемещения лазерного луча ($v = 300$ (ЛО-1) и 500 (ЛО-2) мм/с). Обработку проводили в атмосфере воздуха. Далее, для удаления металлической пыли, образующейся в процессе ЛО, образцы промывали этанолом и сушили на воздухе при $t = 65^\circ\text{C}$.

Для оценки параметров неровности поверхности использовали профилометр Модели-130 и рассчитывали показатель - шероховатость поверхности по системе средних линий. Принцип работы профилометра заключается в последовательном трассировании образца алмазной иглой, расположенной перпендикулярно к исследуемой поверхности, и преобразовании её колебаний в цифровой сигнал с его дальнейшей обработкой в компьютере. Длина трассы измерения составляла 12,5 мм, для каждого образца проводили не менее 5 измерений профиля поверхности. Класс шероховатости определяли согласно ISO 1302:2002 и рассчитывали средние значения параметра R_z , мкм – высота неровности профиля.

В качестве ГФ агентов использовали этанольные растворы стеариновой (СК, 98,5%, Sigma Aldrich) и октадецилфосфоновой (ОДФК, 97%, Sigma Aldrich) кислот и винилтриметоксисилана (ВС, 98%, Пента-91). ГФ обработку проводили при комнатной температуре $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, далее образцы 30 мин сушили воздухом при 65°C и промывали дистиллированной водой для удаления физически адсорбированных слоев.

Для измерения краевого угла статическим методом образцы помещали в лабораторную установку с встроенной фотокамерой DCM 300 и наносили на исследуемую поверхность каплю дистиллированной воды (объемом 3–5 мкл). Определение значений Θ_c проводили из фотоизображений капли с помощью графического редактора «Inkscape 1.3». Для получения достоверной

характеристики смачивания, начальные значения Θ_c измеряли через 5–10 с после посадки капли на 5 различных участках поверхности каждого образца. Среднее значение угла определялось для 10 последовательных изображений капли.

При исследовании кинетики деградации получаемых СГФ покрытий оценивали изменение Θ_c во времени при экспозиции образцов в дистиллированной воде. При испытаниях образцов, продолжавшихся до 70 сут, измерения Θ_c проводили через каждые 7 сут. Образцы извлекали из раствора, сушили при 65°C, определяли Θ_c и далее возвращали в раствор для продолжения испытаний.

Поляризационные кривые сплава АД31 снимали в стеклянной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro. Фоновым раствором служил боратный буферный раствор с pH 7,4, содержащий 1 ммоль/л NaCl. Потенциалы электрода (E) измеряли относительно насыщенного хлорид серебряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – платина. Во избежание нарушения сформированной на поверхности СГФ пленки, выдержку электрода в растворе до установления $E_{кор}$ не проводили. Защитные свойства СГФ слоев оценивались по увеличению потенциала локальной депассивации $E_{пт}$ в сравнении с аналогичной величиной, измеренной в отсутствие СГФ обработки электрода.

Защитная способность сформированных СГФ слоев определялась испытаниями образцов в камере солевого тумана (КСТ) Weiss SC/KWT 450. В качестве солевого раствора в КСТ использовали 5% NaCl (pH 6,9). Камера работала непрерывно в циклическом режиме (один цикл – 15 мин распыления солевого раствора, затем 45 мин камера отключена, далее повторение цикла). Испытания проводили при $t=35^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $H=95\text{--}100\%$, а осмотр образцов 3 раза в сутки для установления времени до появления первых признаков коррозии $\tau_{кор}$. Измерения Θ_c при испытаниях в КСТ проводили через каждые 7 сут, образцы промывали дистиллированной водой, сушили при 65°C, определяли Θ_c и далее возвращали в КСТ для продолжения испытаний.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Лазерная обработка сплава АД31 приводит к формированию на поверхности структур «грядочного» типа (рисунок 1). После лазерного текстурирования поверхность сплава становится гидрофильной, капля воды растекается по поверхности, а $\Theta_c < 5^\circ$.

Согласно данным профилометрических измерений, высота неровности профиля механически полированных образцов не превышает 0,46 мкм, что соответствует 2 классу шероховатости. При ЛО поверхности сплава неоднородность поверхности значительно возрастает по сравнению с механически полированными образцами. Так, для режима ЛО-1 ($v=300$ мм/с) значение $R_z=14,70$ мкм (9 класс шероховатости). Увеличение скорости перемещения луча лазера до 500 мм/с (режим ЛО-2) ведет к снижению значения

параметра R_z до 9,82 соответственно (8 класс шероховатости).

Режим ЛО-1



Режим ЛО-2

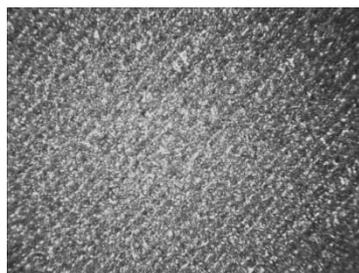


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности сплава АД31 после ЛО (увеличение $\times 100$).

Ранее нами показано [14, 22], что в качестве гидрофобизаторов поверхности сплава АД31 после её предварительного травления в 10% NaOH могут быть использованы СК и ОДФК. При выдержке в течение 60 мин образца сплава в этанольном растворе СК $C = 10$ мМ его поверхность приобретает СГФ состояние, независимо от использованных режимов предварительной ЛО, а $\Theta_c = 153 \pm 1^\circ$. Аналогичная обработка образца в этанольном растворе, с содержащем 1,0 мМ ОДФК, также придаёт его поверхности СГФ состояние, а величина $\Theta_c = 161 \pm 1^\circ$. Ранее [22] РФЭС исследования показали, что молекулы ОДФК адсорбируются на слое AlOOH, образуя на поверхности сплава АД31 защитный мономолекулярный слой толщиной $\approx 1,66 \pm 0,4$ нм.

Согласно [25], ГФ свойства исследуемого соединения можно оценить, используя логарифм коэффициента распределения в системе октанол-вода двух несмешивающихся жидкостей – $\lg P$. Несмотря на то, что рассчитанные величины $\lg P$ показали, что ОДФК ($\lg P = 7,01$) менее гидрофобна, чем СК ($\lg P = 8,23$), согласно [26] адсорбция ОДФК даёт на окисленной поверхности алюминия гидрофобный самоорганизующийся монослой, который оказывается более устойчивым, чем слой высшей карбоновой кислоты. По-видимому, это связано с более сильным взаимодействием фосфоновой группы с поверхностью, по сравнению с карбоксильной, за счет большей полярности. Это может иметь существенное влияние на скорость деградации получаемых СГФ покрытий в водном растворе.

Действительно, после погружения в воду образцов сплава АД31 предварительно подвергнутых ЛО, а затем модифицированных в растворе 10 мМ СК, СГФ состояние сохраняется в течение 7 сут испытаний. С увеличением длительности испытаний значение Θ_c продолжает снижаться, но не более чем на

3–5° от каждого последующего измерения за первые 42 сут испытаний (Рисунок 2а). Далее, разрушение покрытия СК в водном растворе происходит интенсивнее и по истечении 70 сут испытаний только для режима ЛО-2 покрытие СК сохраняет свои ГФ свойства, а $\Theta_c = 96^\circ$. Возможно, это объясняется тем, что при ЛО-2 на поверхности формируется шероховатость на которой располагается большее количество активных центров для адсорбции СК.

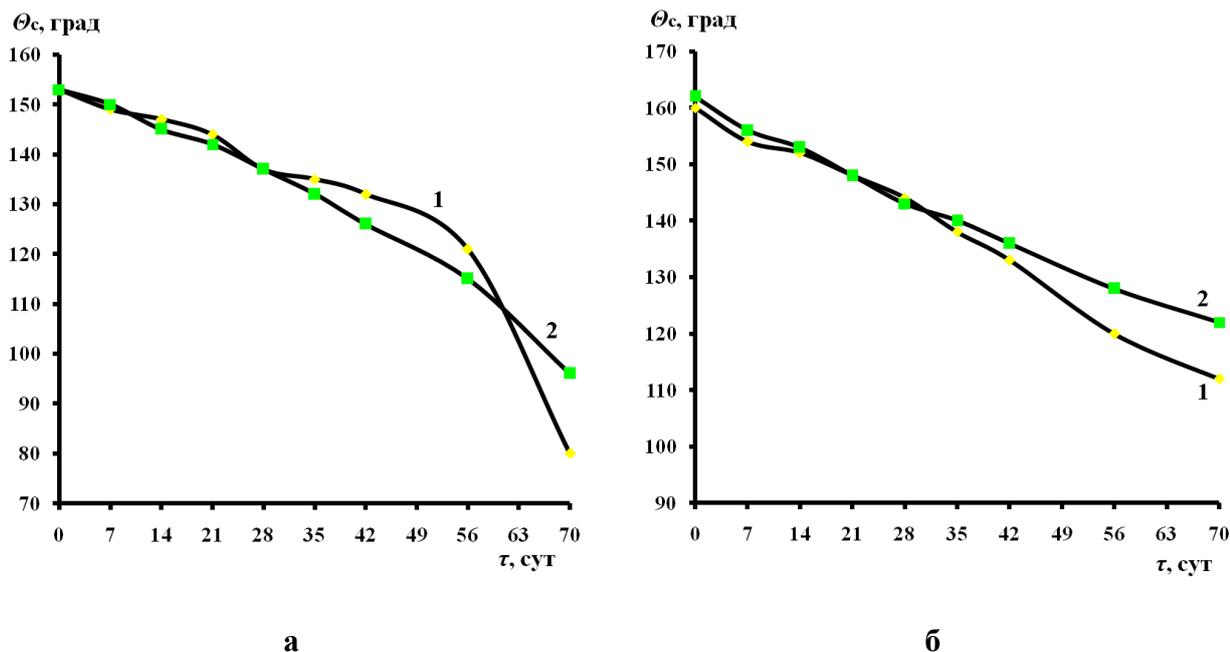


Рисунок 2. Изменение краевого угла Θ_c на образцах сплава АД31 от времени выдержки образцов в дистиллированной воде предварительно подвергнутых ЛО, а затем модифицированных в этанольных растворах, содержащих 10 ммоль/л СК (а) и 1 ммоль/л ОДФК (б): 1 – ЛО-1; 2 – ЛО-2.

Для образцов, подвергнутых ЛО, а далее модифицированных в растворе 1,0 мМ ОДФК СГФ состояние сохраняется в течение 14 сут для режимов ЛО-1 и ЛО-2 (Рисунок 2б). Дальнейшая выдержка образцов в H_2O , хотя и сопровождается снижением угла Θ_c , но даже через 70 сут испытаний их поверхность сохраняет ГФ свойства. Для образцов, подвергавшихся ЛО-2 и затем обработанных в растворе ОДФК $\Theta_c = 122^\circ$. Существенно, что очаги коррозии на всех образцах с покрытиями СК и ОДФК за все время испытаний не появляются. На необработанных образцах сплава АД31 первые очаги коррозии (потемнение поверхности) наблюдаются уже через 24 ч. Из проведенных опытов можно сделать вывод, что наиболее эффективен режим ЛО-2. Вероятно, что в связи с большей скоростью обработки ЛО-2 приводит к более полному формированию равномерно-неоднородной поверхности, которая обеспечивает лучшие условия для формирования СГФ-слоев после адсорбции анионоактивных соединений с гидрофобной алкильной цепью.

Высокая защитная способность СГФ покрытий в течение длительного времени в водном растворе позволяет предположить, что они могут быть эффективны и при депассивации сплава хлорид анионами. На рисунке 3 показаны

анодные поляризационные кривые сплава АД31 в боратном буферном растворе (рН 7,4), содержащем 1 мМ NaCl без и с ЛО-2. При погружении электрода в исследуемый раствор его начальный потенциал $E_n = -0,72$ В, а при наложении анодной поляризации происходит небольшое увеличение плотности тока $i_a = 2-3$ мкА/см², но далее при $E \approx -0,3$ В наблюдается быстрый рост i_a , свидетельствующий о образовании питтинга на поверхности электрода.

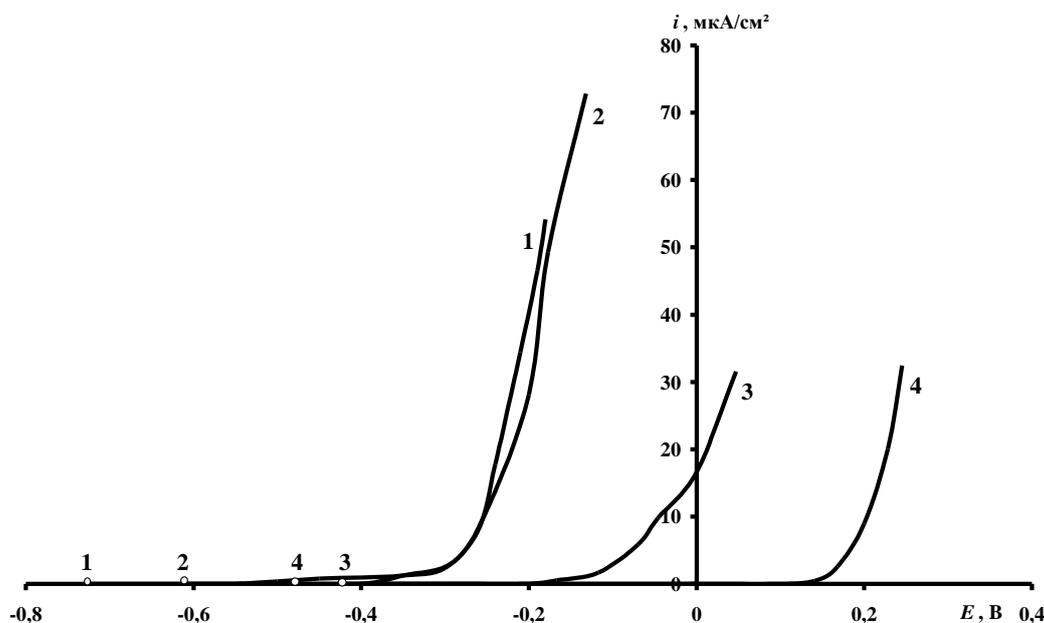


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые сплава АД31 в боратном буферном растворе с рН 7,4, содержащем 1 ммоль/л NaCl, без (1) и предварительно подвергнутого ЛО-2 (2–4) и затем СГФ в растворах ингибиторов (С, ммоль/л): 3 – 10 СК; 4 – 1 ОДФК.

Предварительная обработка электрода по режиму ЛО-2 приводит к небольшому увеличению $E_n = -0,61$ В, но потенциал локальной депассивации не меняется $E_{пт} \approx -0,3$ В. Однако, если такой электрод после ЛО-2, выдержать 1ч в этанольном растворе 10 мМ СК, то его E_n увеличится до $-0,42$ В, а $E_{пт}$ до $-0,11$ В. Как и следовало ожидать, наибольшее увеличение $E_{пт}$ наблюдается после модификации поверхности сплава в растворе 1 мМ ОДФК, при этом $E_{пт} = 0,14$ В, а $\Delta E = E_{пт}^{СГФ} - E_{пт}^{ЛО-2} = 0,44$ В. Следовательно, о сохранении СГФ состояния поверхности сплава может быть обнаружено по способности электрода быть более устойчивым к локальной депассивации хлоридами при снятии анодных поляризационных кривых.

Результаты коррозионных испытаний образцов в условиях КСТ подтверждают высокую защитную способность СГФ пленок. На образцах поверхности сплава АД31 подвергнутых ЛО-1 первые коррозионные поражения наблюдаются через 1,5 сут испытаний (Рисунок 4).

Последующая модификация поверхности этанольным раствором, содержащем 10 мМ СК, увеличивает $\tau_{кор} = 15$ сут. Ранее нами показано [14], что послойная обработка этого сплава (сначала в этанольном растворе 10 мМ ВС, а

затем в – 10 мМ СК) позволяет повысить устойчивость СГФ свойств СК на предварительно протравленной поверхности. Такая двухстадийная обработка повышает и защитную способность СГФ пленок СК на поверхности, предварительно подвергавшейся ЛО-2, что видно из результатов испытаний в КСТ: $\tau_{\text{кор}} = 19$ сут. Однако лучшей защитной способностью обладают пленки, сформированные из растворов ОДФК: $\tau_{\text{кор}} = 23$ сут.

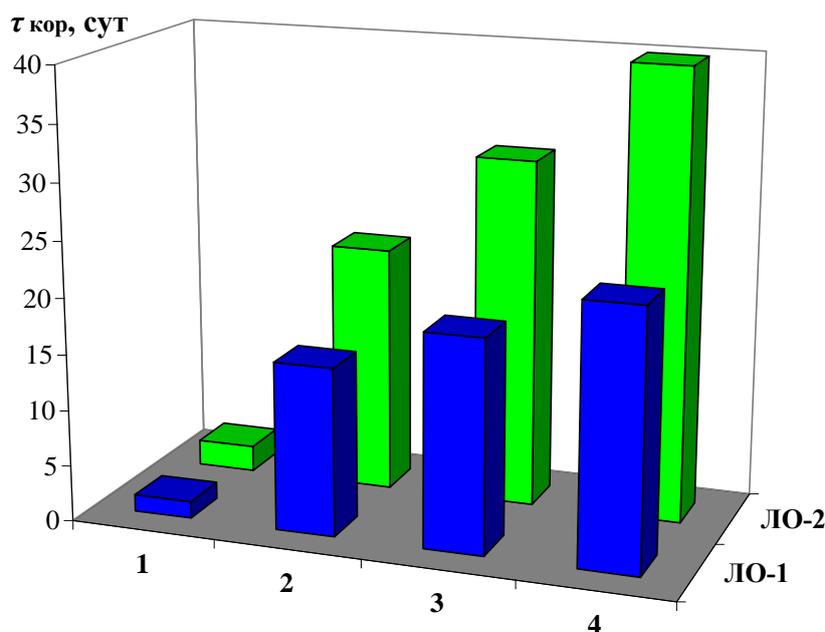
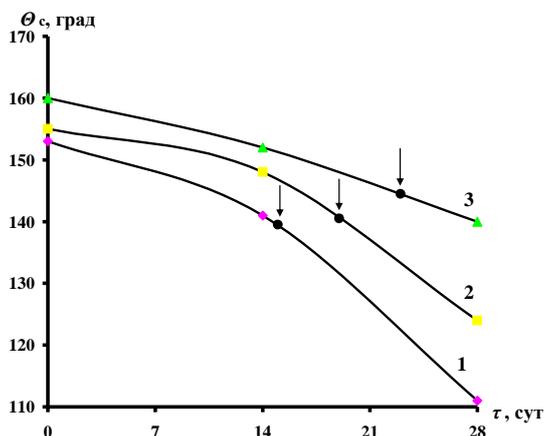


Рисунок 4. Время до появления первого коррозионного поражения ($\tau_{\text{кор}}$) на образцах сплава АД31, помещенных в камеру солевого тумана предварительно подвергнутых ЛО (1) и последующей СГФ модификации поверхности в этанольных растворах, содержащих (2–4) [С (ммоль/л)]: 2 – 10 СК; 3 – послойно 10 ВС и 10 СК; 4 – 1 ОДФК.

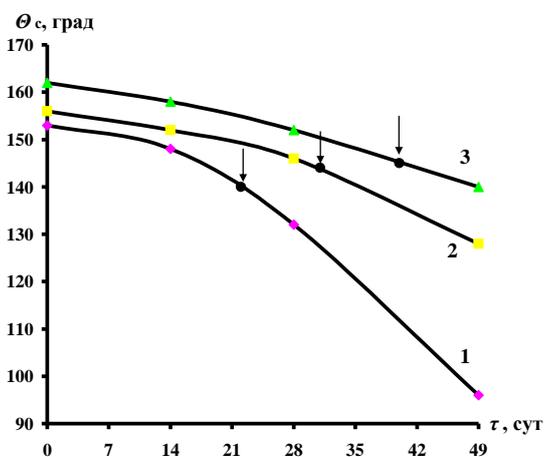
Предварительная ЛО-2, а затем последующая СГФ в растворах СК и ОДФК оказывается эффективнее не только согласно результатам измерения кинетики деградации покрытий в водном растворе, но и в жестких условиях КСТ. На образцах, подвергнутых ЛО-2, очаги коррозионных поражений возникают через 2,3 сут. Последующая модификация поверхности в этанольном растворе 10 мМ СК увеличивает $\tau_{\text{кор}}$ до 22 сут, при послойной модификации 10 мМ ВС и 10 мМ СК $\tau_{\text{кор}}$ возрастает до 31 сут. При модификации поверхности сплава АД31 1 мМ ОДФК предварительно подвергнутого ЛО-2 $\tau_{\text{кор}}$ оказывается ещё выше, т.е. 40 сут.

Результаты измерения Θ_c на образцах со сформированными покрытиями во времени при их испытаниях в КСТ указывают на важную роль их СГФ свойств. Для образцов, подвергнутых ЛО-1 и модифицированных 10 мМ СК, СГФ состояние сохраняется лишь в течение 5–7 сут испытаний, но при послойной обработке 10 мМ ВС и 10 мМ СК оно сохраняется в течение 14 сут (Рисунок 5а). Для образцов, модифицированных 1 мМ ОДФК, СГФ свойства сохраняются в течение 19 сут.

Для режима ЛО-2, тенденция по деградации СГФ свойств покрытий сохраняется (Рисунок 5б). Для образцов, модифицированных СК потеря СГФ свойств наблюдается через 10 сут, а при послойной модификации ВС и СК через 22 сут соответственно. Для покрытия, сформированного в 1 мМ ОДФК, устойчивость СГФ слоев превышает 35 сут.



а



б

Рисунок 5. Изменение краевого угла Θ_c на образцах сплава АД31 от времени выдержки образцов в КСТ предварительно подвергнутых ЛО-1 (а) и ЛО-2 (б), а затем модифицированных в этанольных растворах, содержащих: 1 – 10 мМ СК; 2 – послойно 10 мМ ВС и 10 мМ СК; 3 – 1 мМ ОДФК. Стрелка на диаграммах время появления первого коррозионного поражения на образцах.

Из Рисунка 5а и 5б, нетрудно заметить, что появление первого коррозионного поражения наблюдается при падении Θ_c в интервале 140–150°, однако они носят локальный характер (питтинг). Например, для образцов сплава АД31 подвергнутых ЛО-2 и затем модифицированных 1 мМ ОДФК развитие коррозионных поражений по всей поверхности образца наблюдается только через 65 сут испытаний в КСТ.

Выводы

1. Лазерное текстурирование поверхности алюминиевого сплава АД31, а затем последующая модификация в растворах СК и ОДФК приводит к его супергидрофобизации. Согласно результатам кинетики деградации СГФ состояния, наиболее оптимальным режимом лазерного текстурирования сплава является ЛО-2, при котором на поверхности формируется шероховатость со средней высотой неровностей 9,82 мкм.
2. В условиях воздействия воды происходит постепенная деградация СГФ свойств покрытий, но даже через 70 сут испытаний, пленки, сформированные из растворов ОДФК, остаются гидрофобными, и существенно более устойчивыми, чем слои, полученные в растворе СК.
3. Электрохимические испытания образцов сплава АД31 в хлоридсодержащем боратном буфере показали, что сформированные СГФ слои СК и ОДФК эффективно препятствуют его локальной депассивации хлоридами.
4. Результаты коррозионных испытаний в жестких условиях КСТ свидетельствуют о высоких защитных свойствах получаемых СГФ покрытий. Для покрытия, полученного при предварительной ЛО-2 и затем модификации 1 мМ ОДФК, время до появления первого коррозионного поражения превышает 40 сут. Существенно, что СГФ состояние сформированного покрытия сохраняется в течение 35 сут испытаний.

Литература

1. W. Barthlott and C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, 1997, 202, 1–8. doi: [10.1007/s004250050096](https://doi.org/10.1007/s004250050096)
2. D. Zhang, L. Wang, H. Qian and X. Li, Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, *J. Coat. Technol. Res.*, 2016, 13, 11–29. doi: [10.1007/s11998-015-9744-6](https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6)
3. J.T. Simpson, S.R. Hunter and T. Aytug, Superhydrophobic materials and coatings: a review, *Rep. Prog. Phys.*, 2015, 78, 086501. doi: [10.1088/0034-4885/78/8/086501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/8/086501)
4. Z. Lu, P. Wang and D. Zhang, Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment, *Corr. Sci.*, 2015, 91, 287–296. doi: [10.1016/j.corsci.2014.11.029](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.029)
5. L.B. Boinovich, E.B. Modin, A.V. Aleshkin, K.A. Emelyanenko, E.R. Zulkarneev, I.A. Kiseleva, A.L. Vasiliev and A.M. Emelyanenko, Effective antibacterial nanotextured surfaces based on extreme wettability and bacteriophage seeding, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, 1, 1348–1359. doi: [10.1021/acsanm.8b00090](https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00090)
6. T. Kako, A. Nakajima, H. Irie, Z. Kato and K. Uematsu, Adhesion and sliding of wet snow on a super-hydrophobic surface with hydrophilic channels, *J. Mater. Sci.*, 2004, 39, 547–555. doi: [10.1023/B:JMISC.0000011510.92644.3f](https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000011510.92644.3f)

7. M.A. Sarshar, C. Swartz, S. Hunter, J. Simpson and C.-H. Choi, Effects of contact angle hysteresis on ice adhesion and growth on superhydrophobic surfaces under dynamic flow conditions, *Colloid. Polym. Sci.*, 2013, 291, 427–435. doi: [10.1007/s00396-012-2753-4](https://doi.org/10.1007/s00396-012-2753-4)
8. M.W. Kendig and R.G. Buchheit, Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, *Corrosion*, 2003, 59, 379–400. doi: [10.5006/1.3277570](https://doi.org/10.5006/1.3277570)
9. V. Moutarlier, M.P. Gigandet, B. Normand, and J. Pagetti, EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species, *Corr. Sci.*, 2005, 47, 937–951. doi: [10.1016/j.corsci.2004.06.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.019)
10. A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov and Yu.I. Kuznetsov, Protection of D16 Alloy against corrosion in neutral aqueous solutions and in an aggressive atmosphere using organic inhibitors, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, 56, 1285–1292. doi: [10.1134/S2070205120070163](https://doi.org/10.1134/S2070205120070163)
11. Kl. Khanari and M. Finsgar, Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review, *Arab. J. Chem.*, 2019, 12, 4646–4663. doi: [10.1016/j.arabjc.2016.08.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009)
12. J. Telegdi, G. Luciano, S. Mahanty and T. Abohalkuma, Inhibition of aluminum alloy corrosion in electrolytes by self-assembled fluorophosphonic acid molecular layer, *Mat. and Corr.*, 2016, 67, 1027–1033. doi: [10.1002/maco.201508792](https://doi.org/10.1002/maco.201508792)
13. X. Li, Q. Zhang, Z. Guo, T. Shi, J. Yu, M. Tang and X. Huang, Fabrication of superhydrophobic surface with improved corrosioninhibition on 6061 aluminum alloy substrate, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 342, 76–83. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.03.040](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.040)
14. A.M. Semiletov, A.A. Chirkunov and Yu.I. Kuznetsov, Protection of aluminum alloy AD31 from corrosion by adsorption layers of trialkoxysilanes and stearic acid, *Mat. and Corr.*, 2020, 71, 77–85. doi: [10.1002/maco.201911000](https://doi.org/10.1002/maco.201911000)
15. K. Yin, J. Duan, X. Sun, C. Wang and Z. Luo, Formation of superwetting surface with line-patterned nanostructure on sapphire induced by femtosecond laser, *Appl. Phys. A-Mater.*, 2015, 119, 69–74. doi: [10.1007/s00339-014-8957-3](https://doi.org/10.1007/s00339-014-8957-3)
16. A.Y. Vorobyev and C. Guo, Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications, *Laser & Photon. Rev.*, 2013, 7, 385–407. doi: [10.1002/lpor.201200017](https://doi.org/10.1002/lpor.201200017)
17. L.B. Boinovich, E.B. Modin, A.R. Sayfutdinova, K.A. Emelyanenko, A.L. Vasiliev and A.M. Emelyanenko, Combination of Functional Nanoengineering and Nanosecond Laser Texturing for Design of Superhydrophobic Aluminum Alloy with Exceptional Mechanical and Chemical Properties, *ACS Nano*, 2017, 11, 10113–10123. doi: [10.1021/acsnano.7b04634](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04634)
18. D. Zang, R. Zhu, W. Zhang, J. Wu, X. Yu and Y. Zhang, Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance, *Corr. Sci.*, 2014, 83, 86–93. doi: [10.1016/j.corsci.2014.02.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.003)

19. R. Luschtinetz, A.F. Oliveira, H.A. Duarte and G. Seifert, Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on aluminum oxide surfaces – A theoretical study, *J. Inorg. Gen. Chem.*, 2010, 636, 1506–1512. doi:[10.1002/zaac.201000016](https://doi.org/10.1002/zaac.201000016)
20. P.J. Hotchkiss, M. Malicki, A.J. Giordano, N.R. Armstrong and S.R. Marder, Characterization of phosphonic acid binding to zinc oxide, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 3107–3112. doi: [10.1039/c0jm02829k](https://doi.org/10.1039/c0jm02829k)
21. P.J. Hotchkiss, S.C. Jones, S.A. Paniagua, A. Sharma, B. Kippelen, N.R. Armstrong and S.R. Marder, The modification of indium tin oxide with phosphonic acids: mechanism of binding, tuning of surface properties, and potential for use in organic electronic applications, *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45, 337–346. doi: [10.1021/ar200119g](https://doi.org/10.1021/ar200119g)
22. А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов, И.А. Архипушкин и Л.П. Казанский, Модификация поверхности сплава АД31 октадецилфосфоновой кислотой для его защиты от атмосферной коррозии, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, 5, 13–20. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-5-13-20](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-5-13-20)
23. C. Dai, N. Liu, Y. Cao, Y. Chen, F. Lua and L. Feng, Fast formation of superhydrophobic octadecylphosphonic acid (ODPA) coating for selfcleaning and oil/water separation, *Soft Matter*, 2014, 10, 8116–8121. doi: [10.1039/c4sm01616e](https://doi.org/10.1039/c4sm01616e)
24. G.N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, and B.R.A. Neves, Structural investigations of octadecylphosphonic acid multilayers, *Langmuir*, 2003, 19, 3345–3349. doi:[10.1021/la0267847](https://doi.org/10.1021/la0267847)
25. C. Hansch and A. Leo, Correlation Analysis in Chemistry and Biology. 1981. *New York: J. Wiley*, 339 p.
26. T.T. Foster, M.R. Alexander, G.J. Leggett and E. McAlpine, Friction force microscopy of alkylphosphonic acid and carboxylic acids adsorbed on the native oxide of aluminum, *Langmuir*, 2006, 22, 9254–9259. doi: [10.1021/la061082t](https://doi.org/10.1021/la061082t)

The laser treatment of aluminum alloy AD31 and its superhydrophobization with solutions of organic acids

A.M. Semiletov

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky av. 31/4, 119071 Moscow, Russian Federation
e-mail: semal1990@mail.ru

Abstract

A uniformly inhomogeneous roughness is formed on the surface of the AD31 aluminum alloy after a laser treatment. Further treatment of the alloy with ethanol solutions of octadecylphosphonic (ODPA) and stearic (SA) acids leads to superhydrophobization of the surface. The results of the kinetics of degradation of superhydrophobic (SHP) state in water and a neutral salt spray chamber indicate the high stability of ODPA films. The stability of SA films can be increased by a layer-by-layer forming with vinyltrimethoxysilane. The protective ability of the SHP coatings was estimated by polarization measurements and corrosion tests.

Key words: *corrosion, aluminum and its alloys, superhydrophobization, phosphonic and carboxylic acids.*