

УДК 620.193:621.892

Антикоррозионная эффективность супергидрофобных покрытий на металлах. Обзор.

Л.Е. Цыганкова^{1*} и М.В. Вигдорович^{2,3}

¹Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392000 Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт по использованию техники и
нефтепродуктов, пер. Ново-Рубежный, 28, Тамбов, 392022 Россия

³Angara GmbH, In der Steele 2, D-40599, Düsseldorf, 40470 Germany

*E-mail: vits21@mail.ru

Аннотация

В последние два десятилетия создание гидрофобных и супергидрофобных покрытий на металлах и практическое применение этих покрытий для самоочистки, защиты от обледенения, разделения масляно-водяной смеси и особенно для защиты от коррозии интенсивно обсуждались в исследовательском сообществе. В этом обзоре рассматриваются металлы и их соответствующая защита от коррозии в различных условиях (в воде, в хлоридных растворах, в атмосфере с агрессивными компонентами) с помощью супергидрофобных материалов и методов их изготовления. Рассматриваются как технологически более совершенные методы, основанные на лазерном текстурировании поверхности металла или плазменном травлении для создания многомодальной шероховатости с последующим нанесением слоя вещества с низкой поверхностной энергией, в первую очередь, фтороксисиланов, так и более простые, обычно экологически чистые и менее затратные подходы, основанные на химическом травлении поверхности металла, химическом или электрохимическом осаждении металлов одинаковой или разной природы с последующей обработкой гидрофобизирующими агентами, такими, как миристиновая или стеариновая кислоты. Исследования антикоррозионных свойств покрытий проводились преимущественно методами электрохимической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии, а в редких случаях – прямыми коррозионными испытаниями. В настоящем обзоре основное внимание уделено защите железа, сталей, меди, цинка, алюминия и магния.

Ключевые слова: супергидрофобизация, металлы, защита от коррозии, многомодальная шероховатость, смачивание, потенциодинамическая поляризация, спектроскопия электрохимического импеданса.

Поступила в редакцию 09.01.2025 г. После доработки 13.01.2025 г.; Принята к публикации 15.01.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-3-1-1-60](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-3-1-1-60)

Введение

Последние два десятилетия проводятся широкие систематические использования супергидрофобизации металлических поверхностей с целью повышения их коррозионной стойкости, антиобledenительной способности и противостояния загрязнению.

Рассматривается действие покрытий, повышающих краевой контактный угол θ смачивания водой до $115\text{--}120^\circ$ и снижающих угол скатывания до $\sim 10^\circ$. При этом под последним углом понимается минимальный угол, при котором капли воды скатываются с твердой поверхности.

В массе подобных публикаций [1–24], представляющих лишь малую долю их реального числа, наибольшее внимание уделяется нанесению защитных пленок супергидрофобизаторов, позволяющих увеличить контактный угол до $165\text{--}171^\circ$ [1].

Антикоррозионная проблема

Один из основных механизмов защитного действия таких покрытий в условиях электрохимической коррозии связан с предотвращением поступления к поверхности металла молекул воды, необходимых для протекания парциальных электродных реакций. Протекание коррозионных процессов и скорость атмосферной и других видов коррозии металлических конструкционных материалов в значительной мере определяются стимулированием молекулами воды парциальных электродных реакций. При этом катодная ассимиляция электронов или процесс ионизации (окисления) металла также могут быть лимитирующими. Нельзя исключить и случай коррозии, когда суммарные скорости катодного и анодного процессов соизмеримы, а кинетика того и другого, естественно, подчиняется закономерностям электрохимической кинетики. Показателем выполнения последнего является зависимость энергии активации электродных реакций и кинетики процесса от потенциала электрода.

Процесс стимулирования коррозии молекулами воды обусловлен, прежде всего, их непосредственным участием в одной или нескольких стадиях парциальных электродных реакций. Коррозия с кислородной деполяризацией в нейтральных средах, когда можно пренебречь содержанием ионов водорода, или имеет место заторможенность их катодного восстановления за счёт высокого перенапряжения процесса, описывается суммарным уравнением:



В кислых средах схема (1) трансформируется в (2):



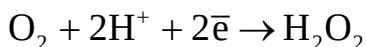
При достаточно высоких катодных потенциалах, например, в условиях катодной защиты, становится возможен разряд воды, тогда параллельно с (2) протекает процесс (3):



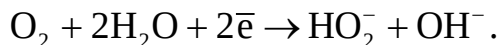
а окисление металла за счёт реакции (3), по существу, можно назвать коррозией с водной деполяризацией.

Конечно, (1)–(3) представляют собой интегральные уравнения материального и электронного балансов многостадийных процессов, одна из стадий которых определяет скорость процесса, в целом, либо все последовательные реакции могут протекать с соизмеримыми скоростями.

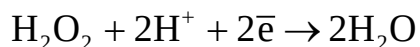
Например, отдельные стадии реакции (2) имеют следующий вид [25]:



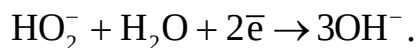
или



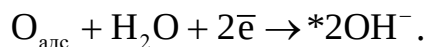
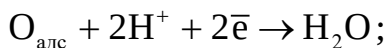
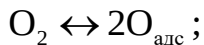
Далее электрохимическое восстановление водорода протекает по уравнениям [25]:



или



Реакция (2) может протекать и по другому механизму [25]:



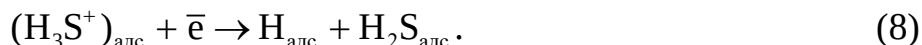
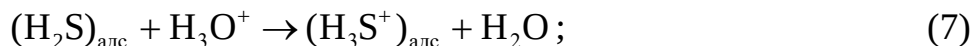
В кислых или подкисленных средах возможно протекание коррозии с водородной деполяризацией, когда электроны ассимилируются в результате восстановления доноров протонов, например:



или



Кроме того, возможен следующий трёхстадийный процесс [26]:



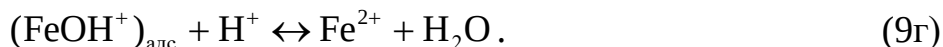
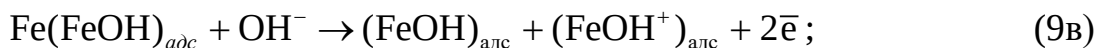
Далее протекает реакция рекомбинации $\text{H}_{\text{адс}}$.

Кинетические закономерности реакции (4) подробно рассматриваются в многочисленных исследованиях [27–32]. В реакциях (4)–(8) вода не является непосредственным реагентом, но, во-первых, она выступает в качестве продукта взаимодействия (реакции (4) и (7)), а, во-вторых, что постоянно имеет место, вода входит в состав гидратных оболочек участников катодных процессов или их отдельных стадий (реакции (4), (7) и (8)).

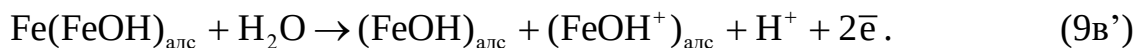
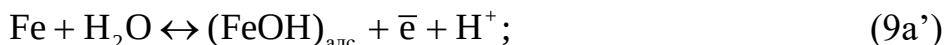
Отсутствие гидратных оболочек (в отсутствие воды) привело бы к существенному изменению (повышению) энергии активации указанных процессов.

Анодные процессы также часто протекают с участием воды как их непосредственным реагентом. В частности, для железа в кислых или слабокислых средах приняты три механизма: Хойслера [33–35], Бокриса [36, 37] и Колотыркина-Флорианович [38].

Так, в 1-й и 3-й стадиях механизма Хойслера:

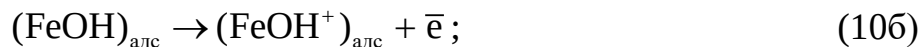


формально участвуют ионы OH^- . Но в средах, где C_{OH^-} находится в пределах 10^{-13} – 10^{-10} моль/л, их концентрацией можно пренебречь, а реально уравнения 1-й и 3-й стадий имеют вид:

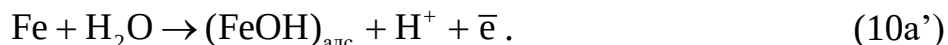


Механизм Бокриса записывают в виде следующего стадийного процесса:

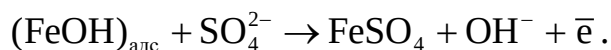
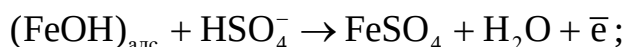
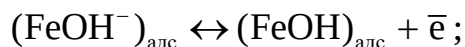
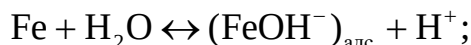




Реально же, из тех же соображений первая стадия механизма Бокриса имеет вид:



В своём механизме Колотыркин и Флорианович, с учётом сказанного выше, первую стадию сразу записали с участием воды:



Таким образом, в кислых хлоридных (механизм Хойслера) и сульфатных (механизмы Бокриса и Колотыркина-Флорианович) средах для ионизации железа и углеродистой стали необходимо наличие молекул воды.

Следовательно, смысл подобного способа защиты в следующем: «нет участника процесса коррозии – нет и самого коррозионного разрушения». Хотя эти механизмы не связывались их авторами с проблемой супергидрофобности, они являются неотъемлемой частью процессов электрохимической коррозии на супергидрофобных (СГФ) поверхностях.

Проблема обледенения

Другое практически важное свойство супергидрофобных поверхностей – препятствие аккумулярованию мокрого снега, льда и инея, резкое снижение адгезии льда и препятствие обледенению рабочих поверхностей [4–8]. Супергидрофобные поверхности с высоким контактным углом характеризуются низким контактно-угловым гистерезисом. В [9] показано наличие количественной связи величины θ с адгезией льда. Супергидрофобность предотвращает или уменьшает адгезию льда по следующим причинам [10]:

1. За счет изоляционного эффекта наноструктурированной шероховатой поверхности, затрудняющей теплоперенос. Микроструктура на супергидрофобной поверхности (СГФП) действует как изолирующий слой на межфазной границе.

2. На СГФП существенно снижена область контакта между поверхностью и каплей воды. Это вызывает рост энергии активации нуклеации и роста кристаллов льда.

3. Капли воды на СГФП характеризуются повышенной подвижностью, легче объединяются при тряске и ударе, либо отскакивают от поверхности. Это существенно снижает время контакта капли с поверхностью, вызывая явление рикошета и способствуя сливу воды. В таких условиях обледенение затрудняется, либо вообще не наблюдается [11–13]. Это важно для функционирования радаров [14], для повышения эффективности работы изоляторов [15–17]. Авторы [18–21], отмечают целесообразность использования покрытий, затрудняющих обледенение, для чего рекомендуют применять самоорганизующиеся монослои покрытий с $-\text{CH}_3$ - и $-\text{CF}_3$ - группами, ориентированными к поверхности льда, как одно из условий гидрофобизации гидрофильных поверхностей [39–40].

Кроме того, обратимо меняющаяся смачиваемость с $\theta > 150^\circ$ до $\theta < 5^\circ$ и обратно нужна для эффективной самоочистки поверхностей [41–43], при контролируемой доставке лекарств [44]. Эти процессы сравнительно легко поддаются управлению, так как УФ-облучение способствует гидрофилизации, а темновая обработка – гидрофобизации [45] поверхности.

В простейшем случае на идеально гладкой поверхности величина контактного угла θ определяется уравнением Юнга:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{т/в}} - \sigma_{\text{т/ж}}) / \sigma_{\text{ж/в}}, \quad (11)$$

где в, ж и т – соответственно воздух, жидкая и твердая фазы; σ_i – поверхностное натяжение на границе соответствующих фаз. Уравнение (11) является результатом вариационной процедуры относительно свободной энергии капли [46], рассматриваемой как функционал Φ локальной высоты поверхности капли $h(x, y)$, как это следует из простых геометрических построений:

$$\Phi[h(r)] = \iint_S \left\{ \sigma_{\text{л/в}} \sqrt{1 + [\nabla h(r)]^2} - (\sigma_{\text{с/в}} - \sigma_{\text{с/л}}) + U[h(r)] \right\} d^2r$$

где S – площадь поверхности под каплей, U – внешний потенциал, к которому равновесный краевой угол не имеет отношения. Увеличение краевого угла указывает на уменьшение поверхностной энергии.

Легко видеть, что с учетом возможного изменения $\sigma_{\text{т/в}}$ величина θ может изменяться в широких пределах: от полного смачивания ($\theta = 0$) до супергидрофобного состояния поверхности. Величина $\theta < 90^\circ$ наблюдается при $\sigma_{\text{т/в}} > \sigma_{\text{ж/т}}$ или $(\sigma_{\text{т/в}} - \sigma_{\text{ж/т}}) > 0$. Если же для воды $\theta > 90^\circ$ ($\cos \theta < 0$), а твердое тело хорошо смачивается углеводородом, то поверхность гидро- либо супергидрофобна или олеофильна. Подобные примеры приведены в таблице 1.

Вместе с тем, смачивание идеально гладких поверхностей наблюдается крайне редко. Влияние химической гетерогенности, согласно [1], можно учесть посредством уравнения Касси:

$$\cos \theta = \sum_i f_i \cos \theta_{i,0}, \quad (12)$$

где f_i – доля гладких поверхностей i -го типа, характеризующихся контактным углом $\theta_{i,0}$.

Таблица 1. Величины контактных углов ($^\circ$) на различных поверхностях.

Природа жидкой фазы	Природа твердой фазы						
	Сталь Ст3	Медь	ПМФС* с числом CF ₂ – групп [47]				ПФЭ** [48]
			3	5	7	9	
Вода	77.0	82.0	105	102.4	106.7	109.3	122
0.5 М NaCl (в воде)	77.0	81.0	–	–	–	–	–
н-C ₇ H ₁₆	0	0	–	–	–	–	–
н-C ₁₀ H ₂₀	0	0	–	–	–	–	–

*Поли (метилпропеноксиформилсилан), **Перфторэйкозан.

На подложках с глубокими порами возможны два типа режимов равновесия капли жидкости (Рисунок 1): гомогенный и гетерогенный типы смачивания. В первом случае поры подложки полностью заполнены жидкой фазой (Рисунок 1а), во втором – не заполнены вообще (Рисунок 1б).

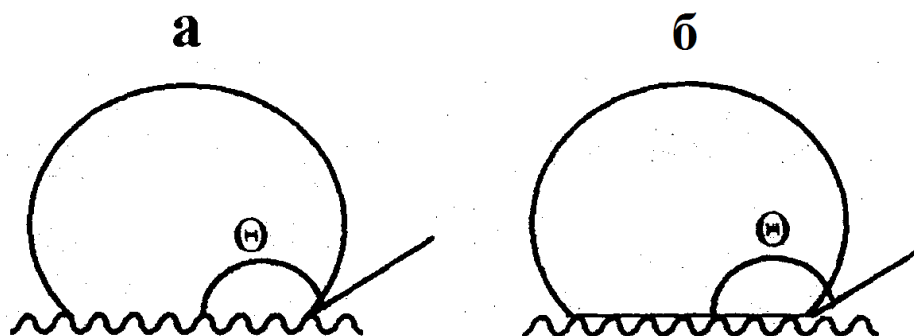


Рисунок 1. Капля на подложке. а – гомогенный режим смачивания на шероховатой подложке, б – гетерогенный режим смачивания на шероховатой подложке.

Между ними может находиться множество промежуточных вариантов, когда на одних участках поверхности реализуется случай, представленный на рисунке 1а, на других – на рисунке 1б. Такая возможность подтверждается данными [49], когда деаэрация супергидрофобного покрытия способствует переходу от гомогенного режима к гетерогенному. Таким образом, один из этих режимов смачивания может иметь место на одной части поверхности, а другой режим на другой части. Фактически, одна из возможностей связана с рисунком 1б, где жидкость могла бы проникнуть в пору, но не достигла бы ее дна. Некоторая соседняя пора могла бы оказаться заполненной до дна, если бы она была менее глубокой, чем первая пора.

Данные о влиянии природы и структуры подложки на контактный угол обобщены в [1]. Значения краевых углов на гладких поверхностях составляют $100\text{--}120^\circ$. Здесь же отметим лишь некоторые особенности подобного влияния, наблюдавшиеся в последнее время.

Ключевыми факторами, влияющими на уровень смачивания, являются:

- уровень шероховатости (Ш) поверхности, причем высокая Ш – один из главных факторов увеличения контактного угла и снижения угла скатывания;

- другим ключевым фактором является морфология поверхности, так как воздух в составе поверхностной структуры играет важную роль в достижении необходимых величин углов контактного и скатывания.

- Важным фактором получения супергидрофобных покрытий является нанесение на текстурированные поверхности гидрофобных агентов с низкой поверхностной энергией. В качестве таковых используются карбоновые кислоты с длинным углеводородным радикалом, фторуглероды, фтороксисиланы и др.

Для изготовления шероховатых поверхностей обычно используют ряд методов, таких как метод шаблона [22], лазерное травление [24], химическое [39] и электрохимическое [40] осаждение, добавление наночастиц [50] и т. д. Обзор таких методов и применений СГФ покрытий см. в [23, 51, 52].

Гидрофобизация железа и сталей

Широко используется методика гидрофобизации поверхности металла путем нанесения покрытий, в составе которых присутствуют компоненты, обуславливающие возникновение шероховатости, способствующей захвату пузырьков воздуха, препятствующих контакту агрессивного раствора с металлической подложкой [53–56]. В [53] исследована защитная эффективность трехслойного супергидрофобного композитного покрытия на углеродистой стали в 3% растворе NaCl. Покрытие получено нанесением на субстрат слоя полиэфиракрилата (ПЭА), затем слоя частиц TiO_2 , нанесенного методом жидкостного напыления пламенем, и, наконец, слоя вещества с низкой поверхностной энергией, такого как гексаметилдисилоксан (ГМДСО). Толщина слоя ПЭА была 10.8 ± 0.8 мкм, слоя наночастиц TiO_2 – 1–2 мкм, толщина ГМДСО покрытия составляла приблизительно 50 нм. Высокая шероховатость трехслойного покрытия ($R_q = 70\text{--}89$) обусловлена наличием наночастиц TiO_2 . Статический контактный угол $151 \pm 11^\circ$, контактный угол натекания $162 \pm 1^\circ$. Исследования коррозионной стойкости покрытия проведены в 3% растворе NaCl методом импедансной спектроскопии и путем измерения открыто цепного потенциала (ОЦП). Данное покрытие сохранилось практически неизменным после нахождения в растворе NaCl в течение 100 дней. В этом случае ОЦП поддерживался выше потенциала голой стали, а импеданс на нижнем пределе частоты (0.01 Гц) оставался больше $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Авторы полагают, что отличные защитные свойства покрытия обусловлены комбинацией хорошей

адгезии и стабильности слоя ПЭА, поверхностной шероховатости благодаря наличию наночастиц TiO_2 и низкой поверхностной энергии верхнего слоя ГМДСО.

В [54] для получения супергидрофобного покрытия на углеродистой стали смесь полидиметилсилоксана (ПДМС) и гидрофобных частиц кремния была нанесена методом центрифугирования на подложки из углеродистой стали, а покрытые образцы были оставлены во влажной камере на одну неделю для отверждения. Поверхностная шероховатость обусловлена наличием в покрытии частиц кремния, оптимальное содержание которых составляло 20%. Толщина покрытия оценивалась в 13–15 мкм. Статический контактный угол равен 120° . При более высоких концентрациях частиц кремния статический контактный угол был выше, однако при этом в покрытии появлялись трещины. Исследование защитных свойств покрытия проведено в 3% растворе NaCl методом импедансной спектроскопии и путем измерения компромиссного потенциала. Покрытие показало хорошие защитные свойства в течение 80 дней: при этом компромиссный потенциал не изменялся, и отсутствовали признаки коррозии, импеданс на нижнем пределе частоты (0.01 Гц) оставался равным $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

В [55] супергидрофобные алкилкетеновые димерные восковые покрытия (АКД) были нанесены на полированные подложки из углеродистой стали. Поверхностные покрытия были подготовлены либо распылением, либо центрифугированием. Для центрифугирования подложки сначала очищались ультразвуком в ацетоне в течение 10 минут, а затем промывались в воде/этаноле/воде. Примерно 5% АКД растворяли в толуоле, а затем подложки были центрифугированы при 1000 об/мин в течение 30 секунд. Поверхности с распылительным покрытием были подготовлены с использованием метода быстрого расширения сверхкритических растворов, в котором АКД растворялся в сверхкритическом диоксиде углерода. Были использованы давление предварительного расширения 25 МПа и температура в сосуде 70°C . Были подготовлены три различных образца путем изменения скорости нанесения покрытия и количества нанесенных слоев. Использовались две скорости: 5.7 см/с и 8.9 см/с. Толщина покрытий составляла 6–8 мкм. Образец, покрытый один раз со скоростью 8.9 см/с, демонстрировал лотосоподобное поведение смачивания с высокими статическими ($152 \pm 2^\circ$), оттекающими ($152 \pm 2^\circ$) и низкими углами скатывания ($134 \pm 9^\circ$). Образец с покрытием методом центрифугирования показал немного меньший статический угол смачивания и значительно меньший угол оттекания. СЭМ изображения показали микро- и наноструктуру покрытий. Образцы демонстрировали супергидрофобное лотосоподобное смачивание, проявляющее лучшие защитные свойства в 3% растворе NaCl . Для них были достигнуты удивительно высокие значения импеданса $10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (при 0.01 Гц) и практически не изменяющиеся в течение 10 дней. И в этих пробах в течение 10 суток не наблюдалось коррозионных поражений. Через 10 дней воздействия величина сопротивления

снизилась до низкого уровня ($10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), типичного для углеродистой стали без покрытия, а на образцах появились следы коррозионных поражений.

В [56] рассмотрены защитные свойства трехслойного композитного покрытия $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ на углеродистой стали в стерилизованной морской воде. ОДС – октадецилтриметоксисилан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Приготовление супергидрофобного трехслойного композитного покрытия $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ состоит из нескольких процессов с различными методиками. Сначала на углеродистую сталь методом химического осаждения наносится покрытие Ni-P . После химического осаждения на поверхности стального образца с покрытием Ni-P методом золь–гель формируется плотное покрытие TiO_2/ZnO . Кроме того, добавляется ЦТАБ при различном молярном соотношении Ti к ЦТАБ 1/2, 1/1, 2/1 и 4/1 (ЦТАБ – цетилтриметиламмонийбромид). Добавление ЦТАБ с молярным соотношением Ti к ЦТАБ 1/2, 1/1 и 2/1 способствует шероховатости поверхности. Затем ОДС с гидрофобной алкильной цепью самоорганизуется на поверхности стального образца с покрытием путем погружения его в раствор ОДС (1.0 об. % в толуоле) на 12 ч при комнатной температуре. Исследование антикоррозионных свойств покрытия проводилось с использованием потенциодинамической поляризации (ПП) и электрохимической импедансной спектроскопии, а также измерения угла смачивания водой θ на композитном покрытии. Полученное трехслойное композиционное покрытие проявляет супергидрофобность со значениями θ $155 \pm 3^\circ$, $160 \pm 3^\circ$, $153 \pm 2^\circ$ для образцов с молярным соотношением Ti к ЦТАБ 1/2, 1/1 и 2/1. Угол скольжения составляет 5° . Композитное покрытие $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ с молярным соотношением Ti к ЦТАБ 2/1 имеет наименьшее значение $\lg i_{\text{кор}}$ (-8.59) и более чем на 4 порядка меньше, чем у непокрытой углеродистой стали. $E_{\text{кор}}$ и поляризационное сопротивление R_p хорошо согласуются с результатом $\lg i_{\text{кор}}$. Значительный сдвиг $E_{\text{кор}}$ в сторону положительного значения получен, очевидно, для трехслойного композитного покрытия. Полученное значение R_p для композитного покрытия $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ с молярным соотношением Ti к ЦТАБ 2/1 имеет наибольшее значение $2141.3 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$. Таким образом, на основе поляризационных кривых можно сделать вывод, что наилучшими антикоррозионными свойствами обладает композитное покрытие $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ с молярным соотношением Ti и ЦТАБ, равным 2/1. Результаты измерений импеданса хорошо совпадают с данными ПП. Модуль Z для композитного покрытия $\text{Ni-P}/(\text{TiO}_2/\text{ZnO})/\text{ОДС}$ с молярным соотношением Ti и ЦТАБ, равным 2/1, составляет около $3.2 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что более чем на 3 порядка выше, чем у непокрытой углеродистой стали ($1.6 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Некоторые экспериментальные результаты вызывают вопросы, например, $E_{\text{кор}}$ углеродистой стали без покрытия в морской воде составляет -919 мВ относительно НКЭ. Омическая составляющая потенциала очень велика, что не учитывается, и не может быть исключена.

В работе [57] методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии исследована защитная эффективность гидрофобных и супергидрофобных нанокompозитных покрытий на поверхности малоуглеродистой стали с оксидными слоями в 0.5 М растворе NaCl. Также использован метод, основанный на изучении эволюции контактных углов при непрерывном контакте капли водного раствора NaCl с поверхностью покрытия. Для сравнения использованы образцы малоуглеродистой стали с естественной оксидной пленкой, полученные естественным окислительным процессом на воздухе. Гидрофобные и супергидрофобные покрытия были сформированы на образцах низкоуглеродистой стали с покрытием из магнетита (МП) [58] и композиционным покрытием, полученным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [57]. Гидрофобные покрытия были нанесены на поверхность оксидных покрытий путем адсорбции гидрофобного агента. СГФ покрытия были получены поверх покрытий МП или ПЭО путем формирования нанокompозитного слоя, обладающего как мультимодальной шероховатостью, так и низкой поверхностной энергией. Процесс осуществлялся путем нанесения смачивающей пленки дисперсии, содержащей наночастицы кремнезема, гидрофобный агент и малолетучую обезвоженную дисперсионную среду. Один и тот же гидрофобный агент, метокси-{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8пентадекафтороктил)окси]пропил}-силан, использовался для получения как гидрофобных, так и супергидрофобных покрытий на поверхности металла. Характерный для гидрофобных покрытий краевой угол составлял 120–140°, для супергидрофобных – более 150°. Наиболее эффективные защитные свойства демонстрируют нанокompозитные СГФ покрытия, нанесенные либо на подслой магнетита, либо на ПЭО. Анализ изменения краевого угла смачивания показал, что более стойкие защитные свойства проявляют покрытия, нанесенные на подслои ПЭО. При этом никаких следов коррозии не наблюдалось даже после 4 суток непрерывного контакта капли с поверхностью. По данным авторов, смоченная часть поверхности для данного покрытия варьировалась в пределах 5.4–5.6%. Согласно электрохимическим измерениям, проведенным после 30-минутной выдержки покрытого электрода в солевом растворе, наилучшие защитные свойства от коррозии демонстрируют нанокompозитные СГФ покрытия, нанесенные на подслой ПЭО. Эти покрытия характеризуются более высоким потенциалом свободной коррозии ($E_{\text{кор}}$), большими (чем у других покрытий, как гидрофобных, так и супергидрофобных) значениями поляризационного сопротивления (R_p) и модуля импеданса ($|Z|_f = 0.02 \text{ Гц}$), а также меньшими токами коррозии ($i_{\text{кор}}$). Например, разница между токами коррозии для данного образца ($3.27 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$) и контрольного образца с естественным оксидом составляет три порядка величины. Токи коррозии рассчитывались с использованием соотношения Штерна–Гери:

$$i_{\text{кор}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c) R_p},$$

где b_a и b_c – тафелевские коэффициенты наклона катодных и анодных поляризационных кривых. По мнению авторов [59], следующие причины обуславливают механизм ингибирования нанокompозитными СГФ покрытиями:

- очень малая доля площади покрытия, находящейся в реальном контакте с раствором электролита из-за установления гетерогенного режима смачивания;
- более высокий омический барьер для коррозионной реакции;
- смещение свободного коррозионного потенциала в сторону положительных значений, создаваемое гидрофобными или СГФ слоями;
- интенсивное снижение коррозионного тока.

В [2] магнетитное покрытие (МП) формировалось на стали Ст3 оксидированием в растворе аммиачной селитры без добавок и с ИФХАНОКС–8.9А. Одновременно оценивалась эффективность оксифосфатного покрытия (ОФП) при нанесении на магнетит или ОФП супергидрофобизаторов МАФ-99 ($\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_5\text{HCO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) или МАФ-171 ($\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_5\text{HCO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NHCH}_3)_3$). Для формирования поверхностных пленок с помощью МАФ_i проводилось их сорбционное нанесение из $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$. Затем на сформированную пленку МАФ_i после ее специальной обработки дополнительно наносилась дисперсия наночастиц аэросила. После испарения растворителя агрегация наночастиц приводила к появлению многомодальной шероховатости. Коррозионные испытания образцов с гидрофобными и супергидрофобными покрытиями проводились в атмосфере с относительной влажностью 100% или в термокамере при циклировании температуры в диапазоне 40–25°C. Оценивалась кинетика изменения величины угла смачивания водой θ .

Авторы предполагают следующее:

- обработка конверсионных покрытий (КП), сформированных на низкоуглеродистой стали, гидрофобизатором на основе фтороксисилана увеличивает краевой угол смачивания капель воды, но не позволяет надежно защитить сталь от атмосферной коррозии в условиях 100% влажности;
- применение супергидрофобизирующей обработки КП позволяет повысить θ до значений свыше 160°, что положительно сказывается на повышении защитной способности КП при ускоренных коррозионных испытаниях при 100% относительной влажности;
- максимальная стойкость при постоянном контакте с водой характерна для супергидрофобных поверхностей, сформированных на МП, полученных окислением в растворе аммиачной селитры без модифицирующих добавок. В условиях испытаний в термокамере наилучшие результаты получены для супергидрофобных поверхностей

на стали с МП, сформированных в растворе ИФХАНОКС-9А. Такое композиционное покрытие увеличивает продолжительность защиты стали от 1 до 50 суток.

Использование метода лазерной обработки металлической поверхности для создания полимодальной шероховатости считается весьма эффективным для получения супергидрофобного покрытия при использовании гидрофобизаторов [60–63].

Обработка наносекундным ИК-лазером нержавеющей стали 12Х18Н10Т для получения мультимодальной шероховатости поверхности была проведена в [60]. Затем образцы подвергались УФ-озоновой обработке в течение 90 мин для обогащения поверхности гидроксильными группами, служащими центрами хемосорбции для химического связывания гидрофобных агентов с поверхностью. Для нанесения гидрофобного агента на поверхность образцы погружали в 1%-ный раствор метокси-{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)окси]пропил}-силана в декане на 2 ч с последующей сушкой в печи при 130°C. Изготовленное покрытие демонстрирует замечательную супергидрофобность с краевым углом смачивания $170.9 \pm 2.2^\circ$ и углом скольжения $1 \pm 0.5^\circ$ для капли воды объемом 20 мкл. Капля воды, нанесенная на изготовленное покрытие, характеризовалась практически постоянным краевым углом смачивания в течение 24 часов. Покрытие демонстрирует превосходную прочность функциональных свойств при длительном абразивном износе и кавитационных нагрузках.

Для получения многомодальной шероховатости на поверхности углеродистой стали использовалась обработка наносекундным ИК-лазером с последующим нанесением вещества с низкой поверхностной энергией для получения СГФ покрытий двух типов [62]. Для получения покрытия типа 1 на образцах с текстурированной поверхностью использовалась хемосорбция метокси-{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)-гидрокси]-пропил}-силана из раствора в н-декане (МДФ). При такой обработке толщина СГФ покрытия, включающего в себя исследуемый металлический слой и адсорбированный наноразмерный слой гидрофобного агента, составила около 100 мкм на образцах с покрытием типа 1. Для получения покрытия типа 2 на покрытие типа 1 наносили дополнительный наноразмерный композитный слой, состоящий из агрегатов наночастиц аэросила, покрытых тем же гидрофобным агентом. После хемосорбции гидрофобного агента образцы выдерживали не менее 336 часов при комнатной температуре для образования поперечных связей в слое гидрофобного агента. Угол смачивания на супергидрофобных образцах обоих типов составлял $168 \pm 1.5^\circ$. Использовалась углеродистая сталь Ст3 с химическим составом, масс. %: С – 0.20; Мп – 0.50; Si – 0.15; Р – 0.04; S – 0.05; Cr – 0.30; Ni – 0.20; Cu – 0.20; Fe – 98.36. Защитную эффективность СГФ покрытий изучали в 0.5 М растворе NaCl методом поляризационных измерений (ПИ). ПИ проводили через 15 минут после погружения покрытых электродов в раствор NaCl и через каждые 24 часа в течение 168 часов без извлечения электродов из раствора. Коррозионные токи ($i_{кор}$)

рассчитывали путем экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых к потенциалу коррозии. Коэффициент торможения коррозии стали с супергидрофобным покрытием γ рассчитывали по формуле $\gamma = i_{\text{кор},0}/i_{\text{кор},\text{п}}$, где $i_{\text{кор},0}$ и $i_{\text{кор},\text{п}}$ – скорости коррозии непокрытого и покрытого электродов, соответственно. Изменение величины γ со временем показано на рисунке 2.

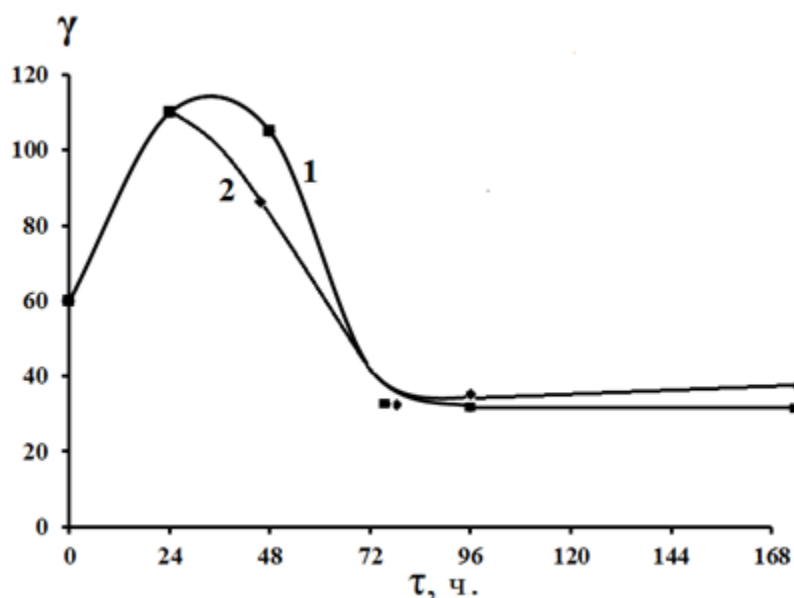


Рисунок 2. Зависимость коэффициента торможения коррозии стали супергидрофобными покрытиями 1 и 2 типов от продолжительности экспозиции электродов в 0.5 М растворе NaCl.

Легко видеть, что стационарный уровень защиты с $\gamma = 23 \pm 3$, одинаковый для обоих типов супергидрофобных покрытий, достигался после 72 часов экспозиции и сохранялся не менее 168 часов. После 15 минут экспозиции в растворе $E_{\text{кор}}$ электродов с СГФ покрытием близок к -0.140 В относительно НВЭ, тогда как $E_{\text{кор}}$ незащищенного электрода составляет -0.420 В. Однако через 24 часа $E_{\text{кор}}$ защищенных электродов становится равным -0.480 В, а через 72 часа близок к -0.60 В из-за торможения катодной реакции. Возможность измерения поляризационных кривых на металлах с супергидрофобным покрытием свидетельствует о том, что контакт металлической поверхности с раствором электролита не полностью исключен. В ряде исследований утверждается, что общая доля смоченной площади для супергидрофобных поверхностей, где шероховатый металл, покрытый слоем гидрофобного агента, находится в непосредственном контакте с жидким раствором, может достигать 10% [2, 57, 63]. Двойной электрический слой на границе раздела металл/раствор, возникающий вдоль смоченной площади, ответственен за возникновение электрохимической коррозии.

В [64] исследовалось влияние концентрации ионов водорода на кинетику парциальных электродных реакций на углеродистой стали с наноразмерными супергидрофобными покрытиями типа 1 и типа 2, нанесенными по методике,

описанной в [62]. Одновременно по данным поляризационных измерений оценивалось влияние длительности эксперимента (*in situ*) на кинетические параметры электродных реакций и скорость коррозии стали. Отметим, что представленные поляризационные кривые следует рассматривать лишь как эффективные, поскольку доля смоченной поверхности в пределах недельного эксперимента (*in situ*), по-видимому, остается близкой к 10%. Однако, как следует из рисунка 3, имеет место значительная шероховатость рабочей поверхности, вследствие чего суммарная истинная величина ее смоченных элементов может быть на порядок выше видимой. Вероятно, это и обуславливает экспериментально наблюдаемые кинетические параметры парциальных электродных реакций, качественно близкие к их значениям на незащищенной поверхности железа (Рисунок 4). Исследования проводились в растворах с комплексным составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М NaCl и $x = 0.0005$ – 0.01 моль/л. В них ионная сила и активность хлорид-ионов оставались практически постоянными.

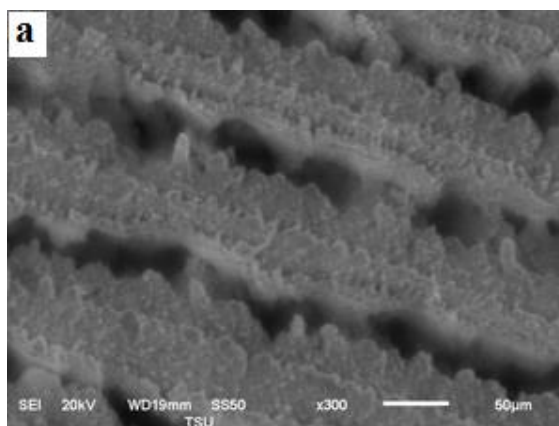


Рисунок 3. СЭМ-изображение поверхности стали с супергидрофобным покрытием.

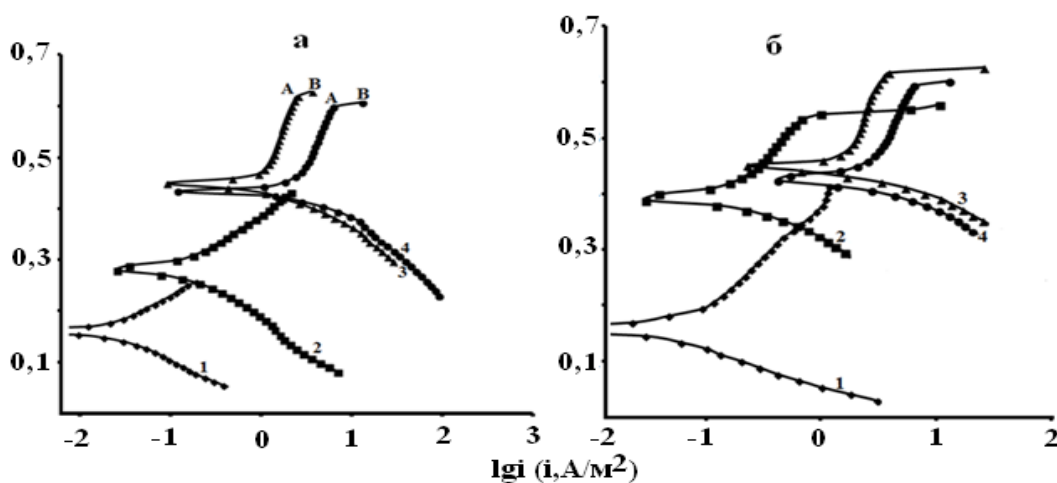


Рисунок 4. Поляризационные кривые гидрофобизированной стали (а – тип 1, б – тип 2) в среде с электролитом x М HCl + $(1-x)$ М NaCl, полученные через 0.25 ч после погружения в раствор. x , моль/л: 1 – 0.0005, 2 – 0.001, 3 – 0.005, 4 – 0.01.

Кинетическое уравнение для механизма анодного растворения железа Хойслера (9а–г) при стационарных измерениях имеет вид [33–35]:

$$i_a = kC_{\text{OH}^-}^2 \exp[EF(2\beta + 1) / RT],$$

а при нестационарных измерениях:

$$i_a = kC_{\text{OH}^-} \exp[EF2\beta / RT].$$

Значение $d \lg i_a / d \lg C_{\text{OH}^-}$ в первом случае равно 2 ($d \lg i_a / d \lg C_{\text{H}^+} = -2$), во втором случае $d \lg i_a / d \lg C_{\text{OH}^-} = 1$ ($d \lg i_a / d \lg C_{\text{H}^+} = -1$).

Согласно механизму Бокриса (10а–в) ($d \lg i_a / d \lg a_{\text{H}^+} = -1$) [36, 37]. Однако для электродов с супергидрофобным покрытием величина $d \lg i_a / d \lg a_{\text{H}^+}$ оказалась положительной в течение 100 часов нахождения электрода в растворе, и только к 120 часам выдержки и более она оказалась равной -1 (Таблица 2, Рисунок 5).

Таблица 2. Влияние продолжительности воздействия слабокислых хлоридных растворов на кинетические параметры парциальных электродных реакций на стали с супергидрофобизированной поверхностью типа 2.

Параметр	Влияние продолжительности экспозиции электрода в растворе, ч				
	0.25	24	48	120	144
$dE_k / d \lg i_k, \text{В}$	0.130	–	–	–	–
$dE_a / d \lg i_a, \text{В}$	0.080	0.100	0.065	0.070	0.065
$d \lg i_k / d \lg a_{\text{H}^+}$	0	>0	>0	>0	–
$d \lg i_a / d \lg a_{\text{H}^+}$	~2.0	~0.5	1.0	–1.0	–1.0
$d \lg i_{\text{кор}} / d \lg a_{\text{H}^+}$	0.8	>0	1.3	1.2	–

Полученные данные в средах $x \text{ М НСl} + (1-x) \text{ М NaCl}$ в диапазоне $x = 0.0005$ – 0.01 моль/л в целом подтвердили удовлетворительную корреляцию кинетических параметров парциальных электродных реакций на обоих типах супергидрофобизированных электродов.

Поверхностная пленка супергидрофобизатора толщиной 2–3 нм на участках, прилегающих к элементам смачиваемой поверхности, обуславливает появление положительного значения $d \lg i_a / d \lg a_{\text{H}^+}$ при экспозиции в растворе около 100 ч. И только при более длительной экспозиции наблюдается отрицательное значение

$d \lg i_a / d \lg a_{H^+}$, что характерно для незащищенного металла, по-видимому, из-за деградации покрытия.

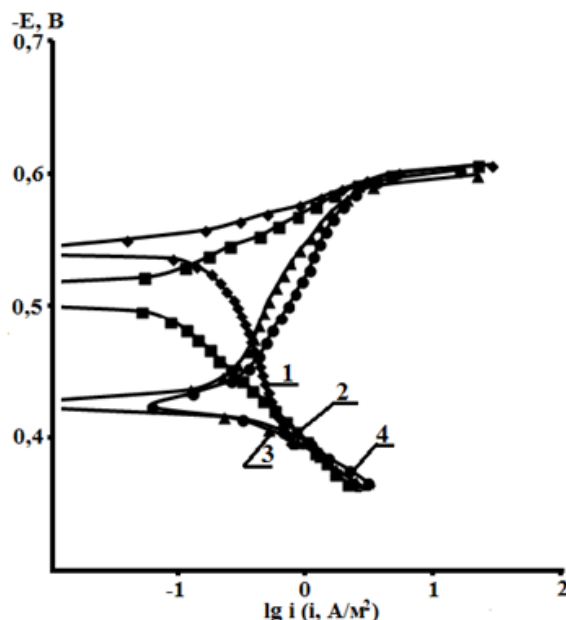


Рисунок 5. Поляризационные кривые гидрофобизированной стали (тип 1) в растворах x М $HCl + (1-x)$ М $NaCl$, полученные после 144-часовой выдержки. x , моль/л: 1 – 0.0005, 2 – 0.001, 3 – 0.005, 4 – 0.01.

Изучены коррозия и кинетика электродных процессов на стали Ст3 с супергидрофобным покрытием на основе лазерного текстурирования поверхности с последующей гидрофобизацией фтороксисиланом $CF_3(CF_2)_6(CH_2)O(CH_2)_2C(OCH_3)_3$ (угол смачивания $165 \pm 2^\circ$, угол скатывания $3 \pm 1^\circ$) в высокоминерализованной хлоридной среде (50 г/л $NaCl$) в отсутствие и в присутствии добавки сероводорода (400 мг/л) [65]. В высокоминерализованной хлоридной среде (50 г/л $NaCl$) исследуемое супергидрофобное покрытие (краевой угол 165°) вызывает снижение скорости коррозии в 67, 13 и 2 раза после 0.25, 24 и 48 ч экспозиции. При этом краевой угол уменьшается до 141 , 133 после 24 и 48 ч. Через 72 ч значения $i_{кор}$ электродов с покрытием и без покрытия практически одинаковы, а краевой угол на покрытом электроде на одних участках поверхности составляет 128° , на других – 80° . В последнем случае на поверхности визуализируются продукты коррозии. Исследуемые образцы (в силу конструктивных особенностей) не подвергались ультрафиолетовому облучению в присутствии плазмы озона. Поэтому исследованное в данной работе СГФ покрытие оказалось менее прочным, чем при наличии такой обработки [66]. Связь гидрофобного слоя с подложкой при нахождении электрода в хлоридной среде со временем ослабевала и через 72 часа образовались довольно обширные участки с нарушенным покрытием и уменьшенным до 80° контактным углом, на которых отчетливо фиксировались продукты коррозии.

Скорость коррозии стали с супергидрофобным покрытием в растворах, содержащих 400 мг/л H_2S , на порядок и более ниже, чем без покрытия при 96 ч выдержки в растворе. Сохранение защитного эффекта супергидрофобным покрытием в хлоридной среде в присутствии сероводорода в течение более длительного времени, чем в его отсутствие, вероятнее всего, обусловлено образованием сульфидных продуктов коррозии, которые изолируют смоченные участки, присутствующие на СГФ поверхности.

Коррозионная стойкость образцов углеродистой стали Ст3 с СГФ покрытиями 1 и 2 типов, описанных выше, была проверена в длительных испытаниях при 100% влажности. Наряду с ними исследовались образцы, на которых СГФ покрытие было сформировано с помощью УФ-облучения в присутствии плазмы озона (тип 3) [67]. Сначала рабочую поверхность Ст3 текстурировали наносекундным ИК-лазером, затем образцы обрабатывали ультрафиолетовым излучением в присутствии плазмы озона и помещали в закрытый контейнер, содержащий насыщенные пары метокси-{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)окси]пропил}-силана в качестве гидрофобизатора. После 2-х часовой выдержки при 95° образцы охлаждали, промывали техническим спиртом и после сушки подвергали термообработке в сушильном шкафу в течение 1 часа при температуре 150°C. Краевой угол смачивания на полученных супергидрофобных образцах составил $172.6 \pm 1.2^\circ$, угол скатывания – $2.5 \pm 1^\circ$. После выдержки в условиях 100% влажности в течение 112 суток все три типа образцов с супергидрофобным покрытием не проявили признаков коррозионного поражения. Также не наблюдалось потери веса. Значение контактного угла как после 14-ти дневной выдержки, так и после 112 суток не отличалось от исходного (Рисунок 6).

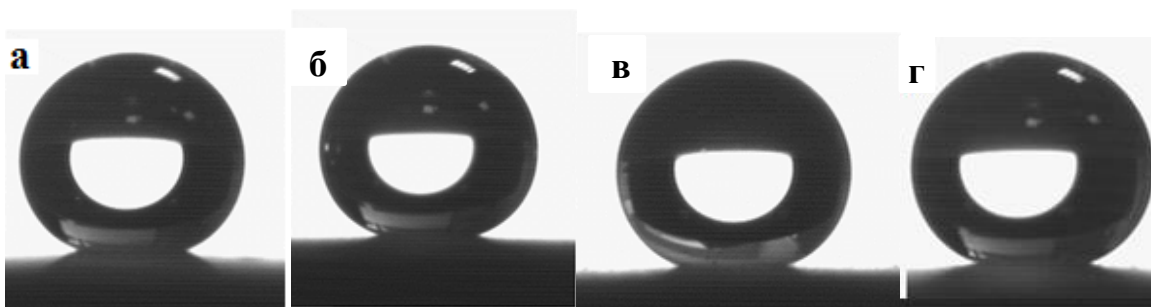


Рисунок 6. Изображения каплей воды на поверхности электрода с супергидрофобным покрытием после экспозиции при 100% влажности в течение: а – до эксперимента, б – 14 суток, в – 56 суток, г – 112 суток.

Защитная эффективность супергидрофобных покрытий, сформированных с использованием УФ-излучения в присутствии плазмы озона, также изучалась в среде NACE (5 г/л NaCl + 0.25 г/л CH_3COOH , $\text{pH} = 3.6$) + 400 мг/л H_2S . Через 24 часа воздействия, а также через 240 часов поверхность электродов была покрыта продуктами коррозии черного цвета с коричневым оттенком. После удаления

порошкообразных продуктов коррозии, промывания электродов водой и сушки на воздухе в течение часа краевой угол смачивания составил в первом случае 63° , во втором – 66° . Текстура поверхности покрытия до испытаний имеет вид равномерно расположенных друг от друга бороздок, на которых, а также в промежутках между ними видны стержнеобразные и сферические агрегаты наночастиц (см., например, рисунок 3). После выдержки в растворе поверхность сглаживается, борозды видны лишь слегка. Но защитный эффект покрытия сохраняется с величинами Z , равными 86% через 24 часа и 65% через 240 часов выдержки (Таблица 3).

Таблица 3. Скорость коррозии K , г/(м²ч) и защитный эффект Z^* , % супергидрофобного покрытия в среде NACE+400 мг/л раствора H₂S, рассчитанные по данным об убыли массы образца за время экспозиции.

Образец	Величины K и Z при времени экспозиции в растворе, ч	
	24	240
	K/Z	K/Z
Непокрытая сталь	0.522/–	0.201/–
Сталь с покрытием	0.072/86	0.070/65

* $Z = 100 \cdot (K_0 - K_{\text{сгфп}}) / K_0$, где K_0 и $K_{\text{сгфп}}$ – скорости коррозии непокрытого и покрытого электродов, соответственно.

Из таблицы 3 видно, что скорость коррозии покрытых электродов типа 3 практически не изменилась при увеличении времени выдержки в растворе от 24 до 240 часов. В то же время скорость коррозии незащищенных образцов снизилась в 2.6 раза за счет образования на поверхности защитной сульфидной пленки продуктов коррозии, как это обычно наблюдается в сероводородных средах [68]. Следовательно, защитная эффективность супергидрофобного покрытия формально снижалась с увеличением продолжительности испытаний. Согласно [69], коррозия гидрофобизированных образцов может быть связана с гидролизом связи $-\text{O}-\text{Si}-$ молекулы гидрофобизатора в кислых средах и частичной десорбцией фтороксисилана из покрытия в раствор, что хорошо согласуется с уменьшением контактного угла. Однако тот факт, что скорость коррозии образцов с супергидрофобным покрытием практически постоянна во времени, заслуживает внимания и может быть объяснена залечиванием активных участков поверхности сульфидными продуктами коррозии, наличие которых также способствует уменьшению контактного угла до $<90^\circ$.

Рассмотренные супергидрофобные покрытия с контактным углом смачивания, равным $172.6 \pm 1.2^\circ$, полностью защищают углеродистую сталь от коррозии в течение 100 суток в атмосфере со 100% влажностью и наличием стимуляторов коррозии CO₂, H₂S и NH₃ попарно и одновременно всех трех в предельно допустимых концентрациях для животноводческих помещений [70]. Допустимые концентрации сероводорода и

аммиака могут достигать 10 мг/м³ и 20 мг/м³ соответственно (концентрация CO₂ не нормируется). При этом краевой угол смачивания водой остается в пределах 167–162° в зависимости от вида присутствующих стимуляторов. Такое незначительное снижение контактного угла свидетельствует о высоких защитных свойствах супергидрофобного покрытия.

Более дешевые и экологически чистые методы создания супергидрофобных покрытий основаны на использовании высших карбоновых кислот, в частности, стеариновой и миристиновой. Например, в [71] супергидрофобное покрытие было получено на малоуглеродистой стали (состав, масс. %: C≤0.1; Mn≤0.5; P≤0.035; S≤0.035; остальное – Fe) путем катодного осаждения никеля с последующей выдержкой в 0.1 М этанольном растворе миристиновой кислоты при комнатной температуре в течение 1 часа. Перед электроосаждением никеля стальные подложки полировали карбидокремниевой бумагой, промывали деионизированной водой, затем выдерживали в щелочном растворе, содержащем 25 г/л NaOH, 35 г/л Na₂CO₃ и 35 г/л Na₃PO₄ при 80°C в течение 10 мин для устранения жира. Затем их погружали в кислотный раствор с 125 мл/л HCl и 1 г/л C₆H₁₂N₄ при комнатной температуре на 2 мин для удаления возможного оксидного слоя на поверхностях. Наконец, эти подложки активировали в растворе 30 мл/л HCl при комнатной температуре в течение 30 с перед сушкой на воздухе. Раствор для гальванопокрытия состоял из 200 г/л NiCl₂·6H₂O, 30 г/л H₃BO₃ в качестве буфера pH, 30 г/л KCl в качестве активатора анода и 0.1 г/л SDBS в качестве антипиттинговой добавки со значением pH 4.5–5.0. Никелевое покрытие было получено при различных плотностях тока: 2, 4, 6 и 8 А/дм² в течение 10 мин при 65°C, но только при 6 и 8 А/дм² наблюдалась микро-наноструктура, что позволило получить супергидрофобность после модификации миристиновой кислотой. Поверхность, осажденная при 6 А/дм², показала превосходную механическую стабильность после шлифовки наждачной бумагой в течение 10 раз. Угол смачивания уменьшился с 152.6 до 151.2° после истирания. Коррозионная стойкость была измерена на основе потенциодинамических поляризационных кривых и электрохимической импедансной спектроскопии в 3.5 масс. % растворе NaCl при комнатной температуре. Измерения проводились после установления стабильного потенциала разомкнутой цепи ($E_{кор}$). Значение $E_{кор}$ составляло –0.185 В, плотность тока коррозии уменьшилась с $5.742 \cdot 10^{-6}$ А/см² до $2.022 \cdot 10^{-7}$ А/см² по сравнению с образцом без супергидрофобного покрытия. Длительные испытания защитной эффективности супергидрофобного покрытия не проводились.

Авторы [72] предлагают простой, экономящий время и экологичный способ получения СГФ покрытия. Стальную подложку погружали в щелочной раствор 0.08 М Na₂CO₃, 0.5 М NaOH, 0.2 М Na₄P₂O₇·10H₂O и 2 г/л эмульгатора ОП-10 при 60°C на 3 минуты. Затем образец погружали на 30 с в раствор 0.4 М H₂SO₄ при комнатной температуре для удаления оксидной пленки с поверхности и промывали

деионизированной водой. Супергидрофобное покрытие на стали получали катодным осаждением никеля из раствора, содержащего 0.5 М NiSO_4 , с последующей обработкой поверхности в 0.02 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 1 мин при комнатной температуре. Авторы отмечают, что электроосаждение только при плотности тока 60 А/дм^2 позволяет получить поверхность Ni с микро-нано шероховатой структурой. Полученное супергидрофобное покрытие имеет контактный угол 154.4° и угол скольжения около 2.0° . Шероховатость поверхности была измерена с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа и оказалась равной 2.036 мкм , в то время как для голой стальной поверхности она составила 0.167 мкм . Антикоррозионные свойства полученного супергидрофобного покрытия были продемонстрированы путем измерения потенциодинамической поляризации в 3.5 масс. % растворе NaCl . Значение плотности тока коррозии супергидрофобной поверхности Ni равно $2.05 \cdot 10^{-5} \text{ мА/см}^2$ против соответствующего значения для голой стали, равного $5.62 \cdot 10^{-5} \text{ мА/см}^2$.

Н. Gao и др. [73] описывает приготовление супергидрофобного покрытия на железе. Железные подложки промывали ацетоном, этанолом в течение 15 мин, затем травили в растворе 1 М соляной кислоты в течение 4 мин при комнатной температуре. После травления на железных подложках электрохимически выращивали цинковые пленки в растворе $0.01 \text{ М Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0.1 \text{ М NaCl} + 0.1 \text{ М HCl}$ при постоянном напряжении -1.8 В в течение 1100 с. После этого образцы с цинковыми пленками отжигали при 180°C в течение 70 мин. Авторы отмечают, что отжиг образцов с цинковой пленкой вызывает частичное окисление цинка. Они считают, что термический отжиг можно использовать вместо органической модификации для получения СГФ микро/наноstrukturированных поверхностей Fe-Zn-ZnO . Этим методом достигнута супергидрофобность покрытия с $\theta = 163 \pm 2^\circ$ и углом скольжения около $0 \pm 2^\circ$. Была проверена стабильность покрытий. Они подвергались воздействию воздуха при комнатной температуре в течение одного года. Значения θ сохранялись в диапазоне $162-166^\circ$. Используя модель Кэсси-Бакстера [74]:

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta - f_2, \quad (13)$$

где f_1 и f_2 – доли твердой поверхности и воздуха в контакте с жидкостью, соответственно, θ^* и θ представляют собой углы смачивания на шероховатой и гладкой поверхностях, соответственно, авторы рассчитали долю смоченной поверхности супергидрофобного покрытия, которая оказалась равной 4.7%. Коррозионное поведение СГФП исследовалось посредством потенциодинамических поляризационных испытаний в 3% растворе NaCl . По мнению авторов, $E_{\text{кор}}$ образца с СГФП более положительны по сравнению с железной подложкой и цинковой фольгой. Коррозионный ток $i_{\text{кор}}$ СГФП на порядок меньше, чем $i_{\text{кор}}$ чистого железа и на 2 порядка меньше, чем $i_{\text{кор}}$ чистого цинка. Длительные испытания защитной эффективности супергидрофобного покрытия не проводились.

Гидрофобизация меди

Высшие карбоновые кислоты или их соли давно используются для защиты меди и других металлов от коррозии путем формирования защитных покрытий, что подробно обсуждается в обзоре [75]. Эти же кислоты широко используются для формирования супергидрофобных покрытий на металлах, включая медь. Т. Liu и др. [76] предложили химический метод формирования супергидрофобного покрытия на меди с использованием миристиновой кислоты. Медные подложки сначала выдерживали в течение 15 с в 13%-ном растворе HNO_3 для удаления поверхностных оксидов, затем в течение 12 ч в растворе 0.06 мл 37%-ного раствора HCl + 0.02 мл CH_3COOH + 54 мл H_2O для придания шероховатости поверхностям. После сушки в потоке N_2 образцы выдерживали в 0.1 М этанольном растворе миристиновой кислоты в течение 10 дней. В этом случае образовывалось СГФ покрытие с контактным углом 158° . Если время экспозиции увеличивалось до 15 дней, супергидрофобность поверхности полностью исчезала, а контактный угол становился меньше 90° . Снимки морфологии поверхности, полученные с помощью СЭМ, показали цветкообразную структуру супергидрофобной пленки, которая может удерживать большое количество воздуха. При увеличении времени погружения до 15 дней образовывалось покрытие со структурой, неспособной удерживать воздух. Защитную эффективность супергидрофобного покрытия изучали в стерильной морской воде методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии после предварительной выдержки в растворе в течение 1 суток. Электроды с супергидрофобным покрытием характеризуются смещением потенциала коррозии в положительную сторону и на порядок меньшим током коррозии по сравнению с незащищенным металлом. По данным импедансной спектроскопии защитная эффективность супергидрофобного покрытия составляет 99.7%.

Группа авторов [77] предложили метод получения гидрофобного покрытия на непротравленных медных поверхностях простым методом погружения. Образцы меди были механически отполированы, затем очищены ультразвуком с ацетоном, этанолом и деионизированной водой. Затем очищенные медные подложки были погружены в щелочной раствор дофамина (2 г/л) на 24 часа. После промывки деионизированной водой и сушки в потоке газа N_2 образцы были погружены в 10 мМ раствор 1-додекантиола в дихлорметане на 24 часа. Успешная самополимеризация дофамина и 1-додекантиола на поверхности медной подложки была подтверждена методом РФЭС. СЭМ-изображения модифицированной дофамином/1-додекантиолом медной поверхности свидетельствуют о морфологии поверхности, характеризующейся наклонными стержнеобразными выступами. Контактный угол на такой поверхности составляет 120° . Защитные свойства сформированного гидрофобного покрытия были изучены в 3.5% растворе NaCl методом электрохимической импедансной спектроскопии. Оказалось, что модуль Z на низкой частоте гидрофобной пленки дофамина/1-додекантиола на три порядка больше, чем у чистой меди. Авторы

полагают, что хотя угол смачивания (120°) модифицированной дофамином/1-додекантиолом медной поверхности меньше, чем у супергидрофобного покрытия в [76], коррозионная стойкость гидрофобной пленки превосходит таковую у супергидрофобных пленок. Так, стабильность гидрофобной пленки дофамина/1-додекантиола была оценена в морской воде, где углы смачивания на поверхности оставались практически неизменными в течение 20 дней экспозиции.

Z. Chen и др. [78] предложили быстрый одношаговый процесс электроосаждения для получения супергидрофобного покрытия на меди. Две полированные медные пластины промывали дистиллированной водой и высушивали в атмосферных условиях. Затем их погружали в качестве катода и анода на расстоянии 2 см в этанольный раствор хлорида никеля и миристиновой кислоты при подключении постоянного напряжения 30 В. Быстро получалась супергидрофобная поверхность с микро/наноструктурой на катоде. СЭМ-изображения морфологии супергидрофобной поверхности на катодных пластинах, полученные при 0.074 М хлорида никеля и 0.080 М миристиновой кислоты с постоянным напряжением 30 В в течение 30 мин, показывают упакованный кластер, похожий на цветную капусту. Контактный угол составляет 163° , а угол скатывания меньше 2° . На основании анализа посредством ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской дифракции авторы полагают, что кластер, похожий на цветную капусту, имеет в своем составе Ni и $\text{Ni}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}]_2$. Авторы изучили влияние времени электролиза, концентрации хлорида никеля и миристиновой кислоты на краевой угол. Супергидрофобная поверхность с краевым углом 152° образуется уже при времени электролиза 1 мин. При дальнейшем увеличении времени до 10 мин значение краевого угла составляет более 160° . Максимальное значение краевого угла может достигать 164° , а угол скатывания составляет менее 2° при продолжительности электролиза 15 мин. Однако при дальнейшем увеличении времени до 45 мин краевой угол уменьшается. К сожалению, авторы не привели данных об антикоррозионных свойствах полученного супергидрофобного покрытия.

В работе [79] использован метод получения супергидрофобного покрытия на медной пластине, описанный в [78], с некоторыми модификациями. На медной пластине размерами $30 \times 30 \times 0.5$ мм проводилось катодное осаждение никеля из этанольного раствора хлорида никеля (10.4 г/л) и миристиновой кислоты (18.3 г/л) при напряжении 30 В между медными пластинами с продолжительностью эксперимента 10 мин. В течение равных промежутков времени катод ориентировался к аноду разными сторонами пластины. Также исследовалось влияние постоянного реверса тока на величину контактного угла при общей продолжительности электролиза 10 мин: 1) 5 мин – катодный ток, 1 мин – анодный ток, 4 мин – снова катодный ток, 2) 5 мин – катодный ток, 2 мин – анодный ток, 3 мин – снова катодный ток. Морфология полученного покрытия представлена на рисунке 7. Характер покрытия определяется восстановлением на катоде ионов никеля и водорода,

направленное движение которых способствует покрытию катода образующимся в растворе миристатом никеля и созданию ажурной структуры, пустоты которой служат ловушками для пузырьков воздуха, препятствующими проникновению жидкой среды к поверхности металла.

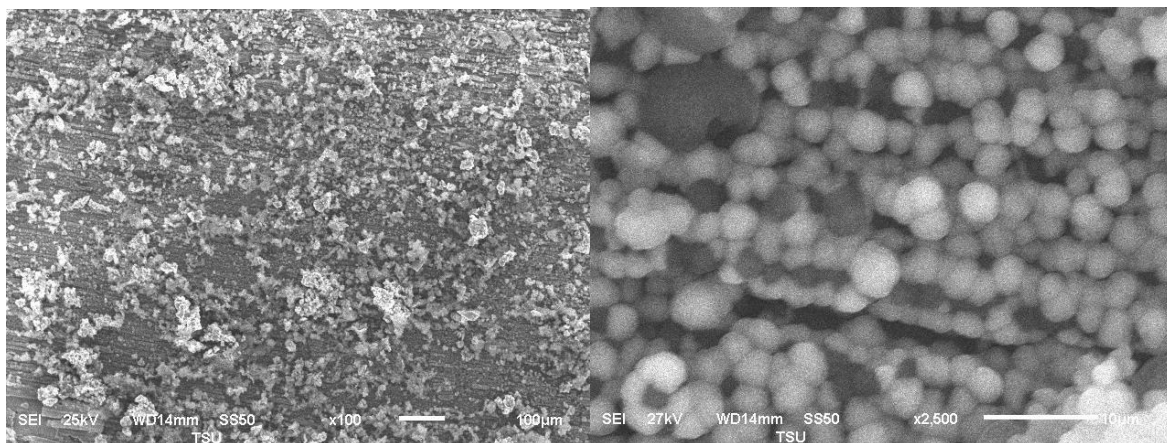


Рисунок 7. Морфология супергидрофобного покрытия, полученного на медной пластине катодным осаждением никеля из этанольного раствора хлорида никеля и миристиновой кислоты.

Полученное в отсутствие реверса тока супергидрофобное покрытие характеризуется начальным углом смачивания, равным в среднем 159° (Рисунок 8). Защитная эффективность супергидрофобного покрытия изучалась в условиях 100% влажности. За 3 суток экспозиции в этих условиях значение угла смачивания увеличивается до 160° , а в последующие сутки либо уменьшается, либо незначительно увеличивается за счет некоторой деградации и залечивания слабых мест покрытия, оставаясь в пределах 150° в течение 100 суток (Рисунок 8, кривая 1). При реверсе тока начальный краевой угол ниже, чем в предыдущем случае, и составляет 151° , но со временем в условиях 100% влажности он увеличивается, сохраняя значение, близкое к 155° , к 100 суткам выдержки (Рисунок 8). По-видимому, этому способствует изменение направления тока в процессе формирования покрытия, причем лучший эффект наблюдается при длительности анодного тока, равной 1 мин, чем 2 мин. Можно предположить, что анодный ток способствует образованию пор в покрытии, которые служат дополнительными ловушками для пузырьков воздуха, препятствующих контакту жидкой среды с металлической подложкой. Значения краевых углов, равные или превышающие 150° , свидетельствуют о том, что на поверхности меди в процессе электрохимической обработки образовалась многомодальная шероховатость.

P. Wang и др. [80] предложили электрохимический одношаговый метод получения супергидрофобного покрытия на медной пластине, которая является анодом, в этанольном растворе лауриламина. Отшлифованная медная пластина была очищена ультразвуком в этаноле и дистиллированной воде. Супергидрофобная

пленка была электрохимически выращена на медной пластине в качестве анода в 0.2 М растворе лауриламина/этанола при комнатной температуре с напряжением ячейки от 5 В до 50 В в течение 5 мин – 2 ч. Спектры РФЭС образца Cu после электролиза в течение 2 ч при напряжении ячейки 30 В показали, что пленка, образованная на Cu, в основном состоит из комплекса Cu(II)–лауриламин. Авторы объясняют образование комплекса следующим образом. Ионы меди, поступающие в раствор в результате растворения медного анода, взаимодействуют с лауриламином с образованием комплекса $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}]_2\text{Cu}$, который осаждается на поверхности медного электрода, как только он достигает точки насыщения на границе раздела Cu/раствор. Значение угла смачивания зависит от напряжения ячейки и времени электролиза. При напряжении ячейки 30 В наибольший угол смачивания 154.3° наблюдается на поверхности при времени электролиза 1 ч. При времени электролиза 2 ч наибольший угол смачивания 153.6° наблюдается при напряжении ячейки 10 В. Авторы полагают, что питтинговая коррозия в процессе электролиза, как доказано, является основным фактором, способствующим кластерной структуре пленки. Супергидрофобное свойство пленки может быть связано с ее кластерными структурами, состоящими из микропластин, и низкой поверхностной энергией углеводородной цепи. Антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия на меди исследовались в 3.5% растворе NaCl методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии после выдержки электрода в растворе в течение получаса. В присутствии супергидрофобной пленки как анодная, так и катодная плотности тока поляризации снижаются более чем на 4 порядка. Показано, что супергидрофобная пленка устойчива в широком диапазоне потенциалов (более 7.5 В). По данным импедансной спектроскопии, защитная эффективность супергидрофобного покрытия на меди составляет 100%. Однако при длительном нахождении покрытого электрода в растворе хлорида значение контактного угла смачивания со временем уменьшается и через 192 ч достигает 130° . Это свидетельствует о заметной деградации супергидрофобного покрытия.

Те же авторы [80], которые разработали метод получения супергидрофобного покрытия на меди на основе комплекса Cu(II)–лауриламин, предложили «зеленый» метод изготовления супергидрофобной пленки с капсаицином, острым ингредиентом кайенского перца [81]. Молекулярная структурная формула капсаицина N-(4-гидрокси-3-метоксибензил)-8-метилнон-транс-6-енамид (95 масс. %) (ГММТЕ) показана на рисунке 9. Полированная Cu фольга площадью 1 см^2 была обезжирена этанолом, высушена и погружена в 0.02 М раствор ГММТЕ/этанола в качестве анода с платиновой проволокой в качестве катода. Супергидрофобная пленка была выращена путем приложения напряжения ячейки 5–30 В между анодом и катодом от 30 мин до 2 ч при комнатной температуре. После извлечения образца Cu из ячейки его промывали этанолом, высушивали в потоке азота и изучали методами определения угла смачивания, РФЭС, СЭМ и электрохимических измерений.

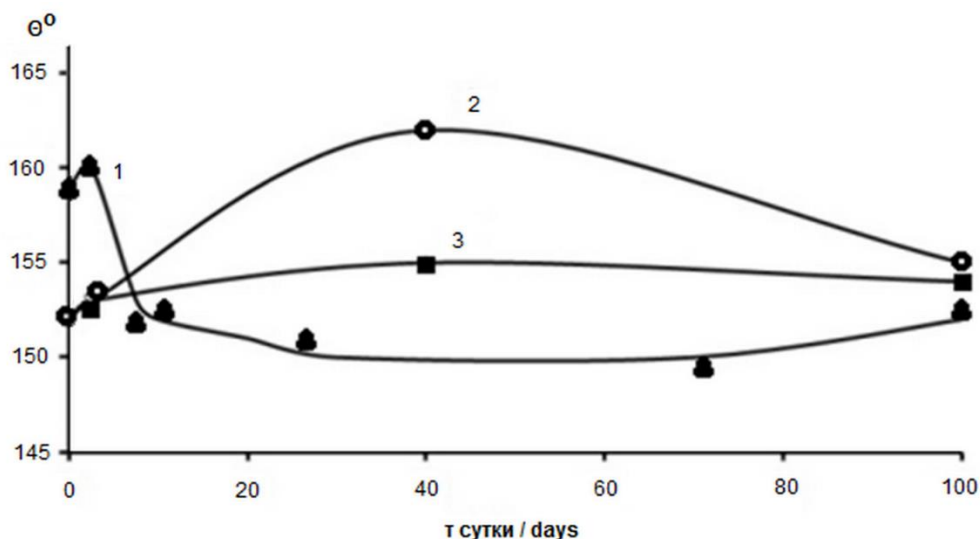


Рисунок 8. Изменение во времени при 100% влажности контактного угла смачивания супергидрофобной поверхности, полученной на медном катоде в этанольном растворе хлорида никеля и миристиновой кислоты, при ориентации каждой стороны катода к поверхности анода в течение 5 мин (1), при 9 мин катодного тока и 1 мин анодного (2), 8 мин катодного тока и 2 мин анодного (3).

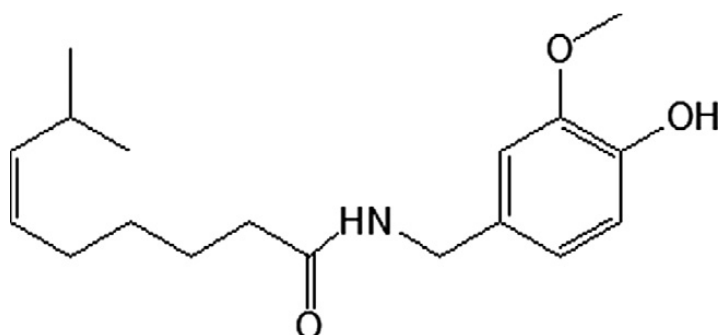


Рисунок 9. Структурная формула капсаицина.

Супергидрофобное покрытие на меди с $\theta = 153.7 \pm 3^\circ$ было получено при напряжении 30 В в течение 2 ч в растворе 0.02 М ГММТЕ/этанол. Аналогичный эксперимент был проведен авторами в тех же условиях в растворе этанола, не содержащем капсаицин. Образец Cu после электролиза проявляет гидрофильные свойства с углом смачивания $54.1 \pm 5^\circ$, что близко к таковому у чистой Cu. Таким образом, авторы доказали, что супергидрофобные свойства Cu после электролиза в растворе ГММТЕ/этанол, в основном, обусловлены существованием ГММТЕ. Авторы предложили механизм формирования супергидрофобного покрытия на меди, аналогичный предложенному в предыдущей работе [80]. Ионы Cu, образующиеся в растворе в результате растворения медного анода, образуют комплекс с капсаицином, который при пересыщении раствора осаждается на медном аноде. Авторы отмечают, что высокий потенциал электролиза является предпосылкой для создания

супергидрофобной пленки на Cu в течение короткого периода времени (2 ч). Снимки поверхности Cu, полученные методом СЭМ после электролиза при напряжении ячейки 30 В в течение 2 ч, показывают, что поверхность меди покрыта частицами, создающими пористую структуру. Эти частицы имеют форму микросфер диаметром сотни нанометров. После удаления осажденной пленки с помощью ультразвуковой осцилляции в этаноле на поверхности Cu были обнаружены питтинги, свидетельствующие о том, что на поверхности Cu во время электролиза имеет место неравномерная коррозия. Спектры РФЭС поверхности Cu после электролиза показали, что пленка на поверхности, в основном, состоит из Cu(II), координированной с ГММТЕ. На основе квантово-химических расчетов авторы утверждают, что в комплексе Cu(II)–ГММТЕ существует донорно-акцепторная связь, в которой Cu(II) действует как акцептор электронов, в то время как ГММТЕ является донором электронов. Предполагая, что воздух захвачен в канавки супергидрофобной пленки, авторы рассчитали доли твердой поверхности и воздуха, контактирующих с водой, на основе модели Кэсси-Бакстера (13). Учитывая, что θ на полученной супергидрофобной поверхности составляет 153.7° , а на плоской поверхности с группой –CH₃ находится в диапазоне $113\text{--}115^\circ$, авторы рассчитали, что доля смоченной поверхности составляет 16.99%. Исследуя антикоррозионные свойства медного электрода с СГФ покрытием после экспозиции в течение одного часа в 3.5% растворе NaCl, авторы обнаружили, что $E_{\text{кор}}$ примерно на 0.15 В положительнее, чем у чистой Cu. Согласно данным потенциодинамической поляризации, в присутствии супергидрофобной пленки как анодная, так и катодная плотности тока поляризации снижаются более, чем на 4 порядка. Эффективность ингибирования покрытием в хлоридном растворе, рассчитанная по данным импедансной спектроскопии, составила 99.99%. Длительных исследований коррозии в хлоридном растворе авторами не проводилось.

Авторы [82] изготовили супергидрофобную никелевую пленку с микро-наноконусным массивом на медной подложке только электроосаждением без применения каких-либо материалов с низкой поверхностной энергией. Перед нанесением покрытия медные подложки были механически полированы, электрополированы при 20 мА/см² в течение 1 мин в растворе, содержащем 70 г/л Na₂CO₃, 10 г/л КОН и 10 г/л додецилсульфата натрия (C₁₂H₂₅NaO₄S), а затем активированы в 20% HCl в течение 20 с. После этого их промывали деионизированной водой и немедленно помещали в ванну для электроосаждения с электролитным составом NiCl₂·6H₂O (1 моль/л)+H₃BO₃ (0.5 моль/л)+C₂H₁₀Cl₂N₂ (этилен диаммоний дихлорид 1.5 моль/л). Иерархические никелевые пленки были изготовлены на медной подложке с помощью двухэтапного процесса электроосаждения. На первом этапе процесс гальванизации проводился при различных плотностях тока (10–70 мА/см²) и времени осаждения (120–171 с). Постоянная плотность тока 50 мА/см² применялась в течение 60 с на втором этапе осаждения. Пленка Ni, осажденная при 20 мА/см² в

течение 600 с и на втором этапе при 50 мА/см², продемонстрировала наилучшую супергидрофобность с углом смачивания 155°. Снимки СЭМ показали, что пленка Ni, изготовленная при двухэтапном электроосаждении, имела иерархическую микро-наноструктуру. Микрочастицы в форме микрокластеров, похожих на сосновые шишки, были покрыты наноконусами разного размера. Однако $\theta = 155^\circ$ был достигнут только после выдержки на воздухе в течение двух недель. Но для пленок Ni с микро-нано иерархическими структурами, когда они были свежееосаждены на Cu, капли воды выбрасывались на поверхность, а углы смачивания водой составляли около 0°. Авторы, ссылаясь на аналогичные явления и их объяснение в других работах [83, 84], приходят к выводу, что основной причиной перехода от супергидрофильности к супергидрофобности является адсорбция органических углеводов на поверхности покрытия из окружающей атмосферы. Антикоррозионные свойства супергидрофобных покрытий Ni изучались методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3.5% растворе NaCl после 30 мин погружения в него. Положительный сдвиг $E_{\text{кор}}$ и уменьшение $i_{\text{кор}}$ в 16 раз по сравнению с чистой медной подложкой свидетельствовали о существенном ингибировании коррозии. Данные импедансных исследований подтверждают защитную эффективность полученного супергидрофобного покрытия. Для оценки долговременной стабильности супергидрофобной пленки, изготовленной при 20 мА/см², были проведены измерения ЭИС при различном времени погружения в 3.5 масс. % раствор NaCl. В течение 6 суток наблюдается рост сопротивления переносу заряда, однако при дальнейшем продолжении пребывания электрода в растворе оно снижается. Анализ состояния супергидрофобного покрытия после 15 суток воздействия физиологического раствора показал наличие на пленке продуктов коррозии.

Ряд принципиально важных наблюдений обобщен в работах [40, 83], в которых авторы электролитически осаждали пленки сплава Ni–Co на поверхность меди. При этом оценивалась связь величины θ с используемой плотностью катодного тока (20–50 мА/см²), длительностью электролиза (240–900 с), толщиной формирующейся поверхностной пленки (4–6 мкм) и старением покрытия (до 2 недель). Полученные результаты позволили связать структуру и химический состав формируемой пленки с величиной контактного угла. При этом, по мнению авторов, они выявили ключевые факторы, влияющие на уровень смачивания. Ими являются:

- уровень шероховатости поверхности (R), причем высокий R является одним из основных факторов увеличения угла смачивания и уменьшения угла скатывания;

- еще одним ключевым фактором является морфология поверхности, поскольку воздух в составе структуры поверхности играет важную роль в достижении требуемых углов смачивания и скатывания. Структура, которую авторы [40] называют цветкообразной, либо стимулирует захват воздуха, либо, в зависимости от физических размеров, не допускает этого.

Однако есть еще один ключевой фактор, который вступает в игру в процессе старения. Это химический состав поверхности. В процессе старения происходит окисление поверхности металла (сплавы Ni–Co) с образованием поверхностных оксидов NiO и CoO. Кроме того, наблюдается адсорбция углеводородов, что фиксируется по появлению фрагментов со связями C–C–, C–H–, C–O– и C–O–C–. Такое объяснение согласуется с литературными данными [85, 86]. Оба эти фактора также способствуют значительному снижению смачиваемости водой с увеличением угла смачивания до 158 и 163° для покрытий, нанесенных одно- и двухступенчатым электроосаждением, соответственно [40].

Покрытие сплавом никель–кобальт на медные подложки осаждалось электролитически в ванне состава $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (238 г/л) + $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 г/л) + H_3BO_3 (31 г/л) + $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (200 г/л) при 60°C и pH=4 [83]. Свежеполученное покрытие сплавом Ni–Co показало супергидрофильность с $\theta = 0^\circ$. После экспозиции на воздухе в течение 2 недель поверхность покрытий, нанесенных одно- и двухступенчатым электроосаждением, перешла от супергидрофильности к супергидрофобности. Стабильность супергидрофобных пленок оценивали путем измерения «статических» углов смачивания водой поверхностей образцов после погружения их в водные кислотные, основные и солевые растворы. θ супергидрофобного покрытия Ni–Co, полученного двухэтапным электроосаждением, превышает 150° после 24 ч контакта с растворами H_2SO_4 (pH=2) и солевым раствором (3.5 масс. % NaCl). В случае основного раствора (NaOH, pH=13) θ снижался быстрее с увеличением времени погружения: после 24 ч экспозиции он оценивался в 118°. Долговечность супергидрофобности оценивали путем воздействия на супергидрофобное покрытие из сплава Ni–Co воздуха в течение более 4 месяцев. За это время угол смачивания снизился до 153°, что указывает на химическую стабильность и долговременную долговечность [83]. Антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия из сплава Ni–Co были изучены методом потенциодинамической поляризации в 3.5% растворе NaCl. Результаты показывают, что $E_{\text{кор}}$ супергидрофобного покрытия Ni–Co сместился в положительную сторону, а $i_{\text{кор}}$ уменьшился на два порядка по сравнению с чистой медной подложкой [40]. Более того, супергидрофобные поверхности обладали свойствами самоочищения.

S. Khorsand и др. [87] подробно изучили характеристики коррозионной стойкости супергидрофобной пленки Ni–Co на Cu, полученной одностадийным процессом электроосаждения в соответствии с методом, описанным в [40, 83]. Покрытие было получено при плотности тока 20 мА/см² и времени осаждения 10 мин. Снимки СЭМ показали, что поверхностная пленка Ni–Co шероховатая и покрыта микроконусами и микроцветами. Микроцветы покрыты многочисленными нерегулярными наноконусами. Эта микроструктура обладает способностью захватывать воздух среди канавок, образованных микро-нано конусами. Готовая пленка Ni–Co была супергидрофильной с θ ниже 5°. После выдержки на воздухе в течение двух недель

поверхность сплава Ni–Co становится супергидрофобной с θ , равным 158° , и углом скольжения около 5° . Адсорбция углеводородов воздуха на микро-наноструктурированной поверхности Ni–Co снижает поверхностную энергию и способствует ее супергидрофобизации. Защитные свойства супергидрофобной поверхности изучались методами ПП и импедансной спектроскопии в 3.5% растворе NaCl. Плотность тока коррозии супергидрофобного покрытия на три порядка ниже, чем у свежего покрытия Ni–Co, а значение $E_{\text{кор}}$ более положительно. Данные импедансной спектроскопии, полученные после 30 мин погружения в исследуемый раствор, показывают, что супергидрофобный образец проявляет наибольшее сопротивление переносу заряда. Размер емкостной петли для СГФ покрытия Ni–Co примерно на порядок выше, чем у свежеприготовленной пленки, что доказывает улучшенную защиту от коррозии супергидрофобной поверхности. Чтобы охарактеризовать долговременную стабильность СГФ пленки, супергидрофобный покрытый Ni–Co медный электрод был погружен на 15 дней в 3.5% раствор NaCl, и состояние покрытия в течение этого времени исследовалось с помощью импедансной спектроскопии. При более коротком времени погружения, 4 и 24 часа, спектры импеданса СГФ пленки Ni–Co остаются неизменными, что указывает на то, что пленка стабильна после 24 часов пребывания в агрессивном растворе. Это объясняется стабильно захваченным воздухом, который ограничивает доступ воды и коррозионноактивных частиц в канавках пленки Ni–Co. При увеличении времени погружения с 2 до 5 дней данные импеданса показали некоторое изменение, однако супергидрофобный образец все еще сохраняет защиту от коррозии после погружения в 3.5 масс. % раствор NaCl. После 7–9 дней погружения модуль импеданса заметно уменьшается, что указывает на снижение коррозионной стойкости. При увеличении времени погружения до 15 дней супергидрофобная поверхность исчезает.

Наряду с измерением ЭИС также контролировались углы смачивания СГФ пленки Ni–Co. Результаты показали, что электроосажденная пленка Ni–Co может сохранять свои супергидрофобные свойства в течение первых 2 дней погружения. Хотя величина θ падает ниже 150° после погружения на 7 дней, он все еще выше 120° , что указывает на хорошую стабильность СГФ пленки Ni–Co в 3.5 масс. % растворе NaCl. После 11 дней погружения θ покрытия Ni–Co близок к 100° , а через 15 дней поверхность становится гидрофильной ($\theta = 70^\circ$).

В [88] были проанализированы свойства супергидрофобных покрытий Ni на медной подложке, полученных электрохимическим путем по методу, описанному в [82], в котором в качестве кристаллического модификатора вместо этилендиаммонийдихлорида использовался NH_4Cl . Добавки NH_4Cl изучались в количестве, г/л: 150, 200, 250 и 300. Сравнение проводилось с результатами, полученными при отсутствии солевых добавок. Никелевые покрытия были получены путем применения двух последовательных плотностей тока. На первом этапе слой массива микроконусов осаждался при более низкой плотности тока (2 А/дм^2 в течение

10 мин). После этого наноконусы были получены соответствующим образом на поверхности прежних микроконусов при более высокой плотности тока (5 А/дм^2 в течение 3 мин). NH_4Cl изменил предпочтительную ориентацию зерен никелевых покрытий с (220) на (111). Электрохимические испытания показали, что NH_4Cl действовал как ингибитор в процессе электроосаждения и замедлял зарождение никелевых отложений. Свежеприготовленные пленки Ni, несмотря на микро-нано иерархическую структуру, были гидрофильными с контактным углом около 0. После 2 недель хранения на воздухе покрытие Ni, полученное в присутствии NH_4Cl , стало супергидрофобным с $\theta > 150^\circ$, но контактный угол покрытия, полученного в отсутствие NH_4Cl , составлял около 110° , т. е. оно не было супергидрофобным. СГФ поверхность демонстрирует хорошую долговременную прочность на воздухе, поскольку θ остается выше 150° даже после 4 месяцев. Для подтверждения возникновения супергидрофобности покрытия Ni из-за адсорбции молекул углеводородов в воздухе СГФ покрытия были выдержаны при 150°C в печи. Через 2 дня воздействия угол смачивания был ниже 90° , что указывает на десорбцию и удаление органических молекул с поверхности покрытия.

Коррозионное поведение супергидрофильных и супергидрофобных покрытий, полученных в присутствии $200 \text{ г/л NH}_4\text{Cl}$, исследовалось в $3.5 \text{ масс. \%}$ растворе NaCl с помощью потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии. $E_{\text{кор}}$ супергидрофобного покрытия было на 110 мВ положительнее, а $i_{\text{кор}}$ в 3 раза ниже, чем у супергидрофильной поверхности. Сопротивление переноса заряда (R_{ct}) супергидрофобной поверхности было примерно в 13 раз больше, чем у супергидрофильной поверхности после 30-минутного погружения в $3.5 \text{ масс. \%}$ раствор NaCl . Однако после 24-часового погружения R_{ct} супергидрофобной поверхности снизился и стал близким к значению R_{ct} супергидрофильной поверхности. Но после 48 часов погружения поляризационное сопротивление резко возросло, оказавшись, примерно, в 29 раз больше поляризационного сопротивления, достигнутого при 24-часовом погружении. Такое поведение было обусловлено образованием пассивной оксидной пленки во время погружения. После 21 дня погружения поляризационное сопротивление продолжало расти и было в 240 раз выше, чем после 24 часов погружения. На 36-й день погружения поляризационное сопротивление резко снизилось. СЭМ-изображения покрытия на 40-й день погружения показали образование некоторых ямок диаметром около 5 мкм . Авторы [95] полагают, что микроструктура никелевого покрытия, полученного в присутствии NH_4Cl , с большей вероятностью подходит для формирования пассивной пленки. Они пришли к выводу, что модификаторы кристаллов оказали значительное влияние на микроструктуру отложений и, таким образом, на последующие свойства покрытия.

В работе [89] супергидрофобное покрытие на меди было получено путем реверсивной обработки меди в течение 40 с в растворе $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ с длительностью анодной поляризации 0.05 с , катодной поляризации 0.1 с , с последующей выдержкой

в 0.01 М этанольном растворе стеариновой кислоты. Контактный угол при этом составил 154° . Увеличение длительности реверсивной обработки до 120 с позволило получить СГФ покрытие с контактным углом 158° . Авторы отмечают, что полученные покрытия имели очень низкую механическую устойчивость из-за дендритной структуры поверхности и смывались даже направленной струей воды. Катодное осаждение меди из разбавленного раствора CuSO_4 (0.25 М раствор CuSO_4 , 0.5 М раствор H_2SO_4) при силе тока 0.25 А/см^2 в течение 50 с позволило получить покрытие с контактным углом смачивания 163° . Покрытие показало достаточно высокую коррозионную стойкость в дистиллированной воде, сохраняя супергидрофобность более двух лет. В камере соляного тумана это покрытие сохранялось не более суток. Но при обработке парами 1-додекантиола вместо стеариновой кислоты коррозионная стойкость сохранялась в указанной камере в течение 105 часов. Проведенное авторами соосаждение меди с частицами SiC с последующей обработкой этанольным раствором стеариновой кислоты позволило получить супергидрофобное покрытие, которое в камере соляного тумана обнаружило следы питтинга только через 84 часа выдержки.

Нами получено супергидрофобное покрытие на медном катоде ($20 \times 30 \times 0.5 \text{ мм}$), расположенном между двумя медными анодами, из раствора 0.25 М $\text{CuSO}_4 + 0.5 \text{ М}$ H_2SO_4 при плотности тока 250 мА/см^2 в течение 30 с с последующей выдержкой в 0.01 М этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 1 ч [79]. Контактный угол составляет $155\text{--}157^\circ$. Морфология супергидрофобной поверхности представлена на рисунке 10.

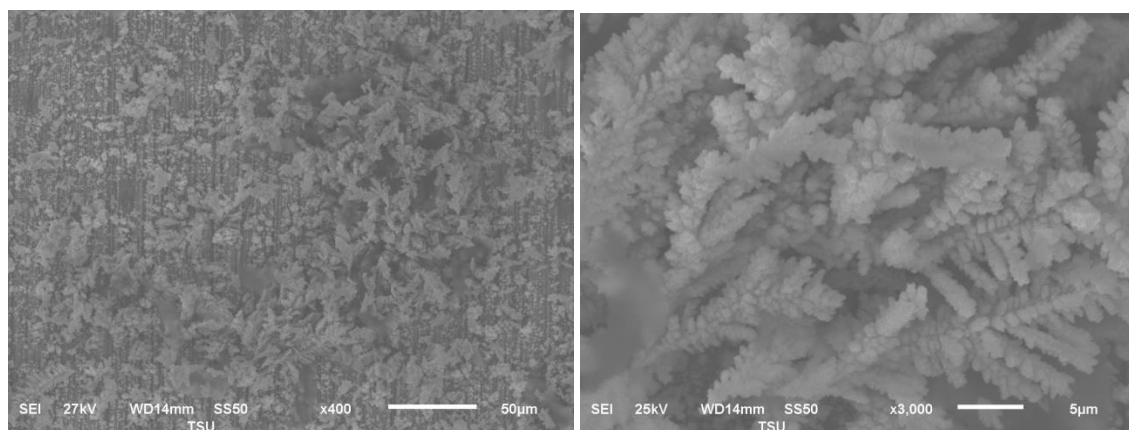


Рисунок 10. СЭМ изображение СГФП на медной пластине после осаждения меди и выдержки в растворе стеариновой кислоты (при разном увеличении).

В условиях 100%-ой влажности в пределах 186 дней супергидрофобное покрытие показало достаточную устойчивость; контактный угол сохранил значение в пределах 150° . Выдержка в течение 46–56 суток образцов с супергидрофобным покрытием в атмосфере со 100% влажностью и содержанием стимуляторов коррозии NH_3 , H_2S и CO_2 попарно и одновременно всех трех в концентрациях, максимально допустимых

для животноводческих помещений по нормам Минсельхоза России [90], показала высокую коррозионную стойкость покрытий. Краевой угол смачивания практически не изменился, следов коррозионных поражений на образцах не обнаружено.

Супергидрофобизация цинка

Супергидрофобизация цинка в [49] была достигнута с использованием углеродных волокон, полученных путем деструкции ацетилена. Слой супергидрофобного углеродного волокна (УВ) на Zn был получен в результате двух последовательных стадий. На первой стадии металлическая дендритная структура Cu формируется на поверхности Zn с помощью гальванической реакции замещения в растворе $0.1 \text{ M CuCl}_2 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. На второй стадии метод химического осаждения из паровой фазы (ацетилен при 350°C) был применен для выращивания УВ на поверхности Zn с использованием закрепленной структуры Cu в качестве катализатора. Наномасштабная структура Cu в сочетании с толщиной УВ в несколько сотен микрометров создает микро-нано шероховатость. ИК Фурье-спектры УВ указывают на существование группы $-\text{C}-\text{H}$. Группа $-\text{C}-\text{H}$ вносит критический вклад в гидрофобность УВ, как указано авторами [55]. Краевые углы смачивания водой голой поверхности Zn, Zn–Cu и Zn–УВ составляют 68.24 ± 1 , 8.03 ± 1 и $153.26 \pm 1^\circ$ соответственно. По расчетам авторов, площадь контакта воды с подложкой Zn составляет 9.84%, что свидетельствует о высоком качестве супергидрофобного покрытия. Важно, что предварительная деаэрация рабочего раствора резко увеличивает скорость коррозии за счет стимуляции катодных и анодных процессов. Дело в том, что в процессе деаэрации удаляется воздушная пленка и облегчается контакт раствора электролита с поверхностью металла. Подобная ситуация, естественно, влияет и на скорость коррозии цинка, в том числе оцениваемую по поляризационным измерениям. Так, плотность тока коррозии незащищенного цинка в 3.5% азрированном растворе NaCl в условиях, исследованных в [49] (комнатная температура), составляет порядка $3.05 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Скорости коррозии Zn–УВ и деазрированного Zn–УВ составляют $2.83 \cdot 10^{-11}$ и $3.18 \cdot 10^{-3}$ соответственно. По сравнению с чистым Zn, УВ может резко снизить как анодную, так и катодную плотность тока, и $E_{\text{кор}}$ смещается от -1250 мВ до примерно -250 мВ (по сравнению с НКЭ). Плотность тока коррозии Zn–УВ уменьшается до 6 порядков величины, меньшей, чем у Zn. Однако при длительном воздействии коррозионной среды защитные свойства покрытия исчезают. После погружения в течение 2 дней материал устойчиво корродировал. Однако супергидрофобная поверхность остается стабильной в течение как минимум 13 месяцев на воздухе. Через 13 месяцев контактный угол 150.5° соответствовал сохранению супергидрофобности.

Peng Wang и др. [91] изучали антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия, электрохимически полученного на пластине Zn в качестве анода в 0.1 М этанольном растворе лауриламида при постоянном потенциале 30 В в течение 30 мин

при 25°C. Спектры РФЭС показали, что пленка, полученная на Zn, в основном состоит из комплекса цинк–лауриламмин. Оголенная поверхность цинка является гидрофильной с углом контакта с водой $62 \pm 3^\circ$, а цинк с покрытием проявляет супергидрофобные свойства с $\theta = 151.2 \pm 3^\circ$. После выдержки в условиях окружающей среды в течение 1 месяца угол смачивания водой покрытого цинка составил $150.5 \pm 3^\circ$. Используя модель Кэсси-Бакстера (13), авторы рассчитали, что доля смоченной поверхности на супергидрофобной пленке составляет 0.2030. На снимке поперечного сечения, полученном с помощью СЭМ, можно заметить, что пленка имеет грубую структуру толщиной около 200 мкм. Супергидрофобные свойства пленки обусловлены наличием папилл и гребневидных структур, а воздух удерживается между этими структурами. Образование папилл объясняется преимущественным осаждением цинк–лауриламина над ямками, которые образуются при неравномерной коррозии цинка при высоком анодном потенциале. Защитная эффективность супергидрофобного покрытия была изучена методом импедансной спектроскопии в 3.5% растворе NaCl после 30 минут экспозиции. По данным авторов, эффективность ингибирования составляет 99.99%. Однако авторы [91] обосновывают отсутствие эффекта ингибирования коррозии супергидрофобной пленкой в имитированной морской атмосферной среде. Это связано с проникновением соленой воды в подложку за счет вытеснения воздуха из карманов покрытия. Но, по их словам, после удаления воды, проникшей в пленку, покрытие восстанавливает супергидрофобность после высыхания.

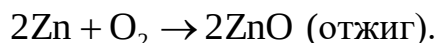
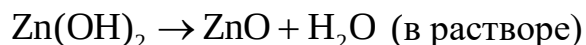
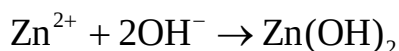
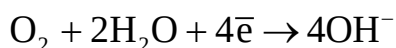
Супергидрофобные поверхности были изготовлены на цинковых подложках путем электроосаждения покрытий ZnO и последующего термического отжига [92]. ZnO является перспективным материалом для создания функциональных структур, для которых существенны физические и химические свойства оксида цинка, его структура и другие характерные параметры. Известны различные формы нано- или микроструктур ZnO, такие как нанопроволоки [93], наностержни [94], нанотрубки [95]. Получение пленок оксида цинка с супергидрофобными свойствами было успешно достигнуто многочисленными методами, включая электрохимическое осаждение [96, 97], химическое осаждение из паровой фазы [98], гидротермальный метод [99] и т. д. В частности, Liu и др. [98] сообщили об обратимом переходе иерархической пленки ZnO из супергидрофобности в супергидрофильность (УФ-излучение, темновой метод) и обратно путем термической обработки ($\theta = 164^\circ$). Однако, согласно [92], большинство методов синтеза требуют сложных операций и использования специфических органических соединений для достижения супергидрофобности. Такие системы легко повреждаются и загрязняются. Одним из наиболее экономически эффективных, доступных и хорошо управляемых методов является электроосаждение ZnO на цинковой подложке. В этом случае получение супергидрофобного покрытия достигается электроформовкой с последующим отжигом, но без химической модификации. В [92] были исследованы морфология пленки, механизм роста,

стабильность и защитная эффективность супергидрофобной поверхности на основе ZnO. Электроформирование поверхностного оксида ZnO проводилась в трехэлектродной электрохимической ячейке с цинковой фольгой в качестве катода и платиновым анодом. Очищенные поверхности цинковых подложек предварительно протравливались в 1 М растворе HCl в течение 4 мин при комнатной температуре для удаления слоя оксида цинка и органических загрязнений. Использовался раствор электролита, содержащий 10 мМ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 0.3 М KCl. Электроосаждение проводилось при постоянном потенциале, равном -1.25 В (SCE), в течение 900 сек. Затем полученную поверхность промывали водой и высушивали на воздухе. Далее осажденные образцы отжигали при 200°C в течение 60 мин в печи. Данные условия оказались оптимальными и позволили получить супергидрофобное покрытие с θ , равным $170 \pm 2^\circ$.

Значения контактных углов составили:

- 1) необработанный Zn – $62 \pm 2^\circ$,
- 2) протравленный в 1.0 М HCl – $29 \pm 2^\circ$,
- 3) электроосажденный при потенциале -1.25 В в течение 900 сек – $40 \pm 2^\circ$,
- 4) отожженный при 200°C в течение 60 мин – $170 \pm 2^\circ$.

СЭМ изображение показало, что после отжига образца появились иерархические микро/наноструктуры, которые обеспечивают необходимую шероховатость для достижения превосходной супергидрофобности на поверхностях. На основании измерений РСА и РФЭС авторы [92] предлагают следующий механизм формирования супергидрофобных поверхностей ZnO на цинковых подложках:

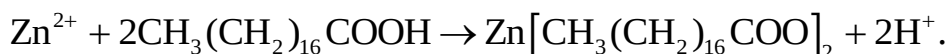


По мнению авторов, кристаллиты ZnO растут преимущественно в определенных ориентациях, что способствует снижению поверхностной энергии. Авторы полагают, что микро/наноструктуры могут удерживать большую часть воздуха внутри образующихся канавок, придавая поверхности превосходную супергидрофобность. Расчет на основе соотношения Кэсси-Бакстера (13) показал, что воздух занимает около 99.1% площади контакта между супергидрофобными поверхностями ZnO и водой. Авторы оценили устойчивость СГФ поверхностей при воздействии воздуха и захоронении в земле в течение 6 месяцев. В то же время значение θ оставалось практически неизменным, что указывает на то, что СГФ поверхность демонстрирует хорошую долгосрочную устойчивость на воздухе и в земле. Коррозионное поведение супергидрофобных поверхностей изучалось методами потенциодинамической

поляризации и импедансной спектроскопии в 3% растворе NaCl. Потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$) положительно увеличивается от -1.05 В голой цинковой подложки до -1.01 В СГФ поверхности. Соответственно, плотность тока коррозии ($i_{\text{кор}}$) образца с СГФ поверхностью ($7.249 \cdot 10^{-5}$ А/см²) уменьшается более чем в 2 раза по сравнению с чистой цинковой подложкой ($1.663 \cdot 10^{-4}$ А/см²)

Авторы [92] показали, что эти поверхности могут быстро и обратимо переключаться между супергидрофобностью и супергидрофильностью путем чередования УФ-освещения и темного хранения или термического отжига. Поверхности с обратимой смачиваемостью представляют значительный интерес для химических, биологических, электронных и микрофлюидных приложений. Кроме того, в работе [92] были изучены противообледенительные свойства пленок ZnO, в результате чего было установлено, что время замерзания оказалось на 1500 с позже.

Jain и др. [100] получили СГФ покрытие на Zn в два этапа. Они электрохимически осаждали слой Zn с полимодальной морфологией из водного раствора $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, как это было сделано в [92]. Однако на втором этапе они модифицировали свежеприготовленные поверхности путем погружения в 0.01 М метанольный раствор стеариновой кислоты при 22°C на 20 часов. В результате на поверхности образовалась игольчатая и ветвистая фрактальная морфология, которая определяет супергидрофобные свойства с $\theta = 156\text{--}166^\circ$ и углом скольжения $4\text{--}7^\circ$. По данным элементного анализа, обработка электроосажденных покрытий раствором стеариновой кислоты приводит к образованию стеарата цинка:



Исследованы антикоррозионные характеристики полученных супергидрофобных покрытий на основе цинка в 3.5 масс. % растворе NaCl. Наблюдалось значительное снижение $i_{\text{кор}}$ более, чем на порядок величины, по сравнению с непокрытой цинковой подложкой. Такие покрытия были устойчивы в воде в статических и динамических условиях, к механическому истиранию. Отличные супергидрофобные свойства покрытий были продемонстрированы при длительном воздействии воздуха (6 месяцев). «Статический» контактный угол практически не изменился.

В [101] электроосаждение цинка на стальную пластину с переменной плотностью тока позволило получить иерархическую микро-нано структуру. Последующее выдерживание пластины в 0.02 моль/л этанольном растворе стеариновой кислоты (СК) в течение 10 мин привело к образованию супергидрофобного покрытия с $\theta = 158.7^\circ$ и углом скатывания 6.4° . Значение θ на голой стальной поверхности составляет всего 79.1° , а значение θ голой стали, модифицированной СК, увеличилось до 102.6° . Значение угла смачивания водой модифицированных покрытий Zn составляет 158.7° из-за иерархической микро-нано структуры покрытия Zn. Авторы исследовали антикоррозионные свойства супергидрофобного покрытия Zn на стали в 3.5% растворе NaCl методом потенциодинамической поляризации и показали, что

покрытие ингибирует коррозию стали со значением $Z=97.75\%$. Эти данные были подтверждены импедансной спектроскопией. После 7 дней погружения и электрохимического испытания на коррозию значение θ СГФ цинкового покрытия снижается всего до 156.5° .

Супергидрофобизация Al и Mg

В [3] исследовалась защитная эффективность СГФ покрытия, сформированного на магниевом сплаве МА8 с добавками Mn и Ce (Mn – 1.5–2.5% масс. %, Ce – 0.15–0.35% масс. % и Mg – остальное) в 3% растворе NaCl. Для формирования гидрофобных и супергидрофобных покрытий использовался тот же гидрофобизатор, что и в [66]. Сначала проводилось плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) сплава МА8 в силикатно-фторидном электролите. Затем для создания гидрофобного покрытия образец выдерживался в течение 2 часов в 2% растворе гидрофобизатора в 99% декане. Полученное покрытие имело контактный угол $131 \pm 2^\circ$. Для создания супергидрофобного покрытия на гидрофобный слой наносились частицы аэросила ($\theta = 166 \pm 3^\circ$). По данным авторов, толщина гидрофобного покрытия составила один монослой, а супергидрофобного покрытия – 1–3 мкм. СЭМ-изображения супергидрофобного покрытия свидетельствуют о многомодальной шероховатости, обусловленной агрегацией наночастиц аэросила. Антикоррозионные свойства защитных покрытий изучались методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии после выдержки электродов в 3% растворе NaCl в течение получаса. Некоторые результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения потенциала, скорости коррозии и поляризационного сопротивления, наблюдаемые на сплаве МА8 в 3% растворе NaCl.

Покрытие	$-E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{А/м}^2$	$R_p, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$
Отсутствует	1.37	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^3$
ПЭО	1.34	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^4$
ПЭО+гидрофобизация	1.19	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^6$
ПЭО+супергидрофобизация	1.01	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^7$

Как видно, гидрофобные покрытия снижают скорость коррозии сплава на два порядка, а супергидрофобные покрытия – на три порядка. 24-часовая выдержка в хлоридной среде показала, что супергидрофобное покрытие сохранило почти на порядок более высокие изолирующие характеристики по сравнению с гидрофобным и меньшую тенденцию к снижению значений импеданса со временем.

Для получения супергидрофобного покрытия на сплаве Al AMg3 (масс. %: Mg – 3.2–3.8; Mn – 0.3–0.6; Si – 0.5–0.8; Ti – до 0.1; Cu – до 0.1; Zn – до 0.2; Fe – до 0.5; Al – остальное) [108] использовался тот же гидрофобизатор, что и при

супергидрофобизации сплава МА8 [3]. После ПЭО-обработки сплава и перед обработкой в дисперсии гидрофобизатора поверхность очищалась ультрафиолетовым излучением в плазме озона. Полученное СГФ покрытие характеризуется контактным углом смачивания, равным $165.5 \pm 3.5^\circ$. Антикоррозионные свойства СГФ покрытий изучались после 30-минутной выдержки в 3% растворе NaCl методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии. Коррозионный ток при наличии СГФ покрытия на 4 порядка ниже, чем для сплава без покрытия. Согласно данным импеданса, значение $|Z|_{f=0.01}$ для СГФ покрытия на 6 порядков больше, чем при его отсутствии.

В [103] супергидрофобные покрытия на подложках из алюминиевого сплава АА 6061 были получены путем химического травления в щелочном растворе NaOH с последующей пассивацией раствором стеариновой кислоты в этаноле. Химическое травление имеет технологические преимущества, заключающиеся в том, что оно является как экономически эффективным, так и легко масштабируемым. После травления в растворе 1 М NaOH в ультразвуковой ванне, промывки дистиллированной водой протравленная подложка из алюминиевого сплава была высушена при температуре 70°C в закрытой печи в течение более 10 часов. Затем подложка была погружена для пассивации в 0.01 М раствор СК в этаноле. Морфологический анализ образцов был выполнен с помощью СЭМ. Химический состав поверхностей был проанализирован с помощью РСА, ИК Фурье спектрометра и РФЭС.

Угол смачивания на подложке из алюминиевого сплава, протравленной NaOH, снизился до $34 \pm 4^\circ$ по сравнению со значением на исходной подложке, которая составляла $87 \pm 3^\circ$. И только выдержка в растворе СК в течение 24–60 мин привела к увеличению угла смачивания до $155 \pm 1^\circ$. В то же время поверхность подложки покрылась чешуйчатыми микро-нано структурами стеарата алюминия с низкой поверхностной энергией, обусловившими супергидрофобные свойства. Антикоррозионные свойства защитных покрытий изучались методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3.5 масс. % растворе NaCl. Поляризационное сопротивление, рассчитанное по поляризационным кривым СГФ поверхностей, полученных путем пассивации стеариновой кислотой в течение 60 минут, оказалось в 137 раз больше, а модуль импеданса в 70 раз больше для супергидрофобных поверхностей по сравнению с исходной поверхностью из алюминиевого сплава.

В [104] предложен простой метод изготовления СГФ покрытия на алюминии путем комбинации простого процесса химического травления в водном растворе HCl и постмодификации стеариновой кислотой в смеси N,N'-диметилформамида (ДМФ)/воды. Механически полированные алюминиевые листы (чистота 99.99%) выдерживались в 1 М растворе NaOH в течение 1 мин, промывались деионизированной водой и высушивались на воздухе при комнатной температуре.

Затем подложки Al подвергались химическому травлению в 2.6 М водном растворе HCl при комнатной температуре в течение 1.5 мин и промывались деионизированной водой. Далее подложки Al модифицировались в растворе СК в смеси ДМФ/вода, содержащей 0.01 М СК при 99°C в течение 0.5 ч. Авторы исследовали влияние объемного соотношения ДМФ и воды. Снимки СЭМ поверхности Al, протравленной HCl и модифицированной СК в растворителе смеси ДМФ/вода, показывают, что полученные поверхности обладают иерархически шероховатыми структурами. Толщина пленки составила 290–320 нм. Значение «статического» угла смачивания водой увеличивалось с увеличением объемной концентрации ДМФ в смеси, и при концентрации ДМФ 86, 90 и 100% значения θ составляли 154.2, 163.4 и 167.3°, соответственно. При более низких концентрациях ДМФ углы смачивания составляли менее 150°. Антикоррозионные свойства полученного супергидрофобного покрытия изучались методом потенциодинамической поляризации после 0.5, 4 и 48 ч выдержки в 0.6 М растворе NaCl. Результаты показали, что $i_{\text{кор}}$ модифицированной поверхности Al уменьшается, а $E_{\text{кор}}$ увеличивается по сравнению с голой подложкой даже после экспозиции в агрессивном водном растворе NaCl в течение 48 ч.

В [105] супергидрофобизация поверхности алюминия (чистота 99.9%) осуществлялась путем ее анодирования с последующей адсорбцией расплавленной миристиновой кислоты. Перед анодированием образцы отжигали при 500°C в течение 3 ч, полировали, выдерживали в 1 М растворе NaOH в течение 2 мин при 25°C, затем в 1 М растворе HNO₃ в течение 1 мин и промывали в деионизированной воде. Анодирование проводили при постоянном токе 0.32 А/см² в 15 масс. % растворе H₂SO₄ в течение 7 мин при перемешивании. Затем образцы химически модифицировали расплавленной миристиновой кислотой в течение 30 мин при 70°C. Далее пластины промывали в этаноле при 70°C, деионизированной воде и сушили в печи при 80°C в течение 1 ч. После анодирования на поверхности образца фиксировалось множество однородно распределенных нанопор со средним диаметром 50–60 нм. Химическая модификация придавала поверхности особую упорядоченную листообразную структуру. Полученное таким образом СГФ покрытие характеризовалось контактным углом 154°. Способность СГФ поверхности защищать алюминий от коррозии в стерильной морской воде (после 20 мин кипячения, 3.2 масс. % NaCl, pH = 8.02) изучалась методами ПП и импедансной спектроскопии. Измерения проводились после 1 часа экспозиции электрода в растворе. По расчетам авторов, доля смоченных площадей СГФ поверхности составляла 3%. По данным ПП, СГФ поверхность, в основном, влияет на ток анодной реакции алюминия, снижая его на 3 порядка по сравнению с чистым алюминием. Потенциал коррозии смещается в положительную сторону примерно на 0.2 В. По данным ЭИС, сопротивление переносу заряда в присутствии супергидрофобного покрытия увеличивается более, чем в 30 раз, по сравнению с непокрытым алюминием.

В некоторых случаях при получении СГФ покрытий рассматривалось совместное использование высших карбоксилатов и некоторых триалкоксисиланов (ТАС). Например, в [106] образцы сплава АД31 (масс. %: Al – 97.65–99.5, Fe – до 0.5, Si – 0.4–0.6, Mn – до 0.1, Cr – до 0.1, Ti – до 0.15, Cu – до 0.1, Mg – 0.45–0.9, Zn – до 0.2) травили в 10.0% NaOH растворе при $t=65^{\circ}\text{C}$ в течение 10 с (для создания необходимой шероховатости поверхности), промывали и погружали в этанольные растворы стеариновой кислоты и/или различных ТАС на 60 мин при $t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$. В качестве супергидрофобизаторов, помимо СК, использовали следующие ТАС: винилтриэтоксисилан (ВС) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и *n*-октилтриметоксисилан (ОТС) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Послойная обработка поверхности сплава АД31 в этанольных растворах ВС ($C_{\text{ВС}} = 10$ ммоль/л, 1 ч), а затем СК ($C_{\text{СК}} = 10$ ммоль/л, 1 ч) позволила получить СГФ покрытие с $\theta = 160^{\circ}$. Послойная гидрофобизация раствором другого ТАС – ОТС с $C_{\text{ОТС}} = 10$ ммоль/л (1 ч), а затем в СК с $C_{\text{СК}} = 10$ ммоль/л ($\tau = 1$ ч) также обеспечивает СГФ ($\theta = 159^{\circ}$). Образцы с супергидрофобными покрытиями были испытаны в различных средах (дистиллированная вода, 3.0 масс. % раствор NaCl, камера солевого тумана). Установлено, что наилучшая устойчивость гидрофобизированной поверхности и защита от коррозии наблюдаются при двухэтапной гидрофобизации поверхности: адсорбция сначала ТАС, предпочтительно ОТС, а затем СК. В дистиллированной воде послойное СГФ покрытие сохраняет эти свойства всего двое суток. Однако гидрофобизация поверхности и ее пассивное состояние сохраняются более месяца. В условиях соляной камеры наиболее устойчивым и гидрофобным остается покрытие, сформированное из растворов ОТС и СК: после 72 ч испытаний $\theta = 101^{\circ}$. Первые признаки коррозии на сплаве, испытанном в соляной камере, появились через 90 ч, что в 30 раз дольше, чем без покрытия. Ни СК, ни ОТС не обеспечивают такой защиты сплава в этих условиях. Согласно поляризационным измерениям в 3% растворе NaCl, наибольшее смещение потенциала питтингообразования $E_{\text{пт}}$ наблюдается при послойной СГФ поверхности Al в ОТС и СК: $E_{\text{пт}} = -0.44$ В по сравнению с $E_{\text{пт}} = -0.51$ В для образца Al без покрытий. Первые питтинговые поражения на образцах Al в 3% растворе NaCl появляются через 4 ч ($\tau_{\text{пт}} = 4$ ч), а для образцов, модифицированных ВС и СК, ОТС и СК $\tau_{\text{пт}} = 25$ и 30 ч соответственно.

Эти же авторы в [107] исследовали антикоррозионные свойства супергидрофобных покрытий, сформированных на образцах алюминиевого сплава 6063 после их лазерного текстурирования (ЛТ) обработкой в растворах ТАС. Использовались водные растворы метилтриэтоксисилана (МТЭС), винилтриметоксисилана (ВТМС), аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) и водно-этанольные растворы октилтриэтоксисилана (ОТЭС) и октадецилтриметоксисилана (ОДТМС). После ЛТ и последующей обработки образцов в 10 мМ растворах ВТМС, ОТЭС или ОДТМС поверхность становится супергидрофобной с $\theta = 155, 157$ и 160° соответственно. Свойства ЛТ покрытий в воде постепенно ухудшаются. СГФ

покрытия с ОТЭС и ОДТМС являются наиболее стабильными, сохраняя СГФ состояние в течение 21 и 28 дней, соответственно, однако даже после 70 дней испытаний в воде поверхность остается гидрофобной. В 0.05 М растворе NaCl покрытия ОТЭС и ОДТМС эффективно предотвращают локальную депассивацию. Результаты измерения ЭИС подтверждают более высокую защитную эффективность ОДТМС. В камере солевого тумана первые коррозионные поражения на текстурированном лазером сплаве 6063 с покрытиями ОТЭС и ОДТМС появились через 28 и 32 дня соответственно, тогда как на чистом сплаве это наблюдается через 8 часов испытаний.

В [108] предлагается простой и недорогой метод изготовления супергидрофобного покрытия на алюминии и стали путем химического травления с последующей модификацией стеариновой кислотой. Стальная подложка (масс. %: 96.30 – Fe, 1.34 – Cr, 1.33 – C, 1.03 – Mg) и блок алюминиевого сплава (масс. %: 92.81 – Al, 5.51 – Cu и 1.68 – Mg) были очищены ультразвуком в спирте после механической полировки металлографической абразивной бумагой. Затем их протравили в смеси $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Время травления составило 5 мин для стали и 20 мин для алюминиевого сплава. Затем их промыли, высушили и прогрели в печи при 80° в течение 30 мин. Далее эти подложки погружали в раствор СК и N,N'-дициклогексилкарбодиимида в н-гексане (5 ммоль/л) на 24 ч, а затем высушивали на воздухе. Подготовленные супергидрофобные поверхности стали и алюминиевого сплава показали углы смачивания водой 161 ± 1 и $156 \pm 1^\circ$, соответственно. Анализ РФЭС подтвердил наличие СК на поверхности алюминия и стали. СЭМ изображение СГФ поверхности стали показало полость, похожую на цветок, и островную структуру. Островки диаметром 10–20 мкм распределены среди зерен диаметром около 200 нм. Изображение супергидрофобной поверхности алюминиевого сплава, полученное с помощью СЭМ, показывает наличие микро-нано пор. По данным авторов, СГФ покрытия на Al и стали после 20 суток воздействия сред с pH от 1 до 14 сохранили свои свойства и показали значения θ , более 150° .

В [109] описывается формирование гидрофобного покрытия на сплаве Mg методом гидротермальной кристаллизации. Листы сплава Mg (AZ31) полировали, промывали ацетоном и деионизированной водой в ультразвуковой ванне и высушивали. Затем их помещали в автоклав с суспензией, содержащей соотношение $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3:1$, для формирования конверсионного покрытия гидротальцит/гидромагнезит. Процесс продолжался при 398°C в течение 12 часов. Для получения гидрофобного покрытия образцы погружали в 0.01 М этанольный раствор силанового связующего агента $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{--S}_4\text{--}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ на 12 часов и затем нагревали при 355 К в течение 2 часов. Изображение полученного покрытия, полученное с помощью СЭМ, показало наличие морфологии с иерархической структурой листа лотоса. Измеренный контактный угол составил около 130° . Антикоррозионные свойства гидрофобного покрытия изучались в 3.5%

растворе NaCl с помощью потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии. Гидрофобная поверхность демонстрирует более низкие плотности тока коррозии 0.432 мкА/см^2 по сравнению с 89.176 мкА/см^2 , типичными для сплава Mg. Результаты ЭИС показали, что импеданс полученного покрытия достигал 9000 Ом , свидетельствуя, что пленка может служить пассивным слоем с высоким сопротивлением переносу заряда. После 24-часового погружения в хлоридный раствор значение импеданса составило около 4000 Ом , что свидетельствует о том, что пленка все еще способна защищать сплав Mg от коррозии. Авторы отмечают, что, хотя использование силанового связующего агента не позволяет достичь супергидрофобного состояния, его применение экономично и экологично по сравнению с использованием фторалкилсилана и других фторсодержащих смесей.

В [110] оценили антикоррозионные свойства супергидрофобной пленки, полученной на магниевом сплаве AZ31 методом химического осаждения из паровой фазы с плазменным усилением. В качестве сырья использовалась газовая смесь триметилметоксисилана $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ и Ar. Время осаждения изменялось от 10 мин до 30 мин. Гидрофобность и среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки увеличивались с увеличением времени осаждения. Результаты ИК Фурье спектроскопии показали, что поверхность была покрыта гидрофобными группами – CH_3 . Значение контактного угла увеличилось от 105° при 10 мин нанесения покрытия до более 150° при 20 мин и более. Таким образом, супергидрофобные покрытия были сформированы при 20 и 30 мин их нанесения. Антикоррозионные свойства покрытия были исследованы в 5% растворе NaCl. По данным поляризационных кривых, $i_{\text{кор}}$ покрытого образца, полученного в течение 30 мин, на 3 порядка меньше, чем у сплава AZ31 без покрытия. По данным ЭИС, сопротивление переносу заряда этого же образца на два порядка больше, чем у AZ31 без покрытия. Авторы исследовали изменение статического угла смачивания супергидрофобной пленки, нанесенной в течение 30 мин на AZ31, в зависимости от времени погружения в растворы с pH 4, 7 и 10. При pH=4 угол смачивания уменьшался от 152.5° до 128.2° в течение 24 часов нахождения в растворе. При pH=7 статический угол смачивания сохранялся в пределах $150\text{--}140^\circ$ в течение 24 часов. При pH=10 его значение уменьшалось до 91.2° в течение 24 суток.

Другой простой способ получения супергидрофобного покрытия на магниевом сплаве путем химического травления и модификации поверхности описан в [111]. Подложки из магниевых сплавов AZ31 (состав, масс. %: Al – 2.5–3.5, Zn – 0.7–1.3, Mn – 0.38, Si – 0.0135, Cu – 0.001, остальное – Mg) были протравлены водным раствором 5 масс. % HNO_3 и 1 мМ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре, затем промыты в сверхчистой воде и этаноле и высушены при температуре около 150°C . Наконец, поверхности магниевых сплавов были модифицированы 2.0 масс. % раствором триэтоксиктилсилана в этаноле в течение 0.5 ч и затем нагреты при 150°C в течение 1 ч. Морфология поверхности, состав, смачиваемость и коррозионная

стойкость покрытия были исследованы с помощью СЭМ, РФЭС, измерения угла смачивания и электрохимического метода, соответственно. СЭМ анализ показал, что покрытие магниевого сплава довольно шероховатое и имеет относительно однородную микро- и нанопористую структуру, которая может улавливать большое количество воздуха, что определяет ее супергидрофобность. Значение θ составило около $157.3 \pm 0.5^\circ$ с небольшим углом скольжения менее 10° . СГФ покрытие показало хорошую стабильность на воздухе в течение 3 месяцев с уменьшением угла смачивания всего на $4-6^\circ$. Элементный анализ показал наличие силановой пленки на модифицированной поверхности магниевого сплава. Согласно данным потенциодинамической поляризации в 3.5% растворе NaCl, магниевый сплав с СГФ покрытием имеет значение $E_{\text{кор}}$ на 0.3 В более положительное и значение $i_{\text{кор}}$ на 3 порядка меньше по сравнению с голым магниевым сплавом. Авторы рассчитали по соотношению Кэсси-Бакстера (13), что воздух занимает 90% поверхности СГФ покрытия, а доля смоченных участков составляет 10%.

Другой простой метод получения супергидрофобного покрытия на Al был предложен в [112]. Подложки Al погружали в раствор NaClO (0.8, 2.0 и 3.0 масс. %) при комнатной температуре на 5–40 мин. Затем образцы переносили в этанольный раствор гексадецилтриметоксисилана на 1 ч, а затем выдерживали при 130°C в течение 0.5 ч в печи. Значения θ и угла скольжения (УС) зависят от концентрации NaClO и времени обработки в нем. Окисление Al 3% раствором NaClO в течение 15 мин с последующей обработкой HTS дало наилучшие результаты: $\theta = 165.4^\circ$, УС = 4.5° . Согласно СЭМ изображению, морфология покрытия в этом случае характеризовалась наличием микропиттингов/наночастиц. Это определяло супергидрофобность поверхности. При хранении на воздухе ($25 \sim 30^\circ\text{C}$, 50~60% Н) в течение двух месяцев супергидрофобное состояние сохранялось, и не было никаких признаков коррозионного поражения. Согласно данным ПП испытаний в 3.5 масс. % растворе NaCl, подложка Al с СГФ покрытием характеризовалась более высоким значением $E_{\text{кор}}$ и более низким значением $i_{\text{кор}}$ по сравнению с чистым Al. Испытания на длительную коррозионную стойкость проводились путем погружения образцов в водный раствор NaCl (3.5 масс. %) при комнатной температуре в течение 7 суток. Гидрофильный образец Al после этого испытания покрылся множеством трещин по всей поверхности. Подложка Al, защищенная СГФ покрытием, после испытания практически не изменилась.

В [113] на примере сплава Al–Mg (AMG) рассматривается дорогостоящий метод сочетания функциональной наноинженерии и наносекундного лазерного текстурирования с соответствующими режимами обработки, позволяющий превратить металл в супергидрофобный материал с исключительными механическими и химическими свойствами. Образцы сплава AMG (состав, масс. %: Al – 95.55, Mg – 2.9, Mn – 0.2, Cr – 0.05, Cu – 0.1, Fe – 0.4, Si – 0.4, Ti – 0.1, Zn – 0.2) после обезжиривания 1 М раствором KOH, промывки деионизированной водой и

сушки подвергались наносекундной лазерной обработке при $t=20-25^{\circ}\text{C}$. Были использованы два различных режима обработки образцов. Образец SPLT соответствовал однократной лазерной обработке, образец ILT соответствовал 10 повторным запускам. Оба типа лазерно-текстурированных образцов подвергались УФ-озоновой обработке. Далее гидрофобный агент фтороксисилан, состав которого приведен выше [66], был хемосорбирован из паровой фазы при $t=95^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч с последующей сушкой в печи в течение 1 ч при 130°C . Это привело к образованию слоя гидрофобного агента с низкой поверхностной энергией поверх лазерно-текстурированной поверхности. Морфология СГФ покрытия образцов SPLT и ILT содержит микро- и наноэлементы текстуры, что свидетельствует об образовании многомодальной шероховатости. Углы смачивания покрытий водой были больше 170° , а углы скатывания $1-2^{\circ}$.

Крайне высокая химическая устойчивость полученных покрытий подтверждена испытаниями в условиях перегретых и пересыщенных паров воды. При этом для обоих образцов наблюдалась незначительная деградация супергидрофобного состояния после 30 циклов, соответствующих 150 мин общего времени контакта с пересыщенными и перегретыми парами и 1200 мин воздействия насыщенных паров при $t=80^{\circ}\text{C}$. Высокая устойчивость супергидрофобного состояния подтверждается постоянством угла смачивания в течение 24 ч контакта с 3 М раствором KCl. По данным ПП электродов с супергидрофобным покрытием, после 10 суток погружения в 3 М раствор KCl образцы SPLT и ILT характеризуются значением $i_{\text{кор}}$ более, чем на 2 порядка, ниже, чем у необработанного образца сплава AMG. Более того, супергидрофобный образец ILT показывает ток коррозии $5 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$, что ниже, чем у образца SPLT. Даже после месяца непрерывного погружения образца ILT в 3 М KCl $i_{\text{кор}}$ оставался $<10^{-8} \text{ А/см}^2$ с $E_{\text{кор}}$ более, чем на 0.6 В, положительным, чем у необработанного образца AMG. Разница в защитных свойствах от коррозии образцов SPLT и ILT обусловлена изменением барьерных свойств модифицированного текстурированного слоя. Кроме того, изготовленные СГФ покрытия на сплаве AMG показали высокую устойчивость к абразивному износу песком и быстрому циклированию температур от жидкого азота до комнатных температур без заметного ухудшения супергидрофобных характеристик. Кроме того, авторы отмечают явление самовосстановления частично разрушенных механическими нагрузками супергидрофобных лазерно-текстурированных поверхностей при простом длительном воздействии атмосферы на поврежденные образцы или при термической обработке при 120°C .

Проблема: что измеряется и почему?

Читатель мог заметить, как часто выше использовалось слово «статический» (по отношению к углам смачивания (контактным углам)). Это представление сегодняшнего преобладающего лексикона в сообществе смачивающих поверхностей.

Мы не случайно сопровождали это слово кавычками в предыдущих разделах. В 2017 году была опубликована статья авторитетного сообщества [114], где они охарактеризовали этот термин как вводящий в заблуждение, а соответствующие измерения как бессмысленные. Значение имеет измерение измеримого угла смачивания, который является величиной, полученной из усредненных локальных контактных углов в каждой точке трехфазной контактной линии [115]. Поэтому выражение «статический угол смачивания» в этой статье следует воспринимать скорее как «измеряемый угол смачивания», который является истинно измеримым. Важно понимать, что мы измеряем. Это именно измеряемый угол смачивания, тогда как «статический угол смачивания» так точно определяется как что-то среднее между углами оттекания и натекания.

Еще более захватывающая вещь связана с параметром f (см. уравнение (13)). Идеи о том, что f и $1-f$ представляют доли твердой поверхности и воздуха, контактирующие с жидкостью, соответственно, по-видимому, остаются довольно популярными и касаются площадей поверхности (см. части настоящего обзора выше). В 2003 году C.W. Extrand убедительно показал [116], что истинный смысл параметров f и шероховатости r обнаруживает себя в ассоциации с линией контакта, а не с площадью поверхности под каплей. Затем было неоднократно подтверждено, что вариационная процедура, приводящая к уравнениям для измеряемых углов смачивания в различных режимах смачивания, не имеет ничего общего с площадями поверхности, а с линией контакта [117–119]. Таким образом, для эффективного измерения характеристик смачивания одной капли необходимо контролировать трехфазную линию контакта, что, по-видимому, является проблемой для многих лабораторий [120].

Другая проблема связана с измерениями характеристик смачивания на наклонных поверхностях. Излюбленным решением в исследованиях, связанных с этой проблемой, было закрепление сидячей капли на горизонтальной поверхности с последующим наклоном [121–125]. Проблема в том, что закрепление капли на горизонтальной поверхности, которая затем наклоняется, и на уже наклонной поверхности – это две физически разные задачи. В первом случае линия контакта должна быть окружностью, не искажающейся при наклоне из-за удерживающих сил. Во втором случае линия контакта представляет собой овал, и нет никаких оснований ожидать, что углы скольжения и все виды контактных углов будут одинаковыми. Измерения контактных углов на поверхностях, наклоненных перед закреплением капель, представляют собой особую проблему, поскольку из-за овальной формы контактной линии, (i) локальный контактный угол испытывает не менее 4 экстремумов вдоль контактной линии [115], (ii) небольшой наклон подложки в сторону камеры для удобства позиционирования базовой линии, рекомендуемый некоторыми производителями оборудования, вносит дополнительные погрешности; (iii) подгонка формы капли на основе уравнения Юнга-Лапласа не имеет ничего

общего с овалами и другими искаженными фигурами и т. д. Само собой разумеется, что многие явления, рассмотренные выше как процессы, связанные с коррозией или обледенением, происходят не обязательно на горизонтальных поверхностях.

Интересная вещь вытекает из общепринятых в научном сообществе протоколов измерения контактных углов [126]. Зависимость контактных углов от размера капли там не упоминается. Однако то, что такая зависимость, безусловно, имеет место, не является откровением. Недавно было выведено и проанализировано соответствующее приближенное уравнение [115]:

$$\cot \theta_1 / \cot \theta_2 \approx \sqrt{R_1 / R_2}, \quad (14)$$

где θ_i и R_i – измеряемые контактные углы и линейные размеры (радиусы) капель, соответственно. Может возникнуть вопрос, почему в это уравнение не включены масса капли или плотность жидкости. Его следует воспринимать именно как приближенное, как известное уравнение для периода колебаний маятника $T \sim \sqrt{1/g}$, не включающее угол отклонения, что разумно только при малых отклонениях. По аналогии, если бы уравнение (14) получило некоторую коррекцию в следующем порядке приближения, то зависимость от массы (плотности) капли обязательно возникла бы. Следующая экспериментальная задача, связанная с уравнением (14), состоит в том, чтобы выяснить, каковы отклонения от экспериментально наблюдаемых измеряемых контактных углов в зависимости от размера капли, природы жидкости и т. д. Ясно, что, чем больше капля, тем больше должны возникать отклонения.

Заключение

Электрохимическая коррозия металлов протекает с участием молекул воды в анодных и катодных парциальных электродных реакциях. Примерами служат катодные процессы кислородной и водородной деполяризации и механизмы анодной ионизации металлов по Хойслеру [33–35], Бокрису [36, 37] и Колотыркину-Флорианович [38]. В соответствии с этим гидрофобные (измеряемый контактный угол $\theta \geq 120^\circ$) и СГФ (супергидрофобные, $\theta \geq 150^\circ$) покрытия, основная роль которых заключается в создании барьера для доступа воды к металлической подложке, защищают металлы от коррозии. Однако пористая или богатая неровностями природа СГФ покрытий не создает полного прекращения доступа воды к металлу. Наличие до 10% смоченных участков на СГФ покрытии допускает возникновение двойного электрического слоя, электрохимической коррозии и проведение электрохимических измерений. Поскольку деградация СГФ покрытий сопровождается уменьшением измеряемого угла смачивания, то о стабильности покрытия лучше всего судить на основе зависимости $\theta(t)$.

В обзоре представлены методы (зачастую весьма затратные) получения СГФ покрытий на стали [2, 53–62, 64, 65, 67, 68, 70], Zn [49, 50, 91–101], Cu [40, 76–83, 85,

87–89], Al [74, 102, 108, 112, 113] и Mg [3, 109–111, 113], основанные на использовании лазерного текстурирования поверхности металла и плазменного травления с целью создания многомодальной шероховатости с последующим нанесением слоя вещества с низкой поверхностной энергией, в первую очередь, фтороксисиланов. Такие покрытия характеризуются измеряемыми углами смачивания $>170^\circ$, высокой стойкостью к абразивному износу песком, низким значением $i_{\text{кор}}$ ($\sim 10^{-8}$ А/см²) в 3 М растворе KCl. Исследование кинетических параметров парциальных электродных реакций на углеродистой стали с СГФ покрытием такого типа в растворе x М HCl + $(1-x)$ М NaCl показало, что они близки к таковым на незащищенной стальной поверхности. Это объясняется значительной шероховатостью СГФ покрытия, к результатам которой относится истинное значение площади смоченной поверхности, превышающее кажущееся значение на порядок.

Помимо этих методов получения СГФ покрытий, предлагаются простые, дешевые и экологически чистые способы, основанные на химическом травлении поверхности металла, химическом или электрохимическом осаждении металлов одинаковой или разной природы с последующей обработкой экологически безопасными гидрофобизаторами типа миристиновой или стеариновой кислот. Хороший эффект показала послойная обработка поверхности сплавов Al в этанольных растворах триалкоксисиланов, а затем СК после предварительного травления в щелочном растворе. Полученное СГФ покрытие характеризовалось контактным углом около 160° и испытывалось в различных средах (дистиллированная вода, 3.0 масс. % раствор NaCl, камера солевого тумана).

Для супергидрофобизации цинка предложены методы осаждения углеродных волокон, полученных деструкцией ацетилена, электрохимическое осаждение комплекса цинк-лауриламмин, электроосаждение покрытий ZnO и последующий термический отжиг без химической модификации, а также методы химической модификации поверхности с использованием СК.

СГФ покрытия на меди были изготовлены не только указанными выше способами, но и электроосаждением Ni или сплава Ni–Co без применения каких-либо материалов с низкой поверхностной энергией. Свежесформированные пленки таких покрытий являются гидрофильными, но после двухнедельной выдержки на воздухе они становятся СГФ ($\theta = 155, 163^\circ$). Супергидрофобизация, по-видимому, достигается за счет образования поверхностных оксидов и адсорбции углеводородов из атмосферного воздуха. Долговечность супергидрофобности оценивалась путем выдерживания СГФ покрытия из сплава Ni–Co на воздухе в течение более 4 месяцев.

В большинстве случаев защитная эффективность супергидрофобных покрытий исследуется после 0.5- или 1-часовой выдержки в растворах хлорида натрия, в редких случаях – после нескольких дней и еще реже – после месяца. Обычно коррозионные поражения наблюдаются в некоторых случаях после нескольких часов выдержки, в

лучшем случае – после месячной выдержки в солевом растворе. В воздушной атмосфере СГФ покрытия часто остаются стабильными в течение нескольких лет.

Результаты, обобщенные выше, позволяют нам предположить некоторую будущую потребность в исследованиях, в которых СГФ покрытия будут испытываться с существенно большей продолжительностью, приближающейся к реалистичным временам воздействия в промышленных и/или сельскохозяйственных приложениях. В то же время, как было показано в предыдущем разделе, другой потребностью является некоторое улучшение качества измерений видимого угла смачивания. Это будет относиться к сосредоточению на трехфазной контактной линии, параметры которой имеют решающее значение для расчетов соотношения смоченного/несмоченного, а не на площади поверхности под каплей [116]. Особую сложность представляет определение смачивающих свойств, когда капли закрепляются на наклонных поверхностях, а не на горизонтальных, которые затем наклоняются. При этом линия контакта оказывается овальной, а не круговой, что приводит к немонотонной зависимости локальных краевых углов от азимутального угла на поверхности и затрудняет корректное определение измеряемых краевых углов [115] при использовании такого оборудования, как обычные гониометры. Кроме того, зависимость измеряемых краевых углов от размера капли, ранее неоспоримая и имеющая в [115] свое оценочное выражение, названное формулой котангенса (14), заставляет задуматься о том, не нуждаются ли определения супергидрофобности и супергидрофильности в некоторой корректировке, в то время как общепринятые протоколы измерений явно не содержат такой зависимости [126].

Заключение

АКД – алкилкетеновый димер;

АПТЭС – аминопропилтриэтоксисилан;

ВС – винилтриэтоксисилан;

ВТМС – винилтриметоксисилан;

ГМДСО – гексаметилдисилоксан;

ДМФ – диметилформамид;

КП – конверсионное покрытие;

ЛТ – лазерное текстурирование;

МП – магнетитное покрытие;

МТЭС – метилтриэтоксисилан;

НКЭ – насыщенный каломельный электрод;

ОДТМС – октадецилтриметоксисилан;

ОТС – октилтриметоксисилан;

ОТЭС – октилтриэтоксисилан;

ОФП – оксифосфатное покрытие;

ОЦП – открытоцепной потенциал;

ПДМС – полидиметилсилоксан;
ПИ – поляризационные измерения;
ПП – потенциодинамическая поляризация;
ПЭА – полиэфиракрилат;
ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование;
СГФ – супергидрофобный;
СГФП – супергидрофобное покрытие;
СК – стеариновая кислота;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТАС – триалкоксисилан;
УВ – углеродное волокно;
УС – угол скольжения;
ЦТАБ – цетилтриметиламмонийбромид;
ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия.

Благодарности

Оба автора считают себя обязанными сослаться на более ранние обсуждения этой темы с заслуженным деятелем науки и техники Российской Федерации, профессором Владимиром Ильичом Вигдоровичем (*19.08.1937–†05.10.2018), чей вклад в будущие исследования оказал значительное влияние на наше понимание смачивания поверхностей и гидрофобизации, а также на интерпретацию представленных здесь результатов.

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина. Работа частично (Л.Е.Ц.) поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037).

Список литературы

1. Л.Б. Бойнович и А.М. Емельяненко, Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применение, *Успехи химии*, 2008, 77, № 7, 619–638. doi: [10.1070/RC2008v077n07ABEH003775](https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775)
2. Д.А. Алпысбаева, Д.Б. Вершок, А.М. Емельяненко, О.В. Батищев, Ю.И. Кузнецов и Л.Б. Бойнович, Супергидрофобизация низкоуглеродистой стали с конверсионными покрытиями, *Коррозия: материалы, защита*, 2013, № 8, 42–47.
3. С.В. Гнеденков, В.С. Егоркин, С.П. Синебрюхов, И.Е. Вялый, А.С. Пашинин, А.М. Емельяненко и Л.Б. Бойнович, Супергидрофобные композитные покрытия на поверхности магниевого сплава, *Вестник ДВО РАН*, 2013, № 5, 3–11.

-
4. Y. Wang, J. Xue, Q. Wang, Q.Q. Chen and J. Ding, Verification of icephobic/anti-icing properties of a superhydrophobic surface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, no. 8, 3370–3381. doi: [10.1021/am400429q](https://doi.org/10.1021/am400429q)
 5. G. Momen and M. Farzaneh, Facile approach in the development of icephobic hierarchically textured coatings as corrosion barrier, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **299**, 41–46. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.01.179](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.179)
 6. R. Menini, Z. Ghalimi and M. Farzaneh, Highly resistant icephobic coatings on aluminum alloys, *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2011, **65**, no. 1, 65–69. doi: [10.1016/j.coldregions.2010.03.004](https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.03.004)
 7. A. Lazauskas, A. Cuobiene, I. Prosycevas, V. Baltrusaitis, V. Grigaliunas, P. Narmontas and J. Baltrusaitis, Water droplet behavior on superhydrophobic SiO₂ nanocomposite films during icing/deicing cycles, *Mater. Charact.*, 2013, **82**, 9–16. doi: [10.1016/j.matchar.2013.04.017](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.04.017)
 8. M. Zou, S. Beckford, R. Wei, C. Ellis, G. Hatton and M.A. Miller, Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, no. 8, 3786–3792. doi: [10.1016/j.apsusc.2010.11.149](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.149)
 9. A.J. Meuler, J.D. Smith, K.K. Varanasi, J.M. Mabry, G.H. McKinley and R.E. Cohen, Relationships between water wettability and ice adhesion, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, no. 11, 3100–3110. doi: [10.1021/am1006035](https://doi.org/10.1021/am1006035)
 10. G. Momen, R. Jafari and M. Farzaneh, Ice repellency behaviour of superhydrophobic surfaces: Effects of atmospheric icing conditions and surface roughness, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **349**, 211–218. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.04.180](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.180)
 11. C. Antonini, M. Innocenti, T. Horn, M. Marengo and A. Amirfazli, Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems, *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2011, **67**, nos. 1–2, 58–67. doi: [10.1016/j.coldregions.2011.02.006](https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.02.006)
 12. V. Bahadur, L. Mishchenko, B. Hatton, J.A. Taylor, J. Aizenberg and T. Krupenkin, Predictive model for ice formation on superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2011, **27**, no. 23, 14143–14150. doi: [10.1021/la200816f](https://doi.org/10.1021/la200816f)
 13. L. Mishchenko, B. Hatton, V. Bahadur, J.A. Taylor, T. Krupenkin and J. Aizenberg, Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets, *ACS Nano*, 2010, **4**, no. 12, 7699–7707. doi: [10.1021/nn102557p](https://doi.org/10.1021/nn102557p)
 14. Y. Zhou, S. Niu and J. Lü, The influence of freezing drizzle on wire icing during freezing fog events, *Advances in Atmospheric Sciences*, 2013, **30**, 1053–1069. doi: [10.1007/s00376-012-2030-y](https://doi.org/10.1007/s00376-012-2030-y)
 15. V.F. Petrenko, The effect of static electric fields on ice friction, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**, 1216–1219. doi: [10.1063/1.357850](https://doi.org/10.1063/1.357850)
 16. IEEE guide for test methods and procedures to evaluate the electrical performance of insulators in freezing conditions, *IEEE Std 1783–2009*, 2009, 1–38. doi: [10.1109/IEEESTD.2009.5291198](https://doi.org/10.1109/IEEESTD.2009.5291198)

-
17. M. Farzaneh and O.T. Melo, Flashover performance of insulators in the presence of short icicles, *Int. J. Offshore Polar Eng.*, 1994, **4**, no. 2, 112–118.
 18. C. Laforte, J.I. Laforte and J.C. Carrier, How a solid coating can reduce the adhesion of ice on a structure, *Proceedings of the International Workshop on Atmospheric Icing of Structures (IWAIS)*, 2002, 1–5.
 19. S.A. Kulinich, S. Farhadi, K. Nose and X.W. Du, Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent? *Langmuir*, 2011, **27**, no. 1, 25–29. doi: [10.1021/la104277q](https://doi.org/10.1021/la104277q)
 20. V.F. Petrenko and S. Peng, Reduction of ice adhesion to metal by using self-assembling monolayers (SAMs), *Can. J. Phys.*, 2003, **81**, nos. 1–2, 387–393. doi: [10.1139/p03-014](https://doi.org/10.1139/p03-014)
 21. J.L. Laforte, M.A. Allaire and J. Laflamme, State-of-the-art on power line de-icing, *Atmos. Res.*, 1998, **46**, no. 1, 143–158. doi: [10.1016/S0169-8095\(97\)00057-4](https://doi.org/10.1016/S0169-8095(97)00057-4)
 22. J.J. Victor, D. Facchini and U. Erb, A low-cost method to produce superhydrophobic polymer surfaces, *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 3690–3697. doi: [10.1007/s10853-011-6217-x](https://doi.org/10.1007/s10853-011-6217-x)
 23. 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**, no. 1, 11–29. doi: [10.1007/s11998-015-9744-6](https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6)
 24. Linda Y.L. Wu, Q. Shao, X.C. Wang, H.Y. Zheng and C.C. Wong, Hierarchical structured sol–gel coating by laser textured template imprinting for surface superhydrophobicity, *Soft Matter*, 2012, **8**, no. 23, 6232–6238. doi: [10.1039/C2SM25371B](https://doi.org/10.1039/C2SM25371B)
 25. В.С. Багоцкий, Л.Н. Некрасов и Н.А. Шумилова, Электрохимическое восстановление кислорода, *Успехи химии*, 1965, **34**, № 10, 1697–1720.
 26. Л.И. Антропов и В.Ф. Панасенко, О механизме ингибирующего действия органических веществ сероводородной коррозии металлов, *Итоги науки и техники. Серия: Коррозия и защита металлов*, Москва, Изд-во ВИНТИ, 1975, № 4, 46–112.
 27. А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З.А. Иофа и Б.Н. Кабанов, *Кинетика электродных процессов*, Москва, Изд-во МГУ, 1952, 319 с.
 28. А.Н. Фрумкин, *Перенапряжение водорода. Избранные труды*, Москва, Наука, 1988, 240 с.
 29. V.I. Vigdorovich, T.P. D'yachkova, O.L. Pupkova and L.E. Tsygankova, Interrelation between kinetics of the hydrogen ion reduction on iron and the hydrogen diffusion flux into carbon steel in acidic solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, **37**, 1249–1257. doi: [10.1023/A:1013275427029](https://doi.org/10.1023/A:1013275427029)
 30. V. Marinović and A.R. Despić, Pyrophosphoric acid as a source of hydrogen in cathodic hydrogen evolution on silver, *Electrochim. Acta*, **44**, no. 23, 4073–4077. doi: [10.1016/S0013-4686\(99\)00123-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00123-1)

-
31. M.R. Gennero de Chialvo and A.C. Chialvo, Existence of two sets of kinetic parameters in the correlation of the hydrogen electrode reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, no. 5, 1619–1622. doi: [10.1149/1.1393407](https://doi.org/10.1149/1.1393407)
 32. C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia and H. Perrot, Investigation of hydrogen adsorption-absorption into thin palladium films: I. Theory, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, no. 11, A1925–A1936. doi: [10.1149/1.1797033](https://doi.org/10.1149/1.1797033)
 33. K. Bonhöffer and K.E. Heusler, Abhängigkeit der anodischen Eisenauflösung von der Säurekonzentration, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 1956, **8**, nos. 5–6, 390–393. doi: [10.1524/zpch.1956.8.5.6.390](https://doi.org/10.1524/zpch.1956.8.5.6.390)
 34. K. Bonhöffer and K.E. Heusler, Bemerkung über die anodische Auflösung von Eisen, *Z. Elektrochemie*, 1957, **61**, no. 1, 122–123.
 35. K.E. Heusler, Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische Verhalten des aktiven Eisens in sauren Lösungen, *Z. Elektrochemie*, 1958, **62**, no. 5, 582–587.
 36. J.O'M. Bockris, D. Drazic and A.R. Despic, The electrode kinetics of the dissolution and deposition of iron, *Electrochim. Acta*, 1961, **4**, nos. 2–4, 325–361. doi: [10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
 37. J.O'M. Bockris and D. Drazic, Kinetic of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities, *Electrochim. Acta*, 1962, **7**, no. 3, 293–313. doi: [10.1016/0013-4686\(62\)87007-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(62)87007-8)
 38. G.M. Florianovich, L.A. Sokolova and Ya.M. Kolotyркин, On the mechanism of the anodic dissolution of iron in acid solutions, *Electrochim. Acta*, 1967, **12**, no. 7, 879–887. doi: [10.1016/0013-4686\(67\)80124-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5)
 39. J.L. Song, W.J. Xu, X. Liu, Z.F. Wei and Y. Lu, Fabrication of superhydrophobic Cu surfaces on Al substrates via a facile chemical deposition process, *Materials Letters*, 2012, **87**, 43–46. doi: [10.1016/j.matlet.2012.07.077](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.077)
 40. S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh and M.A. Arenas, Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process, *Surface Coatings Technology*, 2015, **276**, 296–304. doi: [10.1016/j.surfcoat.2015.07.010](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.010)
 41. R. Blossey, Self-cleaning surfaces – virtual realities, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 301–306. doi: [10.1038/nmat856](https://doi.org/10.1038/nmat856)
 42. R. Fürstner, W. Barthlott, C. Neinhuis and P. Walzel, Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2005, **21**, no. 3, 956–961. doi: [10.1021/la0401011](https://doi.org/10.1021/la0401011)
 43. B. Bhushan, Y.C. Jung and K. Koch, Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2009, **25**, no. 5, 3240–3248. doi: [10.1021/la803860d](https://doi.org/10.1021/la803860d)
 44. R. Langer and D.A. Tirrell, Designing materials for biology and medicine, *Nature*, 2004, **428**, 487–492. doi: [10.1038/nature02388](https://doi.org/10.1038/nature02388)

-
45. Y. Liu, L. Mu, B. Liu and J. Kong, Controlled switchable surface, *Chemistry. A European Journal*, 2005, **11**, no. 9, 2622–2631. doi: [10.1002/chem.200400931](https://doi.org/10.1002/chem.200400931)
 46. E. Bormashenko, Young, Boruvka–Neumann, Wenzel and Cassie–Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, **345**, nos. 1–3, 163–165. doi: [10.1016/j.colsurfa.2009.04.054](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.054)
 47. A.A. Thorpe, V. Peters, J.R. Smith, T.G. Nevell and J. Tsibouklis, Poly(methylpropenoxyfluoroalkylsiloxane)s: a class of fluoropolymers capable of inhibiting bacterial adhesion onto surfaces, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **104**, no. 1, 37–45. doi: [10.1016/S0022-1139\(00\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00225-6)
 48. T. Nishino, M. Meguri, K. Nakamae, M. Matsushita and Y. Ueda, The Lowest Surface Free Energy Based on $-\text{CF}_3$ Alignment, *Langmuir*, 1999, **15**, no. 13, 4321–4323. doi: [10.1021/la981727s](https://doi.org/10.1021/la981727s)
 49. R. Qiu, D. Zhang and P. Wang, Superhydrophobic-carbon fibre growth on a zinc surface for corrosion inhibition, *Cor. Sci.*, 2013, **66**, 350–359. doi: [10.1016/j.corsci.2012.09.041](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.041)
 50. Y. Qing, C. Yang, C. Hu, Y. Zheng and C. Liu, A facile method to prepare superhydrophobic fluorinated polysiloxane/ZnO nanocomposite coatings with corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **326**, 48–54. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.11.100](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.100)
 51. J.T. Simpson, S.R. Hunter and T. Aytug, Superhydrophobic materials and coatings: a review, *Rep. Prog. Phys.*, 2015, **78**, no. 8, 086501. doi: [10.1088/0034-4885/78/8/086501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/8/086501)
 52. E. Vazirinasab, R. Jafari and G. Momen, Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review, *Surface and Coatings Technology*, 2018, **341**, 40–56. doi: [10.1016/j.surfcoat.2017.11.053](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053)
 53. L. Ejenstam, M. Tuominen, J. Haapanen, J.M. Makela, J. Pan, A. Swerin and P.M. Claesson, Long-term corrosion protection by a thin nano-composite coating, *Applied Surface Science*, 2015, **357**, 2333–2342. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.09.238](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.238)
 54. L. Ejenstam, A. Swerin, J. Pan and P.M. Claesson, Corrosion protection by hydrophobic silica particle-polydimethylsiloxane composite coating, *Cor. Sci.*, 2015, **99**, 89–97. doi: [10.1016/j.corsci.2015.06.018](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.06.018)
 55. L. Ejenstam, L. Ovaskainen, I. Rodriguez-Meizoso, L. Wegberg, J. Pan, A. Swerin and P.M. Claesson, The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection – The AKD example, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **412**, 56–64. doi: [10.1016/j.jcis.2013.09.006](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.09.006)
 56. D. Yu, J. Tian, J. Dai and X. Wang, Corrosion resistance of three-layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in seawater, *Electrochim. Acta*, 2013, **97**, 409–419. doi: [10.1016/j.electacta.2013.03.071](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.071)
 57. L.B. Boinovich, S.V. Gnedenkov, D.A. Alpysbaeva, V.S. Egorkin, A.M. Emelyanenko, S.L. Sinebryukhov and A.K. Zaretskaya, Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers, *Cor. Sci.*, 2012, **55**, 238–245. doi: [10.1016/j.corsci.2011.10.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.023)

-
58. Yu.I. Kuznetsov, D.B. Vershok, S.F. Timashev, A.B. Solovyeva, P.I. Misurkin, V.A. Timofeeva and S.G. Lakeev, Features of formation of magnetite coatings on low carbon steel in hot nitrate solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, **46**, 1155–1166.
59. С.В. Гнеденков, О.А. Хрисанфова и А.Г. Завидная, *Плазменное электролитическое окислирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах*, Владивосток, Дальнаука, 2008, 144 с.
60. A.M. Emelyanenko, F.M. Shagieva, A.G. Domantovsky and L.B. Boinovich, Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **332**, 513–517. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.01.202](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.202)
61. A. Garcia-Giron, J.M. Romano, Y. Liang, B. Dashtbozorg, H. Dong, P. Penchev and S.S. Dimov, Combined surface hardening and laser patterning approach for functionalising stainless steel surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **439**, 516–524. doi: [10.1016/j.apsusc.2018.01.012](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.012)
62. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, N.V. Shel, L.G. Knyazeva and E.D. Tanygina, The effect of nanocomposite superhydrophobic coating on corrosion and kinetics of electrode processes on steel in 0.5 M NaCl solution, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, **53**, no. 7, 1209–1214. doi: [10.1134/S2070205117070176](https://doi.org/10.1134/S2070205117070176)
63. D. Lv, J. Ou, M. Xue and F. Wang, Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution, *Applied Surface Science*, 2015, **333**, 163–169. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.02.012](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.012)
64. E.Y. Shel, V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova and M.B. Vigdorowitsch, Influence of the acidity of the medium and the activity of chloride ions on kinetics of partial electrode reactions on steel with a superhydrophobic surface in chloride media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, **7**, no. 4, 528–541. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-4-4](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-4)
65. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, A.M. Emel'yanenko, M.N. Uryadnikova and E.Yu. Shel, The effect of superhydrophobic coating on the electrochemical behavior of carbon steel in chloride and hydrogen sulfide-chloride environments, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 1, 171–181. doi: [10.17675/2305-6894-2020-10-1-10](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-1-10)
66. L. Boinovich and A. Emel'yanenko, A wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contract of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2012, **179**, 133–141. doi: [10.1016/j.cis.2012.06.010](https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.010)
67. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, M.N. Uryadnikova, K.A. Emel'yanenko, E.V. Chulkova and A.A. Uryadnikov, Protective effect of superhydrophobic coatings on carbon steel in different environments, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 1157–1167. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-19](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-19)

-
68. В.И. Вигдорович и С.А. Закурнаев, Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии, *Коррозия: материалы, защита*, 2009, № 2, 17–22.
69. L.B. Boinovich and A.M. Emel'yanenko, The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface, *Colloids Surf., A*, 2015, **481**, 167–175. doi: [10.1016/j.colsurfa.2015.05.003](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.003)
70. L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, A.V. Dorokhov, L.G. Knyazeva, N.V. Shel and L.D. Rodionova, Protection of steel with a superhydrophobic coating against atmospheric corrosion in conditions of livestock buildings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1638–1645. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-16)
71. T. Xiang, S. Ding, C. Li, S. Zheng, W. Hu, J. Wang and P. Liu, Effect of current density on wettability and corrosion resistance of superhydrophobic nickel coating deposited on low carbon steel, *Mater. Des.*, 2017, **114**, 65–72. doi: [10.1016/j.matdes.2016.10.047](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.047)
72. J. Tan, J. Hao, Z. An and C. Liu, Simple fabrication of superhydrophobic nickel surface on steel substrate via electrodeposition, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, **12**, no. 1, 40–49, doi: [10.20964/2017.01.15](https://doi.org/10.20964/2017.01.15)
73. H. Gao, S. Lu, W. Xu, S. Szunerits and R. Boukherroub, Controllable fabrication of stable superhydrophobic surfaces on iron substrates, *RSC Adv.*, 2015, **5**, no. 51, 40657–40667. doi: [10.1039/c5ra02890f](https://doi.org/10.1039/c5ra02890f)
74. A.B.D. Cassie and S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 546–551. doi: [10.1039/TF9444000546](https://doi.org/10.1039/TF9444000546)
75. Yu.I. Kuznetsov and G.V. Redkina, Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media, *Coatings*, 2022, **12**, no. 2, 149. doi: [10.3390/coatings12020149](https://doi.org/10.3390/coatings12020149)
76. T. Liu, S. Chen, S. Cheng, J. Tian, X. Chang and Y. Yin, Corrosion behavior of superhydrophobic surface on copper in seawater, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, no. 28, 8003–8007. doi: [10.1016/j.electacta.2007.06.072](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.072)
77. S. Chen, Y. Chen, Y. Lei and Y. Yin, Novel strategy in enhancing stability and corrosion resistance for hydrophobic functional films on copper surfaces, *Electrochem. Communications*, 2009, **11**, no. 8, 1675–1679. doi: [10.1016/j.elecom.2009.06.021](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.06.021)
78. Z. Chen, L. Hao, A. Chen, Q. Song and C. Chen, A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method, *Electrochim. Acta*, 2012, **59**, 168–171. doi: [10.1016/j.electacta.2011.10.045](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.045)
79. Л.Е. Цыганкова, А.А. Урядников, А.В. Дорохов, Н.В. Шель, А.Н. Дорохова и Н.А. Курьято, Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом, *Практика противокоррозионной защиты*, 2021, **26**, № 1, 7–16. doi: [10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1)
80. P. Wang, D. Zhang, R. Qiu and J. Wu, Super-hydrophobic metal-complex film fabricated electrochemically on copper as a barrier to corrosive medium, *Cor. Sci.*, 2014, **83**, 317–326. doi: [10.1016/j.corsci.2014.02.028](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.028)

-
81. P. Wang, D. Zhang, R. Qiu and J. Wu, Green approach to fabrication of a super-hydrophobic film on copper and the consequent corrosion resistance, *Cor. Sci.*, 2014, **80**, 366–373. doi: [10.1016/j.corsci.2013.11.055](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.055)
 82. S. Esmailzadeh, S. Khorsand, K. Raeissi and F. Ashrafizadeh, Microstructural evolution and corrosion resistance of super-hydrophobic electrodeposited nickel films, *Surface and Coatings Technology*, 2015, **283**, 337–346. doi: [10.1016/j.surfcoat.2015.11.005](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.005)
 83. S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh and M.A. Arenas, Super-hydrophobic nickel–cobalt alloy coating with micro-nano flower-like structure, *Chem. Eng. J.*, 2015, **273**, 638–646. doi: [10.1016/j.cej.2015.03.076](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.076)
 84. J. Long, M. Zhong, H. Zhang and P. Fan, Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **441**, 1–9. doi: [10.1016/j.jcis.2014.11.015](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.015)
 85. P. Liu, L. Cao, W. Zhao, Y. Xia, W. Huang and Z. Li, Insights into the superhydrophobicity of metallic surfaces prepared by electrodeposition involving spontaneous adsorption of airborne hydrocarbons, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **324**, 576–583. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.10.170](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.170)
 86. L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko, A.S. Pashinin, C.H. Lee, J. Drelich and Y.K. Yap, Origins of thermodynamically stable superhydrophobicity of boron nitride nanotubes coatings, *Langmuir*, 2012, **28**, no. 2, 1206–1216. doi: [10.1021/la204429z](https://doi.org/10.1021/la204429z)
 87. S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, M.A. Arenas and A. Conde, Corrosion behaviour of super-hydrophobic electrodeposited nickel–cobalt alloy films, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **364**, 349–357. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.12.122](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.122)
 88. M. Hashemzadeh, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh and S. Khorsand, Effect of ammonium chloride on microstructure, super-hydrophobicity and corrosion resistance of nickel coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2015, **283**, 318–328. doi: [10.1016/j.surfcoat.2015.11.008](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.008)
 89. В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова и Н.А. Поляков, Влияние условий электролиза и компонентов электролита на свойства супергидрофобных покрытий на основе меди, *Успехи в химии и химической технологии*, 2021, **35**, № 5, 72–73.
 90. В.Н. Кузьмин, В.Ф. Федоренко и С.Н. Сазонов, *Справочник фермера*, Москва, Росинформагротех, 2013, 616 с.
 91. P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, J. Wu and Y. Wan, Super-hydrophobic film prepared on zinc and its effect on corrosion in simulated marine atmosphere, *Cor. Sci.*, 2013, **69**, 23–30. doi: [10.1016/j.corsci.2012.10.025](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.025)
 92. B. Zhang, S. Lu, W. Xu and Y. Cheng, Controllable wettability and morphology of electrodeposited surfaces of zinc substrates, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **360**, 904–914. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.11.083](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.083)

-
93. P. Colson, A. Schrijnemakers, B. Vertruyen, C. Henrist and R. Cloots, Nanosphere lithography and hydrothermal growth: how to increase the surface area and control reversible wetting properties of ZnO nanowire arrays? *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, no. 33, 17086–17093. doi: [10.1039/C2JM33533F](https://doi.org/10.1039/C2JM33533F)
94. T.-T. Kao and Y.-Y. Chiu, Fabrication and wetting characteristics of vertically self-aligned ZnO nanorods formed by anodic aluminum oxide template, *J. Micro/Nanolithogr. MEMS MOEMS*, 2014, **13**, no. 1, 013003. doi: [10.1117/1.jmm.13.1.013003](https://doi.org/10.1117/1.jmm.13.1.013003)
95. B.-R. Huang and J.-C. Lin, A facile synthesis of ZnO nanotubes and their hydrogen sensing properties, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **280**, 945–949. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.05.112](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.112)
96. J. Elias, I. Utke, S. Yoon, M. Bechelany, A. Weidenkaff, J. Michler and L. Philippe, Electrochemical growth of ZnO nanowires on atomic layer deposition coated polystyrene sphere templates, *Electrochim. Acta*, 2013, **110**, 387–392. doi: [10.1016/j.electacta.2013.04.168](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.168)
97. S. Patra, S. Sarkar, S.K. Bera, G.K. Paul and R. Ghosh, Influence of surface topography and chemical structure on wettability of electrodeposited ZnO thin films, *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**, no. 8, 083507. doi: [10.1063/1.3493735](https://doi.org/10.1063/1.3493735)
98. H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang and D. Zhu, Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity, *Langmuir*, 2004, **20**, no. 14, 5659–5661. doi: [10.1021/la036280o](https://doi.org/10.1021/la036280o)
99. M. Gong, X. Xu, Z. Yang, Y. Liu, H. Lv and L. Liu, Structure, photoluminescence and wettability properties of well arrayed ZnO nanowires grown by hydrothermal method, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **10**, no. 11, 7762–7765. doi: [10.1166/jnn.2010.2856](https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2856)
100. R. Jain and R. Pitchumani, Fabrication and characterization of zinc-based superhydrophobic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2018, **337**, 223–231. doi: [10.1016/j.surfcoat.2018.01.014](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.014)
101. C. Hu, X. Xie, H. Zheng, Y. Qing and K. Ren, Facile fabrication of superhydrophobic zinc coatings with corrosion resistance by electrodeposition process, *New J. Chem.*, 2020, **44**, no. 21, 8890–8901. doi: [10.1039/D0NJ00561D](https://doi.org/10.1039/D0NJ00561D)
102. С.В. Гнеденков, В.С. Егоркин, С.Л. Синебрюхов и И.Е. Вялый, Супергидрофобные защитные покрытия на поверхности магниевого сплава, *Вестник ДВО РАН*, 2014, № 2, 522–61.
103. Y. Huang, D.K. Sarkar and X.G. Chen, Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemicaletching process and their corrosion resistance properties, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **356**, 1012–1024. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.08.166](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.166)
104. 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, *Cor. Sci.*, 2014, **83**, 86–93 doi: [10.1016/j.corsci.2014.02.003](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.003)

-
105. T. He, Y. Wang, Y. Zhang, Q. Lv, T. Xu and T. Liu, Super-hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater, *Cor. Sci.*, 2009, **51**, no. 8, 1757–1761. doi: [10.1016/j.corsci.2009.04.027](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.027)
 106. 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, *Mater. Corros.*, 2020, **71**, no. 1, 77–85. doi: [10.1002/maco.201911000](https://doi.org/10.1002/maco.201911000)
 107. A.M. Semiletov and Yu.I. Kuznetsov, Surface modification of aluminum alloy 6063 with trialkoxysilane solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 1, 293–306. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-1-17](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-1-17)
 108. Q. Wang, B. Zhang, M. Qu, J. Zhang and D. He, Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**, no. 7, 2009–2012, doi: [10.1016/j.apsusc.2007.08.039](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.039)
 109. J. Wang, D. Li, Q. Liu, X. Yin, Y. Zhang, X. Jing and M. Zhang, Fabrication of hydrophobic surface with hierarchical structure on Mg alloy and its corrosion resistance, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no. 22, 6897–6906. doi: [10.1016/j.electacta.2010.05.070](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.070)
 110. T. Ishizaki, J. Hied, N. Saito, N. Saito and O. Takai, Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, no. 23, 7094–7101. doi: [10.1016/j.electacta.2010.06.064](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.064)
 111. B. Yin, L. Fang, J. Hu, A.-Q. Tang, W.-H. Wei and J. He, Preparation and properties of super-hydrophobic coating on magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, no. 5, 1666–1671. doi: [10.1016/j.apsusc.2010.08.119](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.119)
 112. D. Lv, J. Ou, M. Xue and F. Wang, Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **333**, 163–169. doi: [10.1016/j.apsusc.2015.02.012](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.012)
 113. 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)
 114. A. Marmur, C. Della Volpe, S. Siboni, A. Amirfazli and J.W. Drelich, Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology, *Surface Innovations*, 2017, **5**, no. 1, 3–8. doi: [10.1680/jsuin.17.00002](https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00002)
 115. M. Vigdorowitsch, L.E. Tsygankova, V.V. Ostrikov and L.D. Rodionova, Beyond the Wenzel and Cassie-Baxter world: Mathematical insight into contact angles, *Math Meth Appl Sci.*, 2022, **45**, no. 17, 1–19. doi: [10.1002/mma.8462](https://doi.org/10.1002/mma.8462)
 116. C.W. Extrand, Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands, *Langmuir*, 2003, **19**, no. 9, 3793–3796. doi: [10.1021/la0268350](https://doi.org/10.1021/la0268350)
 117. L. Gao and T.J. McCarthy, How Wenzel and Cassie were wrong, *Langmuir*, 2007, **23**, no. 7, 3762–3765. doi: [10.1021/la062634a](https://doi.org/10.1021/la062634a)

-
118. E. Bormashenko, A variational approach to wetting of composite surfaces: Is wetting of composite surfaces a one-dimensional or two-dimensional phenomenon? *Langmuir*, 2009, **25**, no. 18, 10451–10454. doi: [10.1021/la902458t](https://doi.org/10.1021/la902458t)
 119. H.Y. Erbil, The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review, *Surface Science Reports*, 2014, **69**, no. 4, 325–365. doi: [10.1016/j.surfrep.2014.09.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.09.001)
 120. J.W. Drelich, L. Boinovich, E. Chibowski, C.D. Volpe, L. Holysz, A. Marmur and S. Siboni, Contact angles: history of over 200 years of open questions, *Surface Innovations*, 2020, **8**, nos. 1–2, 3–27. doi: [10.1680/jsuin.19.00007](https://doi.org/10.1680/jsuin.19.00007)
 121. R. Finn, M. Shinbrot and F. Milinazzo, The capillary contact angle, II: The inclined plane, *Math Meth Appl Sci.*, 1988, **10**, no. 2, 165–196. doi: [10.1002/mma.1670100206](https://doi.org/10.1002/mma.1670100206)
 122. R. Tadmor, Open problems in wetting phenomena: pinning retention forces, *Langmuir*, 2021, **37**, 6357–6372. doi: [10.1021/acs.langmuir.0c02768](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02768)
 123. J. De Coninck, F. Dunlop and T. Huillet, Contact angles of a drop pinned on an incline, *Phys. Rev. E*, 2017, **95**, 052805. doi: [10.1103/PhysRevE.95.052805](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.052805)
 124. M. Kumar, R. Bhardwaj and K.C. Sahu, Motion of a droplet on an anisotropic microgrooved surface, *Langmuir*, 2019, **35**, no. 8, 2957–2965. doi: [10.1021/acs.langmuir.8b03604](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03604)
 125. P. Katre, S. Balusamy, S. Banerjee and K.C. Sahu, An experimental investigation of evaporation of ethanol–water droplets laden with alumina nanoparticles on a critically inclined heated substrate, *Langmuir*, 2022, **38**, no. 15, 4722–4735. doi: [10.1021/acs.langmuir.2c00306](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00306)
 126. T. Huhtamäki, X. Tian, J.T. Korhonen and R.H.A. Ras, Surface wetting characterization using contact-angle measurements, *Nature Protocols*, 2018, **13**, 1521–1538. doi: [10.1038/s41596-018-0003-z](https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z)

Anti-corrosion effectiveness of superhydrophobic coatings on metals. Overview.

L.E. Tsygankova^{1*} and M.V. Vigdorowitsch^{2,3}

¹*Derzhavin State University, Internatsyonalnaya str. 33, 392000 Tambov, Russian Federation*

²*All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture, Novo-Rubezhny sidestr. 28, 392022 Tambov, Russian Federation*

³*Angara GmbH, Mörsenbroicher Weg 191, 40470 Düsseldorf, Germany*

*E-mail: vits21@mail.ru

Abstract

In the last two decades, fabrication of hydrophobic and superhydrophobic coatings on metals and practical application of those for self-cleaning, anti-icing, oil-water separation and especially anti-corrosion purposes has been intensively discussed in the research community. This review addresses metals and their relevant protection against corrosion under various conditions (in water, in chloride solutions, in atmosphere with aggressive components) through superhydrophobic materials and methods of fabrication of these. Under consideration are both technologically more advanced methods based on laser texturing of a metal surface or plasma etching to create multimodal roughness, followed by deposition of a layer of substance with low surface energy, primarily fluoroxysilanes, and also simpler, ordinarily environmentally friendly and less expensive approaches based on chemical etching of the metal surface, chemical or electrochemical deposition of metals of the same or different nature, followed by treatment with hydrophobising agents such as myristic or stearic acids. Studies of anti-corrosion properties of coatings were carried out predominantly by methods of electrochemical polarisation and electrochemical impedance spectroscopy and, in rare cases, by direct corrosion tests. This review mainly focuses on protection of iron, steels, copper, zinc, aluminium and magnesium.

Keywords: *superhydrophobisation, metals, corrosion protection, multimodal roughness, wetting, potentiodynamic polarisation, electrochemical impedance spectroscopy.*