

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук

На правах рукописи



Глухов Вячеслав Геннадьевич

**Формирование супергидрофобных композиционных
электрохимических покрытий на основе меди и хрома**

2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
к.х.н. Поляков Николай Анатольевич

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Явление супергидрофобности	11
1.1.1 Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия	11
1.1.2 Теоретические модели смачивания	12
1.1.3 Угол скольжения и гистерезис краевого угла	16
1.1.4 Морфология поверхности	17
1.2 Методы супергидрофобизации	19
1.2.1 Травление	19
1.2.2 Литография	24
1.2.3 Лазерное текстурирование	25
1.2.4 Химическое осаждение из паровой фазы	26
1.2.5 Золь-гель метод	28
1.2.7 Электрохимическое осаждение	29
1.3 Гидрофобизаторы	32
1.4 Композиционные электрохимические покрытия	37
1.4.1 Факторы, влияющие на морфологию КЭП	38
1.4.2 КЭП на основе меди	42
1.4.3 КЭП на основе хрома	44
1.5 Механическая прочность супергидрофобных покрытий	48
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	50
2.1 Составы электролитов	50
2.2 Нанесение покрытий	52
2.3 Гидрофобизация	53
2.4 Качественное определение супергидрофобности (эффект зеркала)	54
2.5 Измерение угла смачивания	55
2.6 Исследование морфологии поверхности и элементного состава осадков	56
2.7 Полировка меди	56

2.8 Определение толщины слоя гидрофобизатора	57
2.9 Ультразвуковые испытания	58
2.10 Испытания на истирание	58
2.11 Испытания покрытия струёй воды	59
2.12 Осаждение покрытий в гравитационном поле в ячейке с ламинарным потоком.....	60
2.13 Испытания в камере соляного тумана.....	61
2.14 Испытания по разделению воды и неполярных жидкостей	61
2.15 Определение воды в дизельном топливе по методу Карла Фишера	62
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	63
3.1 Супергидрофобные покрытия на основе дендритов меди.....	63
3.1.1 Осаждение покрытий	63
3.1.2 Исследование механической устойчивости покрытия.....	66
3.1.3 Гидрофобизация и коррозионные испытания.....	66
3.2 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cu-SiC.....	69
3.2.1 Осаждение КЭП.....	69
3.2.2 Гидрофобизация и морфология супергидрофобных КЭП Cu-SiC.....	71
3.3 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cu-MoS ₂ , осаждённого из электролита без добавления ПАВ	76
3.3.1 Осаждение КЭП.....	76
3.3.2 Морфология супергидрофобных КЭП Cu-MoS ₂	77
3.3.3 Исследование механической устойчивости супергидрофобного КЭП Cu-MoS ₂	78
3.3.4 Гидрофобизация и коррозионные испытания КЭП Cu-MoS ₂	79
3.4 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cu-MoS ₂ , осаждённого из электролитов с добавлением ПАВ.....	81
3.4.1 Осаждение КЭП.....	81
3.4.2 Исследование механической устойчивости КЭП Cu-MoS ₂ , полученных из электролитов с добавками ПАВ.....	84

3.4.3 Гидрофобизация и морфология Cu-MoS ₂ из электролитов с добавками ПАВ.....	85
3.5 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cu-MoS ₂ /Cr.....	87
3.5.1 Осаждение КЭП.....	87
3.5.2 Исследование механической устойчивости двухслойного КЭП Cu-MoS ₂ /Cr.....	88
3.5.3 Гидрофобизация и морфология двухслойного покрытия Cu-MoS ₂ /Cr .	88
3.6 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cr-MoS ₂ , Cr-SiO ₂ , Cr-Cr ₂ O ₃ и Cr-SiC.....	90
3.6.1 Осаждение КЭП.....	90
3.6.2 Исследование механической устойчивости супергидрофобных КЭП Cr-SiC	93
3.7 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cr-Nb ₂ N+Ta ₂ N.....	93
3.7.1 Осаждение КЭП.....	93
3.7.2 Исследование механической устойчивости супергидрофобного КЭП Cr-Nb ₂ N+Ta ₂ N	94
3.7.3 Гидрофобизация и морфология КЭП Cr-Nb ₂ N+Ta ₂ N.....	94
3.7.4 Коррозионные испытания супергидрофобных КЭП Cr-Nb ₂ N+Ta ₂ N.....	96
3.8 Характерные особенности плёнок использованных гидрофобизаторов.....	97
3.8.1 Строение гидрофобных плёнок на меди.....	97
3.8.2 Строение гидрофобных плёнок на медных КЭП.....	105
3.8.3 Строение гидрофобных плёнок на хrome	108
3.8.4 Строение гидрофобных плёнок на хромовых КЭП.....	110
3.8.5 Механическая устойчивость плёнок гидрофобизаторов	112
3.9 Разделение полярных и неполярных жидкостей посредством сит с КЭП Cu-MoS ₂ /стеариновая кислота и Cr-Nb ₂ N+Ta ₂ N/стеариновая кислота.....	115
3.9.1 Разделение масла и воды	115
3.9.2 Разделения воды и топлив.....	118
3.9.3. Испытания сит в отношении промышленных стоков	121

ГЛАВА 4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ.....	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ №1	156
ПРИЛОЖЕНИЕ №2	159

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Явление супергидрофобности часто наблюдается в живой природе. Это покрытые щетинками ножки водомерок, листья лотоса, лепестки роз, крылья цикад и бабочек и многое другое. Воссозданные людьми, подобные водоотталкивающие поверхности способны к самоочищению, защищают от обледенения и коррозии, снижают гидравлическое сопротивление в трубах, благодаря лиофильным свойствам, способны отделять частички масла от воды и пр.

Однако широкого внедрения супергидрофобных покрытий в промышленности до сих пор не произошло. Одним из главных сдерживающих факторов здесь зачастую является низкая механическая стойкость и как следствие недолговечность супергидрофобных свойств покрытий, а также в ряде случаев техническая сложность и длительное время обработки больших поверхностей.

В литературе описано сравнительно много способов формирования супергидрофобных поверхностей, в том числе, электрохимическими методами. Последние выгодно выделяются тем, что сравнительно легко масштабируемы, теоретически быстро позволяют обрабатывать большие площади поверхности и требуют, как правило, стандартное электрохимическое оборудование: источник тока, электролизер и т.п. Однако в большинстве литературных источников авторы предлагают электрохимические способы получения полимодальной поверхности, пригодной для дальнейшей гидрофобизации, основанные на электроосаждении дендритоподобных металлических осадков в условиях диффузионных ограничений, что, несомненно, отрицательно сказывается на механической прочности подобных поверхностных структур. В ряде случаев такое супергидрофобное покрытие просто смывается струей воды.

В связи с этим актуальной задачей является разработка электрохимических методов формирования супергидрофобных покрытий, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами. Учитывая физико-механические свойства композиционных электрохимических покрытий (КЭП), а также особенности их роста и микроструктуры, перспективным видится направление получения супергидрофобных покрытий на основе КЭП.

Кроме того, формирование электрохимических осадков с развитой морфологией поверхности, обладающей необходимой для супергидрофобизации

полимодалностью, представляет самостоятельный научный интерес, поскольку более традиционно в гальванотехнике разрабатываются процессы получения покрытий с более сглаженной морфологией поверхности.

В этой связи для установления физико-химических закономерностей формирования супергидрофобных КЭП в качестве объектов исследования интересны композиты на основе меди и хрома, в силу диаметрально различных особенностей кинетики их катодного осаждения.

Цель работы:

Разработка физико-химических основ процессов формирования супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома с улучшенными физико-механическими свойствами, исследование функциональных свойств полученных покрытий.

Для достижения поставленной цели в рамках настоящей работы решались следующие взаимосвязанные **задачи**:

- Установить влияние условий электроосаждения и состава электролитов-суспензий, в том числе концентрации и природы дисперсных частиц, на морфологию КЭП на основе меди и хрома. Определить оптимальные параметры для формирования полимодалной шероховатости осадков.

- Оценить влияние различных гидрофобизаторов и способов их нанесения на супергидрофобные свойства покрытий.

- Изучить физико-механические и коррозионные свойства покрытий. Выявить наиболее перспективные покрытия.

- Провести сравнительный анализ и определить основные факторы, влияющие на процесс формирования супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома.

- Оценить возможность практического применения супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома для разделения полярных и неполярных жидкостей, изучить границы их применимости.

Научная новизна

1. Впервые показана возможность улучшения физико-механических свойств супергидрофобных электрохимических покрытий на основе меди и хрома путем их электроосаждения из электролитов-суспензий с нанодисперсными частицами. Установлено, что соосажденные в покрытие агломераты наночастиц одновременно дисперсно-упрочняют металлическую матрицу и являются базовыми субмикро- и

микроструктурами с полимодальной шероховатостью, обеспечивающими супергидрофобные свойства КЭП после нанесения гидрофобизатора.

2. Впервые предложены КЭП Cu-SiC, Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr, Cr-Nb₂N+Ta₂N, которые после обработки рядом гидрофобизаторов (стеариновая кислота, карнаубский воск и др.), характеризуются краевым углом смачивания 155-162°, отличаются на 2-3 порядка лучшей износостойкостью в сравнении с супергидрофобными дендритными электрохимическими покрытиями, описанными в литературе, и могут быть использованы, в частности, для разделения полярных и неполярных жидкостей с эффективностью 94,5-99,9%.

Теоретическая и практическая значимость

Разработаны супергидрофобные КЭП Cu-SiC, Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr, Cr-Nb₂N+Ta₂N, сочетающие в себе высокое значение краевого угла смачивания, коррозионную устойчивость и сравнительную износостойкость. На их основе получены супергидрофобные сита для разделения полярных и неполярных жидкостей с высокими эксплуатационными свойствами. Показана их эффективность как в сборе масляных загрязнений с поверхности воды, так и регенерации нефтяных топлив от загрязнения влагой до допустимых значений.

Сформулированы общие физико-химические подходы для разработки процессов формирования супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома.

Методология и методы исследования

Для достижения цели диссертационного исследования использовался комплекс как традиционных электрохимических методов, так и современных физических и физико-химических методов анализа для характеристики полученных и испытанных покрытий, а также испытательных сред (смеси полярных и неполярных жидкостей).

Степень достоверности полученных результатов

Полученные в работе результаты сравнивались с известными литературными данными и не противоречат общим принципам формирования композиционных электрохимических покрытий, которые описаны в литературе. Используемые в работе методы исследования морфологии поверхности и химического состава супергидрофобных покрытий, испытательных сред позволяют надежно сравнивать и оценивать полученные результаты. Данные, полученные в ходе исследования, воспроизводимы, а результаты масштабируемы.

Положения, выносимые на защиту

1. Основные влияющие факторы и физико-химические подходы к формированию супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома.
2. Условия формирования КЭП Cu-SiC, Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr, Cr-Nb₂N+Ta₂N, которые после обработки рядом гидрофобизаторов: стеариновая кислота, 1-додекантиол, карнаубский воск и др., приобретают супергидрофобные свойства, отличаются улучшенными физико-механическими и коррозионными характеристиками.
3. Физико-химические и физико-механические свойства супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома.
4. Данные о возможности применения супергидрофобных КЭП на основе меди и хрома для разделения полярных и неполярных жидкостей.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на 16 конференциях, в частности на Всероссийской конференции с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (2021 г), Международных конференциях: «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии» посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ Вигдоровича В.И. (2019, 2021, 2023 г.г.), «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова (2017, 2020, 2024 г.г.), «Обработка поверхности и защита от коррозии», посвящённая году науки и технологий в РФ и 100-летию высшего образования в РХТУ им. Д.И. Менделеева (2021 г.), конкурсах молодых учёных ИФХЭ РАН в рамках конференций ФИЗИКОХИМИЯ 2019, 2020, 2021, 2022.

Публикации

Основные положения диссертации получили полное отражение в 20 научных работах, в том числе 4 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts, а также 16 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 2 патента РФ.

Личный вклад автора

Автором в работе лично получены все электрохимические данные, выполнены физико-химические и физико-механические испытания покрытий,

проведен поиск и сравнительный анализ литературных данных, спланированы исследования и систематизированы результаты изучения морфологии и химического состава образцов, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав: обзора литературы, методической части, результатов экспериментов, обсуждения результатов; заключения, списка сокращений и используемых обозначений, списка использованной литературы и 2 приложений. Общий объем работ: 159 страницы, включая 70 рисунков, 13 таблиц и библиографии из 185 наименований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ и частичной поддержке программы «УМНИК» Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере».

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Явление супергидрофобности

Характеристиками супергидрофобной поверхности являются краевой угол смачивания θ , гистерезис краевого угла и угол скольжения [1]. Явление супергидрофобности можно часто встретить в природе, например, у листьев лотоса [2-4], рисовых листьев [5, 6], крыльев бабочки [7] и красных лепестков розы [8, 9].

Форма капли жидкости, лежащей на твердой поверхности, определяется взаимодействием между молекулами на границах раздела фаз жидкость-твердое тело и жидкость-пар. Угол, образованный поверхностью твердого тела и касательной к капле жидкости в точке соприкосновения трех фаз, называется краевым углом смачивания θ . Твердая поверхность считается гидрофильной (рис. 1.1, а), если угол контакта с водой меньше 90° , гидрофобной (рисунок 1.1, б), если угол контакта с водой больше 90° , и супергидрофобной (рисунок 1.1, в), если угол контакта с водой больше 150° [1, 10].

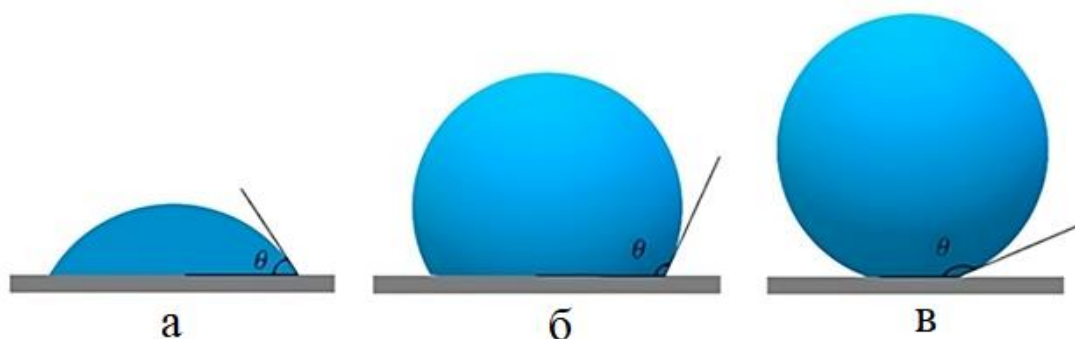


Рисунок 1.1 – Гидрофильная (а), гидрофобная (б) и супергидрофобная (в) поверхности [10]

1.1.1 Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия

Угол смачивания зависит от поверхностного натяжения и свободной поверхностной энергии. Поверхностное натяжение — это сила, которая возникает из-за сил притяжения между соседними молекулами жидкости в поверхностном слое, так что слой жидкости может действовать как упругий слой. Поверхностное натяжение равно силе на единицу длины (Н/м) или энергии на единицу площади

(Дж/м²) [11]. Небольшая капля любой жидкости стремится принять форму сферы для уменьшения своей свободной поверхностной энергии, сферическая форма связана с ее минимумом и наиболее устойчивым состоянием капли жидкости. Однако более крупные капли искажаются из-за силы гравитации и не могут сохранять данную форму. Таким образом, геометрическую форму в конечном виде капель малых размеров определяет поверхностное натяжение, тогда как форму капель больших размеров во многом определяет сила тяжести. Это обстоятельство вносит определенные методические затруднения при измерении краевого угла смачивания на супергидрофобных поверхностях из-за возможного искажения границы жидкость-твердое под действием силы тяжести, действующей на каплю.

Свободная поверхностная энергия является одним из основных параметров границы раздела фаз [12]. Свободная поверхностная энергия характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз. При изучении супергидрофобных поверхностей, особенно при термодинамическом равновесии (при постоянных температуре и давлении), свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение становятся почти равными [13]. Из-за низкой поверхностной энергии супергидрофобной поверхности капля воды становится сферической для уменьшения ее энергии и получения предпочтительной границы раздела фаз жидкость-пар [12].

1.1.2 Теоретические модели смачивания

Как уже упоминалось выше, рассматривая каплю жидкости на идеальной твердой поверхности (гладкой и химически однородной), можно выделить три границы раздела фаз: жидкость–пар, твердое тело–пар и твердое тело–жидкость, и, следовательно, три межфазных поверхностных натяжения соответственно σ_{LV} , σ_{SV} , σ_{SL} , за счет которых капля сохраняет свою форму при статическом равновесии (рисунок 1.2) [1]. Краевой угол может быть легко определен с помощью уравнения Юнга [11]:

$$\cos\theta_Y = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (1.1)$$

Модель смачивания, описываемая уравнением Юнга, называется моделью Юнга [14]. Необходимое условие растекания капли состоит в том, что $(\sigma_{SV} - \sigma_{SL}) > \sigma_{LV}$, то есть энергия для создания границы твердое тело–пар должна быть больше, чем для границы жидкость–пар. Если это условие не выполняется, капля не растекается и краевой угол (θ_Y) будет больше 90° [15].

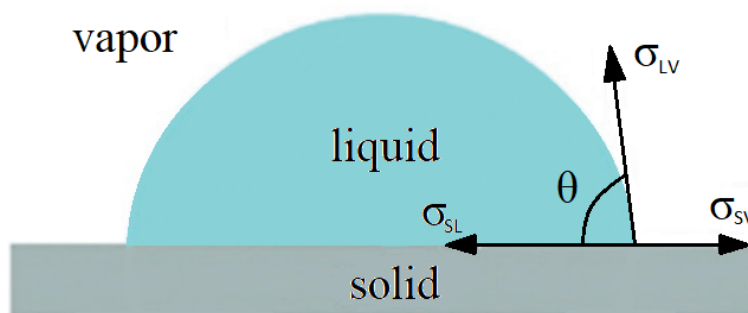


Рисунок 1.2 – Измерение краевого угла смачивания
на примере модели Юнга [16]

Уравнение Юнга применимо к плоским и гладким поверхностям, а краевой угол, определяемый поверхностным натяжением на трех границах раздела фаз, отражает собственную смачиваемость поверхности [1]. На самом деле, твердые поверхности являются шероховатыми и модель Юнга в данном случае неприменима [16, 17]. Связь между шероховатостью и краевым углом смачивания была объяснена Венцелем. Модель Венцеля, также называемая гомогенным режимом смачивания, описывает полное смачивание каплями воды шероховатой поверхности [18]. Роберт Венцель модифицировал уравнение Юнга, введя фактор шероховатости r_s , который является отношением фактической поверхности к геометрической:

$$\cos\theta_W = r_s \cdot \cos\theta_Y \quad (1.2)$$

где θ_W – кажущийся краевой угол [19].

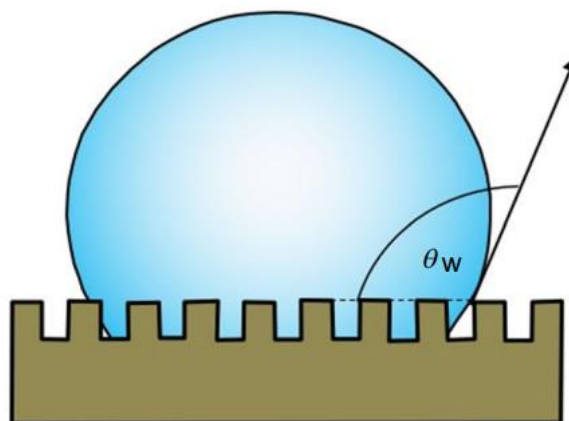


Рисунок 1.3 – Модель Венцеля (гомогенный режим смачивания) [20]

Согласно Р. Венцелю, в то время как поверхностные натяжения на границе раздела фаз жидкость-твердое тело и твердое тело-пар несколько увеличиваются из-за возрастания площади шероховатой поверхности, поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость-пар остается прежним (рисунок 1.3). Следовательно, видимый краевой угол увеличивается, чтобы сбалансировать повышенное поверхностное натяжение. Если гладкая твердая поверхность была гидрофобна, то при достижении достаточного уровня шероховатости она станет супергидрофобной [15], так как истинный краевой угол больше 90° и меньше кажущегося ($\theta_Y < \theta_W$) [16].

Поскольку в данной модели площадь контакта жидкость-твердое тело больше, то движение капли по твердой поверхности затруднено. В результате образуется липкая контактная поверхность, препятствующая подвижности капель жидкости [15].

Работа Р. Венцеля была дополнена А.Б.Д. Касси и С. Бакстером для пористых неоднородных поверхностей. Когда шероховатость гидрофобной поверхности очень высокая, для жидкости становится энергетически не выгодно смачивать всю поверхность. Вместо этого она соприкасается только с вершинами шероховатости, а впадины остаются заполнены воздухом (рисунок 1.4). Таким образом, образуются две границы раздела фаз в нижней части капли: жидкость-твердое тело и жидкость-пар [21].

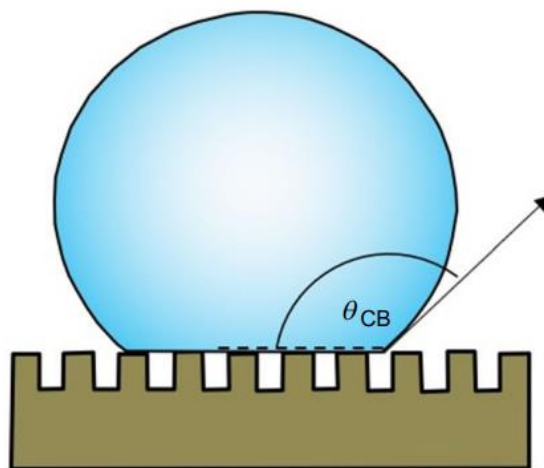


Рисунок 1.4 – Модель Касси-Бакстера
(гетерогенный режим смачивания) [20]

Модель Касси-Бакстера применима для гетерогенного режима смачивания и описывается следующими уравнениями:

$$\cos\theta_{CB} = f\cos\theta_Y + f - 1 \quad (1.3)$$

где f – доля отображения смоченной площади на плоскость подложки с учётом локального заполнения впадин, θ_{CB} – модифицированный кажущийся краевой угол, введенный из-за наличия воздушных карманов [22].

Уравнение Касси-Бакстера предполагает, что краевой угол θ_{CB} будет увеличиваться за счет минимизации доли поверхности соприкосновения твердой и жидкой фаз (то есть максимизации воздушных карманов) [15]. Капля жидкости при гетерогенном режиме смачивания может легко перемещаться по твердой поверхности. Это очень важно для создания эффекта самоочищения [23].

Следовательно, поверхность, демонстрирующая модель Касси-Бакстера, предпочтительнее для уменьшения смачивания и достижения супергидрофобности [1].

1.1.3 Угол скольжения и гистерезис краевого угла

Помимо морфологии и кажущегося краевого угла важными параметрами для оценки супергидрофобности являются угол скольжения и гистерезис краевого угла смачивания. Угол скольжения – это критический угол, при котором капля жидкости начинает скользить вниз по наклонной плоскости. У поверхности с более высоким краевым углом угол скольжения, как правило, меньше [24].

При размещении капли жидкости на твердую поверхность под углом θ_D , она подвергается силе поверхностного натяжения, а также силе тяжести, под действием которой образуется угол натекания θ_A и угол оттекания θ_R (рисунок 1.5). Капля будет иметь ассиметричную форму и останется неподвижной по достижению определенного угла наклона поверхности. Угол натекания θ_A всегда будет больше угла оттекания θ_R . Разницу между двумя этими углами называют гистерезисом краевого угла θ_H [15]:

$$\theta_H = \theta_A - \theta_R \quad (1.4)$$

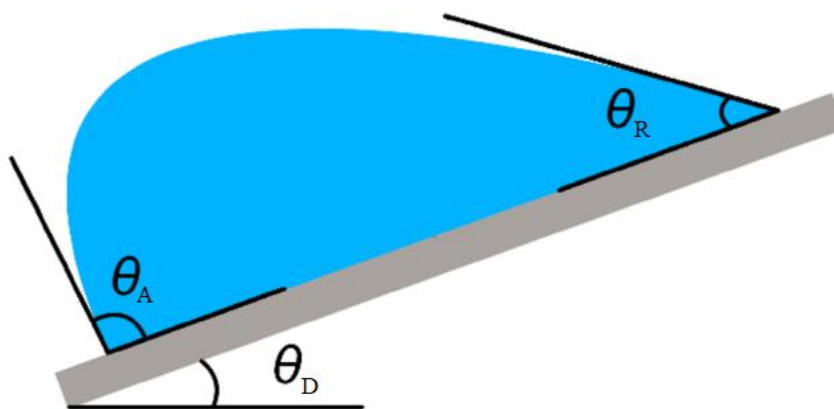


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение равномерного скольжения капли жидкости [10]

Добиться скатывания капли жидкости достаточно проблематично, если поверхность не имеет большого значения краевого угла (более 140°) и меньшего гистерезиса (менее 5°). Однако, если краевой угол больше 150° , капля жидкости скатывается, даже если гистерезис краевого угла больше 5° [25].

Из изложенных выше основных принципов ясно, что для получения супергидрофобного покрытия необходимы высокий кажущийся краевой угол и небольшой гистерезис краевого угла. Например, кажущийся угол смачивания тетрафторэтилена и некоторых органических гладких поверхностей с фторсодержащими концевыми группами может достигать только 120° . С ростом шероховатости поверхности он может быть увеличен до 150° и выше. При таком значении достигается супергидрофобность и облегчен сток воды с поверхности [15].

1.1.4 Морфология поверхности

Шероховатость, о которой уже упоминалось в разделе 1.1.2, является важным параметром для превращения гидрофобных поверхностей в супергидрофобные.

Морфология поверхности может иметь микромасштабные и/или наномасштабные структуры (рисунок 1.6) [25]. Воздух задерживается в углублениях шероховатости, создавая отрицательную разницу давлений по Лапласу. В результате состояние Касси-Бакстера может стабилизироваться, что приводит к супергидрофобности [26].

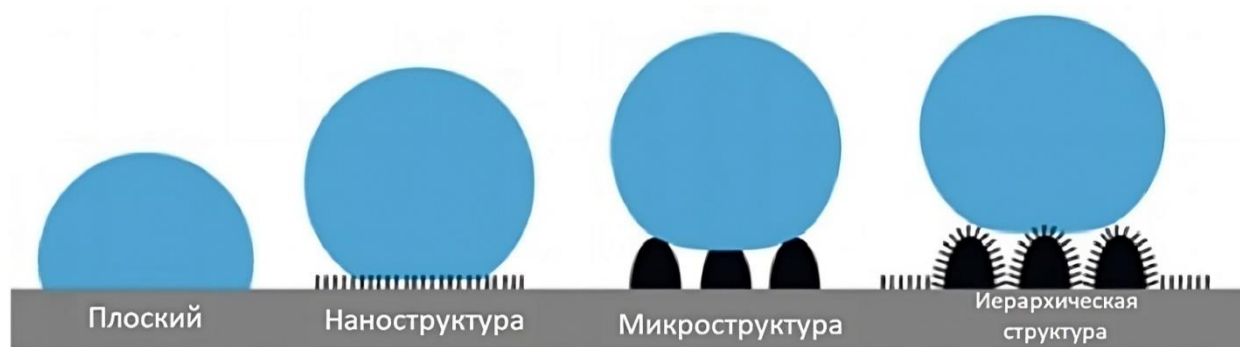


Рисунок 1.6 – Схема смачивания различных гидрофобных и супергидрофобных структур [22]

Наблюдения за естественными поверхностями, такими как лист лотоса, показывают, что на иерархически структурированной поверхности, обладающей многоуровневой (полимодальной) шероховатостью, легче достичь более высоких углов смачивания по сравнению с одноуровневыми. Это связано с тем, что площадь

контакта твердого тела с жидкостью на них значительно меньше [1]. Недавние исследования показали, что шероховатость на наноуровне играет важную роль и что, например, лист лотоса потеряет свои водоотталкивающие свойства, если удалить наноструктуру [27].

Выше были упомянуты два возможных режима смачивания, но в случае с полимодальной шероховатостью их можно разбить на четыре (рисунок 1.7). В работе [28] описаны эти возможные состояния смачивания в двухуровневых иерархических структурах. Вот эти потенциальные состояния:

- 1) Касси (m)-Касси (n),
- 2) Венцель (m)-Венцель (n),
- 3) Касси (m)-Венцель (n),
- 4) Венцель (m)-Касси (n),

где m и n обозначают микромасштаб и наномасштаб соответственно.

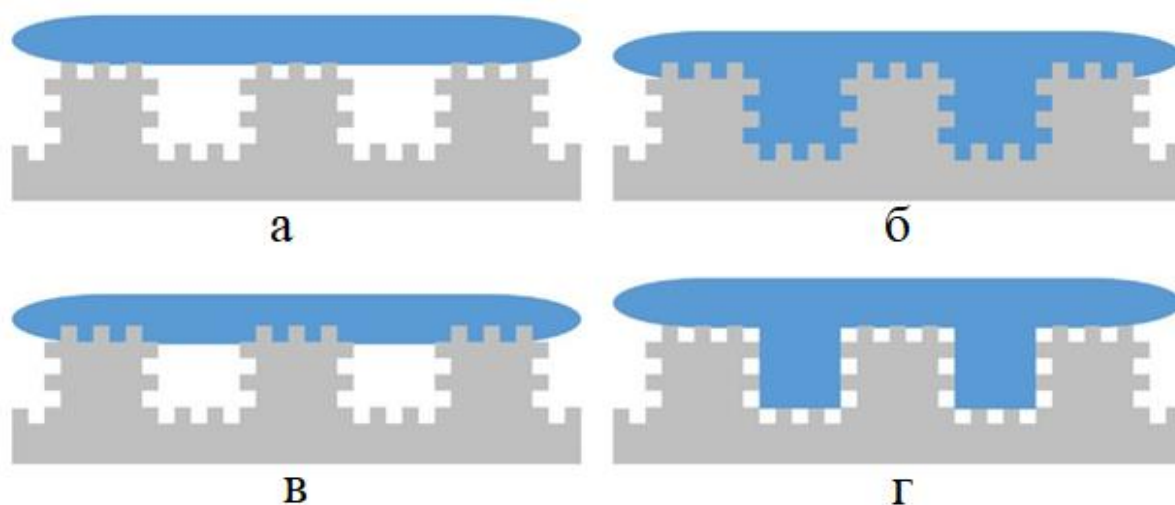


Рисунок 1.7 – Четыре возможных состояния смачивания в двухуровневых иерархических структурах: Касси (m)-Касси (n) (а), Венцель (m)-Венцель (n) (б), Касси (m)-Венцель (n) (в), Венцель (m)-Касси (n) (г) [1]

Наиболее предпочтительным для создания супергидрофобных поверхностей является состояние Касси (m) -Касси (n), так как оно соответствует наименьшей площади смоченной поверхности и следовательно, приводит к максимальном краевому углу.

1.2 Методы супергидрофобизации

Супергидрофобность — явление, которое в последние два десятилетия вызывает неугасающий интерес в научном сообществе [29-34]. Создание супергидрофобных поверхностей возможно благодаря множеству разнообразных методов. Причем к настоящему моменту имеется огромное количество оригинальных и обзорных публикаций, посвященных как самим методам формирования супергидрофобных поверхностей, так и исследованию функциональных свойств получаемых материалов. Несмотря на то, что каждый автор предлагает свой способ супергидрофобизации, большинство из них включает в себя два этапа.

Первым этапом является создание определенной шероховатости поверхности, удовлетворяющей модели Касси-Бакстера. Для этого можно использовать различные технологии, такие как травление, литография, лазерное текстурирование, гидротермальный синтез, химическое осаждение из паровой фазы, золь-гель метод, электрохимическое осаждение и другие.

Вторым этапом является модификация поверхности для достижения максимальной гидрофобности. На шероховатое покрытие наносится тонкий слой гидрофобизатора, причем для достижения требуемого эффекта может быть достаточно слоя в несколько молекул [35, 36].

1.2.1 Травление

Необходимая шероховатость поверхности может быть достигнута с помощью такого простого метода, как травление. Этот подход особенно эффективен при обработке металлических поверхностей. Шероховатость в данном случае достигается благодаря неравномерной разрушаемости различных кристаллических граней, а также преимущественному растворению высокоэнергетических центров дислокаций и примесей других металлов. Обычно для травления используются растворы окислителей, кислот или оснований.

Травление можно разделить на две основные категории: 1) сухое травление, такое как плазменное и реактивное ионное травление, и 2) влажное химическое травление [37].

Плазменное травление — это процесс селективного удаления материалов с поверхности реактивными радикалами плазмы. Определенные частицы плазмы реагируют с атомами на поверхности, а продукты реакции удаляются в виде газообразных соединений [38].

При использовании плазменного травления происходит избирательное удаление материала с поверхности, что обеспечивает получение более равномерной шероховатости на поверхности в сравнении с традиционными методами. Скорость травления может варьироваться в разных частях поверхности, в зависимости от химических свойств материала и соотношения плазмообразующих газов. Благодаря этому можно точно контролировать процесс травления и достичь необходимой глубины и формы впадин. В работах [39, 40] предполагается, что другие предварительно нанесённые наноструктуры могут быть использованы в качестве аналога фоторезистивной маски, чтобы добиться более высокой шероховатости поверхности. К примеру, для создания слоя фоторезиста на стеклянных подложках применяются полистироловые гранулы, которые наносятся с использованием различных химических методов. В данном случае, разрушение происходит в первую очередь в области этих гранул, так как слой стекла, находящийся под ними, легче подвергается воздействию кислорода. В результате, поверхность становится более шероховатой по сравнению с вариантом, где слой полистирола отсутствует [38].

В технологии плазменного травления применяется широкий спектр газов. Однако для создания микро- и наноструктур на различных подложках наиболее подходящими газами оказались O_2 , Ar и CF_4 . Особый интерес представляет использование CF_4 при разработке супергидрофобных поверхностей, поскольку исследования показали, что плазменное травление с помощью CF_4 не только

создает требуемый уровень шероховатости, но и одновременно фторирует поверхность, тем самым придавая ей гидрофобные свойства [41-43].

В исследовании [44] авторы достигли создания прозрачной супергидрофобной поверхности на основе полиэтилентерефталатной подложки. Это было достигнуто путем проведения селективного травления кислородной плазмой, за которым последовало химическое осаждение полиэтилентерефталата из паровой фазы. В качестве альтернативного способа гидрофобизации применяли нанесение тетраметилсилана методом плазменно-химического осаждения из газовой фазы, что позволило добиться аналогичных результатов без использования токсичных фторированных углеродных цепочек.

Реактивное ионное травление, как и плазменное, широко используется при работе с неметаллическими материалами, такими как стекло, пластмассы и кремниевые пластины. В ходе этого процесса плазменный разряд порождает реактивные атомы или ионы, которые воздействуют на поверхность материала, вызывая ее травление.

В работе, проведенной Д. Эбертом и Б. Бхушаном [45], был применен метод глубокого реактивного ионного травления для создания прозрачных супергидрофобных поверхностей. В этом методе подложка из полидиметилсилоксана подвергалась процессу травления с использованием плазмы кислорода и тетрафторида углерода (O_2/CF_4). Затем поверхности были подвергнуты фторированию для достижения желаемой супергидрофобности. В ходе исследования были изучены различные методы фторирования, и полученные результаты свидетельствуют о краевом угле смачивания до 169° и угле скольжения до 2° .

При влажном химическом травлении кислотные или щелочные растворы вытравливают примеси на металлических подложках, разрушая многие высокоэнергетические дислокационные центры. Разрушение этих участков приводит к формированию микро- и наноразмерных шероховатостей [46]. Химическое травление — недорогой и относительно простой подход, который

можно легко масштабировать. Однако из-за использования различных агрессивных кислот, таких как серная, щавелевая и фосфорная, этот метод не является экологически безопасным [37]. Также важно отметить, что характер получаемой шероховатости зависит от исходной микроструктуры металла, и разной степени ее взаимодействия с применяемыми кислотами. Это влияет на равномерность процесса травления и может приводить к неоднородному удалению материала. Как следствие, достигаемые углы смачивания могут сильно варьироваться в разных областях поверхности.

Относительно простой метод придания поверхности шероховатости описан в работе [47]. Поликристаллические металлы, такие как алюминий, подвергались обработке путём дислокационно-селективного химического травления. После обработки фторалкилсилианом протравленные металлические поверхности проявляли супергидрофобность, их краевой угол смачивания равнялся 156° , а угол скольжения был около 5° . С такой поверхности капли воды могут легко скатываться при небольшом наклоне.

Исследование, проведенное авторами в работе [48], дало значительные результаты. В данной работе они использовали химическое травление стальных подложек смесью серной кислоты и перекиси водорода. После этого протравленные стальные подложки были обработаны раствором фторсилана для химической модификации поверхности. В результате исследования были получены величины краевого угла смачивания и угла скольжения, составившие соответственно 164° и 1° , а также отмечена высокая стойкость к механическому истиранию.

С помощью химического травления можно сформировать на поверхности микроструктуры в виде пирамид. Авторы работы [49] представили метод создания супергидрофобной и светопоглощающей поверхности. Для этого они использовали КОН для формирования упорядоченных наноструктур на кремниевой пластине, а затем подвергли поверхность фторированию. Полученная поверхность обладала свойствами супергидрофобности и светопоглощающим эффектом. Максимальный

угол контакта с водой составил 169° при угле скатывания менее 3° .

В работе [50] Ю. Ванг и его коллеги создали супергидрофобное покрытие в виде цветка на магниевом образце с использованием химического травления. Для этого были использованы H_2O_2 , H_2SO_4 , этанол и стеариновая кислота. Полученное покрытие обладало краевым углом смачивания 154° и углом скатывания 3° . Кроме того, оно демонстрировало четырехкратное увеличение коррозионной стойкости супергидрофобной поверхности по сравнению с исходным металлом. Это было подтверждено при погружении в раствор NaCl на 1 час. Исследование показало, что химическое травление с использованием соответствующих реагентов позволяет создавать высокоэффективные супергидрофобные покрытия на металлических поверхностях.

В исследовании [51] на алюминиевой подложке была создана полимодальная шероховатость методом химического травления. Поверхность последовательно травил растворами CuCl_2 и HCl для формирования микро- и наномасштабной структуры, соответственно. В качестве гидрофобизатора использовался гексадецилтриметоксисилан. Полученное супергидрофобное покрытие имело краевой угол смачивания $161,9^\circ$ и угол скольжения $6,8^\circ$. Авторами работы был проведен эксперимент с замораживанием поверхности в течение 50 мин, результаты которого показали, что покрытие обладает противообледенительными свойствами.

Исходя из анализа литературы основной минус супергидрофобизации методом травления – это короткие диапазоны времени обработки, в которых получается необходимая шероховатость поверхности, и зависимость результата от изначальных микроструктуры, структуры, химического и фазового состава поверхности, стабильность которых для промышленных материалов всегда под вопросом.

1.2.2 Литография

Литография является хорошо зарекомендовавшим себя методом создания периодических микро- и наноструктур большой площади [52]. Для создания шероховатости широко применяются методы фотолитографии и электронно-лучевой литографии, которые изначально разработаны для обработки полупроводников в электронике. Эти методы позволяют точно контролировать размеры (ширину, высоту и расстояния между элементами) и формы (столбы или отверстия, граненые или закругленные, сплошные или прерывистые) поверхностных структур с использованием литографического рисунка. Создание таких контролируемых поверхностных неровностей сыграло важную роль в расширении фундаментального понимания о влиянии геометрии микроструктур на супергидрофобность. Эти исследования помогли лучше понять, как геометрические характеристики поверхности влияют на ее способность отталкивать воду и обеспечивать высокую гидрофобность [25].

Действие фотолитографии основано на засвечивании слоя через узорчатую маску для активации определенных областей. Она позволяет создавать четко очерченные поверхности и получать множество копий одного объекта. Данный вид обработки поверхности часто используется для исследования теорий смачивания. Фотолитография позволяет варьировать значения и симметрию шаблонов, чтобы изучить влияние этих изменений на физические свойства поверхностей. Еще одно преимущество фотолитографии заключается в том, что это стандартный микротехнический процесс, который легко интегрируется в производство устройств [53-57].

К сожалению, из-за высокой энергоемкости фотолитография является дорогостоящим методом для массового производства.

В работе [58] был предложен метод создания супергидрофобных поверхностей на кремниевой подложке без последующей химической обработки. Полученные поверхности имели краевой угол смачивания 166° и угол скатывания 5° . Исследователи объяснили такую высокую водоотталкивающую способность

воздушными карманами, которые существуют между нановыступами и поддерживаются под действием отрицательного капиллярного давления. Этот метод является эффективным способом создания супергидрофобности с контролируемыми свойствами на полупроводниковых материалах.

Мартинес Е. и ее коллеги провели исследование [59], в ходе которого использовали электронно-лучевую литографию для создания массивов нановыступов на поверхности кремниевой пластины, с целью получения супергидрофобных свойств. После этого узорчатые поверхности были обработаны октадецилтрихлорсиланом. Авторы данной работы изучили поведение капель воды на созданных поверхностях и получили следующие результаты: контактный угол составил 164° , а угол скольжения был около 1° .

1.2.3 Лазерное текстурирование

Лазерное текстурирование – это метод бесконтактного удаления части материала с поверхности. В этом процессе подложка облучается лазерными импульсами, которые создают на ней микро- и наноразмерные структуры [60]. Лазерное текстурирование дает возможность контролировать шероховатость поверхности [61].

Изготовление функциональных поверхностей с использованием лазерного текстурирования открывает новые перспективы, объединяющие высокую точность и гибкость процесса. Существующие методы на основе ультракоротких импульсов обычно используются для создания микромасштабных узоров и периодических наноразмерных элементов на металлических подложках.

Лазерная обработка требует сканирования металлических поверхностей с высоким разрешением, что увеличивает время обработки каждой единицы площади [62].

Сразу после процесса лазерного текстурирования металлов поверхность часто приобретает супергидрофильные свойства. В результате такой обработки под воздействием высокой энергии лазера на покрытии образуются оксиды. Оксиды металлов обычно гидрофильны, так как их электронная структура способствует

образованию водородных связей [60]. Именно поэтому полученная поверхность требует дополнительной химической обработки для придания ей супергидрофобных свойств.

В работе [63] было получено супергидрофобное покрытие путем лазерного текстурирования и простой модификации силаном. Применение фемтосекундных импульсов лазера в двух взаимно перпендикулярных направлениях позволило создать иерархическую поверхностную структуру на титане. После облучения лазером поверхность приобрела гидрофильные и даже супергидрофильные свойства. Однако после обработки поверхности силаном угол смачивания составил $163,7^\circ$, а угол скольжения составил $4,5^\circ$.

Авторы исследования [64] использовали импульсный CO_2 -лазер для создания полимодальной шероховатости на полидиметилсилоксане, вулканизированном посредством дикумилпероксида. Пористость и морфология покрытия играют важную роль в его смачиваемости. Лазерное облучение способствует упорядочиванию молекулярных цепей на поверхности полидиметилсилоксана, придавая ему супергидрофобные свойства по сравнению с исходным состоянием. Краевой угол смачивания увеличился с 105° до 175° , а угол скольжения составил около 5° .

Несмотря на все преимущества лазерного текстурирования, данный метод является слишком дорогим для производства в промышленных масштабах, так как обладает невысокой производительностью и большой энергоемкостью.

1.2.4 Химическое осаждение из паровой фазы

Химическое осаждение из паровой фазы — еще один распространенный метод изготовления супергидрофобных поверхностей [10]. В этом методе газообразные вещества осаждаются на твердую подложку образуя тонкий пленочный слой [65].

Существует множество работ по созданию супергидрофобных покрытий с помощью химического осаждения из паровой фазы [66-68] Например, в работе [66]

предложен одноэтапный метод химического осаждения из паровой фазы при 40 °C с использованием смеси паров тетраэтоксисилана, винилтриметоксисилана, аммиака и воды. Аммиак катализировал гидролиз тетраэтоксисилана с последующей конденсацией образующихся наночастиц SiO_2 , винилтриметоксисилан обеспечил гидрофобизацию поверхности. На различных подложках (стекло, алюминий, кремний) был достигнут контактный угол свыше 160° и угол скатывания менее 5°.

Не менее впечатляющих результатов достигли авторы работы [69]. Они использовали свечную сажу в качестве подложки, на которую был осаждены кремнезём и тетраэтоксисилан. Для снижения поверхностной энергии полученные оболочки были покрыты полуфторированным силаном методом химического осаждения из паровой фазы. Максимальный краевой угол смачивания на таких покрытиях превышал 165°, а угол скольжения был менее 1°, что является ярким проявлением супергидрофобности.

Преимущество использования данного процесса заключается в том, что полученные чистые материалы обладают высокой плотностью и развитой морфологией поверхности, а также имеют однородное покрытие с хорошей адгезией на изделиях сложной формы. Свойствами покрытия можно легко управлять путем контроля параметров осаждения и использования широкого спектра химических веществ для осаждения в течение длительного времени.

Однако у процесса осаждения из паровой фазы есть ряд недостатков, таких как использование токсичных, коррозионно-активных, горючих и взрывоопасных газов, которые могут вызвать угрозу безопасности жизни человека, а многокомпонентное покрытие трудно наносить из-за различных скоростей испарения компонентов [70].

1.2.5 Золь-гель метод

Золь-гель метод относится к влажным методам обработки. Процесс начинается с гидролиза и поликонденсации исходного раствора для превращения его в гель. Впоследствии гелеобразная структура подвергается старению, высыханию, уплотнению и кристаллизации [10].

В работе [71] методом золь-гель осаждения удалось получить супергидрофобную медную подложку. Оптимальный золь был приготовлен из метилтриэтоксисилана ($\text{CH}_3\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$), метанола и воды при молярном соотношении 1:19,1:4,31 соответственно (при взаимодействии с водой метилтриэтоксисилан разлагался с образованием золя из частиц кремнезёма покрытых -CH_3 группами). Исследование морфологии поверхности показало присутствие на подложке шаровидных частиц кремнезёма размером от 8 до 12 мкм. Покртия показали статический угол контакта с водой до 155° и угол скольжения в 7° . Интерес к данному исследованию вызывает тот факт, что супергидрофобные свойства сохранялись при выдержке в течение 100 ч в 50% растворе HCl , что говорит об устойчивости покрытия к агрессивным средам. Супергидрофобные свойства сохранялись даже при значительной деформации подложки.

Авторы работы [72] применили метод распыления для нанесения золь-гель композита из пирогенного диоксида кремния и перфторалкилметакрилового сополимера на поверхности стекла и алюминия. Полученные образцы обладали супергидрофобными и олеофобными свойствами с краевым углом смачивания 158° , 146° и 113° для воды, этиленгликоля и смазочного масла соответственно.

В исследовании [73] была синтезирована супергидрофобная композитная плёнка с длительной устойчивостью к воздействию окружающей среды. Для приготовления золя использовался модифицированный стеариновой кислотой хлорид цинка и этанол. Затем его распыляли на поверхность стекла. В результате контактный угол с водой составил 165° , а угол скольжения – менее 2° .

Золь-гель метод является привлекательным вариантом для создания различных наноструктур с многочисленными морфологическими особенностями,

объёмных наноматериалов и супергидрофобных покрытий, так как он прост в использовании, экономичен, быстр и обладает низкой температурой обработки, а также не наносит вред окружающей среде. Это один из наиболее предпочтительных методов получения покрытий хорошего качества толщиной порядка нескольких микрон, и в определенной степени схож с методами физического осаждения [12]. Тем не менее, золь-гель метод также имеет некоторые недостатки, включая объёмную усадку, образование трещин при сушке, низкую адгезию, уплотнение при спекании и необходимость систематического контроля процесса [65].

1.2.7 Электрохимическое осаждение

Электроосаждение является эффективным методом формирования супергидрофобных покрытий на различных подложках благодаря его сравнительно низкой стоимости, воспроизводимости процесса, масштабируемости и простоте [37]. В промышленности уже существует широкий выбор оборудования для создания гальванических покрытий, которое легко может быть адаптировано для создания супергидрофобных покрытий без значительных затрат на переоборудование.

Среди многочисленных методов достижения шероховатости электрохимическое осаждение выделяется как один из самых перспективных. Он обладает рядом преимуществ, включая сравнительно легкую контролируемость кинетики роста поверхностных структур и возможность создания разнообразных морфологий на больших поверхностях [12].

С помощью электрохимических методов возможно формирование супергидрофобных поверхностей как сразу в один этап, так и в два, т.е. путем создания сначала полимодальной шероховатой поверхности, а затем нанесения на неё подходящего гидрофобизатора.

В работе [74] описывается одностадийный процесс электроосаждения для создания коррозионностойкого супергидрофобного покрытия на металлической подложке из алюминия. Метод электроосаждения применялся с использованием

этанольного раствора, состоящего из гексагидрата нитрата церия и гексадекановой кислоты. При постоянном токе на катоде молекулы гексадекановой кислоты реагируют с ионами Ce^{3+} с образованием нерастворимого гексадеканоата церия. После электроосаждения была получена иерархическая структура из микро и нановыступов, состоящая из большого количества расположенных в шахматном порядке нанопластинок. Супергидрофобные свойства покрытия объясняются наличием двухуровневой шероховатости и низкой поверхностной энергии. Краевой угол смачивания составил $167,4^\circ$, а угол скольжения – менее 2° . Покрытие обладает хорошей прочностью и стабильностью в агрессивных средах, оно выдерживает испытания в дионизированной воде и 3,5 масс. % растворе NaCl.

Авторы исследования [75] получили супергидрофобные медные наноструктуры на поверхности алюминия с помощью электроосаждения из водного электролита составом $0,1 \text{ M CuSO}_4 + 0,1 \text{ M NaClO}_4$ и последующей обработке при анодном потенциале в спиртовом растворе стеариновой кислоты. Медь осаждалась по островковому механизму, в виде отдельных микрочастиц, на которых в спиртовом растворе были сформированы иглы из стеарата меди. Покрытие имело шероховатость (SA) поверхности 6,2 мкм и контактный угол смачивания 157° .

Не менее интересные результаты были получены в работе [76]. Супергидрофобная поверхность с краевым углом смачивания $165,3^\circ$ и углом скольжения 2° была изготовлена на цинковой подложке анодной обработкой с использованием смешанного электролита, состоящего из NaCl и $NaNO_3$, с последующим покрытием фторированным полимером. С помощью сканирующего электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра были обнаружены ямки микрометрового размера, а также выступы и многочисленные дендритные структуры нанометрового размера. Угол смачивания достигал $165,3^\circ$.

В работе [77] для получения супергидрофобных покрытий на стали потенциостатически осаждали дендритоподобные структуры цинка из сульфатно-ацетатного раствора с низкой концентрацией ионов цинка с последующей

гидрофобизацией стеариновой кислотой. Краевой угол смачивания на этих поверхностях был равен 156° . Причем только после 148 часов обработки в камере соляного тумана значение угла снизилось до 151° , что говорит о высокой коррозионной стойкости полученных покрытий.

В статье [78] для достижения иерархичной структуры композита, состоящего из медноникелевой матрицы и наночастиц TiO_2 , использовали двухэтапное электроосаждение: на первом этапе осаждение вели при 10 мА/см^2 , на втором при 20 мА/см^2 . Как было показано на снимках СЭМ применение двухступенчатого режима позволяет создать наноструктуру на основе первоначальной микроструктуры. Контактный угол смачивания на таких поверхностях (после обработки в растворе мирамистиновой кислоты в этаноле) был равен $161 \pm 1^\circ$. Поверхность оставалась супергидрофобной после 24 часов в 3,5% растворе NaCl .

В [79] композитное покрытие Ni-Cu-SiC с углом контакта 156° получали на сплаве Mg-Li при помощи электроосаждения из электролита составом 300 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,3 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10,4 г/л H_3BO_3 , 35 г/л H_3PO_4 , 0,4 г/л додецилсульфат натрия, 20 г/л SiC (40 нм). После обработки в спиртовом растворе стеариновой кислоты 20 мМ угол смачивания составил $156,0^\circ$. Авторы не акцентируют на этом внимание, но на СЭМ-изображениях, приведённых в статье видно, что микроструктуры на поверхности напоминают по форме цветную капусту, что характерно для осаждённой на предельном токе меди, наночастицы же, предположительно, увеличивают шероховатость на уровне десятков нанометров.

В авторы вели осаждение из электролита Уоттса с добавлением частиц TiO_2 . На основании СЭМ-изображений в работе сделано предположение, что встраивание частиц в покрытие проводит к изменению процесса зарождения и роста кристаллов никеля, что приводит к росту на поверхности шиповидных и гребневидных структур и как следствие формированию поверхности с высоким уровнем шероховатости. В качестве гидрофобизатора использовался 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецилтриметоксисилан, что позволяло достичь угла смачивания $174,9^\circ$.

Метод электрохимического осаждения идеально подходит для массового производства, однако, при мелкосерийном он не всегда может быть целесообразен. Для его использования требуется электропроводящая подложка, а на сложнопрофилированных деталях супергидрофобное покрытие может оказаться неоднородным. Кроме того, стоимость и экологическая безопасность метода варьируются в зависимости от применяемых методов нанесения покрытий.

1.3 Гидрофобизаторы

При двухэтапном формировании супергидрофобных поверхностей после создания полимодальной шероховатости на поверхности, о способах достижения которой шла речь в предыдущем разделе, для придания супергидрофобных свойств покрытие обычно подвергают дополнительной обработке гидрофобизаторами, такими как стеариновая, миристиновая и другие жирные кислоты, фторсиланы, парафины, карнаубский и другие воски и пр.

Использование жирных кислот в качестве гидрофобизаторов является довольно распространенным подходом для получения супергидрофобных покрытий [80, 81]. Длина цепи жирной кислоты сильно влияет на смачиваемость поверхности свежесозданных покрытий [82].

Лауриновая кислота ($C_{11}H_{23}COOH$) является одной из широко используемых природных насыщенных жирных кислот. Ее можно получать из кокосового масла, масла бабассу и других растительных масел, а также молочных жиров [83, 84].

В работе [85] для разделения смеси масло-вода приготовили супергидрофобную композитную мембрану из поливинилиденфторида и микрокристаллической целлюлозы, впоследствии гидрофобизированную лауриновой кислотой. Краевой угол смачивания составил 153° , а эффективность разделения смешивающихся смесей превышала 99%. Данную мембрану можно использовать до 20 раз без снижения эффективности разделения. Она экологически

безвредна, так как может разлагаться в почве.

В роли гидрофобизатора также используют миристиновую кислоту ($C_{13}H_{27}COOH$), которая представляет собой твердую органическую кислоту, обычно получаемую из кокосового масла, масла мускатного ореха, пальмового масла и молочного жира [86-89].

В работе [90] на углеродистую сталь методом электроосаждения нанесли композитное покрытие с иерархической структурой, состоящее из никеля и оксида графена, и модифицировали его миристиновой кислотой. Покрытие обладало хорошей адгезией и механической стойкостью, краевой угол смачивания составил 175° , а угол скольжения – 1° . Согласно результатам исследования, данное супергидрофобное покрытие имело свойства самоочищения и эффект отскакивания капель от поверхности.

Пальмитиновая кислота ($C_{15}H_{31}COOH$) широко распространена и содержится практически во всех растительных маслах и животных жирах в концентрации не менее 5%.

Авторы работы [91] использовали пальмитиновую кислоту в качестве гидрофобизатора для покрытия из наночастиц оксида цинка, полученных методом гидротермального синтеза. Значение краевого угла смачивания превышало 160° , однако при нагревании поверхности до $230^\circ C$ он сильно падал, и соответствовал уже гидрофильному состоянию, что связано с разложением пальмитиновой кислоты.

Стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}COOH$) содержится главным образом в виде глицеридов в животных жирах и растительных маслах (рисунок 1.8). Из-за своей низкой стоимости, безвредности для человека и низкой поверхностной энергии она часто используется в качестве гидрофобизатора [86, 87, 92-94].

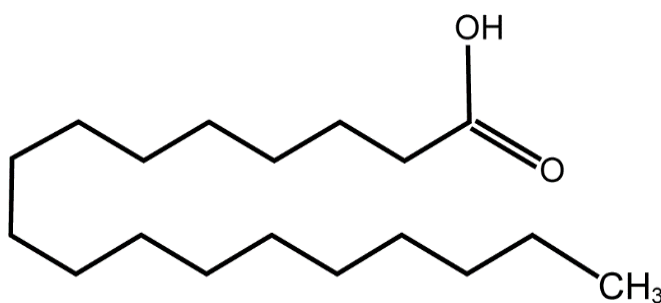


Рисунок 1.8 - Структурная формула стеариновой кислоты

В работе [95] супергидрофобные поверхности были получены на хлопчатобумажной ткани путем нанесения покрытия из частиц диоксида кремния, которое после создания таким образом полимодальной шероховатости гидрофобизировали стеариновой кислотой. Значения краевого угла смачивания варьировались от 158° до 168° . Поверхность оставалась супергидрофобной даже после обработки ультразвуком в этаноле в течение 30 минут.

Не менее впечатляющие результаты были получены в исследовании [96]. Авторы создали композитное покрытие $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, обладающее наноразмерной шероховатостью. Осаждение производилось на сталь Н80 гидротермальным методом с последующей термообработкой. Появление супергидрофобных свойств на поверхности было достигнуто ее модификацией стеариновой кислотой, что обеспечивало угол контакта с водой $159,6^\circ$ и угол скольжения $2,2^\circ$.

Авторы работы [97] погружали предметные стекла во взвесь частиц ZnO в 8%-ном спиртовом растворе стеариновой кислоты с последующей сушкой в печи при 80°C . Таким образом, на их поверхности получалась супергидрофобная пленка, в которой стеариновая кислота являлась одновременно и связующим компонентом, и гидрофобизатором. Полученные покрытия имели краевой угол смачивания 178° . При уменьшении концентрации стеариновой кислоты до 6% и 2% краевой угол также снижался до 140° и 116° , соответственно.

Специфическими, но потенциально высокоэффективными гидрофобизаторами для меди могут послужить тиолы (рисунок 1.9). Работ, посвященных созданию супергидрофобных поверхностей с их использованием, найти не удалось, несмотря на то, что их способность создавать гидрофобные

хемосорбированные слои на меди описана уже давно [98]. Согласно исследованиям, при контакте тиолов с поверхностью меди слой оксида меди на поверхности преобразуется в тиолятные комплексы меди. Это преобразование связано с восстановлением ионов Cu до Cu^+ и окислением тиолов (HSR) до соответствующих дисульфидов (RS-SR). С избытком тиолов ионы Cu^+ вступают в реакцию с образованием тиолятных комплексов меди, которые кристаллизуются на поверхности, образуя самоорганизующиеся многослойные структуры. Общая толщина таких структур составляет около 20–90 нм. Образование самоорганизующихся алкилтиолятных многослойных структур на меди приводит к сильной гидрофобизации поверхности меди.

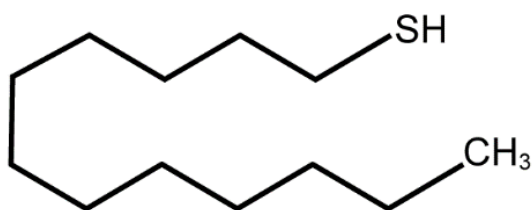


Рисунок 1.9 - Структурная формула гидрофобизатора - 1-додекантиола

Для гидрофобизации поверхности можно использовать не только жирные кислоты и тиолы, но и воски, которые делятся на натуральные и синтетические. Натуральные воски подразделяются на возобновляемые (растительные и животные воски) и невозобновляемые (минеральные воски). Кроме того, существуют нефтяные воски, составляющие наиболее значительную часть современного рынка и часто рассматривающиеся как отдельная классификационная единица наряду с природными и синтетическими восками [87, 99].

Воски привлекли внимание исследователей за счет их легкой доступности, экономической целесообразности и естественных водоотталкивающих свойств, что дает возможность создать супергидрофобные покрытия на их основе.

Парафин – наиболее распространенный нефтяной воск, содержащий от 18 до 35 атомов углерода в молекуле. Температура плавления парафина составляет примерно 45-65 °C [87].

Об экономичном и простом методе изготовления супергидрофобных покрытий на медной фольге рассказывается в работе [100]. Подложка сначала подвергалась химическому травлению в NH_4HCO_3 , растворенном в смеси этанола и воды. После 28-часового пребывания в этом растворе на медной фольге образовалась гидрофильная и шероховатая поверхность, которую затем модифицировали парафином с концентрацией 2 г/л. В результате полученное покрытие обладало краевым углом смачивания 153° и углом скольжения около 7° . Однако изменение концентрации парафина как в меньшую, так и в большую сторону, приводило к потере супергидрофобных свойств поверхности. Это исследование подчеркивает важность оптимальной концентрации парафина, как и других гидрофобизаторов, для достижения супергидрофобности.

Карнаубский воск также часто встречается в статьях и научных работах. Он относится к растительным воскам и состоит из производных жирных кислот и спиртов с числом атомов углерода от 26 до 30. Температура плавления карнаубского воска составляет от 82 до 85,5 °C [101]. Этот воск широко используется для полировки различных изделий, защиты фруктов и в качестве гидрофобизатора [102].

Авторы работы [103] предложили биоразлагаемое супергидрофобное покрытие, полученное методом распыления. На предметное стекло была нанесена полимолочная кислота, которая затем обрабатывалась карнаубским воском для создания гидрофобности. Полученное покрытие имело краевой угол смачивания 160° и угол скольжения 6° . Благодаря высокой температуре плавления карнаубского воска и полимолочной кислоты поверхность в сравнении с предыдущим покрытием [100] обладала высокой термостойкостью.

Опираясь на анализ литературных данных о применении различных гидрофобизаторов для получения супергидрофобных поверхностей, в настоящей

работе работы были выбраны следующие гидрофобизаторы: стеариновая и лауриловая кислота из жирных кислот, парафин из нефтяных восков и карнаубский воск из восков натурального происхождения, 1-додекантиол для медных покрытий.

1.4 Композиционные электрохимические покрытия

Человек достаточно давно применяет многие композиционные материалы: цементы и бетоны, твёрдые спечённые сплавы (победит, медь-оксид алюминия, кобальт-карбид вольфрама и прочие), асфальтобетоны, пластмассы, упрочнённые порошками, волокнами или тканью и другие. Большинство природных материалов так же можно считать композитами, например: древесину или глину.

Электроосаждённые композитные покрытия начали получать и использовать в 50х-60х годах прошлого века [104, 105]. Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) отличаются тем, что они, как правило, наносятся из электролитов-суспензий электрохимическим путём в виде тонких металлматричных слоёв (толщиной от долей микрометра до нескольких десятков микрометров) с включениями микро-, субмикро- или наночастиц [106]. Подобные покрытия позволяют придавать поверхности изделий новые функциональные свойства: твёрдость, износостойкость, изменять уровень шероховатости поверхности и так далее.

Электрохимическое осаждение является одним из самых перспективных методов получения композиционных покрытий поскольку обладает рядом преимуществ, включая сравнительно легкую контролируемость кинетики роста поверхностных структур и возможность создания развитой морфологии на больших поверхностях [105, 107, 108].

С появлением наноструктурированных материалов методы электроосаждения открыли путь к получению целого ряда новых наноматериалов. В последние десятилетия вышло немало обзоров и книг по композитным материалам, полученным электрохимическим способом [109-119].

1.4.1 Факторы, влияющие на морфологию КЭП

В данной работе стояла нетривиальная задача получить КЭП с максимально развитой поверхностью (в то время как в гальванотехнике, как правило, стоит задача получения гладких, блестящих покрытий). В этом разделе будет последовательно рассмотрен процесс включения частиц в металлическую матрицу. На каждом этапе будут отмечаться факторы, которые позволят повысить шероховатость конечной поверхности.

Существует ряд комплексных работ на тему получения композиционных покрытий [105, 108, 120-123]. Как правило, в них выделяют три стадии включения дисперсной фазы в покрытие: 1) перенос частицы из глубины суспензии к поверхности катода, 2) задержка её у поверхности и контакт с ней, 3) заращивание частицы металлическим осадком. На первую фазу влияют газовыделение на катоде, конвекция, седиментация, диффузия и миграция (электрофоретический перенос) в электролите.

Седиментация частиц снижает фактическую концентрацию частиц в растворе, для противодействия ей требуется перемешивание, периодическое или постоянное. Большинство авторов, в частности Г.В. Гурьянов [105], выступают за постоянное перемешивание в турбулентном режиме. В этом случае сложности с доставкой дисперсной фазы до поверхности не возникают, так как она движется вместе с потоком электролита. Иными словами, основную роль в доставке частиц играет конвекция. К сожалению, при использовании перемешивания на поверхности катода образуются зоны наплыва и оттока электролита, что приводит к разному уровню включения частиц на разных участках покрытия, что допустимо для твёрдых износостойких покрытий, но может быть критично при получении супергидрофобных покрытий.

В случае использования периодического перемешивания, вклад конвекции в транспорт частиц уменьшается. Конвекция, связанная с обеднением электролита в приэлектродной зоне или газовыделением, как правило, связана с составом электролита и слабо поддаётся контролю.

В то же время, для металлов, чей выход по току отличен от ста процентов, значительное влияние на транспорт частиц может иметь выделение водорода. Газовыделение приводит к перемешиванию прикатодной области, кроме того, по границе жидкость-газ адсорбированного пузырька водорода может совершаться транспортировка частицы из глубины раствора к поверхности растущего осадка [105, 108]. Однако интенсивное газовыделение может приводить к флотации частиц и тем самым препятствовать их закреплению на катоде.

При отсутствии перемешивания седиментация частиц может положительно влиять на включение частиц в покрытие [124], если покрывается только горизонтально расположенная часть изделия, в противном случае она приводит лишь к неравномерному включению частиц.

Так как в данной работе использовались наноразмерные частицы (40-70 нм), формально их суспензии можно отнести к золям (в литературе двадцатого века чаще называемым коллоидными растворами [125]). Для зольей свойственно большое вовлечение частиц в броуновское движение, что способствует росту вклада диффузии в процесс доставки частиц [108].

Однако при больших концентрация дисперсной фазы (более 1-5 г/л) происходит агломерация частиц. Размер агломератов значительно превышает 100 нм, поэтому здесь и далее по тексту электролиты называются суспензиями, и поэтому же броуновское движение не вносит существенного вклада в осаждение композитов.

В гальванотехнике зачастую образование агломератов нанодисперсных частиц считается негативным явлением, в том числе, потому что повышает шероховатость покрытия. Для их разрушения и осаждения индивидуальных частиц электролит перед использованием или в процессе электролиза подвергают обработке ультразвуком [105]. С точки же зрения получения супергидрофобных покрытий агломерация может быть благоприятна. Состоя из многих частиц, вырастающий агломерат является готовой микроструктурой с полимодальной шероховатостью.

В описанных условиях миграция (электрофорез) начинает вносить ощутимый вклад в доставку частиц к покрытию. Заряд частиц зависит от природы частиц дисперсной фазы и состава электролита, его pH, ионной силы и заряда поверхностно-активных веществ (ПАВ), если таковые имеются. Как правило, для осаждения супергидрофобных покрытий за основу берутся существующие электролиты, обеспечивающие качественное осаждение металла матрицы, и pH и ионная сила раствора продиктованы их составом. ПАВ вводятся независимо, наибольшего включения частиц можно достичь, используя катионные ПАВ (которые могут придать частице положительный заряд), а наименьшего – анионные. Кроме того, важен не только знак заряда частиц, но и величина ζ -потенциала, так как при его высоких значениях не только ускоряется миграция, но и увеличивается устойчивость суспензии к седиментации [125-127].

Переходя ко второй стадии процесса, конвективные потоки электролита и сила тяжести кроме доставки частиц к катоду, могут также приводить к удалению частицы с поверхности. Кроме того, в тонкой плёнке жидкости между частицами и растущим осадком металла возникает расклинивающее давление, которое мешает непосредственному контакту дисперсной фазы с поверхностью [105, 123].

Сопротивляться уносу частицам позволяет шероховатость поверхности (скользящие частицы механически цепляются за неровности), кулоновские силы, удерживающие частицы с положительным зарядом и адгезия частиц к поверхности, если контакт между ними произошёл [121, 123].

Супергидрофобные поверхности, обладают высокой шероховатостью, что в свою очередь приводит к ещё более высокому захвату частиц [105].

Использование ПАВ для улучшения включения частиц в осадок уже упоминалось выше, другим способом усиления кулоновского взаимодействия является поляризация катода. Так как, в промышленности, как правило, используется осаждение в гальваностатическом режиме, наиболее рациональным способом поляризации будет поддержание максимально возможной плотности тока при сохранении условий для компактного осаждения металла матрицы.

Если в какой-то точке поверхности расклинивающее давление на границе частица/поверхность катода было преодолено (в том числе на небольшой площади за счёт неровностей как частицы, так и осадка), происходит контакт поверхностей. Устойчивость контакта и его вклад в удержание частицы зависят от адгезии дисперсной фазы к растущему осадку. При осаждении супергидрофобных покрытий, как и других КЭП нужно стараться подбирать частицы, обладающие к металлу химическим сродством, кроме того, совпадающие с ним с точки зрения характера межмолекулярного взаимодействия. Полярные вещества будут обладать лучшей адгезией к металлическому осадку с полярной поверхностью и наоборот. Причём, важно отметить, что речь идёт именно о поверхности растущего осадка с учётом катодной плёнки из адсорбированных компонентов электролита, полупродуктов и продуктов их восстановления, а не о металле в отсутствие поляризации [105, 121]. Примерами покрытий, получаемых в таких условиях, могут служить Cu-ПТФЭ [128] Cu-SiO₂ [129, 130], Ni-ПТФЭ [131-134], Ni-SiO₂ [135] и другие.

Переходя к третьей стадии процесса, стоит отметить, что то, что частица задерживается на катоде в процессе осаждения, не гарантирует её включение в покрытие даже в следовых количествах.

Если частица электропроводная, то в случае контакта с катодом начинается рост металлической матрицы непосредственно на частице, что приводит к её встраиванию в осадок. Такой вариант включения дисперсной фазы в покрытие для супергидрофобных поверхностей предпочтителен, так как приводит к увеличению шероховатости поверхности. В то же время, стоит учитывать, что вместе с увеличением шероховатости растёт истинная площадь поверхности и, при гальваностатическом режиме, как следствие, падает истинная плотность тока и поляризация катода, что, как говорилось ранее, в большинстве случаев негативно влияет на удержание частиц на катоде и на качество покрытия в целом [105, 123].

При снижении электропроводности частиц, большее значение принимает соотношение скорости роста металла на незанятой площади электрода и под

поверхностью частицы. Оно определяется толщиной прослойки электролита между покрытием и частицей, которая удерживается за счёт расклинивающего давления, и микрорассеивающей способностью электролита. При высокой микрорассеивающей способности электролита частицы будут выталкиваться растущим осадком, оставаясь на поверхности покрытия и не встраиваясь в него. Иными словами, для супергидрофобных покрытий, как и для других композиционных покрытий предпочтительны электролиты с низкой микрорассеивающей способностью, особенно в случае, когда дисперсная фаза представлена диэлектриком [105, 123, 136].

1.4.2 КЭП на основе меди

Переходя от общего обсуждения КЭП, к покрытиям на основе меди, в первую очередь стоит обсудить используемые электролиты. В своей монографии [108] Сайфулин Р.И. прямо называет сульфатный электролит (200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 г/л H_2SO_4) самым универсальным, с точки зрения получения различных КЭП, и приводит следующие сравнительные данные (таблица 1.4.1):

Таблица 1.4.1 - Концентрация частиц второй фазы, масс.% в КЭП из электролита с концентрацией частиц в электролите 100 г/л [108]

Электролит меднения	Графит технический	Графит С-1	Дисульфид молибдена	Фталоцианин меди
Сульфатный	4,2-6,2	4,7-5,4	5,2-6,0	2,4-2,7
Пирофосфатный	0,3-0,4	0,3-0,5	0,3-5,5	-
Этилендиаминовый	0,2-0,3	4,8-5,2	0,4-5,6	-

Подобные результаты, можно объяснить тем, что во время роста медного осадка не образуется плёнки промежуточных продуктов восстановления металла и с точки зрения межмолекулярного взаимодействия она для частиц остаётся неполярной [105], так же как приведённые в таблице частицы.

При введении в сульфатный электролит различных типов частиц корунда, которые не обладали свойственной графиту гидрофобностью, в лучшем случае

удавалось достичь включения не более 3 масс. % [108]. Только введение таких блескообразователей, как аллилтиомочевина и тиомочевина, приводило к увеличению включения частиц до 5-7 масс. %. В то же время в щелочных электролитах меднения без добавок блескообразователей и ПАВ удавалось достичь концентрации корунда до 15 масс. %.

Анализ работ более поздних авторов показывает, что они, как правило, берут за основу сульфатные электролиты меднения. Например, в работе [137] использовали подобный раствор с добавлением 2 г/л многослойных углеродных нанотрубок ($D=10-20$ нм, $L=2$ мкм) и 0,1-0,5 г додецилсульфата натрия в качестве анионного ПАВ. Методом струйного осаждения получилось добиться содержания трубок в композите в 2,83 масс. %. Скорость износа полученного покрытия снизилась на 85,4% по сравнению с чистой медью, что и было целью исследования.

В другой работе [138] в сульфатный электролит меднения вводили от 10 до 100 г/л частиц SiC (50 нм), что в отсутствие ПАВ позволяло достичь концентрации частиц в 2 масс. %. Это также позволило более чем вдвое увеличить износостойкость покрытия и на 28% его микротвёрдость, при сохранении тепло- и электропроводности меди.

В работе [139] композит Cu-SiC осаждали из сернокислого электролита с частицами 3, 5, 7 и 10 мкм. В качестве добавок в электролит вводили смесь фторуглерода, триэтаноламина и гексаметиленetetрамина. Авторы наглядно показали отрицательное воздействие температуры на процесс: с увеличением температуры раствора с 25 °C до 60 °C массовая доля частиц в покрытии падала с 28,5% до 12,1%, зависимость же включений от концентрации SiC в электролите проходила через максимум при 35 г/л. Получившийся композит обладал более высокими прочностью на изгиб - 445 МПа и твёрдостью HV - 140 МПа, чем медь, но более низкими электро- и теплопроводностью.

Среди работ по электрохимическим композитам на основе меди удалось найти публикацию, посвященную созданию супергидрофобных покрытий [140]. В работе за счёт введения в сульфатный электролит 10-15 г/л частиц MoS₂ (2 мкм),

0,1 г/г частиц ЦТАБ и $5 \cdot 10^{-4}$ М тиомочевины при плотности тока 5 А/дм² удавалось получить композиционное покрытие с углом смачивания в 158,2° без какой-либо дополнительной обработки гидрофобизаторами. Стоит отметить, что необходимый уровень шероховатости в данной работе был обеспечен не только за счёт неравномерного осаждения частиц, но и благодаря дендритам меди, осаждённым на предельном токе – это подтверждается наблюдаемым авторами выделением водорода. Несмотря на заявленный угол в 158,2°, при погружении в воду состояние Касси-Бакстера было неустойчивым, и воздушная прослойка частично разрушалась уже через 10 минут.

Опираясь как на приведённые выше, так и на многие другие работы [141-147], можно резюмировать, что в последние годы продолжается активная разработка способов электрохимического осаждения композитов меди. Как правило, за основу берут сернокислый электролит, в который могут вводиться ПАВ, в частности катионные, такие как ЦТАБ, вещества способствующие увеличению перенапряжения на катоде и придающие частицам положительный заряд, такие как триэтаноламин и гексаметиленetetрамин, различные блескообразователи, такие как аллилтиомочевина и тиомочевина. В научном сообществе уже были проведены первые исследования в области осаждения супергидрофобных электрохимических медных композитов, но остаётся большой простор для развития тематики.

1.4.3 КЭП на основе хрома

Хромовые покрытия обладают высокой твёрдостью и износостойкостью и в 20 веке получили широкое распространение в промышленности [148, 149]. Однако из-за высокой токсичности электролитов шестивалентного хромирования их распространённость в 21 веке снижается [150]. С 2006 года в Европейском союзе вступили в силу разного рода документы, осложняющие использование электролитов шестивалентного хромирования [151-153]. Вслед за ним, аналогичные ограничительные меры приняли и другие страны, в том числе и

Россия [154].

Хорошо известно, что получение композиционных покрытий из электролитов шестивалентного хромирования осложнено [106, 108]. Включение частиц, как правило, не превышает 1-2 масс.%, а чаще составляет лишь доли процента. Повышению содержания дисперсной фазы в покрытии препятствует ряд факторов: обильное выделение водорода, которое мешает закреплению частиц на поверхности, плотная катодная плёнка из полупродуктов восстановления ионов хрома, являющаяся препятствием для частиц, плохая смачиваемость металла электролитом, а также то, что Cr^{6+} является сильным окислителем и может разрушать многие микро- и наночастицы. При этом даже небольшие включения частиц могут благоприятно влиять на качество покрытия, повышая его механические свойства и коррозионную стойкость.

Например, в работе [155] в электролит шестивалентного хромирования вводили частицы Cr-TiCN , наибольший массовый процент включённых частиц, которого удалось достичь, составил всего 1,2 %масс. При этом при помощи электрохимических методов авторы показали, что изменения морфологии, связанные с включением частиц, значительно увеличили коррозионную стойкость покрытия.

В [156] изучали влияние частиц Al_2O_3 (2 мкм) на износостойкость покрытия. Для повышения включения частиц в электролит вводили ионы редкоземельных металлов. С их помощью удалось достичь 0,7-1 масс.% содержания дисперсной фазы в покрытии, что привело к увеличению твёрдости осадка до 1300 HV и увеличению износостойкости в 4-6 раз по сравнению с чистым хромом.

Авторы работы [157] приняли комплекс мер для увеличения включения частиц в хромовое покрытие и смогли добиться содержания SiC в 2,5%масс. Наночастицы SiC спекали с $\text{Al}(\text{OH})_3$ и получившийся прекурсор измельчали в шаровой мельнице до среднего размера в 300 нм, после чего при добавлении фторированного ПАВ Fs-10 вводили в расчёте 12 г/л в разбавленный (130 г/л CrO_3) раствор шестивалентного хромирования. Исследователи утверждают, что модификация частиц в ходе прокаливания оксидом алюминия привела к

увеличению их ζ -потенциала в электролите до 23 мВ, что облегчило включение дисперсной фазы в покрытия. На основании электрохимических исследований был сделан вывод, что покрытие обладает повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с чистым хромом.

Как упоминалось выше, снижение интереса к хромовым покрытиям в настоящий момент связано в основном с токсичностью электролитов шестивалентного хромирования. В качестве альтернативы им были предложены электролиты на базе трёхвалентного хрома, как хлоридные, так и серноокислые [158-161].

Трёхвалентные электролиты хромирования позволяют получать более наполненные дисперсной фазой покрытия. Например, в работе [162] при осаждении из электролита на базе CrCl_3 удалось достичь включения частиц Al_2O_3 в покрытие более 15 масс.%. Для увеличения ζ -потенциала частиц в электролит вводили 10 г/л AlCl_3 . Закономерно, что наибольшего содержания частиц в покрытии удавалось достичь при переходе к наибольшим плотностям тока и наименьшим размерам дисперсной фазы (как следствие, высокому перенапряжению на катоде и наибольшей удельной поверхности частиц).

В исследовании [163] в электролит на основе CrCl_3 вводили частицы WC – с нонилфенол этоксилатом в качестве ПАВ и без него. В случае с покрытием, полученным из раствора без ПАВ, концентрация частиц в покрытии доходила до 15 об.%, при наличии ПАВ до 50 об.% (69 масс.%). В обоих случаях отмечалась повышенная коррозионная стойкость, износостойкость и твёрдость покрытия в сравнении с чистым хромом, для покрытия с 50 об.% частиц она составила 900 HV.

Электролиты на базе хлоридов позволяют осаждать твёрдые покрытия с большим включением дисперсной фазы и сравнительно экологически безопасные - Cr^{3+} обладают меньшей канцерогенностью, чем Cr^{6+} и за счёт меньшего произведения растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ его легче удалить из сточных вод, но эти растворы имеют свои недостатки. Из-за большого количества хлоридов растворы коррозионно-активны, к тому же помимо кислорода, на нерастворимых анодах,

которые, как правило, используют в хромировании, активно выделяется хлор. Последнее не так заметно на уровне лабораторных исследований, но может стать камнем преткновения при внедрении в заводскую практику. Таких недостатков лишены электролиты на базе сульфатов хрома с добавлением карбоновых кислот.

В [164] сравнили сульфатные электролиты с добавлением различных карбоновых кислот: малоновой, яблочной, гликолевой и щавелевой. Исследования показали, что введение любых из карбоновых кислот повышает выход по току хрома, наилучших результатов с точки зрения выхода по току хрома и морфологии поверхности можно достигнуть с помощью добавок малоновой и щавелевой кислот. Такие покрытия обладают повышенной твёрдостью, порядка 900 HV. При этом авторы отмечают повышенные внутренние напряжения у хрома, полученного из оксалатного электролита, что может приводить к отслаиванию толстых слоёв (>20 мкм).

Впрочем, независимо от упомянутых выше исследований немецких авторов, в институте ИФХЭ РАН им. Фрумкина уже не первое десятилетие ведутся комплексные исследования сульфатно-оксалатных электролитов хромирования [165].

В том числе существует серия статей, посвящённая получению композиционных покрытий на базе сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) [158-160]. В качестве дисперсной фазы использовался широкий спектр частиц, различающихся по электропроводности: Al_2O_3 и SiO_2 (диэлектрики); SiC и Cr_2O_3 (полупроводники); смесь 1:1 $\text{Nb}_2\text{N}:\text{Ta}_2\text{N}$ и MoS_2 (проводники) и гидрофильности (от гидрофильного SiO_2 до гидрофобного MoS_2). Данные исследования были направлены на изучение общих принципов осаждения композитов из сульфатно-оксалатных электролитов хромирования, в то время как тема получения необходимой для достижения супергидрофобности полимодальной шероховатости в них не затрагивалась. В то же время, некоторые полученные в них закономерности, могут быть полезны для достижения полимодальной шероховатости:

1. На поверхности растущего хромового осадка находится гидрофильная плёнка из продуктов частично восстановленного хрома (III), которая способствует

включению более гидрофильных частиц, в частности SiO_2 . Включение же гидрофобных частиц MoS_2 зафиксировать не удалось.

2. Частицы диэлектриков, такие как Al_2O_3 и SiO_2 , частично блокируют поверхность растущего металла, что приводит к снижению рабочей плотности тока и выравниванию поверхности осадка. В то же время частицы проводников (Nb_2N и Ta_2N) и полупроводников (SiC) приводили к увеличению рабочей плотности тока и увеличению шероховатости покрытия.

Исходя из вышесказанного, наилучшими кандидатами для осаждения композитов хрома с полимодальной шероховатостью можно признать сульфатно-оксалатные электролиты с гидрофильными частицами проводников и полупроводников.

1.5 Механическая прочность супергидрофобных покрытий

Хотя электроосаждение успешно используется для получения супергидрофобных поверхностей его практическое применение ограничено из-за ряда недостатков. Поверхности, полученные таким методом, обладают низкой прочностью и стабильностью из-за низкой механической прочности образующих шероховатость микроструктур. В 2022 году вышел обзор покрытий, стойких к биообрастанию в морской воде [166]. Часть обзора посвящена прочным, механически стабилизированным поверхностям, которые продемонстрировали превосходную устойчивость к трению и царапинам несмотря на то, что состоят из микро- и наноструктур. Для проверки механической стойкости своих покрытий исследователи использовали методы соскабливания лезвием, истирания наждачной бумагой, растирания пальцами, обработки потоком воды или песка и отслаивания липкой ленты. Однако единого стандарта для выбора марки наждачной бумаги, определения нагрузки, силы потока, степени истирания и количества циклов не существует.

Не лишним будет упомянуть, что мало в каких работах проводятся испытания на механическую прочность супергидрофобных структур, полученных

методом электроосаждения [167, 168]. В [167] на супергидрофобных покрытиях Ni-WS₂ проводили абразивные тесты с помощью наждачной бумаги из SiC с зернистостью 400, на которую ставили груз весом 100 г, помещали лицевой стороной вниз и несколько раз перемещали по поверхности покрытия. Предполагая, что поверхность плоская, давление, приложенное к покрытию, можно рассчитать, как 2,83 кПа (28,3 г/см²). Каждый раз измеряли угол контакта после фиксирования длины истирания. Было показано, что композит Ni-WS₂ сохранял свою супергидрофобность с углом более 150° на протяжении 1250 мм общей длины линейного перемещения наждачной бумаги по поверхности покрытия. После этого покрытие постепенно теряло свою супергидрофобность, угол смачивания становился чуть меньше 140° после длины истирания 2500 мм. При этом стойкость к истиранию данных покрытий лучше, чем у других у других супергидрофобных покрытий. Например, супергидрофобные покрытия на основе никеля, модифицированные стеариновой кислотой, сохраняли свою гидрофобность лишь на длине 700 мм при абразивной нагрузке 1,2 кПа [169]. В [168] те же авторы испытанию на истирание подвергали уже покрытие Ni-WC, его также проводили наждачной бумагой SiC с зернистостью 800. Образец непрерывно перемещали по наждачной бумаге при нормальной нагрузке 100 г, каждые 100 мм пути фиксируя как 1 цикл. Всего испытание проводилось в течение более чем 45 циклов, при этом угол смачивания водой измерялся после каждого цикла. Все углы смачивания покрытий находились в диапазоне от 152 до 163°. Углы смачивания в начале испытаний составляли 162,8°, затем 161,1°, 161,5° и 160,3°, при длине истирания соответственно 400 мм, 2000 мм и 4100 мм. Изменение супергидрофобных свойств было практически незаметным, что свидетельствует о механической прочности таких покрытий. Таким образом, длина истирания покрытия Ni-WC, при котором оно сохранило свою супергидрофобность, составила 6800 мм.

В большинстве работ, рассмотренных в предыдущих разделах, испытаниями на механическую прочность пренебрегали.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Составы электролитов

Для электрохимического формирования поверхностных слоёв с необходимой шероховатостью в работе использовались электролиты меднения и хромирования на основе следующих реактивов:

- медь сернокислая 5-водная ХЧ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- кислота серная ХЧ 1,8 кг/л (H_2SO_4);
- синтанол ДС техн. ($\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$);
- кокамидопропилбетаин 45% техн. ($\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$);
- цетилтриметиламмоний бромид ХЧ ($[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$);
- лаурилсульфат натрия ХЧ ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$);
- сульфат хрома(III)-калия 12-водный ЧДА ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$);
- натрий щавелевокислый ЧДА ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$);
- сульфат алюминия 18-водный ЧДА ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$);
- фторид натрия ЧДА (NaF);

Добавки дисперсных частиц, используемые в работе, и их свойства указаны в таблице 2.1.1.

Базовые составы электролитов, которые использовались в работе указаны в таблицах 2.1.2 и 2.1.3. Электролиты готовили на дистиллированной воде и перед добавлением ПАВ и частиц фильтровали (фильтры обеззоленные ФО-ФМ-21, синяя лента). Концентрации добавок дисперсных частиц и ПАВ приведены в соответствующих разделах работы, посвященных различным методам формирования супергидрофобных покрытий.

Таблица 2.1.1 – Добавки дисперсных частиц, используемые
в работе, и их свойства [170-173]

Материал	Дисперсность (средняя), нм	Микротвёрдость, ГПа	Удельная электро- проводимость, См/м	Смачиваемость водой
Карбид кремния (SiC)	40	29...35	$3 \cdot 10^{-6} \dots 3 \cdot 10^{-4}$ (широкозонный полупроводник)	Гидрофильный
Дисульфид молибдена (MoS ₂)	70	0,26	$1 \dots 1 \cdot 10^{-3}$ (полупроводник)	Гидрофобный
Нитриды ниобия и тантала (Nb ₂ N и Ta ₂ N) смесь 1:1 по массе	70	16...18 (Nb ₂ N) 11...13,5 (Ta ₂ N)	70 (Nb ₂ N) 45 (Ta ₂ N) (проводники)	Гидрофильный
Оксид хрома (III) (Cr ₂ O ₃)	50	29,4	10 (полупроводник)	Гидрофильный
Диоксид кремния (SiO ₂)	25	12	$1 \cdot 10^{-4}$ (диэлектрик)	Гидрофильный

Таблица 2.1.2 – Составы концентрированного и разбавленного сернокислых
электролитов меднения [149]

Компонент	Содержание в концентрированном электролите	Содержание в разбавленном электролите
CuSO ₄ ·5H ₂ O	200 г/л	60 г/л
H ₂ SO ₄	40 мл/л	40 мл/л

Таблица 2.1.3 – Состав сульфатно-оксалатного электролита хромирования [174]

Компонент	Содержание компонента, г/л
KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	250
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	110
Na ₂ C ₂ O ₄	40
NaF	17

Приготовление электролитов хромирования включало термообработку при 90 °С в течение 30 минут для стабилизации их комплексного состава [161, 174]. После охлаждения до комнатной температуры полученный раствор фильтровали.

Процесс электроосаждения вели в стеклянных электролизерах объемом 200-250 мл.

Как хорошо известно, нанодисперсные частицы в электролитах в отсутствие специальных методов перемешивания неизбежно агломерируют, поэтому для предотвращения образования крупных агломератов частиц дисперсной фазы электролиты-суспензии перед началом электроосаждения каждый раз проходили обработку в ультразвуковой ванне мощностью 120 Вт и частотой 35 кГц продолжительностью не менее 10 минут. Кроме того, перед погружением нового образца в любой из использованных в работе электролитов тот перемешивался магнитной мешалкой со скоростью 900-950 об/мин не менее 5 минут. При наличии перемешивания непосредственно во время электролиза расположение катода относительно оси вращения подбирали таким образом, чтобы минимизировать неравномерность гидродинамического режима с разных сторон образца.

2.2 Нанесение покрытий

Покрyтия наносили на подложки из медной фольги толщиной 0,2 мм. Для изготовления сит для разделения полярных и неполярных жидкостей в качестве подложки использовались тканые сита из оловянной бронзы (размер ячеек указан в соответствующих разделах работы). В качестве предварительной обработки образцы травили в 50% азотной кислоте и активировали в 20% соляной кислоте.

В качестве анодов для различных типов покрытий использовались платиновая проволока (платинированный титан) и медная фольга. Конкретный тип использованного анода приводится в Главе 3 при описании результатов экспериментов.

Покрyтия осаждались в гальваностатическом режиме с помощью стабилизированного источника тока Velleman LABPS3005D.

Для перемешивания использовалась магнитная мешалка AMTAST Pro, для генерации ультразвука применялся ультразвуковой диспергатор Elma D-78224 Singen/Htw мощностью 120 Вт и частотой 35 кГц.

Кислотность растворов и суспензий контролировали с помощью pH-метра-иономера ЭКОТЕСТ-2000 с точностью $\pm 0,01$ pH. Корректировку pH производили разбавленными (1:2) H_2SO_4 или NaOH.

Температура электролита хромирования составляла 40 ± 1 °C, которую поддерживали с помощью термостата марки NBE TERMEX. Электроосаждение из электролитов меднения проводили при температуре 20-25°C.

2.3 Гидрофобизация

Полученную в ходе электрохимической обработки шероховатую поверхность на следующем этапе обрабатывали гидрофобизатором. В качестве гидрофобизатора использовались стеариновая и лауриновая кислота, 1-додекантиол, парафин и карнаубский воск. Гидрофобизация во всех случаях проводилась при комнатной температуре [175, 176].

Для гидрофобизации покрытий использовался раствор стеариновой кислоты (хч) концентрацией 10 ммоль/л в этиловом спирте. Для этого образцы погружались в него на 20 минут и после высушивались в потоке тёплого воздуха $\sim 60^\circ\text{C}$, затем повторно погружались в раствор стеариновой кислоты на 15-20 секунд и снова высушивались. Аналогично наносилась лауриловая кислота.

Для гидрофобизации полученных медных покрытий также использовался раствор 1-додекантиола (98%) концентрацией 10 ммоль/л в этиловом спирте. Обрабатываемые образцы погружались в раствор на 20 минут, а затем высушивались в потоке тёплого воздуха $\sim 70^\circ\text{C}$.

1-додекантиол также наносился из паров. При комнатной температуре образцы подвешивали в эксикаторе с навеской 1-додекантиола, так, чтобы

полностью закрыть дно. Как будет ясно из исследований ниже, и при выдержке в парах 15 минут, и при выдержке 85 часов в этанольном растворе адсорбировался сопоставимый слой гидрофобизатора.

В качестве гидрофобизатора также использовался парафин. Для получения раствора парафина с концентрацией 5 г/л растворяли 0,1 г гранулированного парафина П-2 (ГОСТ 23683-89, Ч) в 20 мл о-ксилола (ТУ 2631-018-76119972-06, Ч) при непрерывном перемешивании и проводили ультразвуковую обработку в течение 15 минут. Для гидрофобизации образцы дважды погружались в данный раствор на 30 с и после каждого раза высушивались при комнатной температуре.

В качестве гидрофобизатора использовали карнаубский воск. Для приготовления раствора концентрацией 2,5 г/л к 0,05 г чешуек карнаубского воска (имп. ч) добавляли 20 мл о-ксилола (ТУ 2631-018-76119972-06, Ч) при непрерывном перемешивании и проводили ультразвуковую обработку в течение 15 минут. Гидрофобизация образцов проводилась так же, как в парафине.

2.4 Качественное определение супергидрофобности (эффект зеркала)

Известно, что при погружении в воду супергидрофобное покрытие удерживает на своей поверхности воздух (гетерогенный режим смачивания), образуемая граница фаз жидкость-газ приводит к появлению зеркального эффекта [177, 178]. Основываясь на этом, качественное определение супергидрофобных свойств покрытия определяли по тому, могло ли оно сохранять «зеркало» на своей поверхности при выдержке образца в дистиллированной воде в течение 2-3 минут (рисунок 2.4.1).



Рисунок 2.4.1 – Эффект зеркала: а – супергидрофобное покрытие на воздухе, б – супергидрофобное покрытие в воде

2.5 Измерение угла смачивания

Для измерения краевых углов смачивания использовался специально разработанный в Лаборатории строения поверхностных слоёв ИФХЭ РАН испытательный комплекс LSPS-3/341 (black), включающий цифровую фотофиксацию с высоким разрешением и оптическим увеличением капли жидкости объёмом $\sim 10\text{-}20$ мкл, помещённой с помощью механического дозатора на горизонтально расположенный образец, и полуавтоматическую обработку полученных фотоизображений для определения угла смачивания.

На рисунок 2.5.1 представлен пример измерения угла смачивания.



Рисунок 2.5.1 – Измерение угла смачивания

Для каждого режима проводилось 5-7 измерений на различных участках образца. Рассчитывалось среднее значение угла (θ_{cp}) и стандартное среднеквадратичное отклонение (σ). Последнее вычислялось по формуле 2.5.1.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\theta_i - \theta_{\text{cp}})^2}{n-1}} \quad (2.5.1)$$

где n – количество образцов, i – порядковый номер образца.

2.6 Исследование морфологии поверхности и элементного состава осадков

Исследование морфологии поверхности покрытий проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6060A (Jeol, Япония), лазерного конфокального микроскопа (Olympus LEXT OLS4000), а также с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) "SolverPro" (НТ-МДТ, Россия, г. Зеленоград).

Изучение химического состава осадков проводили методом локального энергодисперсионного анализа («WINEDX» High Performance X-ray Microanalysis). Включение частиц в осадки и их концентрацию оценивали по содержанию реперных элементов.

2.7 Полировка меди

В ряде экспериментов требовалась дополнительная полировка медной подложки, для этого медную фольгу обрабатывали при плотности анодного тока 20 А/дм² в течении 2-3 минут в электролите, состоящем из 85% ортофосфорной кислоты (хч) и 2 мл/л молочной кислоты (хч). В качестве катодов использовалась медь [179, 180].

2.8 Определение толщины слоя гидрофобизатора

Для определения толщины слоя гидрофобизатора его наносили на полированную медь. Далее толщину гидрофобизатора определяли с помощью эллипсометрии и методом АСМ-скретчинга. В обоих случаях измерения проводили также для полированной меди без гидрофобизаторов [180].

В первом случае, толщину покрытий определяли с помощью эллипсометра Sentech SENreaseach 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором путем получения зависимостей значений эллипсометрических параметров Ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне от 349 до 800 нм при угле гониометра 70° . Для расчетов была использована двухслойная модель, включающая 1 слой Друде-Лоренца (Drude-Lorentz lauer) и 1 слой Таук-Лоренца (Tauc-Lorentz lauer). Параметры модели (толщина d , показатель преломления n_2) по измеренным значениям Ψ и Δ (так называемая обратная задача эллипсометрии) определялись в соответствии с подобранной компьютерной программой математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если результат параметров физической модели соответствовал математической модели и не выходил за границы установленных погрешностей. В измерениях определялся слой оксида меди, который вычитали из измерений образца, покрытого гидрофобизатором, чтобы определить истинную толщину плёнки последнего.

Во втором случае, сущность метода АСМ-скретчинга состояла в том, что на измеренном квадратном поле со стороной 5-10 мкм выбирался сравнительно ровный участок 2×2 мкм с амплитудой перепада высот порядка 10-20 нм, с которого механически кантилевером в контактном режиме АСМ-съёмки счищался слой пленки гидрофобизатора. После этого проводилось повторное АСМ-измерение большего участка поверхности и фиксировался перепад высот (ступенька) между неочищенной и очищенной поверхностью, который принимался за толщину слоя гидрофобизатора.

Для АСМ-скретчинга использовали атомно-силовой микроскоп "SolverPro" (НТ-МДТ, Зеленоград). Для непосредственно скретчинга использовался

кантилевер NSG01 Golden silicon probes NT-MDT.

АСМ-измерения проводили на скорости 0,2 Гц (0,2 линии за секунду) в квадрате со стороной 5-10 мкм в полуконтактном режиме. Чтобы счистить слой гидрофобизатора с участка 2×2 мкм, переходили в контактный режим съёмки, а скорость увеличивали до 2 Гц (2 линий в секунду). Для очистки слоя гидрофобизатора съёмку поля 2×2 мкм проводили в данном режиме не менее 10 раз. Затем возвращались к полуконтактному режиму съёмки.

2.9 Ультразвуковые испытания

Для проверки механической прочности гальваническое покрытие опускали в 100% этиловый спирт и при полном смачивании подвергали обработке в ультразвуковой ванне мощностью 120 Вт и частотой 35 кГц в течении 5 с. Если покрытие осыпалось, полностью или частично обнажая подложку, механическая стойкость признавалась недостаточной, если оставалось целыми и после гидрофобизации демонстрировало «зеркало» при погружении в воду — удовлетворительной [180].

2.10 Испытания на истирание

Испытания на истирание фильтровальной бумагой проходили на специально сконструированном лабораторном стенде. Фильтровальная бумага посредством двустороннего скотча закреплялась на полосках полиэтилентерефталата на двусторонний скотч, в результате получался многослойный «лепесток» шириной 0,5 см. Четыре «лепестка» закрепляли в колесе, которое вращалось со скоростью 15 об./мин, как показано на рисунке 2.9.1. При соприкосновении с фильтровальной бумагой образец подвергался трению скольжению с вертикальной нагрузкой ~ 30 г/см² (~ 3 кПа). Одно прохождение «лепестка» по поверхности образца считалось одним циклом испытания на истирание, полный оборот колеса — четырьмя циклами [181].

Сохранность супергидрофобных свойств покрытия определяли по методу «зеркала». Фиксация потери массы покрытия не проводилась. Перед первой проверкой функциональных свойств покрытия проводили 2 цикла испытаний, перед каждой последующей их количество удваивалось.

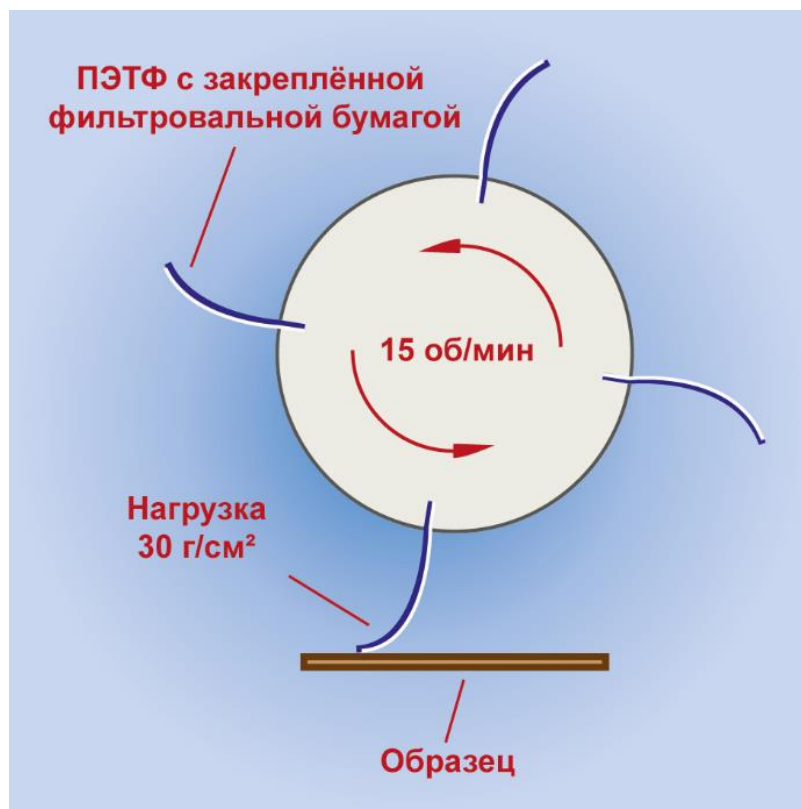


Рисунок 2.10.1 - Схема установки испытаний на истирание

2.11 Испытания покрытия струёй воды

Для испытания механической прочности покрытия струёй воды в центр образца направлялся поток воды со скоростью 1 м/с. Диаметр струи составлял 5 мм, высота падения струи 3 см. Образец изымался из-под потока раз в 5 либо 60 минут, при необходимости высушивался в потоке холодного воздуха и проверялся на предмет сохранения эффекта зеркала в дистиллированной воде в течение 2-3 минут [181].

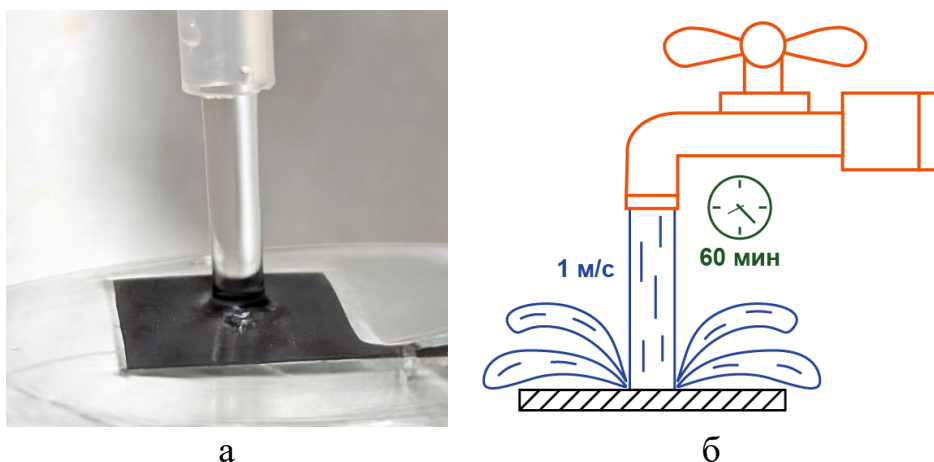


Рисунок 2.11.1 – Испытания струёй воды: а – фотография, б - схема

2.12 Осаждение покрытий в гравитационном поле в ячейке с ламинарным потоком

Для поддержания частиц во взвешенном состоянии использовали способ, схема которого приведена на рисунке 2.12.1. Электролит перемешивался в стакане «1», откуда он с помощью силиконовой трубки «2» под воздействием перистальтического насоса «3» подавался в ячейку «4». В ячейке горизонтально располагались образец «5» размером $2 \times 2,5 \text{ см}^2$ и гофрированный анод «6». Нижняя часть образца изолировалась. Электролит равномерным ламинарным потоком проходил через ячейку и силиконовую трубку «7» и под действием гравитационных сил возвращался в стакан.

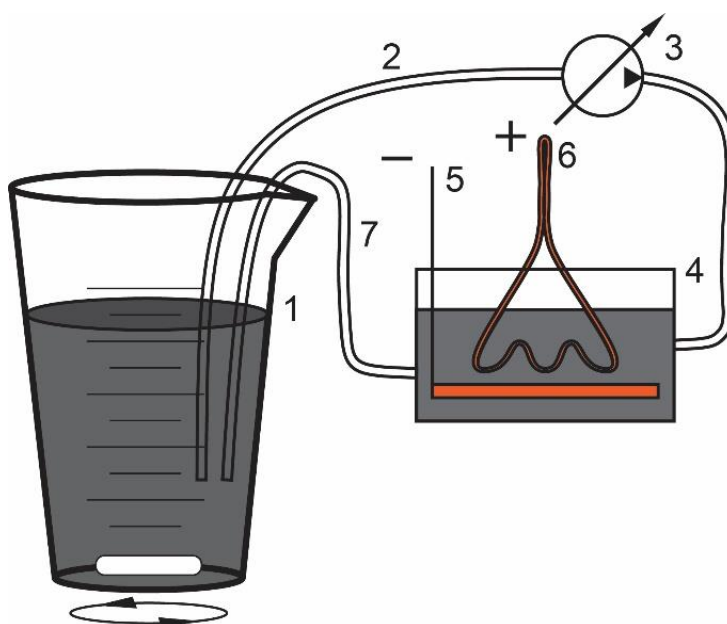


Рисунок 2.12.1 – Ячейка для осаждения в ламинарном потоке

2.13 Испытания в камере соляного тумана

Коррозионные испытания образцов проводились в камере нейтрального соляного тумана Weiss SC/KWT. Испытания проходили согласно ГОСТ 9.308-85. Края образцов и места крепления к оснастке изолировались цапонлаком или клеем БФ-2. Условия испытаний соответствовали следующим параметрам [161].

Среда – раствор хлористого натрия с концентрацией (50 ± 5) г/дм³, дисперсность соляного тумана 1-10 мкм (95% капель), водность 2-3 г/м³.

Температура в камере – $35 \pm 2^\circ\text{C}$.

Образцы размещались в камере вертикально, с расстоянием между образцами не менее 20 мм, между образцами и стенками камеры не менее 100 мм.

Критерием коррозионной стойкости служило время до появления первых очагов коррозионного поражения. Так же, в процессе исследований отслеживалось постепенная деградация супергидрофобных свойств покрытия, путём измерения углов смачивания (см. раздел 2.5).

2.14 Испытания по разделению воды и неполярных жидкостей

Для проведения испытаний по разделению воды и неполярных жидкостей использовали прозрачные ёмкости из полипропилена, в которые впаивали сита с супергидрофобным покрытием.

Ёмкость погружали в сосуд со смесью воды и неполярной жидкости и закрепляли так, чтобы граница раздела жидкости и воды находилась на уровне сита (рисунок 2.12.1). Фактор разделения α вычислялся по следующей формуле 2.14.1:

$$\alpha = \frac{m_1}{m_0} \quad (2.14.1)$$

где m_0 - исходная масса неполярной жидкости, m_1 – масса жидкости, отделённая в стакан.

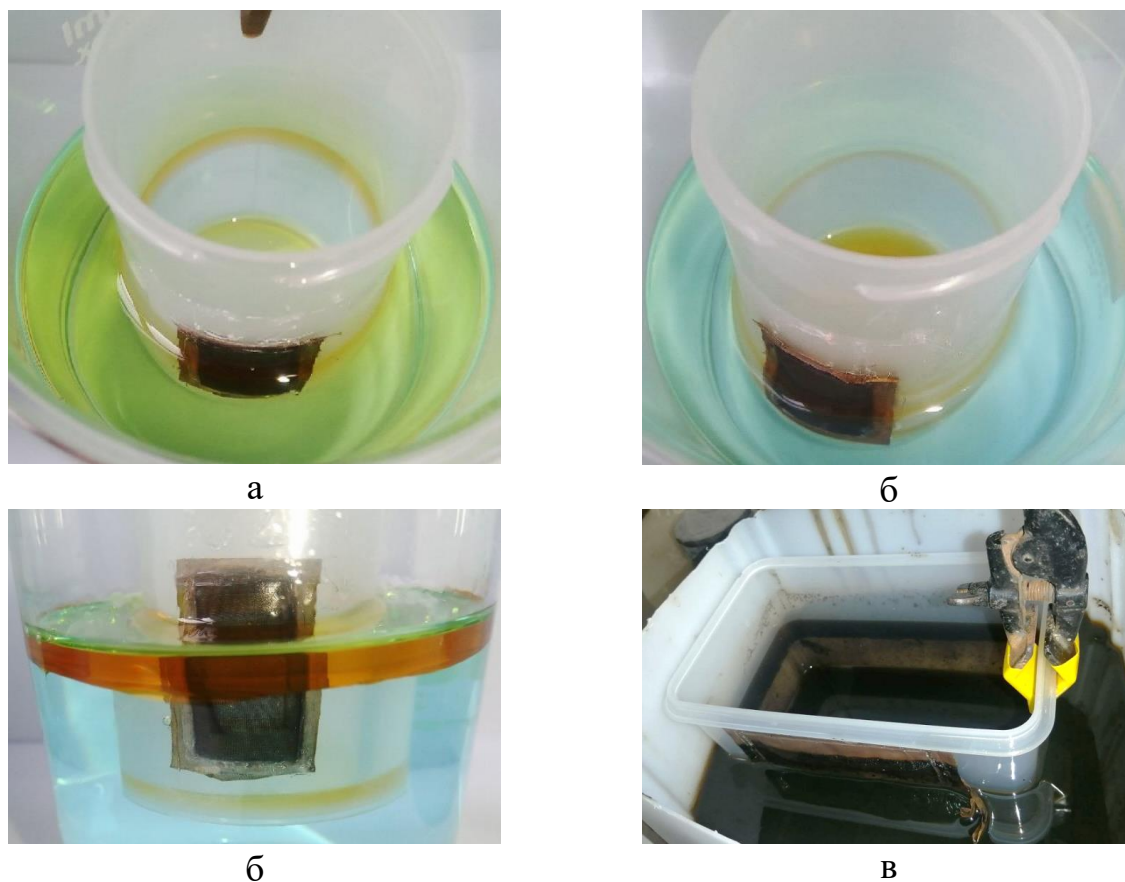


Рисунок. 2.14.1 – Разделение воды и моторного масла: а – начало разделения, вид сверху, б – конец разделение, вид сверху, в – вид сбоку; г - разделение маслосодержащих стоков пром. предприятия

2.15 Определение воды в дизельном топливе по методу Карла Фишера

Определение воды в дизельном топливе проводилось по методу Карла Фишера на коммерческой основе в ООО «Международный испытательный центр по горюче-смазочным материалам».

В кулонометрическом методе Карла Фишера воду из образца испаряют путем его нагревания до температуры выше 100 °С. Пар направляют в ячейку для титрования, используя полые иглы и азот. В ячейке происходит электрохимическая реакция между водой и реактивом Карла Фишера, содержащим йод, диоксид серы и основание в безводной среде. Количество воды определяется по количеству электричества, затраченного на генерацию йода в ходе реакции. Точное содержание воды рассчитывается на основе анализа кривой титрования, фиксирующей точку эквивалентности.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

3.1 Супергидрофобные покрытия на основе дендритов меди

3.1.1 Осаждение покрытий

Как было показано в аналитическом обзоре литературы, в основном, необходимую для достижения супергидрофобности, шероховатость получают осаждением металлических осадков в условиях диффузионных ограничений. Действительно, формированием дендритных осадков меди на предельном диффузионном токе из разбавленного сернокислого электролита с последующей обработкой рядом гидрофобизаторов удавалось получить супергидрофобные покрытия [180].

Так при плотностях тока $0,25-0,5 \text{ A/cm}^2$ при осаждении в течение 20-100 с формировалась поверхность с требуемой морфологией, которая после обработки в спиртовом растворе стеариновой кислоты становилась супергидрофобной.

Наиболее оптимальным было получение осадка меди при плотности $0,25 \text{ A/cm}^2$ в течении 50 с. После гидрофобизации стеариновой кислотой угол смачивания покрытия составлял $163,9 \pm 1,9^\circ$ (рисунок 3.1.1).

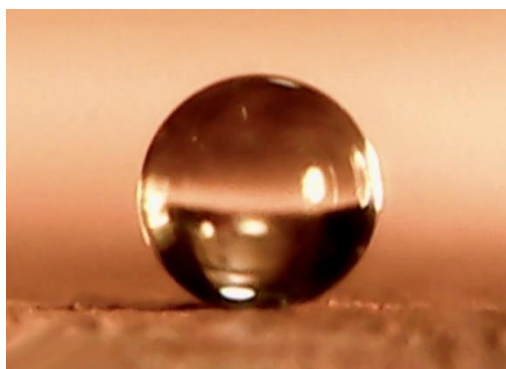


Рисунок 3.1.1 - Капля на супергидрофобном дендритном медном покрытии:
 $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с, стеариновая кислота

Как можно видеть из СЭМ-изображений, покрытие действительно обладает развитой шероховатостью и представлено дендритами меди (рисунок. 3.1.2).

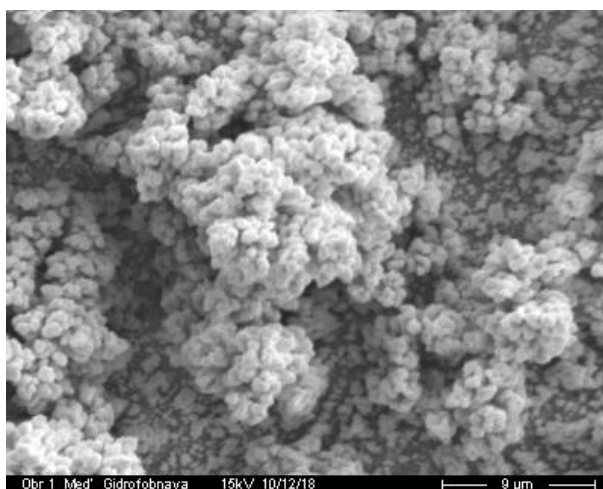
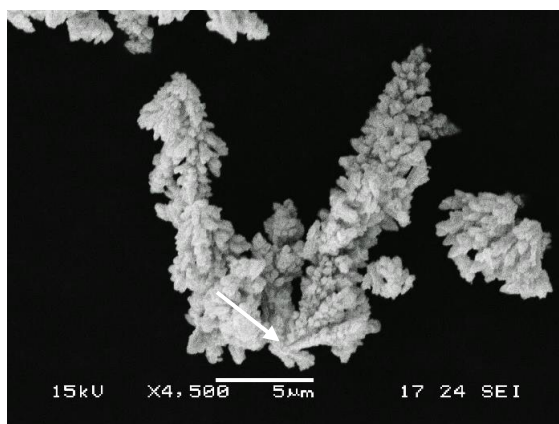


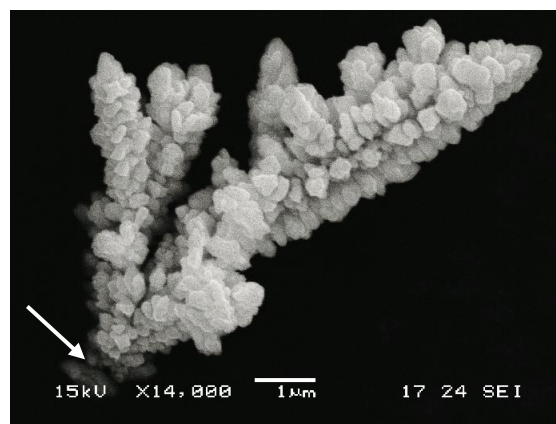
Рисунок 3.1.2 - СЭМ-изображение дендритного осадка меди: $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с

Несмотря на развитую морфологию, получаемую при осаждении подобных структур, они обладают существенным недостатком, связанным с особенностями их фрактального роста: на узком основании дендрита находятся его разветвлённые «ветви» (рисунок 3.1.3), что приводит к низкой механической прочности покрытия. В том числе, данное покрытие не выдерживало ультразвуковые испытания.

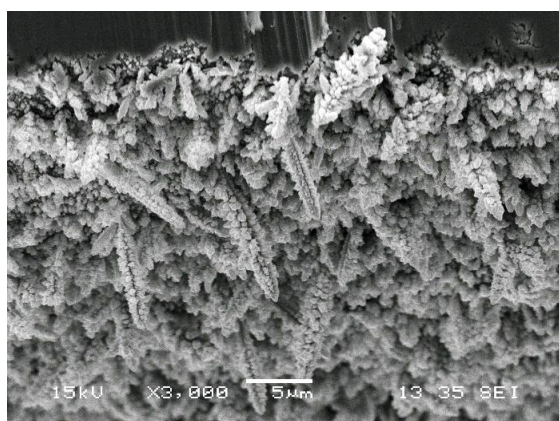
Отчасти решить эту проблему удалось за счёт укрепления дендритов осаждением тонкого компактного слоя меди из того же электролита при плотности тока $0,01 \text{ A/cm}^2$ в течение 20 с. На первый взгляд, это не привело к изменению морфологии, заметному на СЭМ-изображениях, и средний угол смачивания покрытий снизился лишь на 1° , что находится в пределах погрешности – $162,4 \pm 1,6^\circ$ (рисунок 3.1.4 а). Кроме того, после обработки таких покрытий в спиртовом растворе 1-додекантиола краевой угол смачивания составил $162,4 \pm 1,6^\circ$, а при обработке в парах – $157,2 \pm 3,6^\circ$ (рисунок 3.1.4 б, в).



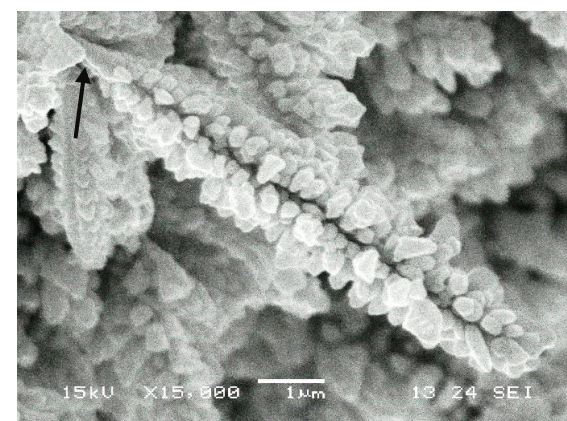
а



б

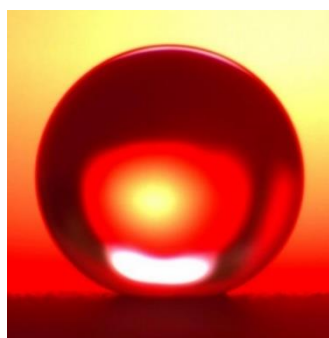


в

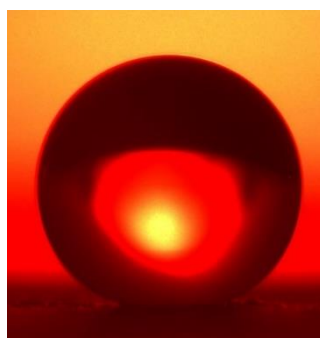


г

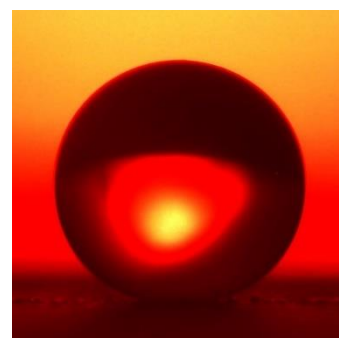
Рисунок 3.1.3 – СЭМ-изображение дендритного осадка меди, $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с:
а, б – поверхностные структуры отделённые от покрытия, в, г – изображение
покрытия под углом $0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с; стрелками показаны основания дендритов



а



б



в

Рисунок 3.1.4 – Капля на супергидрофобном дендритном покрытии, укрепленном
компактным слоем меди ($0,25 \text{ A/cm}^2$, 50 с + $0,01 \text{ A/cm}^2$, 20 с), после обработки: а –
в спиртовом растворе стеариновой кислоты, б – в спиртовом растворе 1-
додекантиола, в – в парах 1-додекантиола

В то же время укрепленные покрытия выдерживали испытания ультразвуком при погружении в спиртовой раствор, в отличие от покрытий без укрепления.

3.1.2 Исследование механической устойчивости покрытия

При более жестких испытаниях на истирание фильтровальной бумагой укрепленное покрытие полностью разрушалось за 3-5 циклов испытаний (рисунок 3.1.5) [180].

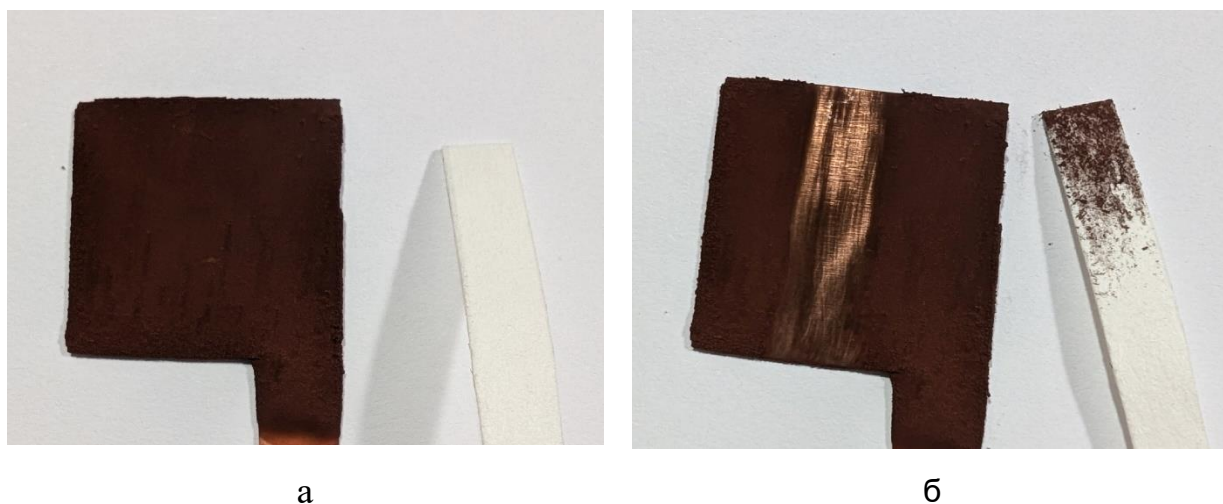


Рисунок 3.1.5 - Испытания на истирание фильтровальной бумагой:
а – внешний вид до испытаний, б - внешний вид после испытаний 3-5
циклов

3.1.3 Гидрофобизация и коррозионные испытания

Поскольку главными критериями эффективности супергидрофобной поверхности являются высокий угол смачивания и возможность сохранять его на протяжении длительного времени в коррозионно-агрессивной среде, были проведены сравнительные исследования влияния стеариновой кислоты и 1-додекантиола на коррозионную стойкость полученных супергидрофобных покрытий [180].

Оценку коррозионной стойкости проводили в камере соляного тумана. Образцы с укрепленным дендритным покрытием были обработаны в спиртовом

растворе стеариновой кислоты, спиртовом растворе 1-додекантиола и в парах 1-додекантиола, углы смачивания до начала испытаний соответственно составляли $162,4 \pm 1,6^\circ$, $155,4 \pm 4,47^\circ$ и $157,2 \pm 3,6^\circ$. На первый взгляд, покрытия, обработанные стеариновой кислотой, должны были показать наилучшие результаты, но как видно из рисунка 3.1.6, угол их смачивания после начала испытаний сравнительно быстро снижался, что приводило к разрушению покрытий уже спустя 40 часов эксперимента. Образцы, обработанные 1-додекантилом, выдержали более 100 часов эксперимента.

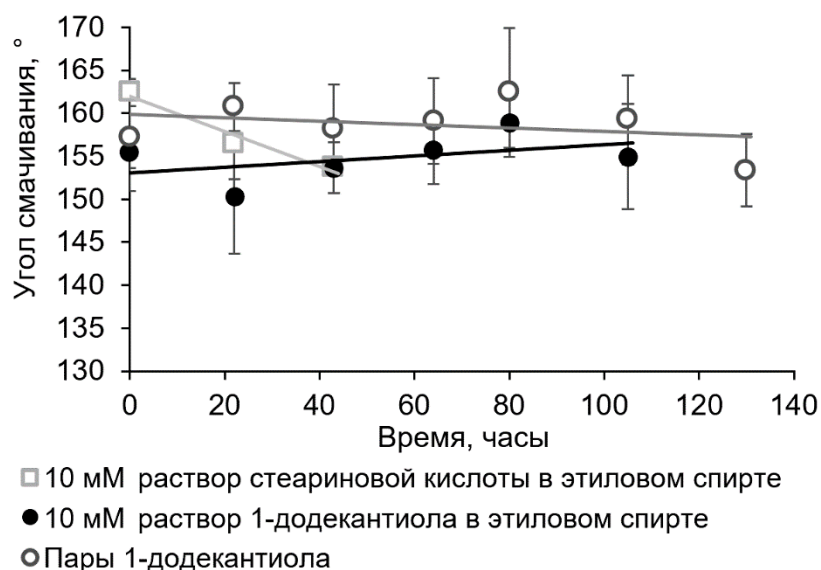


Рисунок 3.1.6 - Результаты испытаний в камере соляного тумана, на последней точке каждой зависимости фиксировались следы коррозии

Отличался и характер коррозионных поражений покрытий. Если в случае стеариновой кислоты покрытие темнело и разрушалось на обширных участках (рисунок 3.1.7. а), то в случае с 1-додекантиолом, независимо от способа его нанесения, имели место только точечные дефекты (рисунок 3.1.7б, отмечен стрелками).

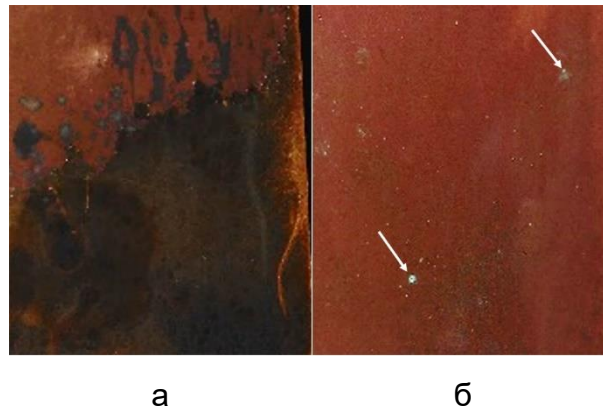


Рисунок 3.1.7 - Следы коррозионного разрушения дендритного покрытия в камере соляного тумана: а – гидрофобизированного стеариновой кислотой, б – гидрофобизированного 1-додекантиолом

Помимо ускоренных испытаний в камере соляного тумана для образцов, обработанных в стеариновой кислоте, проводились долговременные коррозионные испытания посредством выдержки в дистиллированной воде. Как видно из графика на рисунке 3.1.8 угол смачивания равномерно снижался в процессе эксперимента, при этом в течении 900 дней следы коррозионного поражения отсутствовали и только, когда угол смачивания приблизился к пороговым 150° , началось разрушение покрытия.

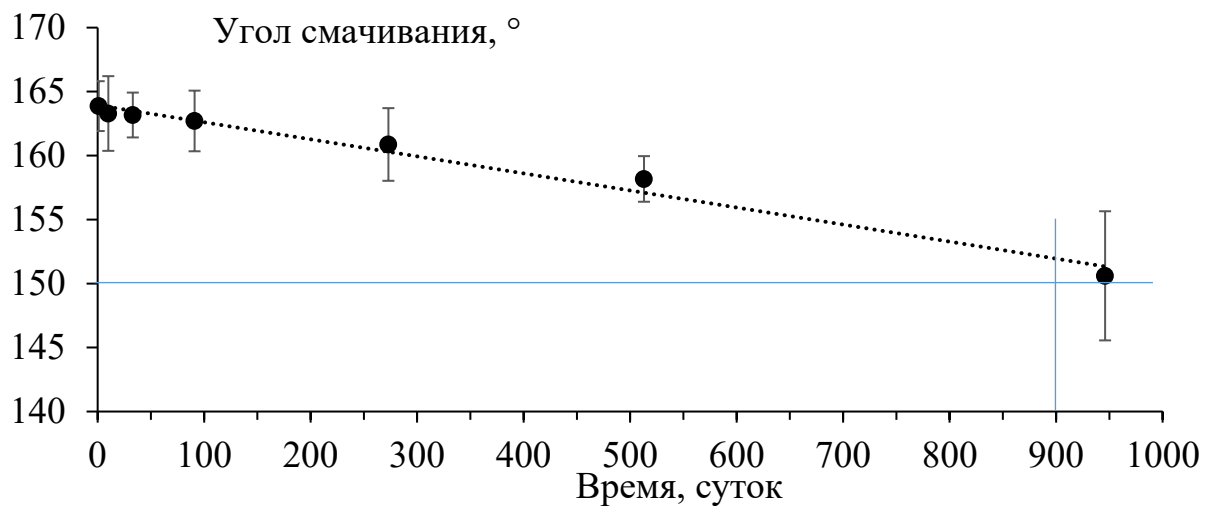


Рисунок 3.1.8 - Результаты испытаний в дистиллированной воде

3.2 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cu-SiC

3.2.1 Осаждение КЭП

Так как для поверхностных супергидрофобных микроструктур, состоящих исключительно из меди, преодоление основного их недостатка – низкой устойчивости к механическим воздействиям – изменением только режимов электроосаждения затруднено, то для получения более стойких к истиранию структур была исследована возможность получения супергидрофобных слоев на КЭП Cu-SiC [182].

Для получения всех образцов был использован один и то же состав электролита, представляющий собой сернокислый электролит меднения, в который добавлялись наночастицы SiC и в качестве ПАВ для смачивания частиц и растущей поверхности меди - ЦТАБ. Варьированием соотношения наночастиц SiC и ПАВ опытным путем была определена оптимальная концентрация добавок в электролите: 40 г/л наночастиц SiC и 30 ммоль/л ЦТАБ.

Включение частиц SiC в осадок приводит к кажущемуся изменению выхода по току меди (ВТ) (рисунки 3.2.1 и 3.2.2).

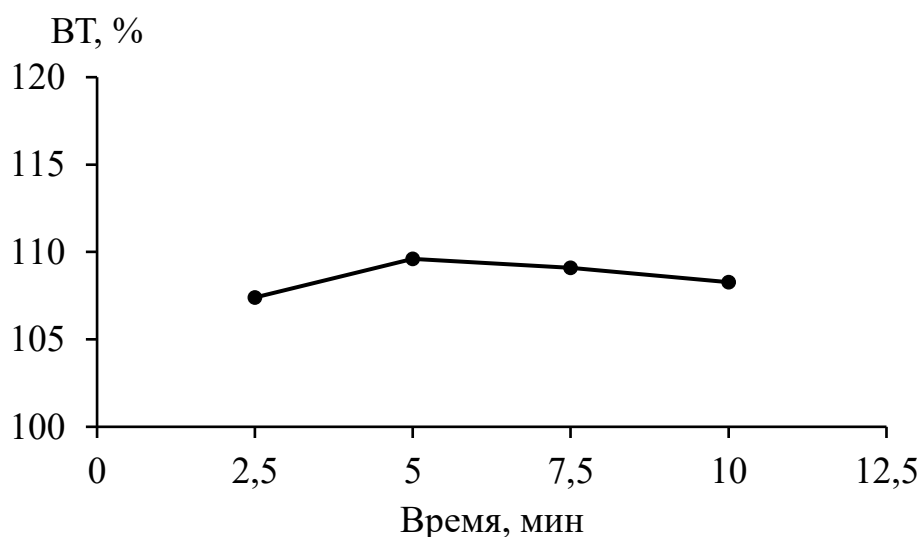


Рисунок 3.2.1 - Зависимость ВТ меди от времени осаждения КЭП Cu-SiC при 0,1 А/см²

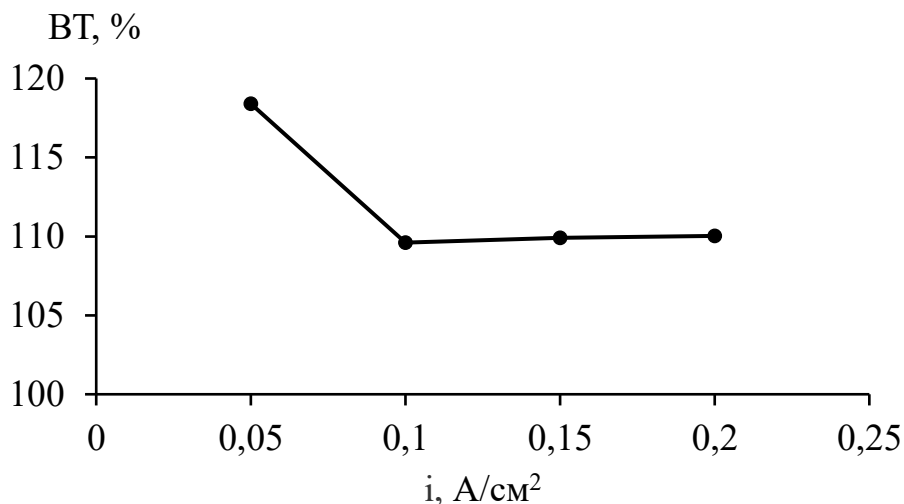


Рисунок 3.2.2 - Зависимость ВТ меди от катодной плотности тока при осаждении КЭП Cu-SiC

Так как при осаждении использовались плотности тока, отвечающие электровосстановлению только ионов меди, т.е. выход по току меди равен 100%, то избыточная масса принадлежит частицам карбида кремния [181].

Приведенные зависимости ВТ меди от катодной плотности тока и времени электролиза получены при следующем гидродинамическом режиме: электролит-суспензия перемешивался магнитной мешалкой со скоростью 900 об/мин, на время осаждения покрытия скорость перемешивания снижалась до 300 об/мин. Это позволяло получать более равномерные покрытия.

Как видно из графиков, представленных выше, время осаждения практически не влияет на включение частиц в покрытие. При низких плотностях тока ($0,05 \text{ A/cm}^2$) количество включаемых частиц повышено, но для более высоких плотностей тока их доля в покрытии не меняется. Вне зависимости от режима покрытие оставалось супергидрофобным.

Оптимальным было признано получение осадка меди при катодной плотности тока $0,1 \text{ A/cm}^2$ в течении 2,5 мин, что соответствует осадку с 7масс. % частиц. После гидрофобизации стеариновой кислотой угол смачивания покрытия составлял $162,0 \pm 2^\circ$.

В ходе работы с электролитом с добавкой ЦТАБ выявился следующий недостаток: с течением времени небольшие количества ЦТАБ, по-видимому, анодно окислялись, при этом продукты блокировали поверхность анода (рисунок 3.2.3).



Рисунок 3.2.3 - Внешний вид анода после осаждения покрытий Cu-SiC

3.2.2 Гидрофобизация и морфология супергидрофобных КЭП Cu-SiC

В качестве возможных гидрофобизаторов для КЭП Cu-SiC исследовали стеариновую кислоту и 1-додекантиол, нанесение которого осуществляли как из раствора, так и из паровой фазы. В отличие от положительного эффекта при обработке 1-додекантиолом дендритных осадков меди, в случае обработки КЭП Cu-SiC супергидрофобного эффекта получить не удалось. По-видимому, данный отрицательный результат связан с более низкой адсорбцией 1-додекантиола на выходящих на поверхность осадка частицах SiC, чем на чистой меди.

Угол смачивания КЭП Cu-SiC после гидрофобизации стеариновой кислотой составил $162 \pm 1,19^\circ$. Как видно из СЭМ-изображений стеариновая кислота образовала слабовыраженный «вуалеобразный слой» у подножия поверхностных структур (рисунок 3.2.4).

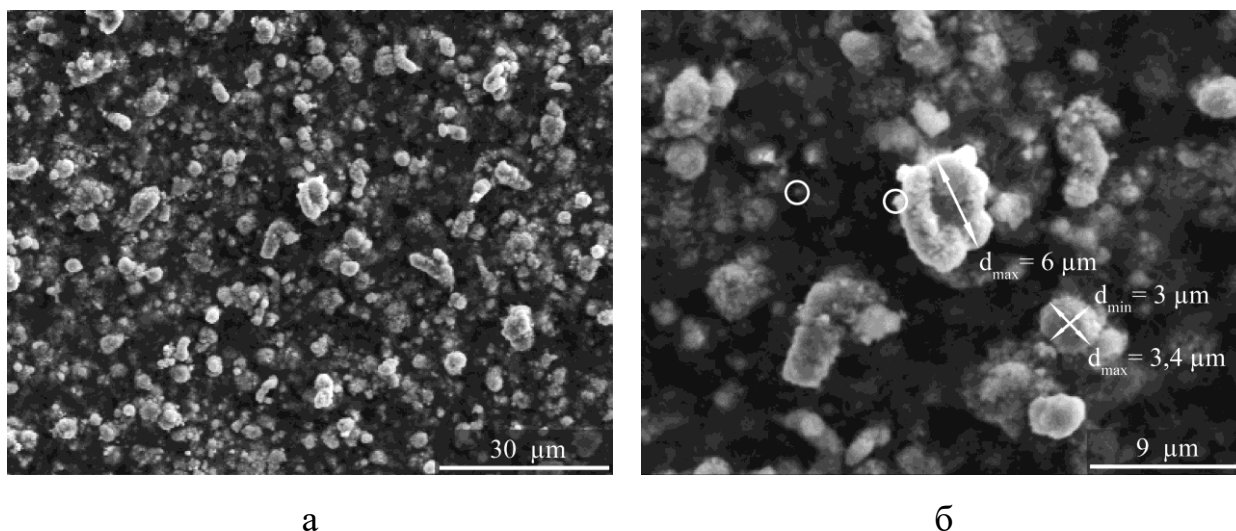


Рисунок 3.2.4 - СЭМ-изображения поверхности
покрытия Cu-SiC/стеариновая кислота

Данные микрорентгеноспектрального анализа элементного состава покрытий подтверждают включение частиц SiC в осадки меди (таблица 3.2.1). При этом содержание Si и C в покрытии соотносится с наблюдаемым увеличением массы осадка при определении выхода по току меди.

Таблица 3.2.1 - Содержание элементов в покрытии Cu-SiC/стеариновая кислота.

Элемент	Содержание	
	ат. %	масс. %
Si	5,9	6,4
Cu	23,4	59,4
C	62,5	29,1
O	8,2	5,1

На СЭМ-изображениях покрытий SiC хорошо различима полимодальная шероховатость поверхности. Причём стоит отметить, что размеры поверхностных структур значительно варьируются между собой. Наибольшие из них могут иметь d_{\max} своего основания до 6 мкм, но большинство имеют эквивалентный диаметр 3,2 мкм и менее ($d_{\text{эkv}} = d_{\text{equiv}} = (d_{\max} + d_{\min})/2$). Стоит так же отметить отсутствие в распределении

структур по диаметрам ярко выраженных мод. На рисунке 3.2.4 можно заметить структуры диаметром менее 1 мкм (обведены белым).

Профиль поверхности и трёхмерное изображение поверхности (рисунок 3.2.5), полученные с помощью конфокального лазерного микроскопа, доказывают, что структуры на поверхности образца являются объёмными. Среднее арифметическое отклонение профиля (R_a) по 9 профилям суммарной длиной 5800 мкм составило 0,945 мкм. Средняя наибольшая высота профиля (по 9 точкам) составила 8,307 мкм. Впрочем, эти цифры не дают полной картины. На профилях встречаются пики высотой 4-5 микрон (поз. 1), но они находятся друг от друга слишком далеко, чтобы влиять на супергидрофобность поверхности. Куда чаще встречаются пики высотой 2 мкм и менее (поз. 2), вплоть до небольших пиков высотой менее 1 мкм (поз. 3), охарактеризовывание которых с помощью лазерной конфокальной микроскопии затруднено. Как и в случае с диаметрами, распределение по высоте у пиков достаточно равномерное и устойчивых мод не наблюдается. Так же как и в случае с данными сканирующей электронной микроскопии большие пики представлены совокупностью малых пиков (поз. 3), что положительно сказывается на супергидрофобных свойствах покрытия.

Анализируя полученные данные следует помнить, что индивидуальный размер вводимых частиц SiC составлял от 40-60 нм. Принимая во внимание размер полученных структур и тот факт, что на поверхности больших структур наблюдают меньшие, можно предположить, что они образованы более чем одной частицей, т.е. агломератами SiC, покрытыми медью. В пользу этого говорит и массовая доля частиц в покрытии.

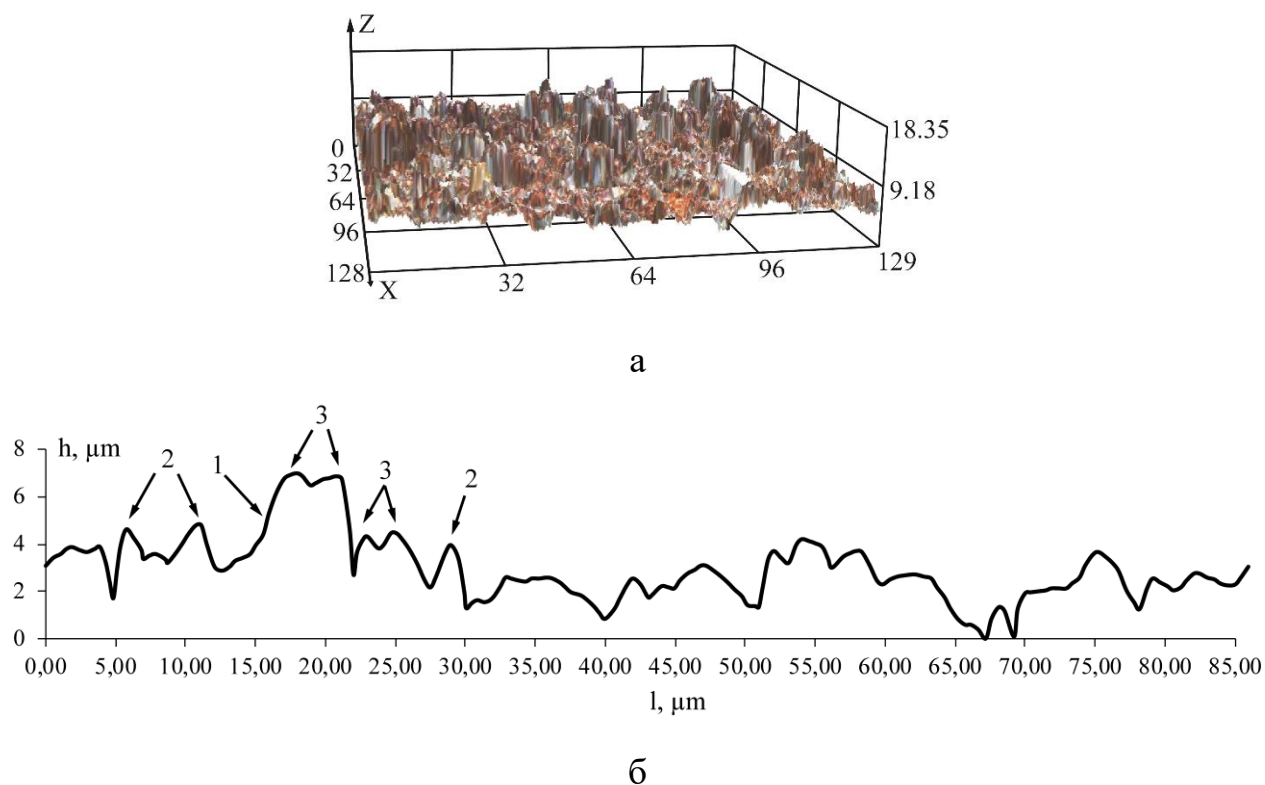


Рисунок 3.2.5 - Морфология поверхности покрытия Cu-SiC, без обработки стеариновой кислотой, полученная с помощью конфокального лазерного микроскопа: а - 3D-изображение, б - типичный профиль поверхности

3.2.2 Коррозионные испытания супергидрофобных КЭП Cu-SiC

При испытаниях на истирание фильтровальной бумагой в течении более 5000 циклов покрытие не демонстрировало следов разрушения и не окрашивало фильтровальную бумагу (рисунок 3.2.6). Эффект зеркала так же сохранялся.

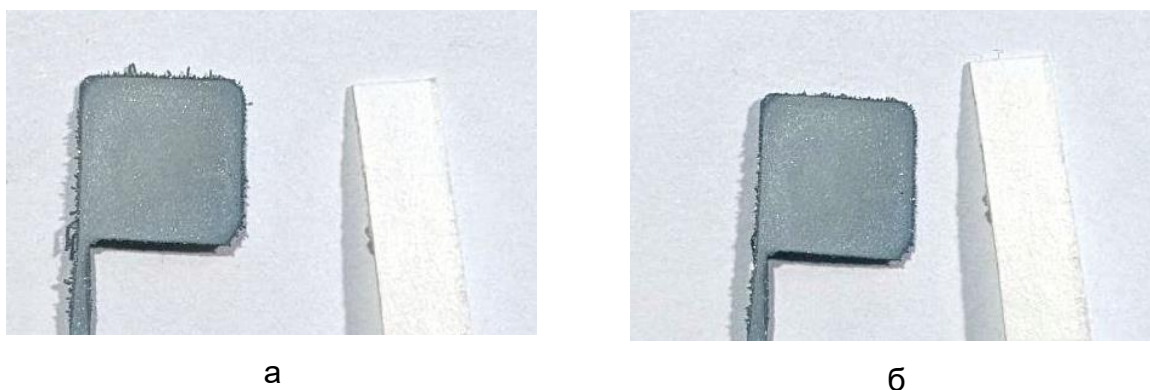


Рисунок 3.2.6 - Испытания на истирание фильтровальной бумагой:
а – внешний вид до испытаний, б - внешний вид после более 5000 циклов испытаний

3.2.3 Коррозионные испытания супергидрофобных КЭП Cu-SiC

Чтобы оценить коррозионную стойкость полученных покрытий, они были подвергнуты испытаниям в камере соляного тумана (рисунок 3.2.7).

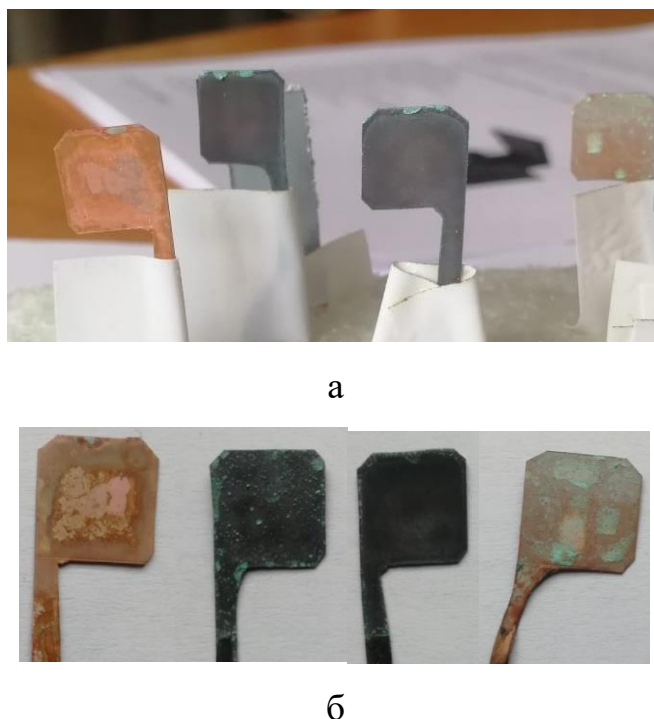


Рисунок 3.2.7 - Образцы слева направо: медь без покрытия, медь с покрытием КЭП Cu-SiC, с обработкой стеариновой кислотой(2 шт.), медь обработанная стеариновой кислотой; а – спустя сутки в камере соляного тумана, б – спустя 84 часа в камере соляного тумана

На фото можно заметить, что спустя сутки на медном образце и медном образце, покрытом стеариновой кислотой наблюдаются следы значительного коррозионного поражения, в то время как поверхность образцов, покрытых КЭП Cu-SiC, остаётся без изменений. При этом величина угла смачивания снижалась, но покрытие оставалось гидрофобным. Спустя 84 часа точечные следы коррозионного поражения были обнаружены и на супергидрофобных образцах. Данные результаты можно считать более чем удовлетворительными и подтверждающими коррозионную стойкость покрытий КЭП Cu-SiC, обработанных стеариновой кислотой.

3.3 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cu-MoS₂, осаждённого из электролита без добавления ПАВ

3.3.1 Осаждение КЭП

Несмотря на положительный результат по формированию супергидрофобных покрытий на основе КЭП Cu-SiC, пассивация поверхности анодов продуктами окисления ЦТАБ в процессе электролиза ограничивает перспективы их использования в промышленности.

Логичным решением виделось использование дисперсных частиц, при добавлении которых в электролит не потребуется вводить ПАВ. Поскольку электроосаждение меди из сернокислых электролитов протекает в отсутствие каких-либо гидрофилизирующих пленок на катоде, то считается, что растущая поверхность медного осадка гидрофобна [105, 161], поэтому обычно в медь в этом случае лучше включаются гидрофобные частицы. Так дисульфид молибдена, сам по себе являющийся гидрофобным, может встраиваться в растущий медный осадок из сернокислого электролита в отсутствие ПАВ. Однако гидрофобность частиц дисульфида молибдена ограничивает концентрацию его частиц в устойчивом электролите-суспензии не более 5 г/л (избыток флотируется на поверхность электролита).

В ходе нескольких серий экспериментов, выяснилось, что в статичном растворе достаточного встраивания частиц в покрытие не происходит, а за счёт

перемешивания удаётся достичь достаточной шероховатости лишь в зонах наплыва. При расположении покрываемых образцов горизонтально удавалось достичь супергидрофобности на верхней поверхности за счёт седиментации частиц. Из-за низкой скорости оседания частиц полноценное покрытие было возможно получать лишь при сравнительно низких плотностях тока (1 А/дм^2) в течение довольно продолжительного, но приемлемого времени – не менее 25 минут. На протяжении всего осаждения происходило перемешивание раствора.

В этих условиях вследствие низкой скорости осаждения КЭП Cu-MoS₂ критичным является скорость перемешивания электролита-суспензии, поскольку при большой скорости потока и развитом турбулентном режиме высока вероятность отрыва слабо закрепленных агломератов частиц от поверхности катода и унос их в объем, особенно в зоне оттока электролита. Этим, по-видимому, и объясняется наблюдаемая неравномерность шероховатости осадков в зонах наплыва и оттока электролита-суспензии. В этой связи для осаждения покрытий Cu-MoS₂ более подходит ламинарный режим перемешивания. Исследования, проведенные в специально сконструированной ячейке (описание в разделе 2.11), обеспечивающей ламинарный режим потока электролита-суспензии, показали положительный эффект такого перемешивания на однородность свойств получаемых КЭП Cu-MoS₂ по всей поверхности катода.

Оптимальная плотность тока осаждения в ламинарном потоке составила 1 А/дм^2 , время варьировалось от 10 до 25 минут.

3.3.2 Морфология супергидрофобных КЭП Cu-MoS₂

КЭП Cu-MoS₂ имели высокую полимодальную шероховатость, что можно наблюдать на СЭМ-изображениях их поверхности (рисунок 3.3.1).

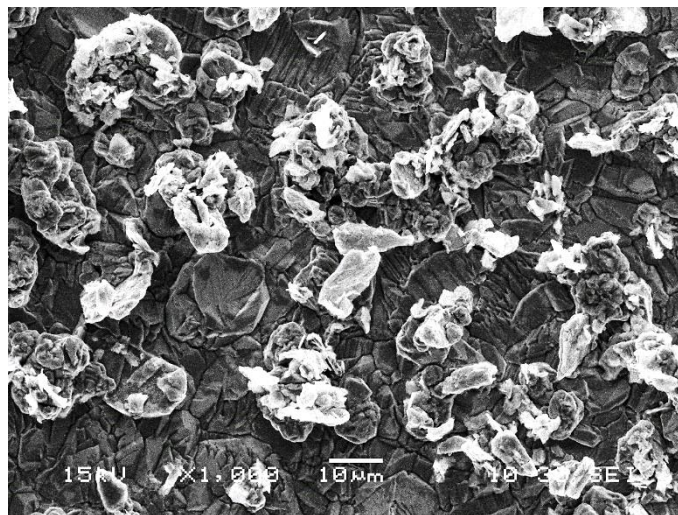


Рисунок 3.3.1 - СЭМ-изображение покрытия Cu-MoS_2 ,
осаждённого из электролита без ПАВ

Исходя из данных элементного анализа можно говорить о высоком массовом проценте включаемых частиц, ~ 18 масс. %, что коррелирует с данными гравиметрии.

3.3.3 Исследование механической устойчивости супергидрофобного КЭП Cu-MoS_2

При испытаниях на истирание фильтровальной бумагой покрытие Cu-MoS_2 , обработанное в растворе стеариновой кислоты, постепенно разрушалось, и бумага окрашивалась, но поверхность всё ещё оставалась супергидрофобной после 8 циклов испытаний, пусть «зеркало» и становилось несколько менее выраженным (рисунок 3.3.2) [183].

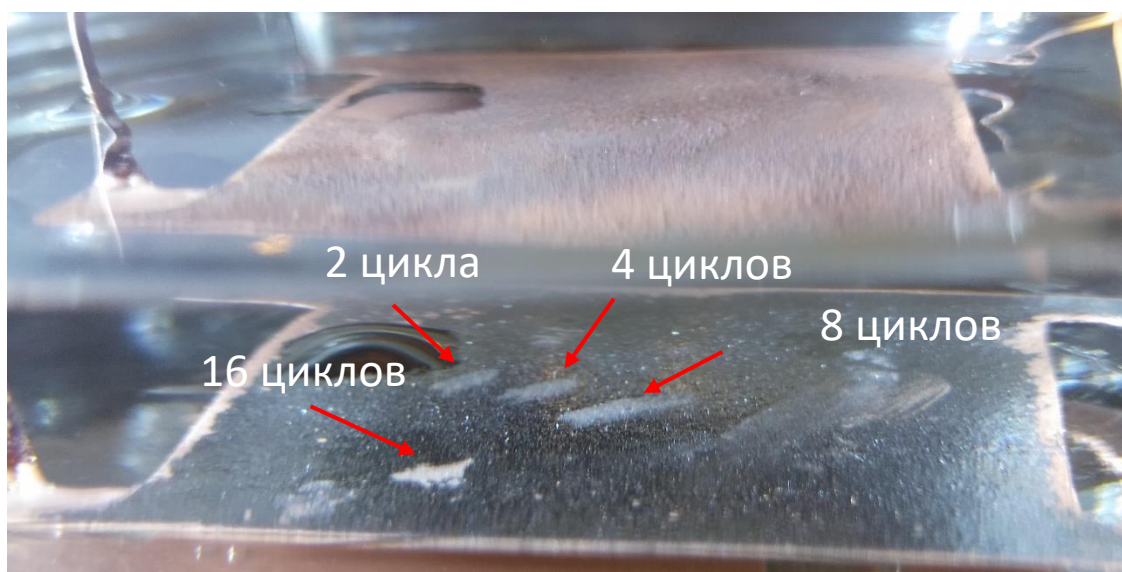


Рисунок 3.3.2 - Зеркало на поверхности образца после испытаний на истирание фильтровальной бумагой

Вероятно, это связано с гидрофобностью самих частиц дисульфида молибдена, которая позволяла сохранять супергидрофобность даже при частичном разрушении поверхностных структур.

3.3.4 Гидрофобизация и коррозионные испытания КЭП Cu-MoS₂

Угол смачивания на поверхности вышеописанных образцов после выдержки в спиртовом растворе стеариновой кислоты составлял $161,1 \pm 1,4^\circ$ [183].

Опираясь на высокие показатели коррозионной стойкости, продемонстрированные дендритоподобным покрытием, гидрофобизированным 1-додекантиолом, была предпринята попытка нанести последний на композит Cu-MoS₂ как из паров, так и из спиртового раствора, но достичь супергидрофобности таким образом не удалось. Образцы первые 10-15 секунд демонстрировали зеркало в дистиллированной воде, но потом эффект постепенно исчезал. Предположительно, высокое содержание частиц MoS₂ блокировало хемосорбцию 1-додекантиола на меди.

Для формирования более прочного и устойчивого к коррозии гидрофобизирующего слоя была предпринята попытка совместить гидрофобизаторы, образцы выдержали 20 минут в спиртовом растворе стеариновой кислоты и 30 минут в парах 1-додекантиола. Угол смачивания на полученной поверхности составил $161,6 \pm 1,7^\circ$.

Третьим вариантом гидрофобизации стала обработка в 10 мМ спиртовом растворе лауриновой кислоты. Целью было оценить гидрофобизирующие свойства жирной карбоновой кислоты с более короткой углеродной цепью. Угол смачивания для этого покрытия составил $152 \pm 1^\circ$, что является значением, близким к пограничному для супергидрофобности.

Все три покрытия были подвергнуты испытаниям в камере соляного тумана. Динамика изменения углов смачивания на них представлена на рисунке 3.3.3.

Как видно из графика, покрытие, обработанное лауриновой кислотой, уже спустя 24 часа потеряло супергидрофобные свойства и далее его угол смачивания продолжал падать. Несмотря на это, поверхность оставалась гидрофобной, что препятствовало смачиванию соляным раствором, и в результате следы коррозионного поражения на образцах появились лишь через 76 часов испытаний.

Покрытие со стеариновой кислотой показало наилучшие показатели, угол смачивания стабильно оставался выше 160° , лишь спустя более 76 часов были замечены отдельные участки, где «зеркало» имело дефекты, а угол смачивания резко падал до $136^\circ \pm 7^\circ$. Несмотря на это, покрытие выдержало более 98 часов в камере соляного тумана без следов коррозионного поражения.

Дополнительная обработка 1-додекантиолом негативно отразилась на качестве покрытия. Первые дефекты появились спустя 48 часов, первые следы коррозии – спустя 76 часов.

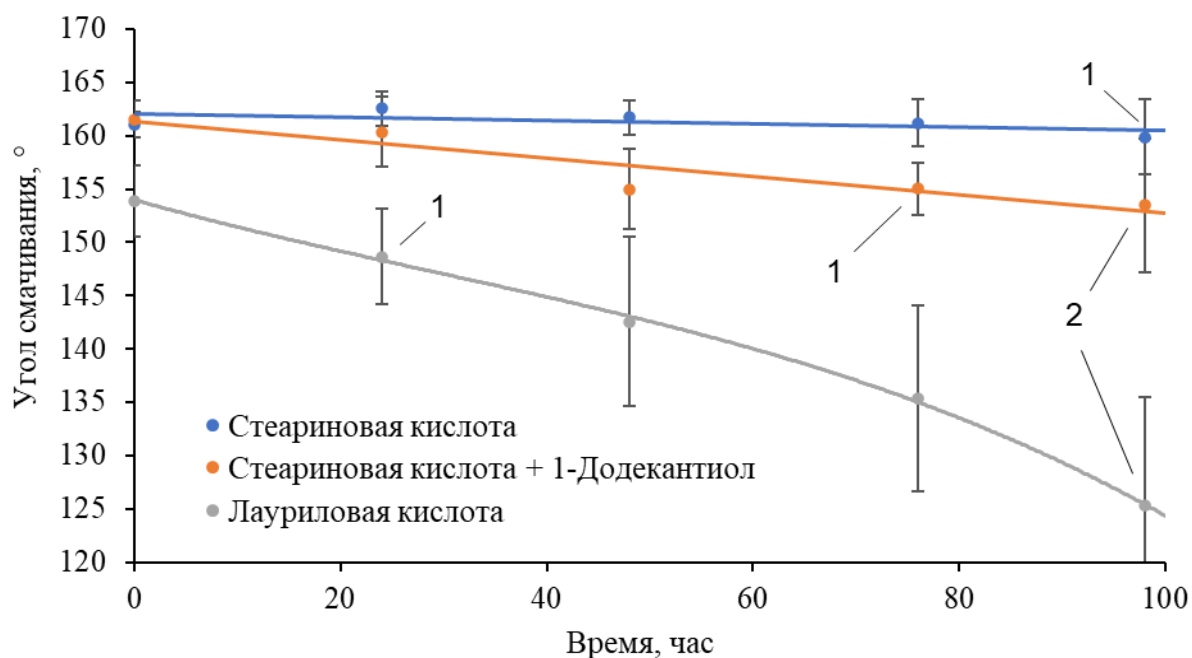


Рисунок 3.3.3 - Испытание в камере солевого тумана супергидрофобных покрытий Cu-MoS₂, осаждённых в электролите без ПАВ в условиях ламинарного режима перемешивания:

1 – появление гидрофобных участков; 2 - появление коррозии

3.4 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cu-MoS₂, осаждённого из электролитов с добавлением ПАВ

3.4.1 Осаждение КЭП

Для увеличения концентрации частиц MoS₂ в сернокислом электролите (и как следствие скорости осаждения покрытия) был изучен широкий перечень ПАВ: ЦТАБ, лаурилсульфат натрия, синтанол ДС, кокамидопропилбетаин в диапазоне концентраций от 0,05 до 5 г/л. Все они при достаточной концентрации позволяли повысить содержание частиц второй фазы в электролите до 20-40 г/л, в присутствии всех добавок при горизонтальном расположении катода дисульфид молибдена лучше встраивается в покрытие. Более того, осаждение из подобных электролитов позволило отказаться от ячейки с ламинарным потоком и проводить осаждение в электролите без перемешивания в течение 7,5-10 минут (между осаждениями электролит перемешивали со скоростью 900 об/мин в течение 5

минут).

После обработки в стеариновой кислоте подобные покрытия показывали эффект «зеркала» в воде и имели угол смачивания выше 155° .

При этом, в электролитах с добавлением ЦТАБ, также как в случае с SiC, поверхность анодов постепенно блокировалась продуктами анодного превращения ПАВ. При использовании лаурилсульфата подобных эффектов не возникало, но осаждение удавалось вести только на верхнюю поверхность горизонтального образца, как это было описано выше, при расположении образца вертикально и при наличии, и при отсутствии перемешивания встраивания частиц в покрытие не происходило. Предположительно, это объясняется анионной природой ПАВ и тем, что они могли придавать частицам отрицательный заряд, который в свою очередь приводил к отталкиванию частиц от катода за счёт кулоновского взаимодействия.

Электролиты с добавкой синтанола ДС (неионогенный ПАВ) позволяли осаждать достаточно шероховатые покрытия на вертикальные образцы при перемешивании, но около 70% от всех образцов имели на своей поверхности дефекты (рисунок 3.4.1) [183].

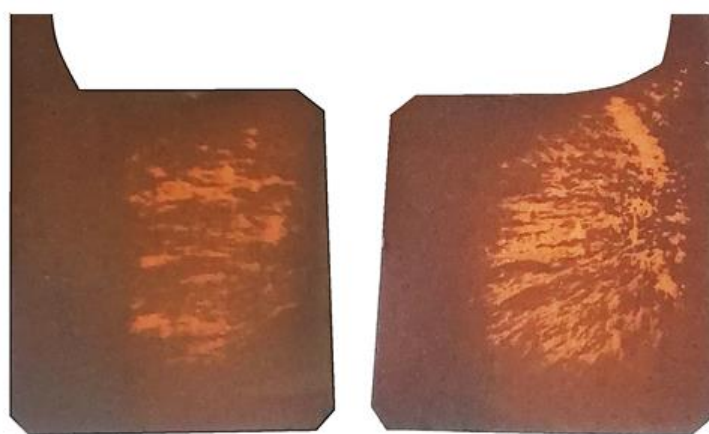


Рисунок 3.4.1 - Образец, покрытый композитом Cu-MoS₂ с дефектами
(вид с двух сторон)

Предположительно, дефекты объясняются тем, что синтанол ДС частично блокировал поверхность катода, препятствуя осаждению как меди, так и частиц.

При введении кокамидопропилбетаина 45% в концентрации 5 мл/л удавалось поднять концентрацию частиц MoS_2 до 40 г/л. Электролит такого состава позволял добиваться стабильных результатов независимо от положения образцов в пространстве и наличия/отсутствия перемешивания. На анодах во время осаждения покрытий также скапливались нерастворимые продукты разложения ПАВ, но они были значительно менее плотными. В качестве решения данной проблемы в дальнейших экспериментах использовались нерастворимые аноды (платина), которые за счёт бурного выделения кислорода самоочищались.

При использовании перемешивания покрытие получалось визуально неравномерным, образцы имели ярко выраженные зоны наплыва и оттока электролита, но в отличие от покрытия, осаждённого из электролита без ПАВ, после обработки стеариновой кислотой супергидрофобной становилась поверхность по всей площади образца (рисунок 3.4.2).

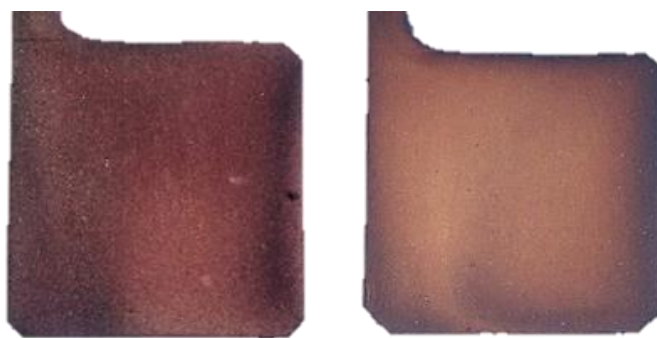


Рисунок 3.4.2 - Образцы с покрытием Cu-MoS_2 из электролита с кокамидопропилбетаином с зонами наплыва (тёмные) и оттока (светлые)

Чтобы гарантировать воспроизводимость результатов, далее образец располагали под углом в 5° к вертикали и вели осаждение в электролите без перемешивания в течение 150 секунд (2,5 минут), после чего электролит перемешивали, а образец поворачивали на 180° относительно вертикальной оси и вели осаждение ещё 150 секунд. Полученное покрытие становилось супергидрофобным после обработки стеариновой кислотой с обеих сторон, но основной рабочей стороной для будущих экспериментов считалась та, на которую

падали частицы во время второго цикла осаждения.

Выход по току меди для покрытия Cu-MoS_2 полученного из электролита с кокаמידопропилбетаином составлял 133,5%, что говорит о среднем включении частиц 25 масс. %.

3.4.2 Исследование механической устойчивости КЭП Cu-MoS_2 , полученных из электролитов с добавками ПАВ

Так же как в случае с покрытиями Cu-MoS_2 , осаждёнными из электролита без ПАВ, КЭП Cu-MoS_2 , полученное в присутствии ПАВ и обработанное в растворе стеариновой кислоты, при испытаниях на истирание фильтровальной бумагой разрушалось и загрязняло бумагу, но если в первом случае поверхность окончательно теряла свои супергидрофобные свойства через 16 циклов испытаний, то во втором случае демонстрировала эффект «зеркала» в дистиллированной воде после 1024 циклов испытаний (рисунок 3.4.3).

Предположительно, рост устойчивости супергидрофобных свойств покрытия связан с увеличением доли в покрытии включённых частиц с 18 до 25 масс.%, благодаря чему оно не теряло своих функциональных свойств будучи разрушенным более чем до середины своей толщины.

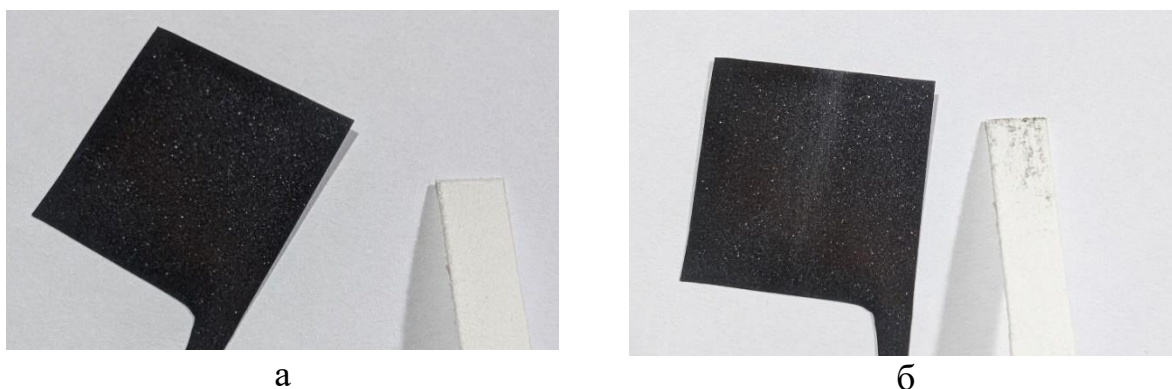


Рисунок 3.4.3 - Образец после испытания на истирание фильтровальной бумагой: а – внешний вид до испытаний, б - внешний вид после 2048 циклов испытаний

3.4.3 Гидрофобизация и морфология Cu-MoS₂ из электролитов с добавками ПАВ

Гидрофобизацию вышеописанных покрытий проводили в спиртовом растворе стеариновой кислоты и в о-ксилоловых растворах парафина и карнаубского воска таблица 3.4.1.

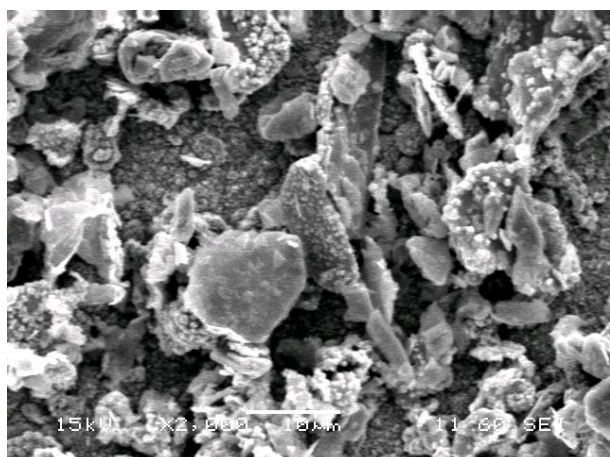
Таблица 3.4.1 - Углы смачивания покрытий Cu-MoS₂ из электролитов с ПАВ (средняя погрешность измерения 3-4°)

Гидрофобизатор	Угол смачивания (среднее значение)
Стеариновая кислота	158,4°
Парафин	155,0°
Карнаубский воск	160,1°

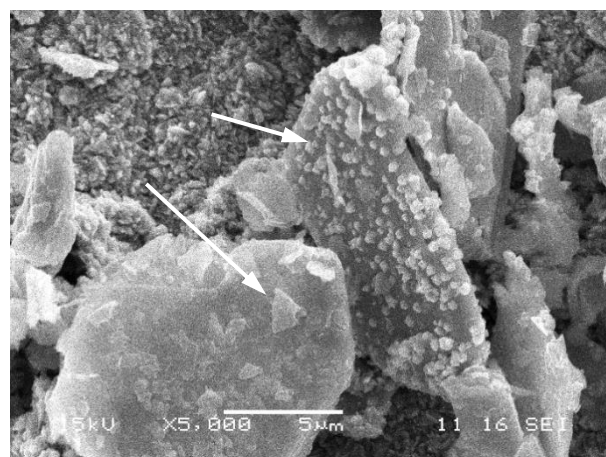
Стоит отметить, что хотя покрытия, гидрофобизированные парафином, и обладали супергидрофобностью, угол смачивания на них уменьшался непосредственно в процессе измерения. По всей видимости наблюдаемое явление связано с вытеснением водой физически адсорбированных слоёв парафина с поверхности КЭП Cu-MoS₂.

Для образцов с данными покрытиями было проведено исследование морфологии поверхности осадков с помощью сканирующего электронного микроскопа.

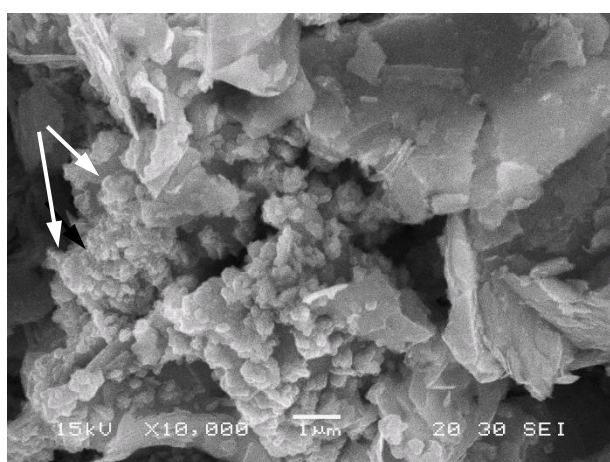
На рисунок 3.4.4 представлены изображения поверхности композитного медного покрытия без гидрофобизатора и с модификацией стеариновой кислотой, парафином или карнаубским воском.



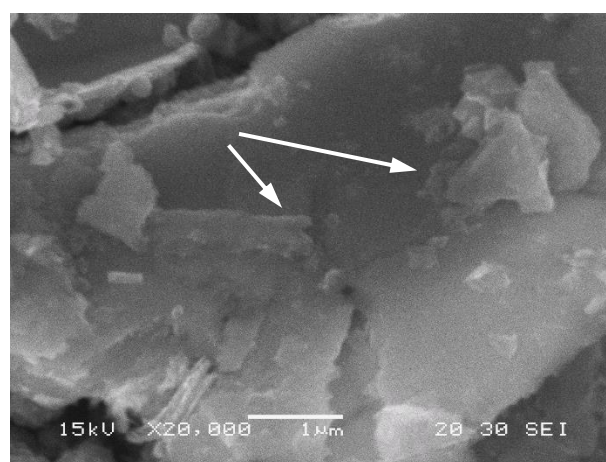
а



б



в



г

Рисунок 3.4.4 - Поверхность покрытия Cu-MoS₂ из электролита с ПАВ без гидрофобизатора

На рисунке 3.4.4 хорошо различима полимодальная шероховатость поверхности. Основу её составляют пластинки толщиной 2-3 микрометра и 5-20 микрометров в диаметре, располагающиеся под различными углами к подложке. Учитывая, что изначальный размер частиц в суспензии ~70 нм, предположительно они представляют собой агломераты MoS₂ в виде хлопьев, скреплённые медной матрицей. На них могут наблюдаться как чешуйки размером 0,2-2 мкм (рисунок 3.4.4), так и структуры размером менее микрометра в форме додекаэдров. По всей видимости, последние состоят из меди и появляются в процессе осаждения металла на частицы дисульфида молибдена. В таком случае их размер на различных дисперсных частицах или их агломератов будет зависеть от времени, прошедшего

с установления контакта частицы с подложкой. В совокупности с чешуйками, которые являются индивидуальными частицами MoS_2 , мы наблюдаем достаточно развитую поверхность, которая с геометрической точки зрения является более прочной, чем растущие по фрактальному принципу кораллоподобные дендриты меди.

Микрорентгеноспектральный анализ показал долю частиц в покрытии 28 масс.%, что несколько больше данных, полученных методом гравиметрии, и может объясняться тем, что в верхнем слое покрытия частиц несколько больше, чем в объеме покрытия.

3.5 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП $\text{Cu-MoS}_2/\text{Cr}$

3.5.1 Осаждение КЭП

Чтобы увеличить механическую прочность покрытий, описанных в предыдущем разделе, было принято решение перед гидрофобизацией осадить на них тонкий слой хрома из сульфатно-оксалатного электролита Cr(III) . Вследствие высокой скорости роста хромовых покрытий из этого электролита (2-3 мкм/мин) оптимальное время, при котором сохраняется первоначальная шероховатость поверхности, составило 5-7 секунд при катодной плотности тока 70-90 А/дм^2 , что соответствует толщине 0,25-0,35 мкм без учёта шероховатости при выходе по току хрома 30%. Внешний вид данного покрытия представлен на рисунке 3.5.1).



Рисунок 3.5.1 - Образец с двухслойным покрытием $\text{Cu-MoS}_2/\text{Cr}$

3.5.2 Исследование механической устойчивости двухслойного КЭП Cu-MoS₂/Cr

Предположение о том, что осаждение тонкого слоя хрома увеличит механическую устойчивость покрытия, оправдало себя. Покрытие Cu-MoS₂/Cr, после гидрофобизации стеариновой кислотой, демонстрировало эффект зеркала в дистиллированной воде после 2048 циклов истирания фильтровальной бумагой рисунок 3.5.2.

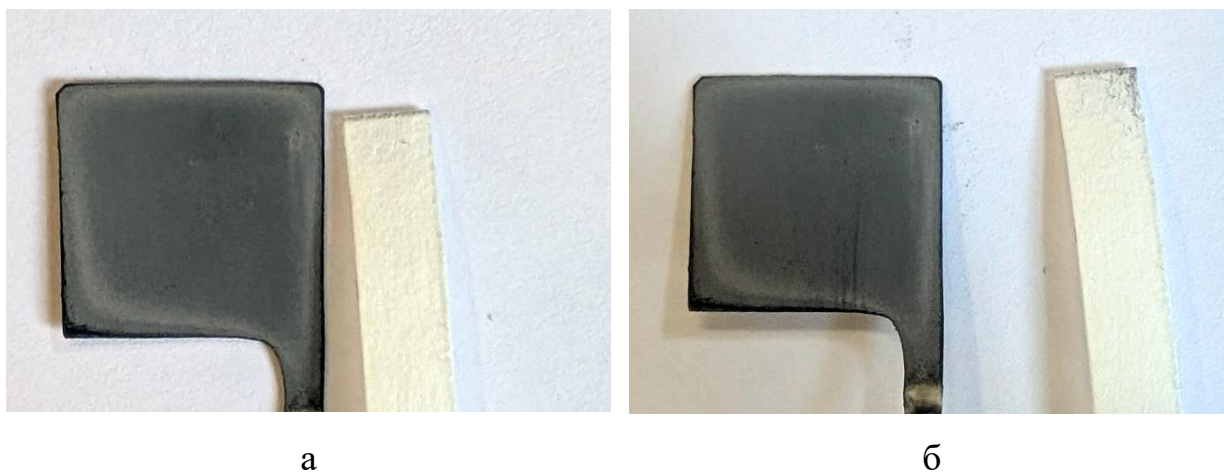


Рисунок 3.5.2 - Образец после испытания на истирание фильтровальной бумагой:
а – внешний вид до испытаний, б - внешний вид после 2048 циклов испытаний

Хром укрепил имеющиеся на поверхности микроструктуры, что замедлило разрушение последних под воздействием фильтровальной бумаги.

3.5.3 Гидрофобизация и морфология двухслойного покрытия Cu-MoS₂/Cr

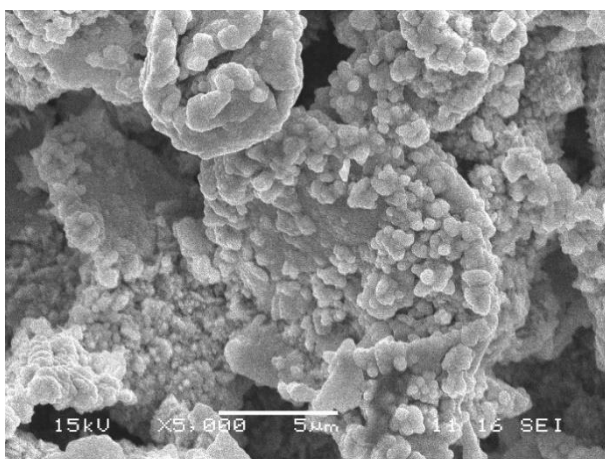
Гидрофобизацию вышеописанных покрытий проводили в спиртовом растворе стеариновой кислоты и в о-ксилоловых растворах парафина и карнаубского воска.

Таблица 3.5.1 - Углы смачивания для рабочей стороны покрытий Cu-MoS₂/Cr, (средняя погрешность измерения 3-4°)

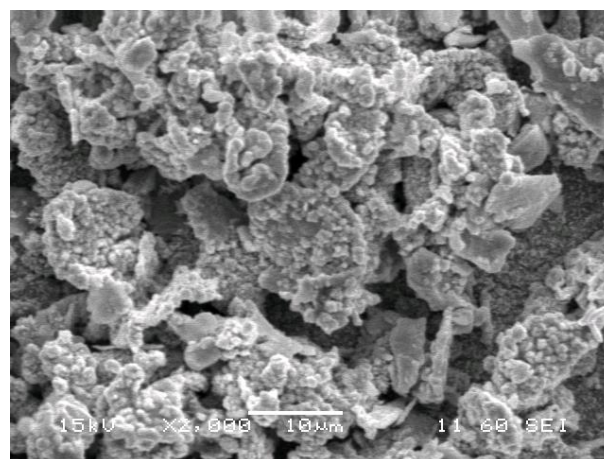
Гидрофобизатор	Угол смачивания (среднее значение)
Стеариновая кислота	161,2°
Парафин	162,2°
Карнаубский воск	157,7°

В целом, с учётом погрешности измерений можно говорить о показателях гидрофобности близких к таковым у медных покрытий. И так же, как в случае с покрытием неукреплённым хромом, поверхности, гидрофобизированные парафином, деградировали в процессе измерения.

На рисунке 3.5.3 представлены СЭМ-изображения поверхности хромового покрытия без гидрофобизатора.



а



б

Рисунок 3.5.3 - СЭМ-изображения поверхности покрытия Cu-MoS₂/Cr

На снимках СЭМ при увеличении до $\times 5000$ (рисунок 3.5.3 а) можно заметить, что сформированные структуры размером менее 1 мкм, полученные после осаждения композита Cu-MoS₂, благодаря хрому приобрели более гладкую и округлую форму. Также стоит отметить, что на поверхности хрома каких-либо

различимых с помощью сканирующего электронного микроскопа структур не наблюдалось. В остальном, морфология поверхности осталась аналогичной морфологии поверхности композита Cu-MoS₂ без хрома.

3.6 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cr-MoS₂, Cr-SiO₂, Cr-Cr₂O₃ и Cr-SiC

3.6.1 Осаждение КЭП

С точки зрения получения супергидрофобных КЭП с высокими механическими свойствами вызывает интерес получить требуемую для супергидрофобности полимодальную шероховатость за счёт осаждения композитов на основе хрома, например, из сульфатно-оксалатного электролита Cr (III). В силу особенностей кинетики электроосаждения хрома из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) возможно получать высоконаполненные хромовые КЭП, отличающиеся повышенной твердостью и износостойкостью [161]. Стоит упомянуть, что введение в сульфатно-оксалатный электролит Cr (III) каких-либо ПАВ крайне нежелательно, так как они отрицательно действуют на формирование катодной плёнки на растущем осадке и мешают восстановлению ионов хрома. Использование же для получения КЭП электролитов Cr (VI), как известно, затруднено в силу особенностей кинетики роста осадка хрома [105, 108].

Введение в сульфатно-оксалатный электролит Cr(III) до 5 г/л MoS₂ (70 нм) не привело к достижению требуемой шероховатости покрытия. В процессе осаждения частицы флотировались за счёт бурно выделяющегося на катоде водорода и не встраивались в осадок в значимых количествах. Дальнейшее повышение содержания частиц в суспензии невозможно в силу их гидрофобности.

В случае с гидрофильными наночастицами SiO₂ (23 нм) затруднений с введением дисперсной фазы в электролит не наблюдалось, но увеличение концентрации выше 20 г/л не приводило к значительным изменениям в характере осаждения и структуре осадка (Рисунок 3.6.1). Частицы встраивались в покрытие, о чём косвенно можно судить как по увеличению выхода по току хрома, так и по

данным микрорентгеноспектрального анализа, но достичь требуемой степени шероховатости оказалось невозможным – после обработки стеариновой кислотой покрытие не проявляло супергидрофобных свойств.

Наночастицы Cr_2O_3 (40-60 нм) вводили в концентрации 5 г/л. Они активно встраивались в осадок, однако при длительном осаждении блокировали рост покрытия (рисунок 3.6.2), что так же отмечалось в [161]. При осаждении же тонких покрытий достичь требуемой шероховатости не удалось.

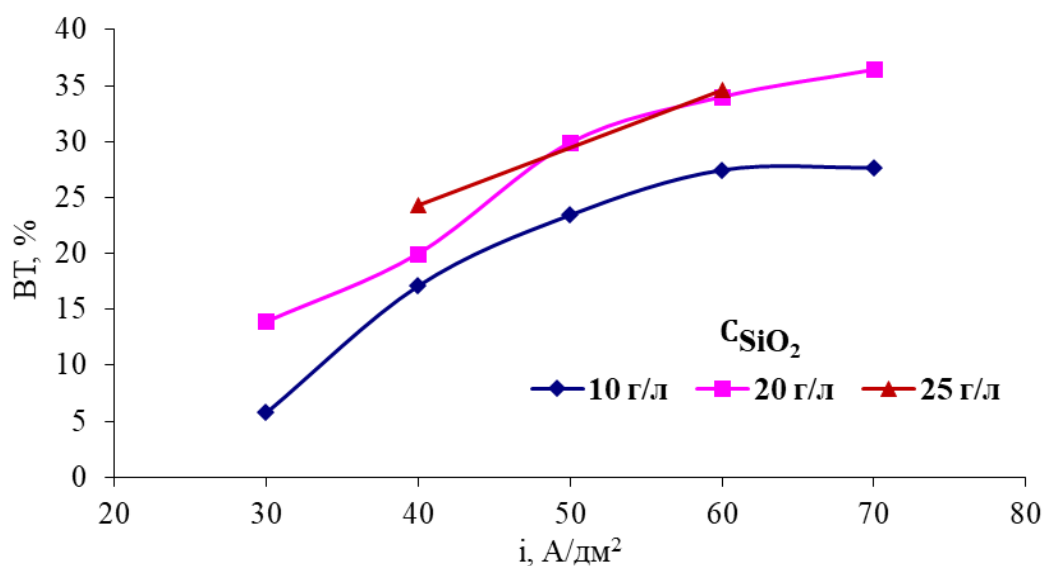


Рисунок 3.6.1 - Зависимость выхода по току от плотности тока для покрытия Cr-SiO₂, при времени осаждения 4 минуты

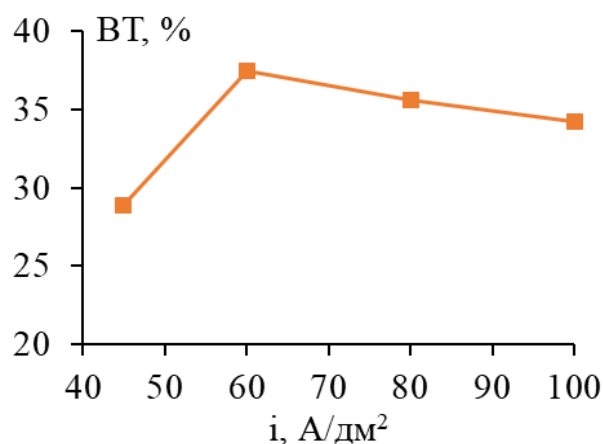


Рисунок 3.6.2 - Зависимость выхода по току от плотности тока для покрытия Cr-Cr₂O₃, при времени осаждения 1 минута и концентрации частиц 5 г/л

Наночастицы SiC (60 нм) вводили в концентрации от 5 до 40 г/л. Частицы активно встраивались в покрытие, что, в том числе, приводило к росту наблюдаемого выхода по току (Рисунок 3.6.3). Полупроводниковые свойства SiC и, соответственно, развитие поверхности осадка при включении частиц позволили увеличить рабочую плотность тока, при которой возможно осаждение компактного покрытия, до 100 А/дм². При этом покрытие осаждалось компактным с хорошей адгезией к основе.

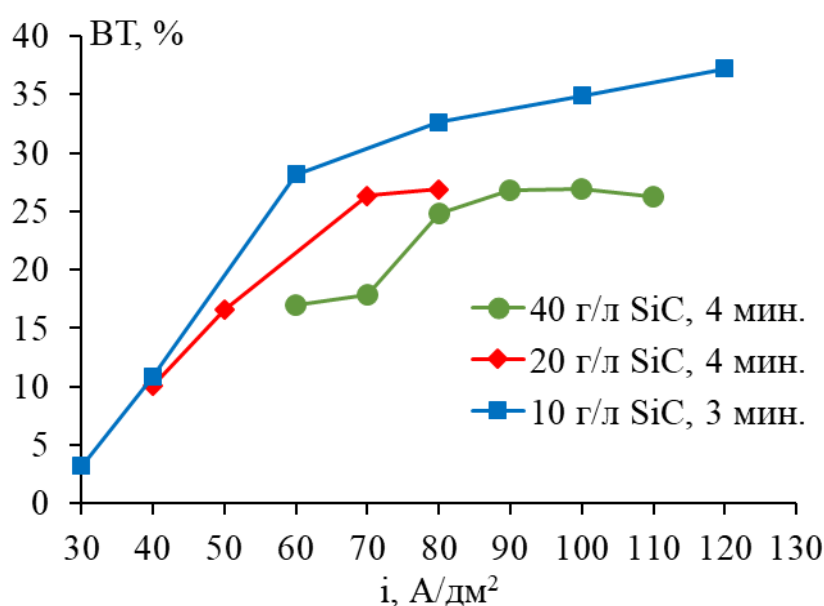


Рисунок 3.6.3 - Зависимость наблюдаемого ВТ от плотности тока для покрытия Cr-SiC

Для электролита с концентрацией 10 г/л SiC при 120 А/дм² можно проводить осаждение со скоростью 6,7 мкм/мин, что более чем в двое превышает скорость осаждения из электролита без добавок 2,5 мкм/мин при рабочей плотности тока в 60 А/дм².

При этом добиться требуемой шероховатости, обеспечивающей супергидрофобные свойства после обработки в стеариновой кислоте, получалось только при низких плотностях тока, например, 30-40 А/дм² (10 г/л SiC), 40-50 А/дм² (20 г/л SiC), 60-70 А/дм² (40 г/л SiC). Следует добавить, что при этих условиях ВТ хрома не превышал 20%.

3.6.2 Исследование механической устойчивости супергидрофобных КЭП Cr-SiC

Испытания на истирание супергидрофобных КЭП Cr-SiC/стеариновая кислота, полученных в условиях низких плотностей токов, фильтровальной бумагой показали крайне низкую устойчивость к механическим воздействиям, поскольку не выдерживали даже 1-2 циклов испытаний. Это объясняется тем, что при таких плотностях токов в КЭП Cr-SiC включается большое количество гидроксидов хрома, иными словами осадок Cr-SiC при этих условиях не является качественным супергидрофобным КЭП [161].

3.7 Супергидрофобные покрытия на основе КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N

3.7.1 Осаждение КЭП

Более удачным стало использование в качестве второй фазы смеси частиц проводников Nb₂N:Ta₂N (70 нм) в соотношении 1:1. При концентрации смеси 5 г/л уже при плотности тока 40 А/дм² удавалось получить покрытия с достаточным уровнем шероховатости, чтобы после обработки стеариновой кислотой угол смачивания составлял $160,3 \pm 1,5^\circ$ и с дальнейшим ростом плотности тока только повышался (рисунок 3.7.1) [175, 184].

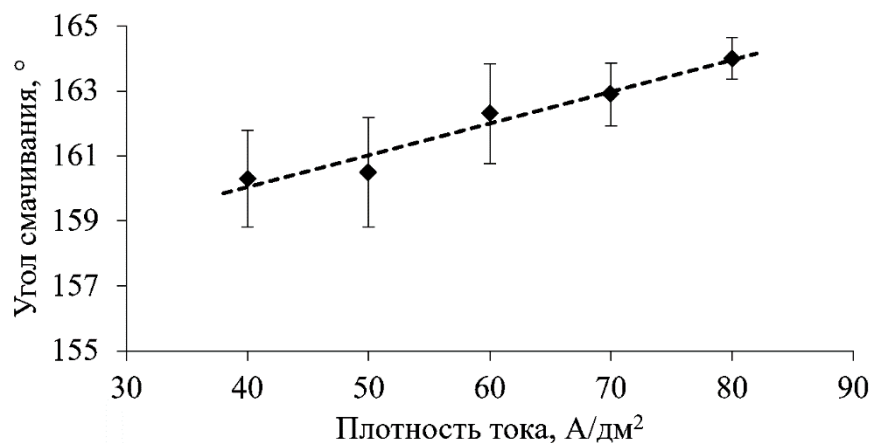


Рисунок 3.7.1 - Зависимость угла смачивания от плотности тока супергидрофобного КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N.

Время осаждения 3 мин

3.7.2 Исследование механической устойчивости супергидрофобного КЭП $\text{Cr-Nb}_2\text{N+Ta}_2\text{N}$

При испытаниях на истирание фильтровальной бумагой КЭП $\text{Cr-Nb}_2\text{N+Ta}_2\text{N}$, гидрофобизированного стеариновой кислотой, в течении более 5 000 циклов покрытия не демонстрировали следов разрушения и не окрашивали бумагу (рисунок 3.7.2). Эффект «зеркала» также сохранялся. В первом приближении, можно утверждать, что покрытие $\text{Cr-Nb}_2\text{N+Ta}_2\text{N}$ не уступает по своим механическим свойствам композиту Cu-SiC .

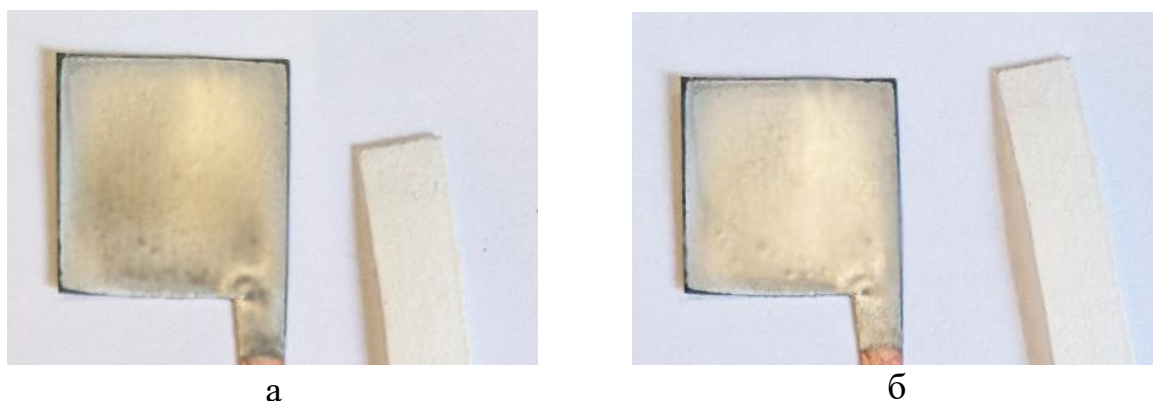


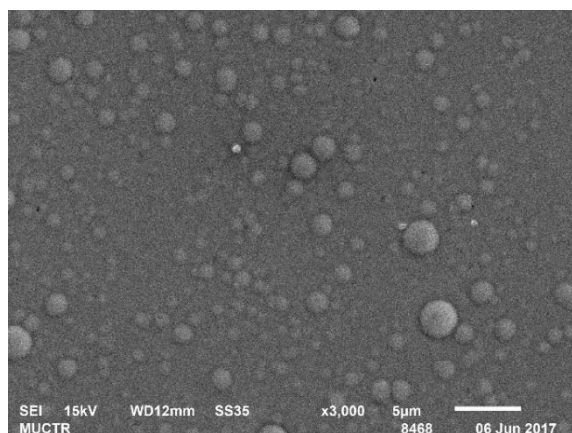
Рисунок 3.7.2 - Внешний вид образца после испытаний на истирание фильтровальной бумагой: а – внешний вид до испытаний, б - внешний вид после более 5000 циклов испытаний

3.7.3 Гидрофобизация и морфология КЭП $\text{Cr-Nb}_2\text{N+Ta}_2\text{N}$

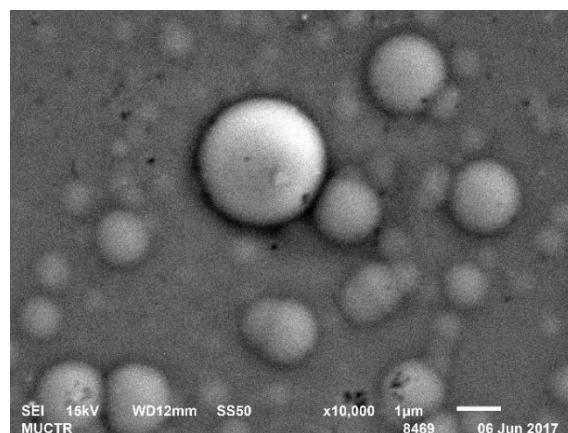
Основной целью, которую преследовали при введении частиц нитридов ниобия и тантала, было достижение максимально развитой поверхности с полимодальной шероховатостью.

Если взглянуть на СЭМ-изображения, полученные при осаждении из сульфатно-оксалатного электролита без частиц, то можно наблюдать достаточно ровную поверхность с разрозненными глобулярными структурами разных размеров (рисунок 3.7.3 а, б), создаваемой ими шероховатости недостаточно для достижения супергидрофобных свойств. При рассмотрении фотографий осадка из электролита с введёнными частицами нитридов ниобия и тантала можно отметить

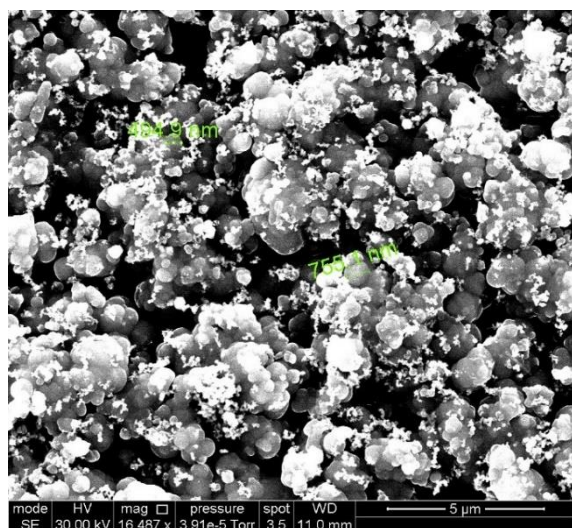
многочисленные разветвлённые структуры, состоящие из сросшихся между собой глобул (рисунок 3.7.3 в-е).



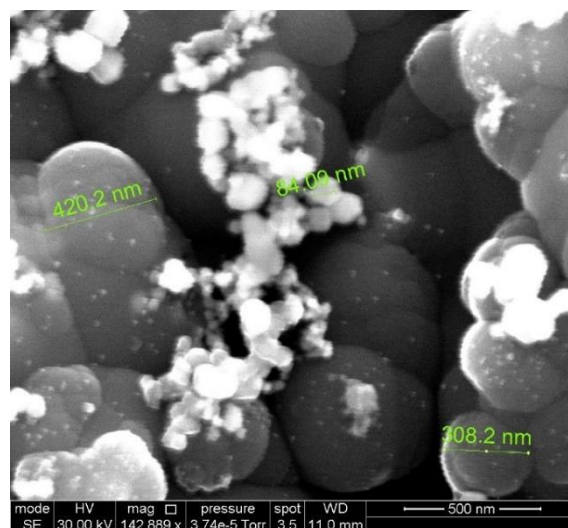
а



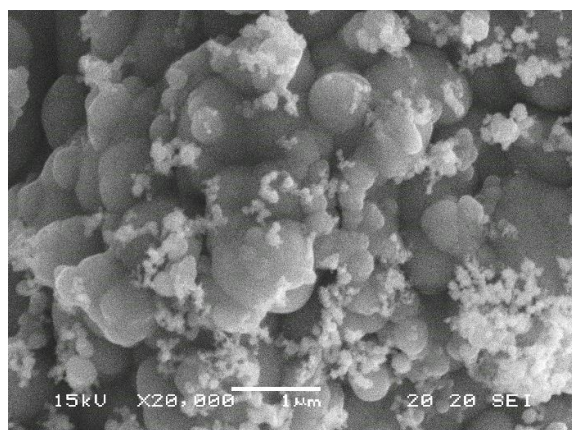
б



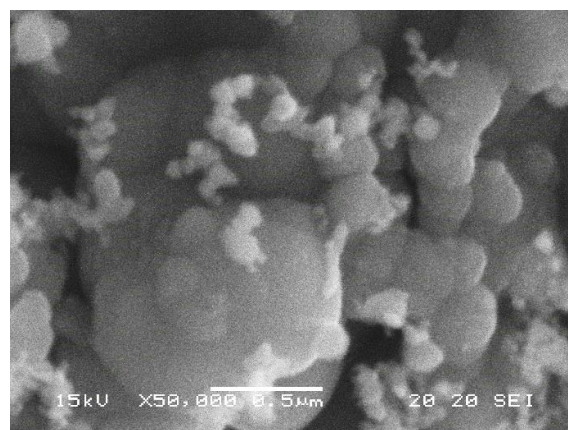
в



г



д



е

Рисунок 3.7.3 - СЭМ-изображения покрытий: а, б – Cr;

в, г, д, е – Cr-Nb₂N+Ta₂N без гидрофобизатора

Как видно размер таких глобул варьируется \sim от 80 до 500 нм. Учитывая изначальный размер частиц нитридов Nb и Ta в ~ 70 нм, можно предположить, что отдельные малые глобулы — это частицы, покрытые тонким слоем хрома. Судя по скученности этих образований, частицы встраиваются в поверхность в виде небольших агломератов. Предположительно глобулы большого диаметра являются результатом полного заращивания этих агломератов хромом. В целом, электропроводность нитридов приводит к тому, что рост покрытия начинается сразу по всей площади частицы, что способствует скорейшему прикреплению уже новых частиц и формированию высоких и разветвлённых образований.

3.7.4 Коррозионные испытания супергидрофобных КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N

Коррозионные испытания в камере соляного тумана, полученных супергидрофобных хромовых КЭП показали их высокую коррозионную стойкость. Время до появления первых коррозионных поражений на хроме с супергидрофобными покрытиями увеличивалось с нескольких часов (без покрытия), до 3-4 суток (рисунок 3.7.4) [184].

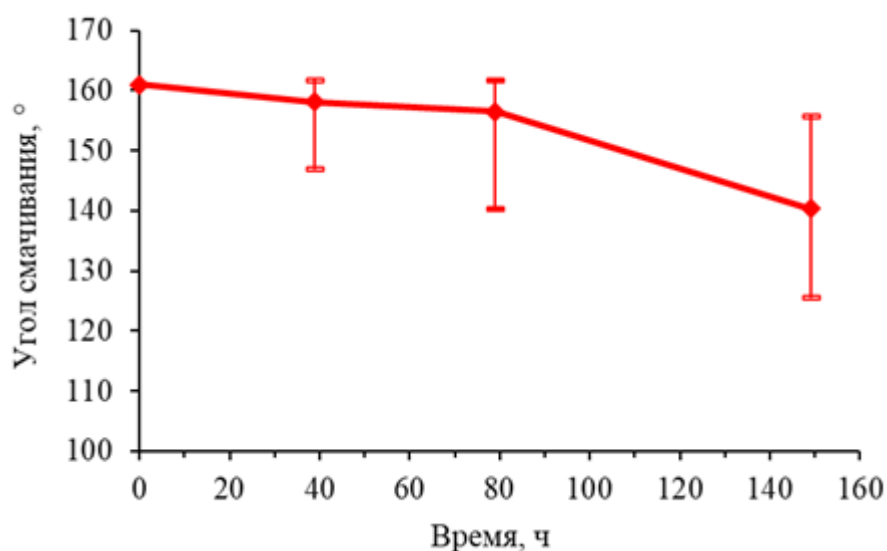


Рисунок 3.7.4 - Испытания в камере соляного тумана супергидрофобных КЭП Cr-Nb₂N+Ta₂N

Как видно из погрешностей, указанных на графике, зоны, где супергидрофобность была утрачена, появились спустя уже первые сутки эксперимента, но даже на момент появления первых следов коррозии покрытие на этих участках оставалось гидрофобным.

3.8 Характерные особенности плёнок использованных гидрофобизаторов

3.8.1 Строение гидрофобных плёнок на меди

Помимо режима осаждения на морфологию супергидрофобного покрытия (и как следствие его функциональные свойства) влияет и адсорбция гидрофобизатора на его поверхности. В качестве примера может служить адсорбция стеариновой кислоты на дендритах цинка, как видно на рисунке 3.8.1 [77].

В данном случае гидрофобизатор значительно изменяет морфологию покрытия, образуя на поверхности «вуалеобразный» слой, хорошо различимый даже на микроуровне. Однако это не всегда так.

Как упоминалось выше, в данной работе исследовался широкий перечень гидрофобизаторов: стеариновая кислота, 1-додекантиол, лауриловая кислота, парафин, карнаубский воск и 1-додекантиол. Подробная характеристика этим веществам была дана в разделе 2.3.

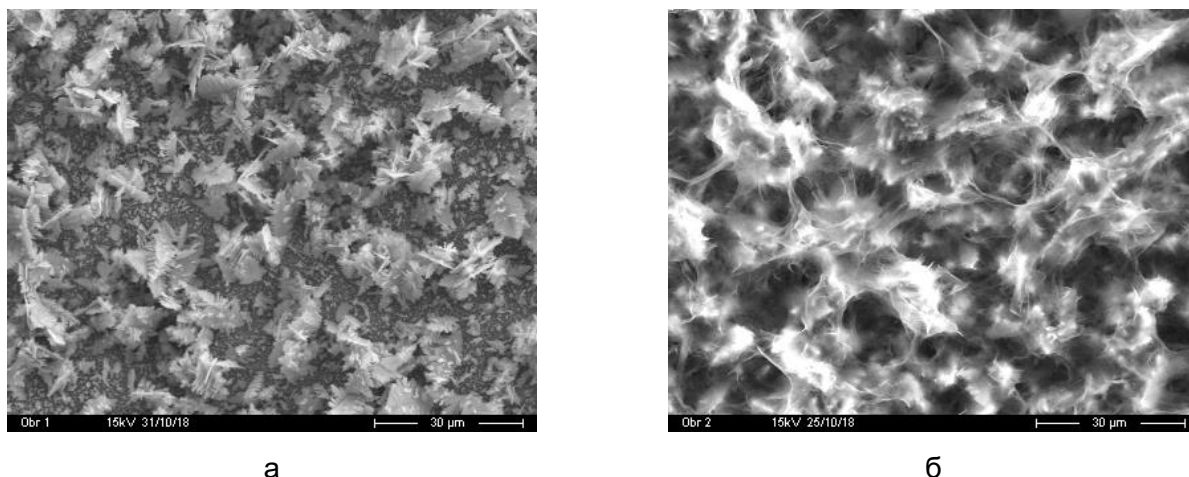
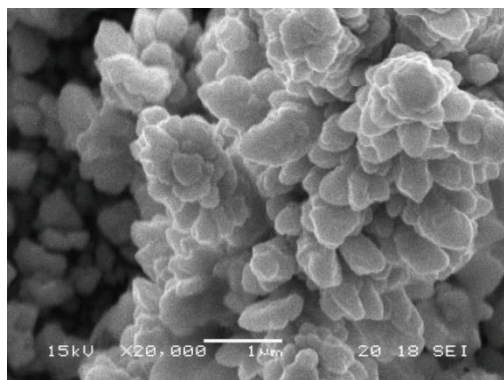


Рисунок 3.8.1 - СЭМ-изображение супергидрофобного дендритного цинкового покрытия [77]: а – дендриты цинка, б – покрытие после гидрофобизации стеариновой кислотой

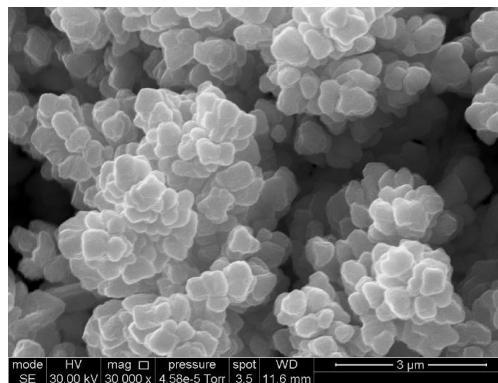
Медные дендритные покрытия не являются композитами и состоят только из металла матрицы, поэтому послужили идеальной платформой для изучения базового влияния стеариновой кислоты и 1-додекантиола на морфологию покрытия.

Стеариновую кислоту наносили из спиртового раствора, после чего высушивали либо в потоке воздуха комнатной температуры (20 °С), либо в потоке горячего воздуха (70 °С), 1-додекантиол – как из паров, так и из спиртового раствора с последующей сушкой в потоке горячего воздуха (70 °С) [180].

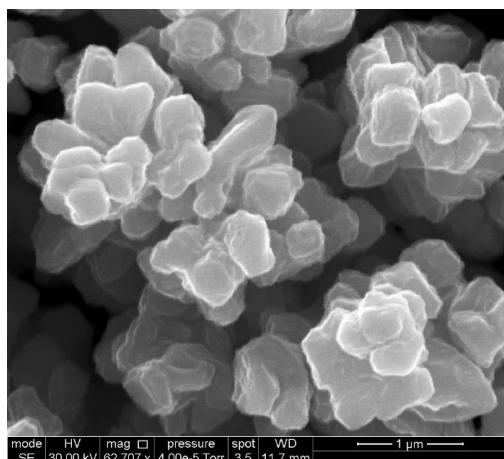
Согласно СЭМ-изображениям в случае меди влияния гидрофобизаторов на морфологию поверхности зафиксировать не удалось ни на микро- (рисунок 3.8.2), ни на субмикронном уровне (рисунок 3.8.3).



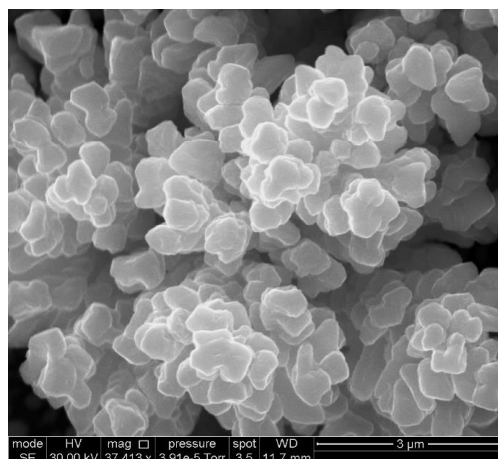
а



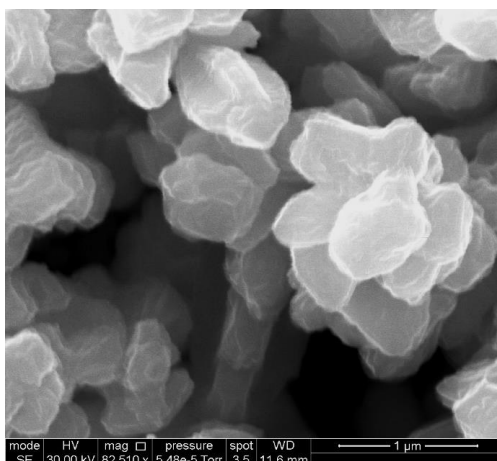
б



в

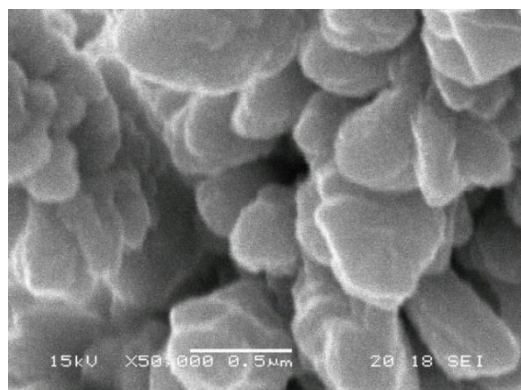


г

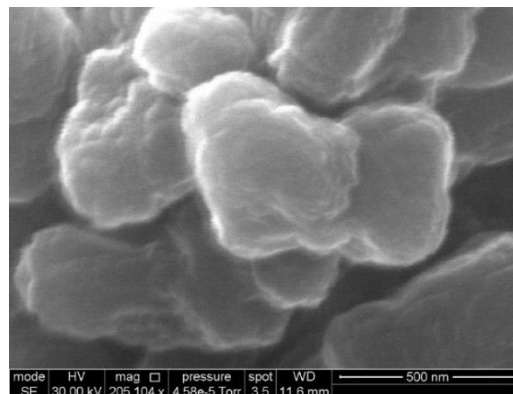


д

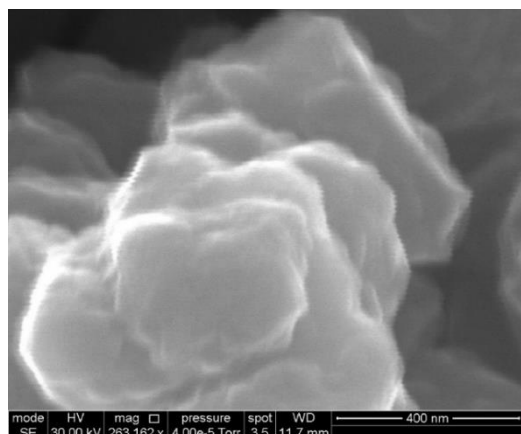
Рисунок 3.8.2 - СЭМ-изображения на микроуровне супергидрофобного дендритного покрытия ($0,25 \text{ A}/\text{cm}^2$, 50 с + $0,01 \text{ A}/\text{cm}^2$, 20 с), обработанного: а – в спиртовом растворе стеариновой кислоты с сушкой в потоке воздуха 20°C , б – в потоке воздуха 70°C ; в – в спиртовом растворе 1-додекантиола, г - в парах 1-додекантиола, д – покрытие без гидрофобизатора [180]



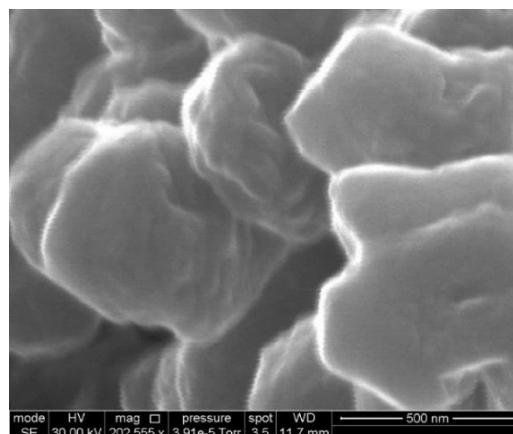
а



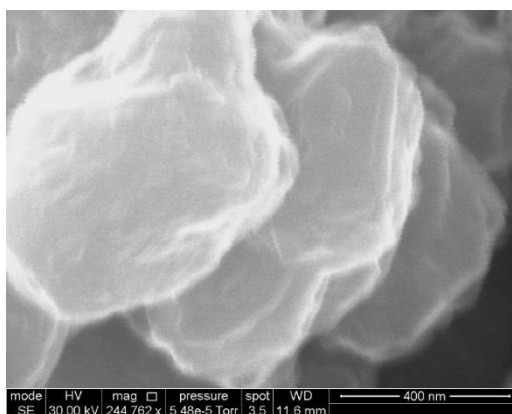
б



в



г



д

Рисунок 3.8.3 - СЭМ-изображения на субмикронном уровне дендритного покрытия ($0,25 \text{ A}/\text{cm}^2$, 50 с + $0,01 \text{ A}/\text{cm}^2$, 20 с), обработанного: а – в спиртовом растворе стеариновой кислоты с сушкой в потоке воздуха 20°C , б – в потоке воздуха 70°C ; в – в спиртовом растворе 1-додекантиола, г - в парах 1-додекантиола, д – покрытие без гидрофобизатора [180]

Опираясь на СЭМ-изображения, можно предположить, что плёнки гидрофобизаторов не должны превышать нескольких десятков нанометров, а возможно представляют собой адсорбированные слои и меньшей толщины.

В частности, по данным эллипсометрии полированных медных образцов, обработанных в парах 1-додекантиола или в спиртовом растворе стеариновой кислоты, толщина слоя гидрофобизатора составляет около 10 нм, что, по-видимому, достаточно для придания супергидрофобных свойств дендритной поверхности осадка меди.

Чтобы исключить вероятный вклад оксидов меди в оценку толщины пленки гидрофобизаторов методом эллипсометрии, были проведены также сравнительные исследования толщин пленок методом АСМ-скретчинга. В качестве объектов исследования в этом случае также выступали полированные образцы меди, обработанные в спиртовом растворе стеариновой кислоты и в парах 1-додекантиола, причём если в предыдущих и последующих экспериментах обработка в парах составляла 15 минут, то в данном случае было принято решение сравнить плёнку полученную после 15 минут обработки и после 85 часов.

Примеры АСМ-изображений результатов скретчинга приведены на рисунке 3.8.4 и соответствующие им профили на рисунке 3.8.5. Как не трудно заметить по перепадам высот на профилях, полученных для образцов полированной меди, обработанной в парах 1-додекантиола в течении 15 минут (рисунок 3.8.4 в) и 85 часов (рисунок 3.8.4 г), толщина слоя гидрофобизатора составляет порядка 10-20 нм. В то время как, в случае со стеариновой кислотой, осаждённой из спиртового раствора, толщина слоя не превышает 10 нм. Таким образом, полученные данные согласуются с результатами эллипсометрии. Дополнительно разницу между гидрофобизаторами иллюстрирует тот факт, что точечные дефекты, которые образуются при полировке меди (рисунок 3.8.4 а, обозначены стрелками), также можно наблюдать и на образце, покрытом стеариновой кислотой (рисунок 3.8.4 б, обозначены стрелками), в то время как на образцах покрытых 1-додекантиолом таких дефектов не наблюдается, так как, предположительно, они перекрываются гидрофобизатором [180].

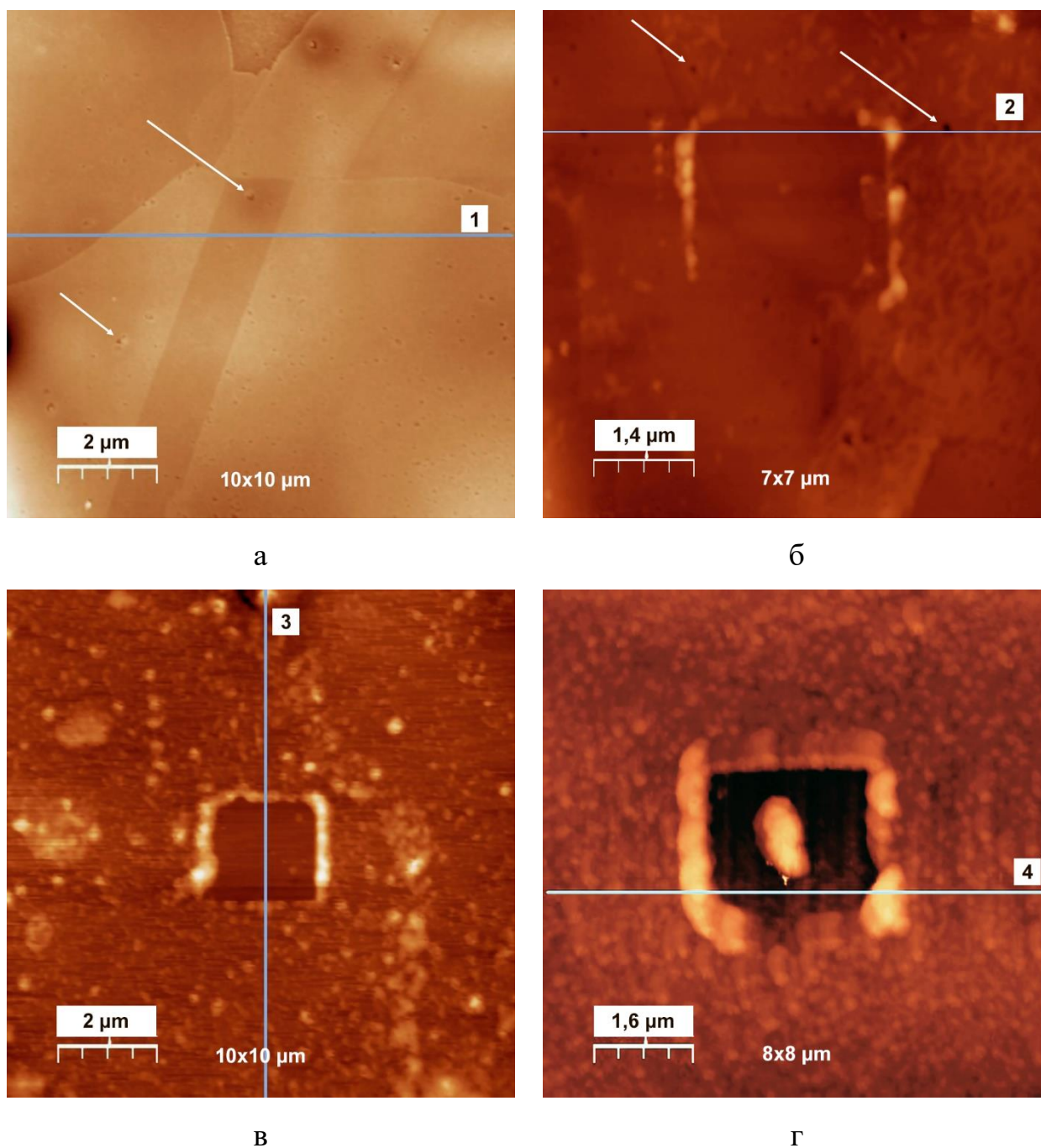


Рисунок 3.8.4 - АСМ-изображения результатов скретчинга на полированной меди, обработанной: а – без гидрофобизатора, б – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, в – в парах 1-додекантиола в течение 15 минут, г – в парах 1-додекантиола в течение 85 часов [180]

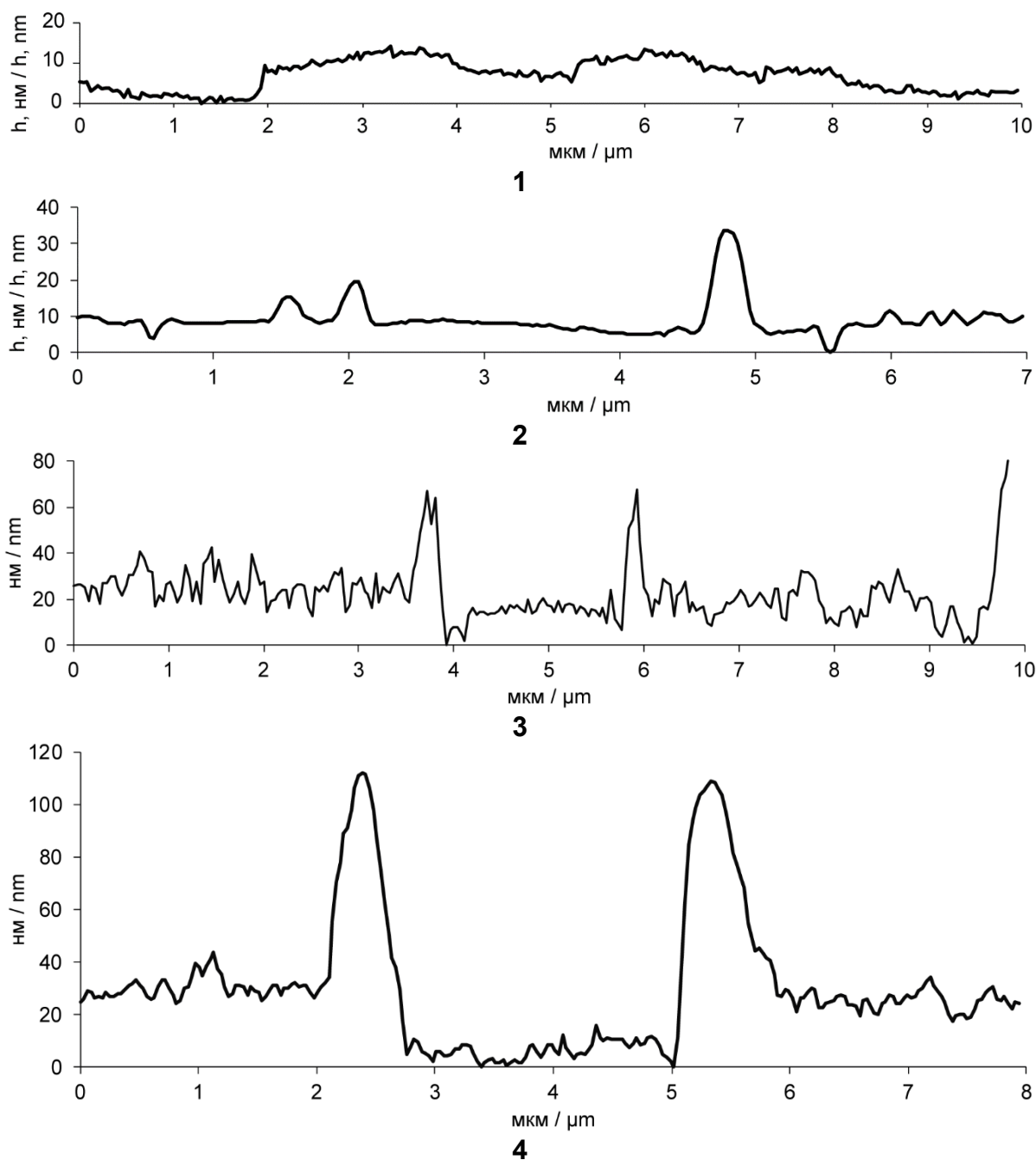


Рисунок 3.8.5 - Профили поверхности согласно рисунку 3.8.4 для поверхности полированной меди, обработанной: 1 – без гидрофобизатора, 2 – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, 3 – в парах 1-додекантиола в течение 15 минут, 4 – в парах 1-додекантиола в течение 85 часов [180]

Большая толщина пленки 1-додекантиола в целом отражается и в изменении морфологии поверхности полированной меди, в частности на рисунок 3.8.6 в, г отмечаются глобулярные образования диаметром до 100 нм и высотой 10-20 нм. При этом на поверхности меди, обработанной стеариновой кислотой, также наблюдаются

подобные структуры (рисунок 3.8.6 б), однако, в заметно меньшем количестве, а их высота не превышает 3-4 нм.

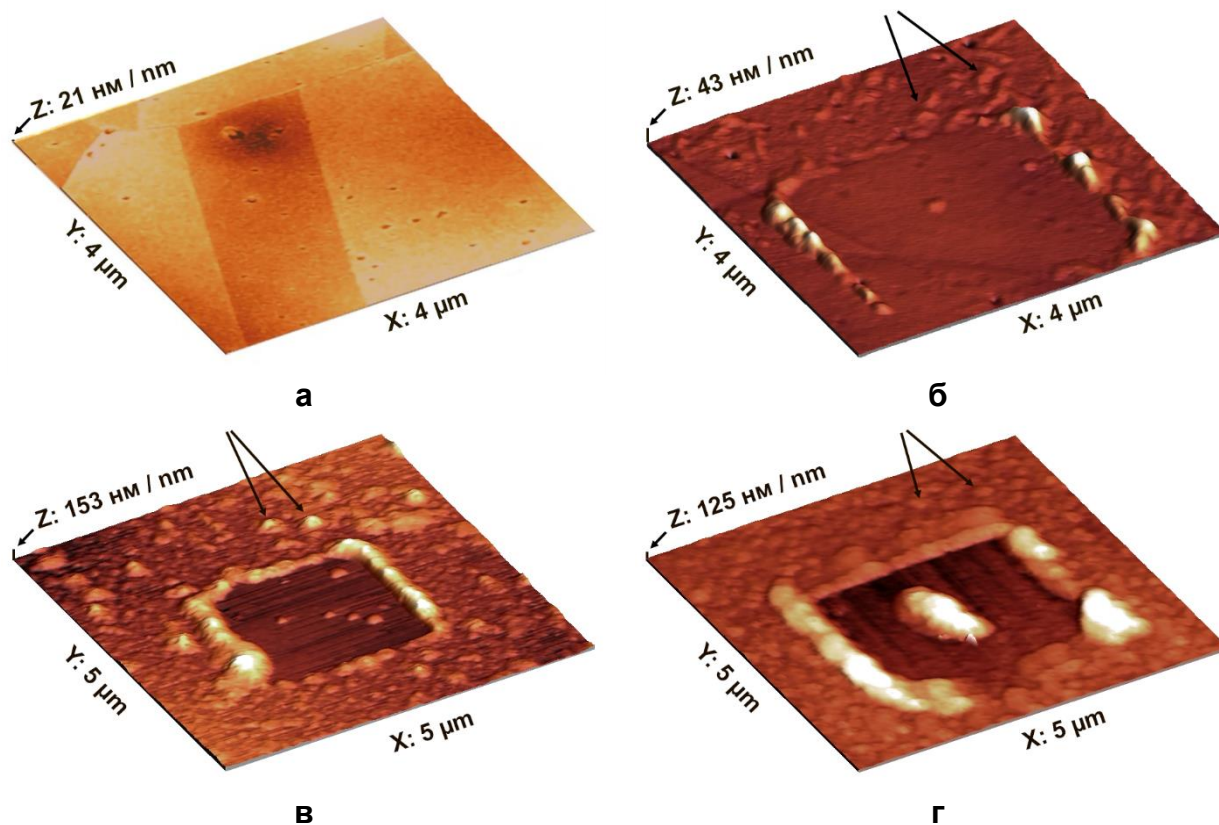


Рисунок 3.8.6 - 3D АСМ-изображения результатов скретчинга на полированной меди, обработанной: а – без гидрофобизатора, б – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, в – в парах 1-додекантиола в течение 15 минут, г – в парах 1-додекантиола в течение 85 часов (Масштаб: $X : Y : Z = 1 : 1 : 1$ для а, в и г; $X : Y : Z = 1 : 1 : 5$ для б) [180]

Измерения толщины плёнки каранубского воска и парафина проводились исключительно посредством эллипсометрии. Несмотря на близкую природу, на практике они значительно различались: 60-80 нм в первом случае и менее 10 нм во втором [180].

3.8.2 Стрoение гидрофобных плёнок на медных КЭП

Как упоминалось ранее, 1-додекантиол не подходит для использования на композитах. На примере же стеариновой кислоты, наглядно видно, что нельзя напрямую экстраполировать данные полученные на покрытиях из металла матрицы на более сложные покрытия.

Например, в случае с покрытием Cu-SiC, наблюдается характерная «вуаль» из стеариновой кислоты у основания поверхностных структур - рисунок 3.8.7. Её наличие там, при отсутствии на более богатых SiC поверхностных структурах, трудно объяснимо и возможно связано с влиянием ЦТАБ на структуру и состав материала матрицы.

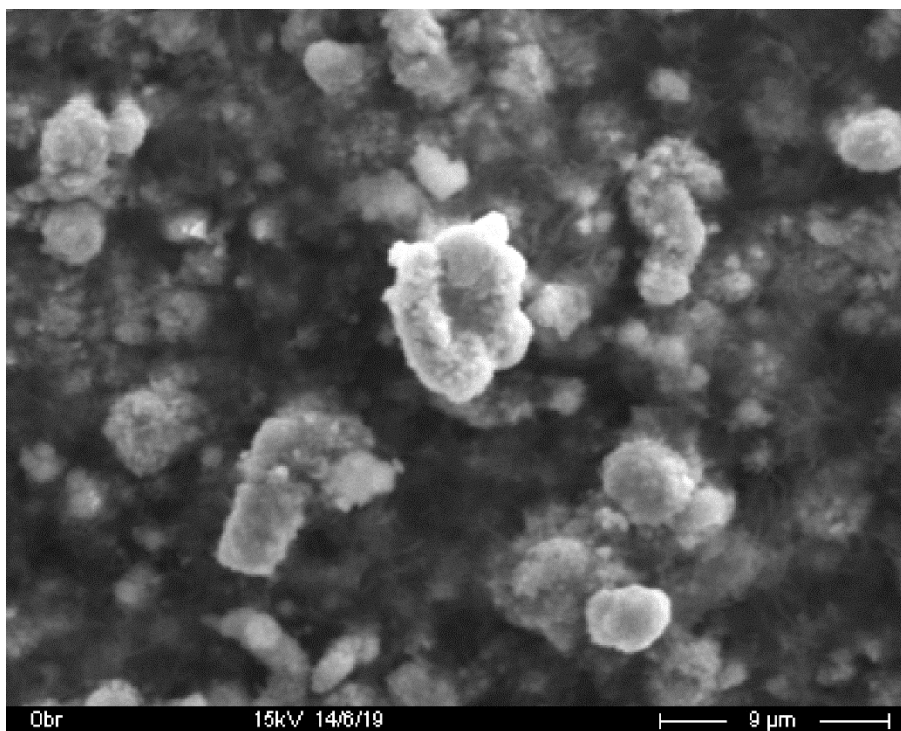


Рисунок 3.8.7 - СЭМ-изображения поверхности
покрытия Cu-SiC/стеариновая кислота

Так как в данной работе целью ставилась разработка универсальных подходов к получению супергидрофобных композиционных покрытий, для нанесения на Cu-MoS_2 помимо стеариновой кислоты использовались карнаубский воск и парафин (рисунок 3.8.10-3.8.11). Предполагалось, что последние будут обладать преимущественно физической, а не химической адсорбцией. В случае же стеариновой кислоты изучалось влияние температуры сушки на свойства покрытия.

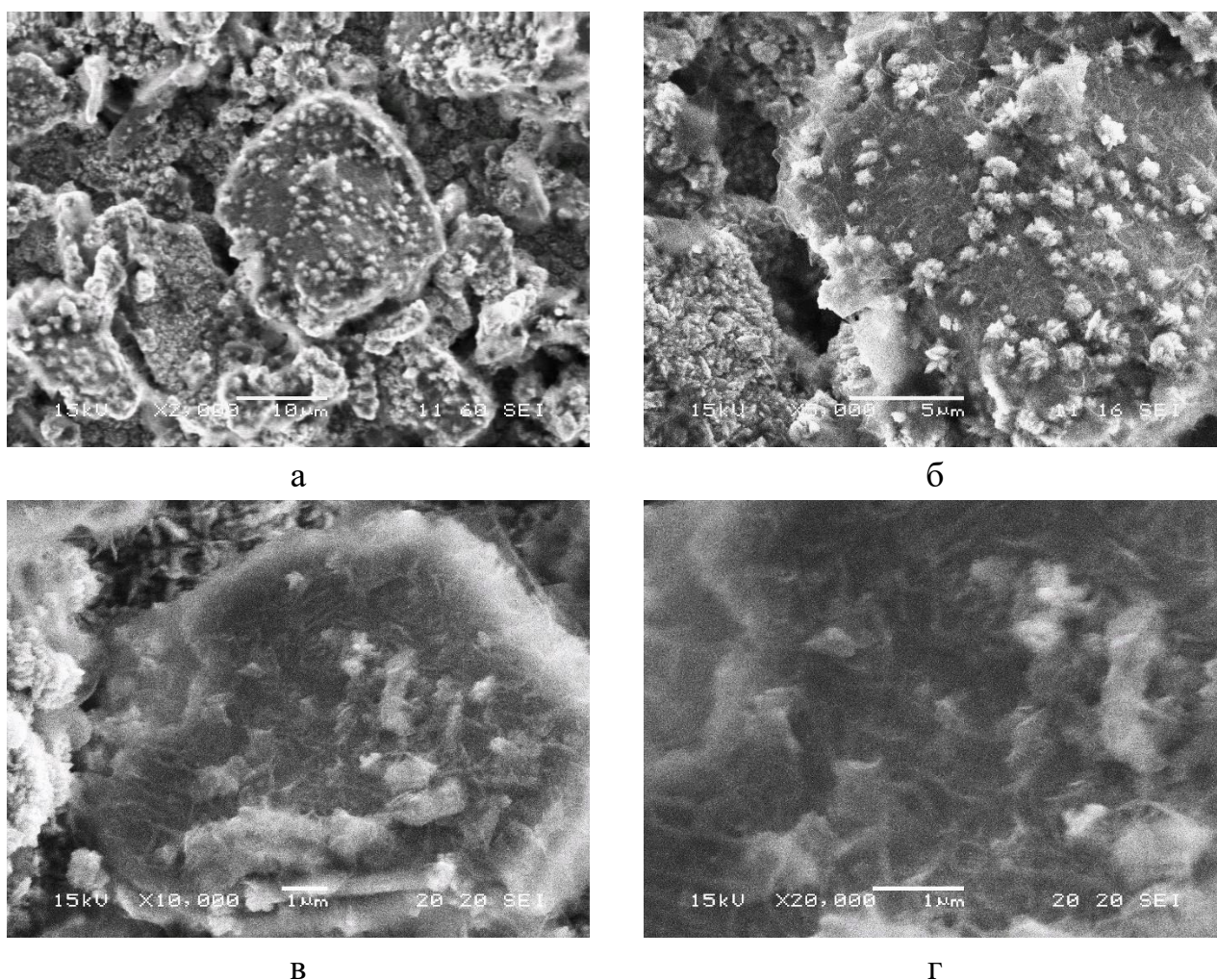
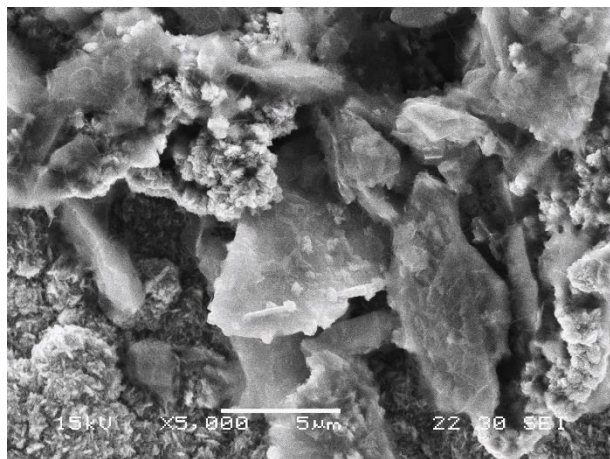
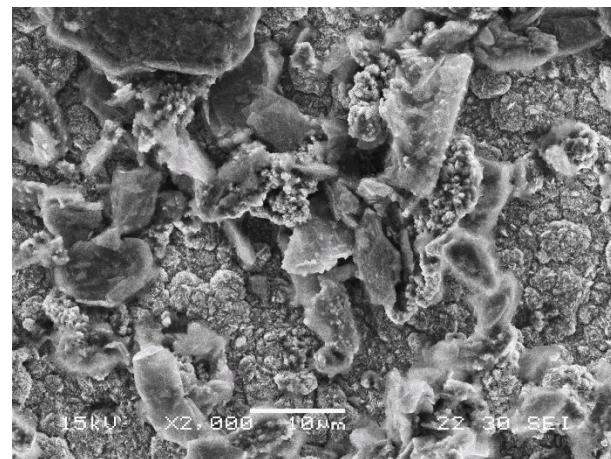


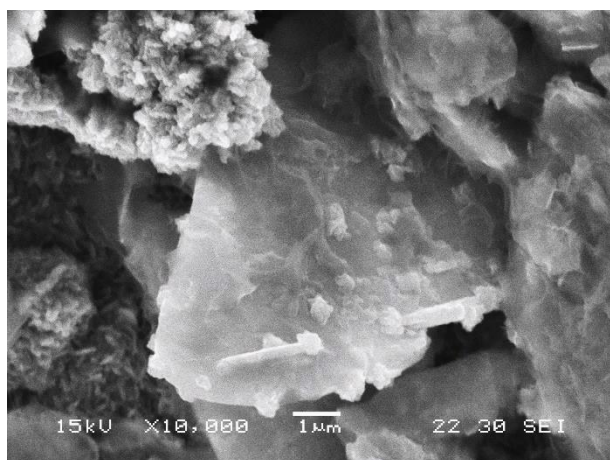
Рисунок 3.8.8 - Поверхность покрытия Cu-MoS_2 , гидрофобизированного стеариновой кислотой с последующей сушкой в потоке холодного воздуха (20°C)



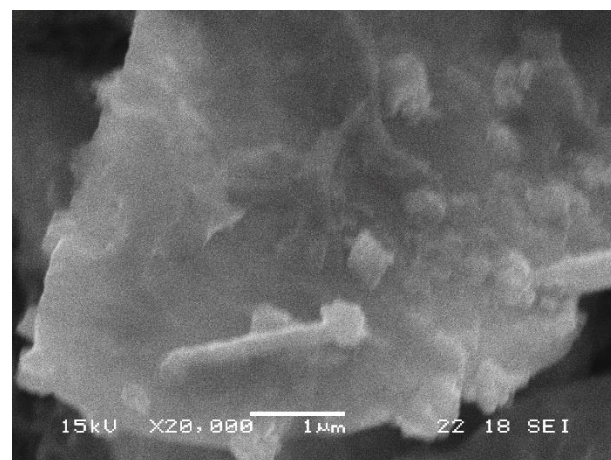
а



б

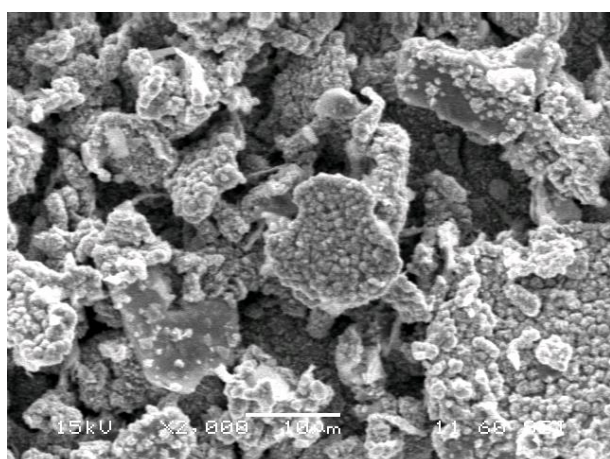


в

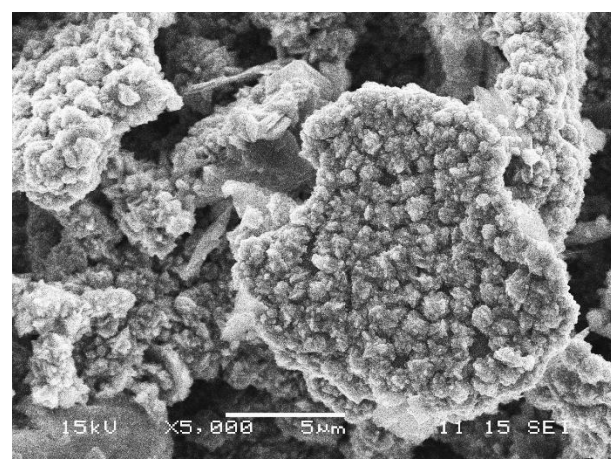


г

Рисунок 3.8.9 - Поверхность покрытия Cu-MoS_2 , гидрофобизированного стеариновой кислотой с последующей сушкой в потоке горячего воздуха (70°C)



а



б

Рисунок 3.8.10 - Поверхность покрытия Cu-MoS_2 , гидрофобизированного парафином

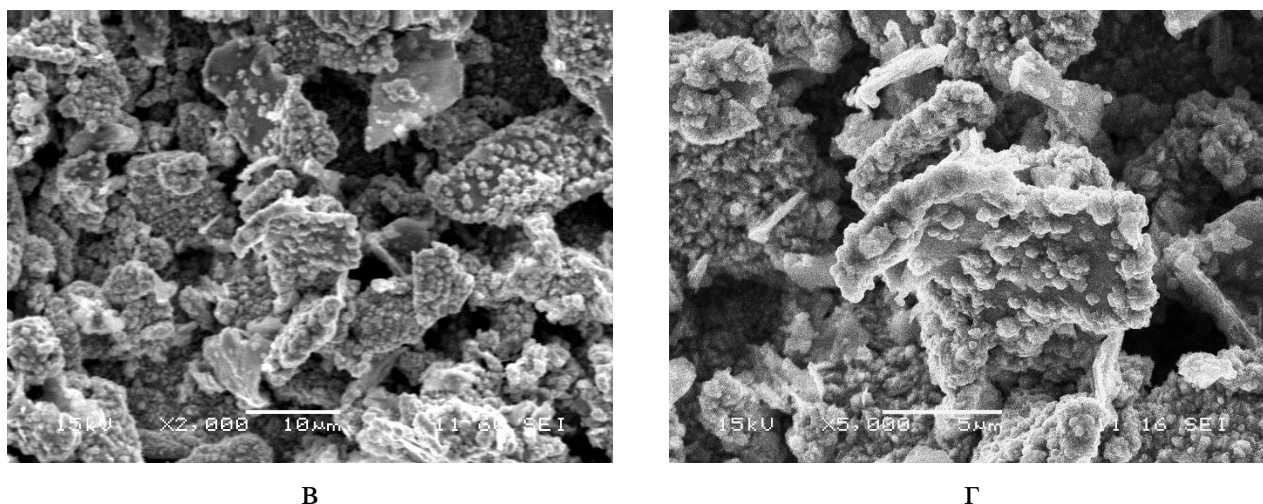


Рисунок 3.8.11 - Поверхность покрытия Cu-MoS₂, гидрофобизированного карнаубским воском

Морфология покрытий, обработанных в спиртовом растворе стеариновой кислоты, значительно различалась в зависимости от того, проводилась ли последующая сушка в потоке холодного (20 °C) - рисунок 3.8.8 или горячего (70 °C) воздуха - рисунок 3.8.9. В первом случае на тех участках покрытия, которые, предположительно, представляли собой непосредственно MoS₂ наблюдался ярко выраженный вуалеобразный слой, напоминающий аналогичный на цинке (рисунок 3.8.1), в то время как на медных структурах его не наблюдалось. В случае с сушкой в потоке горячего воздуха, предположительно происходило оплавление стеариновой кислоты, поэтому вуалеобразного слоя не наблюдалось.

Карнаубский воск и парафин, как и предполагалось, не создавали на поверхности вуалеобразных слоёв и в целом не оказали на морфологию покрытия эффекта, видимого при помощи СЭМ.

3.8.3 Строение гидрофобных плёнок на хrome

В случае с хромом наиболее комплексным исследованиям были подвергнуты плёнки стеариновой кислоты, как наиболее устойчивые и позволяющие достичь высоких углов смачивания.

Эллипсометрия показала толщину плёнки стеариновой кислоты, полученной

из спиртового раствора на хромовом покрытии, осаждённом на полированной меди в течении 10 с, равной 0,2-0,3 нм. Но дополнительные исследования с помощью АСМ (рисунок 3.8.12) показали, что это усреднённые значения, так как в наномасштабе наблюдаются многочисленные глобулы диаметром от 250 нм до 2,5 мкм и высотой от 15 до 150 нм, в то время как толщина плёнки между ними не превышает 10 нм.

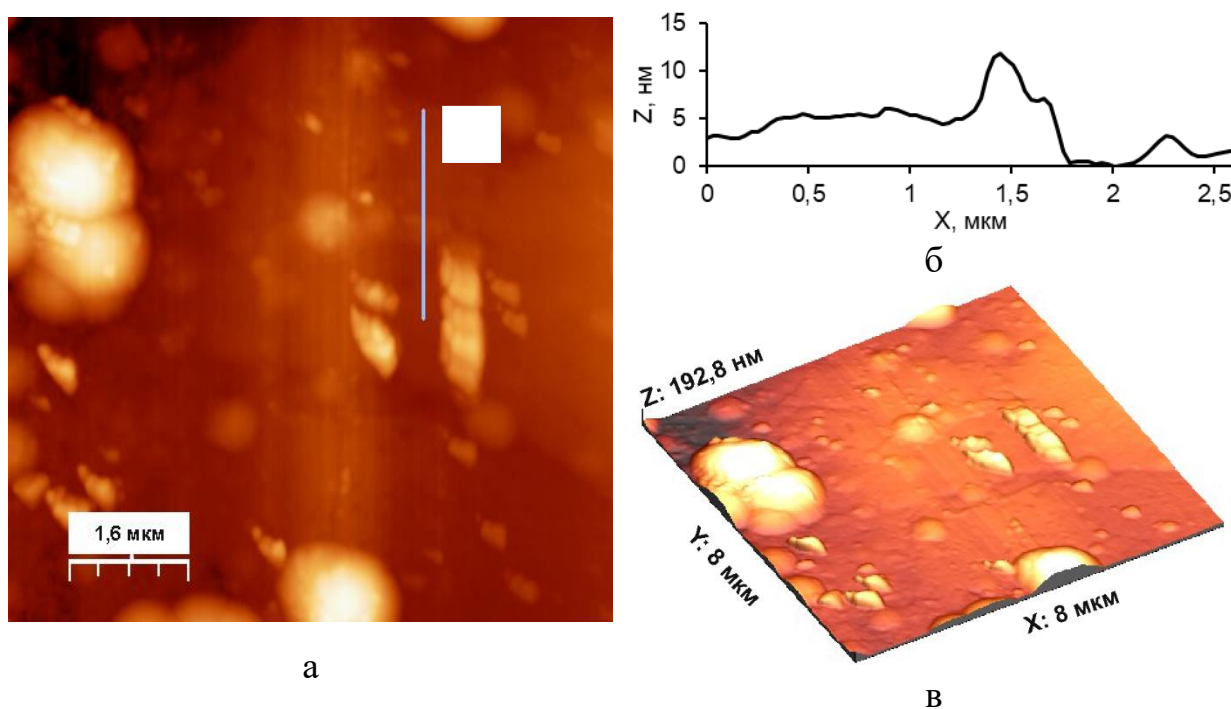


Рисунок 3.8.12 - Исследования по средствам АСМ гидрофобной плёнки стеариновой кислоты на хrome: а - АСМ-изображения результатов скретчинга, б – профиль поверхности, в - 3D АСМ-изображения результатов

К вышесказанному стоит добавить, что, как видно из АСМ-изображений, даже тонкий слой хрома, осаждённый на полированную поверхность, влиял на её морфологию, что осложняет использование метода скретчинга для определения толщины гидрофобной плёнки. Но то, что морфология поверхности на наноуровне отличается от любых гидрофобизаторов на меди в сторону большей шероховатости, наблюдается вне всяких сомнений. Толщина и шероховатость пленки гидрофобизатора между глобулами близки к таковым у стеариновой кислоты на поверхности полированной меди.

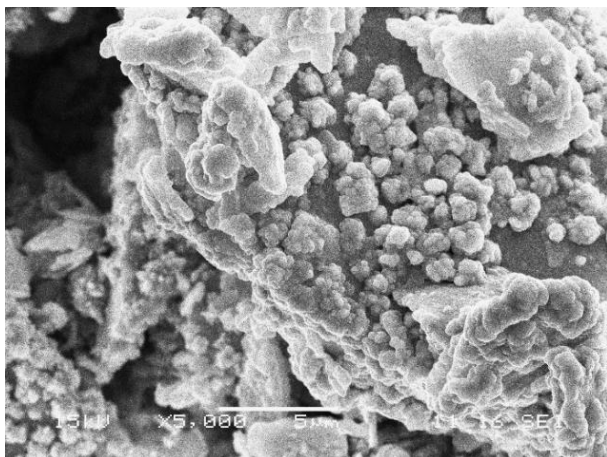
3.8.4 Строение гидрофобных плёнок на хромовых КЭП

На примере ранее описанных покрытий Cu-MoS₂/стеариновая кислота было наглядно показано, что морфология гидрофобного слоя на композите может сильно отличаться от таковой на чистом металле. В то же время для покрытий на основе хрома влияние природы встраиваемых частиц на характер осаждения гидрофобизаторов не наблюдалось.

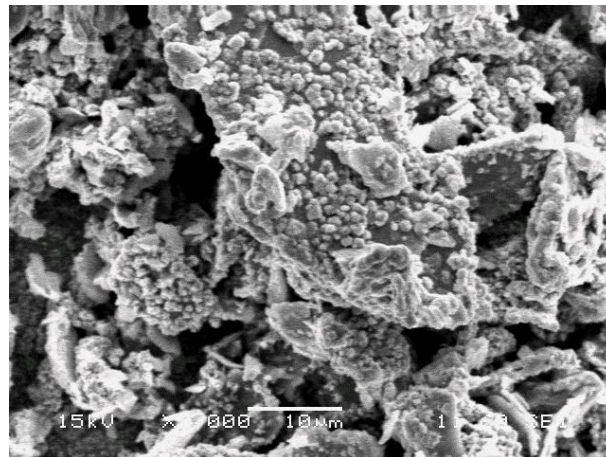
На рисунке 3.8.13. представлены изображения поверхности покрытия Cu-MoS₂/Cr, модифицированного стеариновой кислотой, парафином или карнаубским воском.

Как упоминалось выше, поверхностные структуры Cu-MoS₂, благодаря хрому приобрели более гладкую и округлую форму и сохраняют её на микро- и субмикроуровне независимо от нанесённого гидрофобизатора. На поверхности хрома каких-либо различимых с помощью сканирующего электронного микроскопа новых структур не наблюдалось.

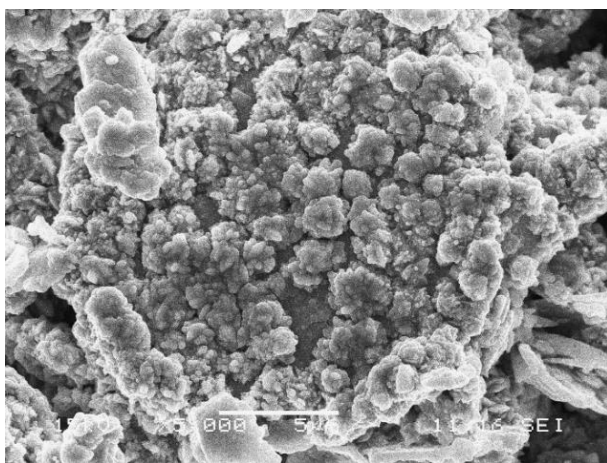
В случае с покрытиями Cr-Nb₂N+Ta₂N (рисунок 3.8.14) в качестве гидрофобизатора использовалась стеариновая кислота с последующей сушкой как в потоке холодного (20 С°), так и горячего (70 С°) воздуха. И в том, и в другом случае на уровне разрешения сканирующего электронного микроскопа влияние гидрофобизатора на поверхность обнаружить не удалось.



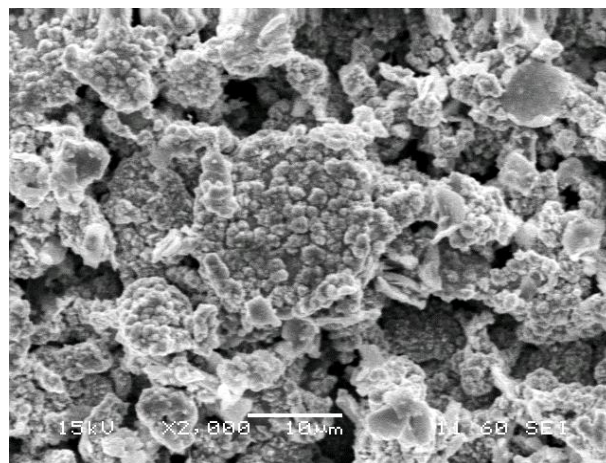
а



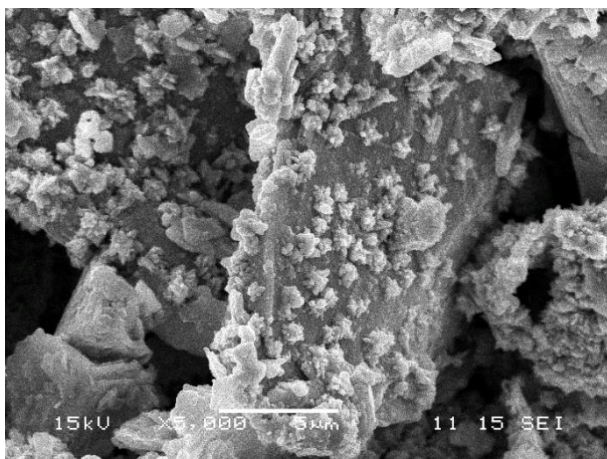
б



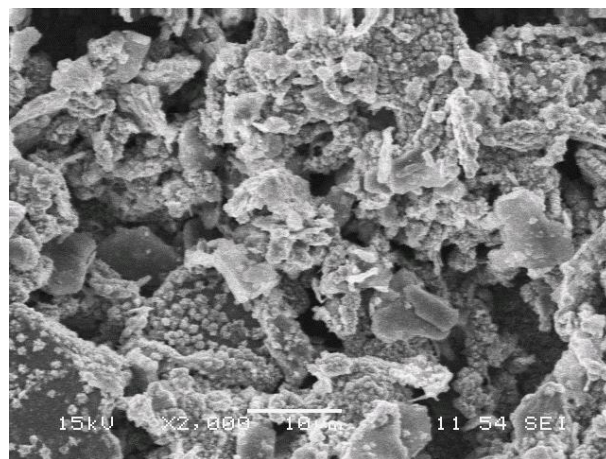
в



г



д



е

Рисунок 3.8.13 - Поверхность покрытия $\text{Cu-MoS}_2/\text{Cr}$, обработанного различными гидрофобизаторами: а, б – стеариновая кислота; в, г – парафин; д, е – карнаубский воск

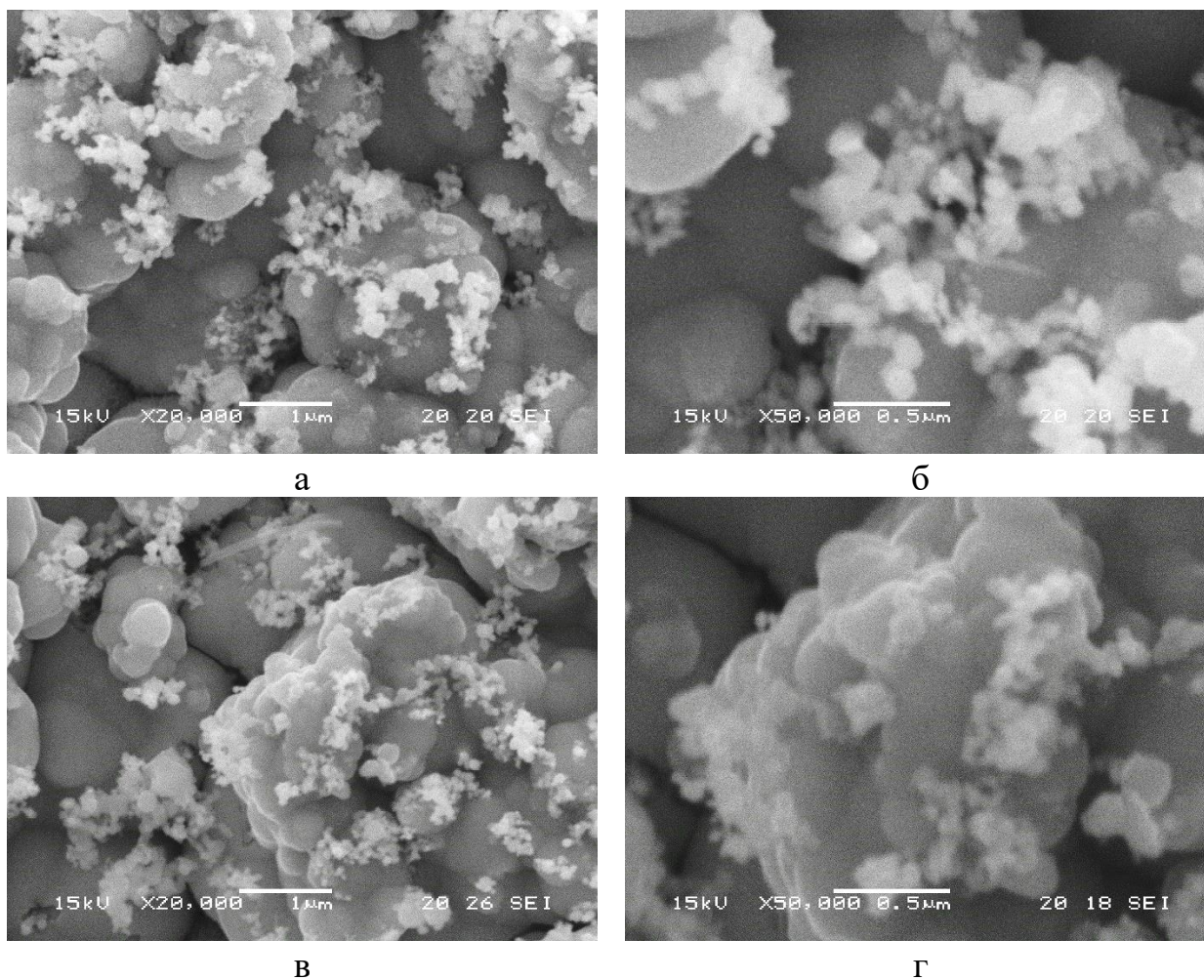


Рисунок 3.8.14 - СЭМ-изображения композита $\text{Cr-Nb}_2\text{N}+\text{Ta}_2\text{N}$ гидрофобизированного стеариновой кислотой: а, б - с последующей сушкой в потоке холодного воздуха (20°C); в,г - с последующей сушкой в потоке горячего воздуха (70°C);

Поводя итог вышесказанному, можно заключить, что не смотря на шероховатость покрытия плёнки стеариновой кислоты на хrome на наноуровне, влияние гидрофобизаторов на морфологию композиционных покрытий на микро- и субмикроуровне обнаружить не удалось.

3.8.5 Механическая устойчивость плёнок гидрофобизаторов

Приведённые в разделах 3.2-3.7 испытания механической устойчивости проверяли в первую очередь прочность поверхностных структур и возможность сохранения ими супергидрофобности при частичном разрушении. В то же время, как

показали исследования, толщина слоя гидрофобизатора в лучшем случае не превышает десятков нм, что делает его уязвимым к воздействию внешней среды независимо от свойств структур, на которые он наносится.

Испытанию струёй воды подвергались покрытия Cu-MoS_2 , гидрофобизированные стеариновой кислотой и карнаубским воском. Воздействие воды не приводило к разрушению металлической матрицы, но постепенно разрушало поверхностный слой гидрофобизатора. Покрытия с парафином в этих исследованиях не участвовали, так как его гидрофобная плёнка разрушалась даже при обычных измерениях угла смачивания. Композиты со стеариновой кислотой высушивались как в потоке воздуха комнатной температуры, так и при 70°C [181].

В таблице 3.8.1 приведены данные о времени появления первых дефектов на супергидрофобных покрытиях в ходе испытаний и времени потери супергидрофобности, а на рисунках 3.8.15 и 3.8.16 характерный внешний вид дефектов и испытуемых образцов. Исходя из результатов испытаний, наилучшую стойкость к воздействию струёй воды показало покрытие Cu-MoS_2 /стеариновая кислота, высушенное при комнатной температуре [181].

Таблица 3.8.1 – Результаты испытаний струёй воды покрытий Cu-MoS_2 , обработанных различными гидрофобизаторами [181]

Гидрофобизатор	Время до появления первого дефекта	Время до потери супергидрофобности
Карнаубский воск	-	20 мин
Стеариновая кислота, сушка 20°C	10 часов	12 часов
Стеариновая кислота, сушка 70°C	-	10 мин

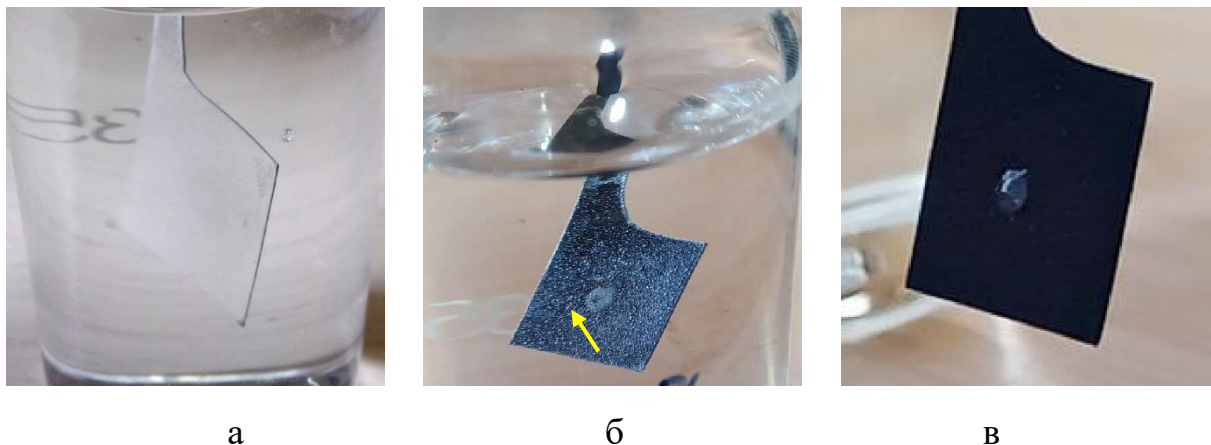


Рисунок 3.8.15 - Испытания покрытия Cu-MoS_2 /карнаубский воск струёй воды: а – покрытие до испытаний, б, в – покрытие после 20 мин обработки

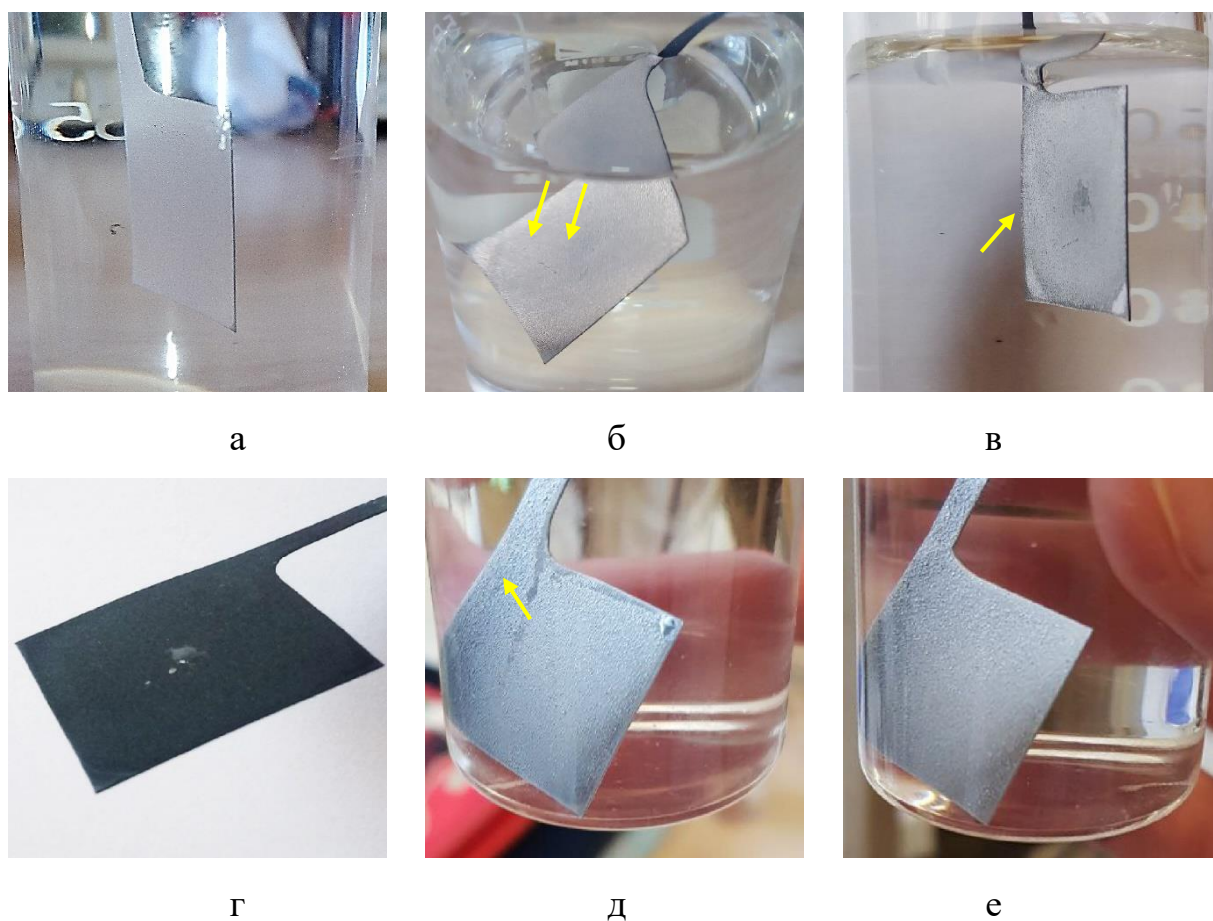


Рисунок 3.8.16 - Испытания покрытия Cu-MoS_2 /стеариновая кислота струёй воды: а – покрытие до испытаний, б – покрытие после 10 часов обработки, в и г – покрытие после 12 часов обработки, д – покрытие с дефектом, е – то же покрытие, что на фото д после горячей сушки

Однако следует отметить, что сушка в потоке горячего воздуха (70 °C) восстанавливала супергидрофобные свойства повреждённого покрытия со стеариновой кислотой. При этом восстановленное покрытие приобретало первые дефекты после 10 минут испытаний. Восстановление покрытия можно было проводить не менее 8 раз [181].

Предположительно, эффект восстановления объясняется тем, что при повышенной температуре вследствие поверхностной диффузии стеариновая кислота мигрировала на повреждённый участок поверхности, что приводило к эффекту самозалечивания. В то же время, покрытие с более тонким слоем гидрофобизатора становилось более уязвимо к механическим повреждениям.

3.9 Разделение полярных и неполярных жидкостей посредством сит с КЭП Cu-MoS₂/стеариновая кислота и Cr-Nb₂N+Ta₂N/стеариновая кислота

3.9.1 Разделение масла и воды

В ходе приведённых выше исследований были выявлены условия, при которых возможно достичь приемлемых для практического использования механических свойств покрытий (как микроструктур на поверхности, так и плёнки гидрофобизатора). При этом необходимо было проверить, что полученные в ходе исследований покрытия продолжают иметь необходимые на практике функциональные и защитные свойства [181].

В разделах, посвящённых отдельным покрытиям, уже были приведены их коррозионные испытания, но с учётом анализа литературных данных, с точки зрения внедрения супергидрофобных покрытий как коррозионностойких, их применение перспективно только в специфических условиях, таких как системы вентиляции, радиаторы пассивного охлаждения и трубки теплообменников. Даже разработанные в данной работе покрытия с улучшенными механическими свойствами маловероятно смогут выдержать такие погодные условия как град и продолжительные ливневые дожди.

Куда более реалистичным вариантом применение видится разделение полярных и неполярных жидкостей посредством сепараторов с супергидрофобными ситами с размером ячеек в сотые доли миллиметра.

Для изучения возможности применения полученных покрытий для разделения воды и масел, как неполярных жидкостей, применяли бронзовые сита с размером ячеек 0,045-0,063 мм, на которые наносили КЭП Cu-MoS₂/стеариновая кислота (рисунок 3.9.1).

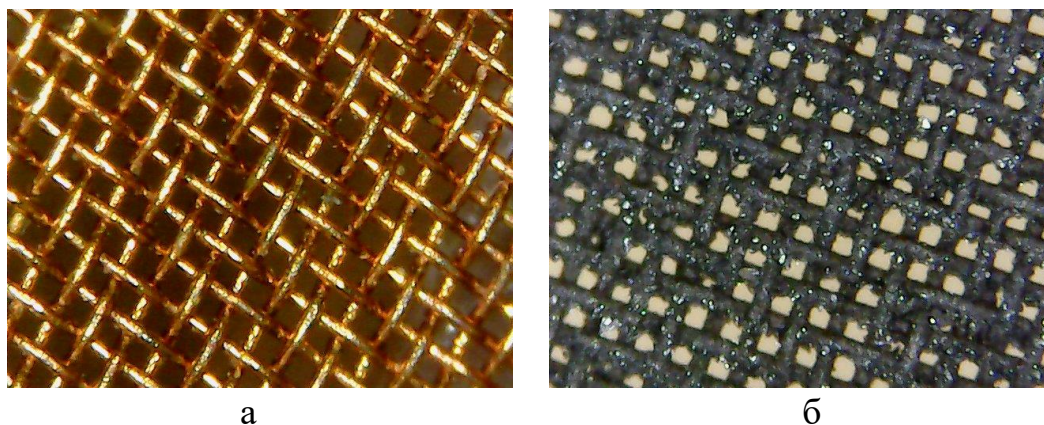
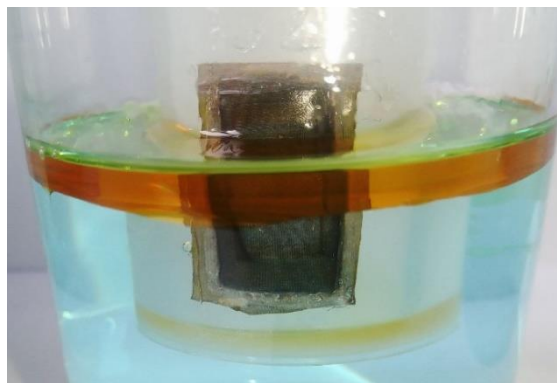


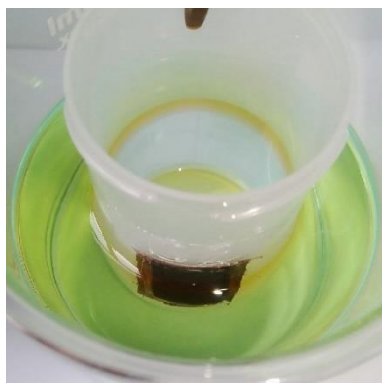
Рисунок 3.9.1 - Сито с размером ячейки 0,045 мм: а – без покрытия, б – с покрытием Cu-MoS₂/стеариновая кислота. Увеличение x400

В качестве масла использовали синтетическое моторное масло Mobil 1 ESP 5W-30, с динамической вязкостью не ниже 3900 МПа·с (динамическая вязкость при -30°C согласно производителю, разделение проводили при комнатной температуре).

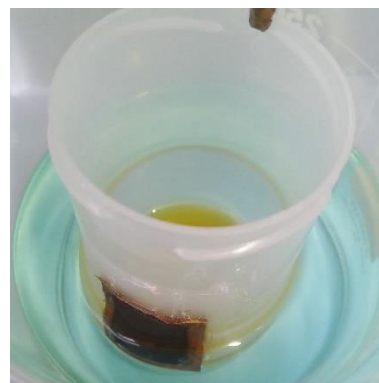
Процесс разделения приведён на рисунке 3.9.2, в таблице 3.9.1 представлены данные о степени разделения воды и масла для сеток с различным размером ячеек.



а



а



б

Рисунок 3.9.2 - Разделение воды и синтетического масла: а – вид сбоку, начало разделения; б – вид сверху, начало разделения; в – вид сверху, окончание разделения

Таблица 3.9.1 – Степень разделения воды и растительного масла на ситах с покрытием Cu-MoS_2 /стеариновая кислота

Размер ячеек сита до осаждения	Степень разделения, %
0,063 мм	99,7
0,05 мм	95,8
0,045 мм	94,5

Из-за того, что масло всё же является достаточно вязким, данные для таблицы рассчитаны для ячеек спустя трое суток от начала разделения несмотря на то, что более 90% масла проникало сквозь сито в первый час эксперимента.

В целом, из таблицы 3.9.1 видно, что степень разделения тем выше, чем больше размер ячеек. В первую очередь, это говорит о сопротивлении, которое оказывает сито току вязкой жидкости в тонком слое.

Отдельно оценивалась устойчивость гидрофобного слоя стеариновой кислоты в синтетическом масле. Как показали исследования, все представленные сита сохранили свои способности к разделению спустя полгода непрерывного пребывания в погружённом состоянии.

В то же время попытка разделения воды и СОЖ (смазочно-охлаждающей жидкости) привела к утрате ситом разделяющей способности. Предположительно это связано с тем, что содержащиеся в ней ПАВ нивелировали гидрофобные свойства стеариновой кислоты или привели к её десорбции с поверхности покрытия.

3.9.2 Разделения воды и топлив

Загрязнение водной поверхности топливом, таким как бензин или дизтопливо, встречается не реже чем маслами.

Для изучения возможности применения супергидрофобных покрытий для разделения воды и топлив, применяли аналогичные сита с размером ячеек 0,045-0,063 мм, на которые наносили покрытие Cr-Nb₂N-Ta₂N/стеариновая кислота (рисунок 3.9.3, 3.9.4).

Разделение воды и бензина АИ-95, в силу текучести последнего, занимало считанные секунды и стабильно воспроизводилось независимо от размера ячейки. Точные степени разделения определить не представляется возможности в связи с высокой скоростью испарения бензина.

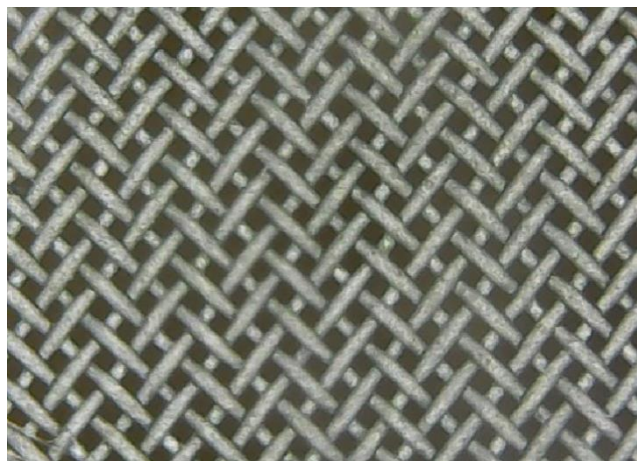


Рисунок 3.9.3 - Сито с размером ячейки 0,045 мм – с покрытием Cu-MoS₂/стеариновая кислота. Увеличение x400

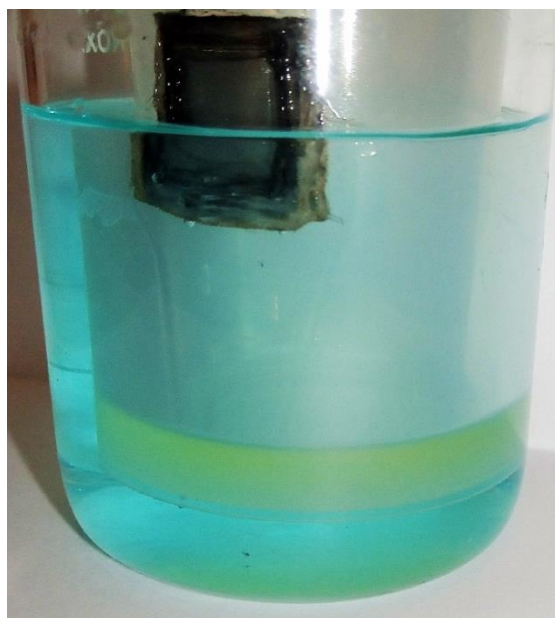
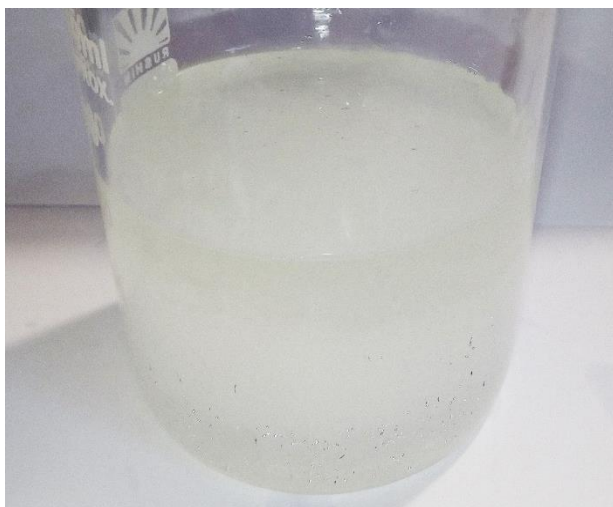


Рисунок 3.9.4 – Разделение воды и бензина, вид сбоку, окончание разделения

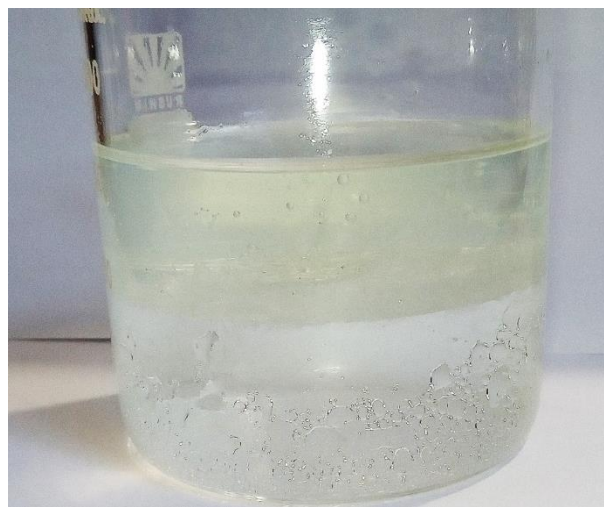
Помимо процессов очистки воды от органических загрязнителей, осуществляемых в контексте решения экологических задач, перспективным направлением представляется использование разделительных сеток для удаления воды из топлива.

Для подтверждения вышесказанного дистиллированная вода и дизельное топливо интенсивно перемешивались до состояния эмульсии, после чего полученной

смеси давали отстояться в течении минуты (рисунок 3.9.5). За это время происходило расслоение эмульсии.



а



б

Рисунок 3.9.5 - Смесь дизтопливо/вода:

а – после перемешивания, б – через 1 минуту

Аналогично бензину, разделение происходило за несколько секунд. Отделённое топливо оценивали на предмет остаточной влаги по методу Фишера (см. приложение 1).

Таблица 3.9.2 - Определение воды по методу Фишера.

Проба	Содержание воды, ppm
Исходное дизтопливо	5 (Приложение №1 Протокол №866845)
Дизтопливо, отделённое без предварительного образования эмульсии	12 (Приложение №1 Протокол №866846)
Дизтопливо, отделённое после образования эмульсии	12 (Приложение №1 Протокол №866847)

Согласно ГОСТ 305-2013 содержание воды в дизельном топливе не должно превышать 200 мг/кг, что соответствует 200 ppm. Исходя из этого можно утверждать, что разделительные сита пригодны как для сбора топлива после разлива, так и могут быть, например, установлены в систему подачи топлива в качестве фильтра.

3.9.3. Испытания сит в отношении промышленных стоков

Промышленные испытания сит с супергидрофобными КЭП Cu-MoS₂, Cr-Nb₂N и Ta₂N проводили в отношении стоков локомотивного депо. Стоки содержали высокую концентрацию различных масел и топлив. В ходе испытаний было установлено, что для эффективной работы разделительных сит необходима предварительная фильтрация стоков от механических загрязнений более 5-10 мкм, в противном случае высока вероятность забивания сита.

В целом сита с супергидрофобными покрытиями показали высокую эффективность при фильтрации данных промышленных стоков, содержащих различные загрязнения маслами и топливами (акт испытаний, приложение 2).

ГЛАВА 4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Как показал анализ литературных источников в большинстве работ формирование супергидрофобных покрытий электрохимическими методами сводится к осаждению дендритоподобных структур. Однако такие осадки не имеют перспектив практического применения, что было наглядно показано на примере супергидрофобных покрытий на основе дендритов меди (Раздел 3.1.2). Их механическая стойкость настолько неудовлетворительна, что покрытые ими изделия непригодны для транспортировки, монтажа и эксплуатации при механических воздействиях. Причиной является разветвлённое, ажурное строение поверхностных микроструктур - на узком основании дендрита находятся его разветвлённые «ветви» (рисунок 3.1.3), что приводит к низкой механической прочности такого покрытия, поскольку такие структуры не могут равномерно распределять приложенную к ним нагрузку. Кроме того, такие разветвлённые структуры длиной 10-20 мкм и более избыточны для достижения супергидрофобности покрытия, так как на угол смачивания влияет в первую очередь шероховатость на линии раздела фаз твёрдое-жидкость-газ, а не внутри воздушной прослойки.

С точки зрения получения сравнительно устойчивых к механическим воздействиям супергидрофобных электрохимических покрытий положительных результатов удастся достичь при осаждении медных и хромовых покрытий с частицами размером порядка десятков нм. Оптимальные режимы осаждения, а также концентрации добавок ПАВ и частиц приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оптимальные условия получения КЭП с требуемой шероховатостью

КЭП	Электролит	Концентрация ПАВ	Концентрация частиц	Плотность тока	Время осаждения
Cu-SiC	Меднения	30 ммоль/л ЦТАБ	40 г/л SiC	4 А/дм ²	2,5 мин
Cu-MoS ₂	Меднения	-	5 г/л MoS ₂	1 А/дм ²	20 мин
Cu-MoS ₂	Меднения	5 мл/л кокамидо-пропилбетаина 45%	40 г/л MoS ₂	4 А/дм ²	5 мин
Cu-MoS ₂ /Cr	Меднения	5 мл/л кокамидо-пропилбетаина 45%	40 г/л MoS ₂	4 А/дм ²	5 мин
	Хромирования	-	-	70 А/дм ²	7 с
Cr-Nb ₂ N+Ta ₂ N	Хромирования	-	5 г/л Nb ₂ N+Ta ₂ N (1:1)	60 А/дм ²	3 мин

Как видно из испытаний на истирание фильтровальной бумагой любые из описанных композитов превосходят дендритообразные медные покрытия с точки зрения механической устойчивости. Это можно объяснить тем, что микроструктуры, получаемые за счёт зарастивания агломератов частиц, имеют более широкое основание, чем кораллообразные дендриты, которые, как отмечалось ранее, имеют тонкое основание и широкие ветви.

С точки зрения же достижения механической устойчивости супергидрофобных композитов существует два подхода: первый — это использование твёрдых частиц для создания на поверхности прочных микроструктур (Cu-SiC, Cr-Nb₂N+Ta₂N), второй - использование «мягких» и гидрофобных частиц (Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr), покрытие с которыми может частично разрушаться, но при этом всё равно оставаться супергидрофобным. Исходя из полученных в работе данных оба подхода достаточно технологичны и

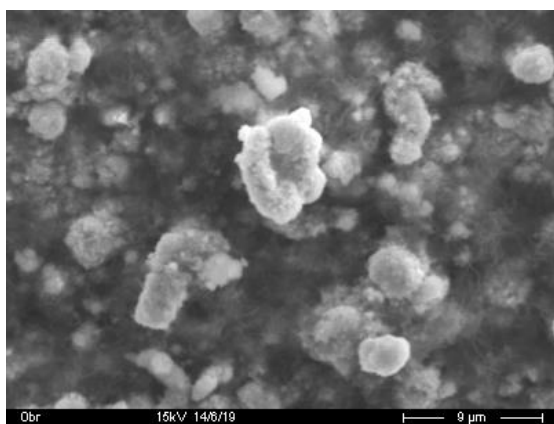
масштабируемы, а нанесение финишного слоя более твёрдого металла может повысить прочностные характеристики изначального композита из «мягкого» металла и «мягких» частиц.

При этом, если обратить внимание на СЭМ-изображения (рисунок 4.1), можно заметить, что размер поверхностных структур начинается с 300 нм и может достигать нескольких мкм для отдельных композитов. Можно утверждать, что во всех случаях имеет место осаждение агломератов, а не индивидуальных частиц.

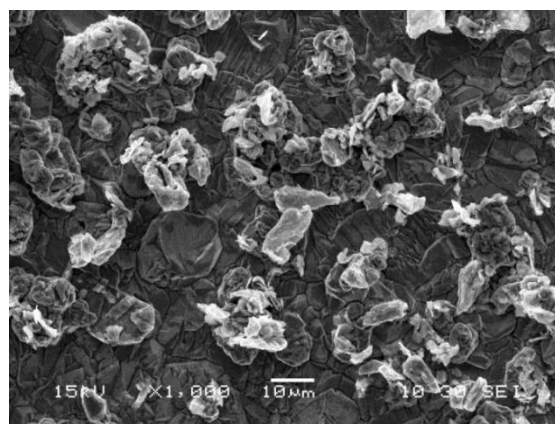
Такие КЭП характеризуются супергидрофобными углами смачивания (таблица 4.2).

Таблица 4.2 - Углы смачивания супергидрофобных электрохимических покрытий полученных в работе

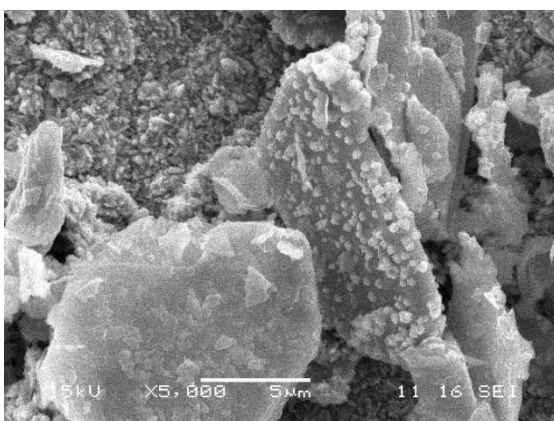
Супергидрофобные покрытия на основе:	дендритов меди	КЭП Cu-SiC	КЭП Cu-MoS ₂ , осаждённого из электролита без добавления ПАВ	КЭП Cu-MoS ₂ , осаждённого из электролитов с добавлением ПАВ	КЭП Cu-MoS ₂ /Cr	КЭП Cr-Nb ₂ N+Ta ₂ N
Гидрофобизаторы						
Стеариновая кислота (спиртовой раствор)	162,4°	162°	161,1°	158,4°	161,2°	161,1
1-Додекантиол (пары)	157,2°	-	<150,0°	<150,0°	<150,0°	-
1-Додекантиол (спиртовой раствор)	155,4°	-	<150,0°	<150,0°	<150,0°	-
Парафин (о-ксилоловый раствор)	163,5°	-	-	155,0°	162,2°	-
Карнаубский воск (о-ксилоловый раствор)	-	-	-	160,1°	157,7°	-



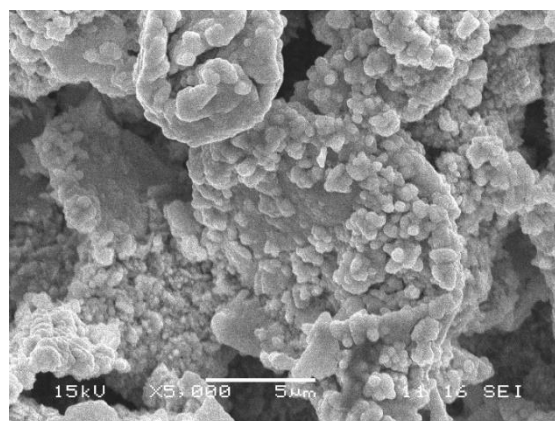
а



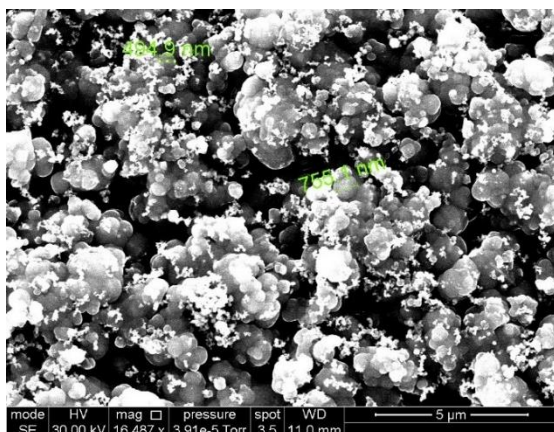
б



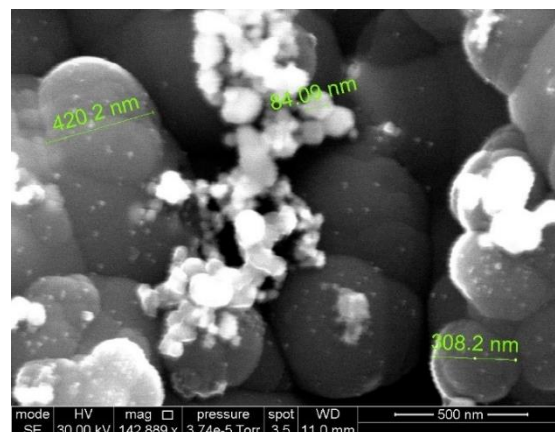
в



г



д



е

Рисунок 4.1 - СЭМ-изображения композитов: а - Cu-SiC, б - Cu-MoS₂, осаждённый из электролита без ПАВ, в - Cu-MoS₂, осаждённый из электролита с кокаmidопропилбетаином, г, д - Cu-MoS₂/Cr

Важным фактором для получения супергидрофобных КЭП является концентрация нанодисперсных частиц в электролите-суспензии. Увеличение концентрации частиц в электролите приводит к увеличению количества и размера

агломератов в суспензии и как следствие числу их соприкосновений с поверхностью растущего осадка и встраиванию в покрытие. Как стало ясно в ходе работы, композиты с требуемой шероховатостью возможно осадить из суспензий с содержанием частиц не ниже 5 г/л. Как правило, имеет смысл повышать их концентрацию до 40 г/л, что позволяет увеличить массовую долю дисперсной фазы в конечном покрытии. Кроме того, при использовании частиц проводников и полупроводников повышение концентрации частиц в электролите-суспензии позволяет увеличить скорость осаждения покрытия за счёт использования более высокой плотности тока. Это связано как с развитием поверхности осадка, т.е. с увеличением его истинной площади поверхности, так и с улучшением конвективного массопереноса вблизи катода. Например, как говорилось выше, плотность тока осаждения композита с требуемой шероховатостью из электролита меднения с концентрацией MoS_2 5 г/л составляет 1 А/дм², в то время как из электролита с концентрацией MoS_2 40 г/л и добавкой 0,5 г/л синтанола ДС или 5 мл/л кокамидопропилбетаин 45% - 4 А/дм², при том что в последнем случае массовая доля частиц в конечном покрытии выше.

Введение наночастиц в электролит в таких количествах редко встречается в гальванотехнике - так как, как правило, в промышленности целью ставится получить гладкие, а не шероховатые покрытия. То есть, по сути, в данной работе решается нетрадиционная, обратная задача с точки зрения получения качественных гальванических покрытий со сглаженной морфологией поверхности. Используемые высокие концентрации дисперсных частиц, в свою очередь, требуют введения в электролит сравнительно высоких концентраций ПАВ. Последнее может нести за собой нежелательные побочные явления, такие как блокировка поверхности анодов продуктами их окисления, как в случае с ЦТАБ, или даже частичную блокировку покрываемой поверхности, как в случае с синтанолом ДС. В то же время, в ходе данной работы ПАВ возможно было ввести только в электролиты меднения, поскольку сложная кинетика электроосаждения хрома из электролитов Cr(III) с образованием на растущей поверхности пленки из

полупродуктов восстановления ионов хрома [161, 185] препятствует формированию компактных осадков хрома в присутствии исследованных ПАВ.

Таким образом, если это не препятствует электроосаждению металла матрицы, наличие в составе электролита добавки какого-либо ПАВ является дополнительным положительным фактором для формирования супергидрофобных КЭП

При выборе материала частиц для формирования супергидрофобных КЭП необходимо учитывать гидрофильность/гидрофобность добавок дисперсных частиц и особенности состояния растущей поверхности металла матрицы. Известно, что для металлов, электровосстановление которых протекает с образованием на растущей поверхности осадка каких-либо гидрофилизирующих плёнок (продукты промежуточного восстановления, адсорбированные компоненты раствора и т.п.), характерно включение гидрофильных частиц, а для гидрофобных частиц в электролит необходимо вводить ПАВ [108]. В случае отсутствия гидрофилизирующих плёнок на катоде наоборот в покрытие лучше включаются гидрофобные частицы. Данные закономерности были подтверждены в данной работе в процессе получения супергидрофобных КЭП. Так поверхность меди, осаждаемая из сернокислого электролита, не имеет гидрофилизирующих плёнок, как следствие, гидрофобный дисульфид молибдена включался в покрытие в отсутствии ПАВ, а гидрофильный карбид кремния только в присутствии. Для хрома наблюдалась обратная закономерность, сравнительно более гидрофильные частицы карбида кремния и нитридов ниобия и тантала активно включались в покрытие, в то время как частицы гидрофобного дисульфида молибдена нет. Более того, из-за обильного выделения водорода последние флотировались на поверхность электролита.

Влияние электропроводности частиц, как одного из значимых факторов, на шероховатость получаемого покрытия нетрудно заметить на примере нитридов ниобия и тантала. За счёт своей электропроводности они обеспечивали формирование на поверхности хрома разветвлённых структур уже при

концентрации 5 г/л, в то время как введение в электролит частиц полупроводника карбида кремния, которые также активно встраивались в покрытие, даже в концентрации 40 г/л не привело к достижению требуемого уровня шероховатости. По той же причине частицы дисульфида молибдена активно заращивались медным осадком.

В ходе изучения влияния различных гидрофобизаторов на характеристики супергидрофобных покрытий выяснилось, что те из них, что формируют устойчивые гидрофобные плёнки на поверхности микроструктур из чистого металла, могут гораздо хуже адсорбироваться на поверхности его композита. Обработка как в парах, так и в спиртовом растворе 1-додекантиола покрытия Cu-MoS_2 не привела к достижению устойчивой супергидрофобности несмотря на то, что на медных дендритообразных покрытиях 1-додекантиол показывал наилучшие результаты с точки зрения долговременного поддержания супергидрофобности в агрессивных условиях среды. По всей видимости, большое включение дисперсных частиц (в данном случае 18 масс. %) может влиять на хемосорбцию гидрофобизатора на поверхности покрытия.

С точки зрения универсальности подходов и предсказуемости результата использование более инертных гидрофобизаторов, таких как натуральные (карнаубский воск) и минеральные (парафин) воски кажется оправданным, данные гидрофобизаторы дают аналогичные результаты как на хромовых, так и на медных композитах, независимо от частиц, но в то же время отсутствие их надёжной химической адсорбции приводит к быстрой деградации супергидрофобных свойств покрытий в контакте с водой. По всей видимости, в случае парафина, наблюдаемое явление связано с вытеснением водой физически адсорбированных слоёв с поверхности КЭП, что происходит из-за его малой толщины (<10 нм) и низкой адгезии. Плёнки карнаубского воска в силу своей толщины (60-80 нм), большей плотности и малого количества кислотных групп, способных обеспечивать хемосорбцию, более устойчивы чем плёнки парафина, но и они, согласно испытаниям струёй воды, уступают химически адсорбированным слоям

стеариновой кислоты.

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что в практическом плане химически адсорбированные гидрофобизаторы предпочтительнее, так как механически более устойчивы, а с точки зрения соотношения доступности, результативности и универсальности по-прежнему выигрывает стеариновая кислота.

Это подтверждают в том числе испытания в камере соляного тумана (таблица 4.3). Как видно из неё, из доступных для применения на КЭП гидрофобизаторов стеариновая кислота показывает наилучшие результаты. Так же, стоит упомянуть, что супергидрофобное покрытие на основе дендритов меди погружённое в дистиллированную воду сохраняло супергидрофобные свойства на протяжении не менее 900 дней (рисунок 3.1.8), супергидрофобные покрытия на основе КЭП, погружённые в дистиллированную воду, так же не теряют супергидрофобных свойств не меньшее время.

В литературе предлагается много сфер использования супергидрофобных покрытий, но опираясь на характеристики существующих покрытий наиболее перспективным является создание сеток для разделения полярных и неполярных жидкостей. Было показано, что полученные в ходе данной работы покрытия всецело подходят на эту роль. Как можно судить на основании опытов с синтетическим маслом, размер ячейки значительно влияет на скорость разделения и саму возможность достижения высокой степени разделения ($>99\%$) за разумный промежуток времени. В то же время в случае с более текучими топливами размер ячейки влияния не оказывает.

Эксперименты показали, что содержание воды в топливе после отделения воды при помощи супергидрофобных сит ниже более чем на порядок, нежели регламентируется различными нормативными документами, например ГОСТ 305-2013, что делает технологию крайне перспективной для очистки топлив.

Таблица 4.3 - Время до появления первых следов коррозионного поражения супергидрофобных электрохимических покрытий, полученных в работе

Супергидрофобные покрытия на основе:	дендритов меди	КЭП Cu-SiC	КЭП Cu-MoS ₂ , осаждённого из электролита без добавления ПАВ	КЭП Cr-Nb ₂ N+Ta ₂ N
Гидрофобизация				
Стеариновая кислота (спиртовой раствор)	40 часов	24 часа	98 часов	149 часов
Лауриловая кислота (спиртовой раствор)	-	-	76 часов	-
1-Додекантиол (пары)	120 часов	-	-	-
1-Додекантиол (спиртовой раствор)	100 часов	-	-	-
Стеариновая кислота (спиртовой раствор) и 1-Додекантиол (пары)	-	-	76 часов	-

На момент начала исследований существовали опасения относительно устойчивости супергидрофобных слоёв при контакте с неполярными жидкостями. Однако, как минимум в случае использования стеариновой кислоты в качестве гидрофобизатора, супергидрофобные свойства КЭП на основе меди и хрома после контакта с исследованными неполярными жидкостями сохраняются. Супергидрофобные слои сохраняли свои свойства при нахождении в синтетическом масле, бензине и дизельном топливе.

Коррозионная и механическая стойкость композиционных электрохимических покрытий делает разделительные сита на их основе долговечными и удобными в эксплуатации. Принципиально возможно подобрать такой размер ячеек сит, обработанных каким-либо гидрофобизатором, при котором

за счёт поверхностного натяжения будет возможно разделение полярной и неполярной жидкости без каких-либо супергидрофобных покрытий на ситах, однако встаёт вопрос о коррозионной устойчивости частично погруженного сита в разделяемую смесь.

Дополнительно поставленные эксперименты для обработанных в спиртовом растворе стеариновой кислоты бронзовых сит без супергидрофобных покрытий показали их сравнительно быстрое коррозионное разрушение (в течение одной недели) при частичном погружении в смесь синтетическое масло/вода (рисунок 4.2)



Рисунок 4.2 - Коррозионное разрушение бронзового сита в разделяемой смеси синтетическое масло/вода

Применение супергидрофобных покрытий позволяет как использовать сита с большим размером ячейки, так и продляет их срок службы, в ходе шести месяцев выдержки сит в смеси синтетическое масло/вода супергидрофобные сита не потеряли своих эксплуатационных свойств.

Промышленные испытания сит с супергидрофобными КЭП Cu-MoS_2 , $\text{Cr-Nb}_2\text{N}+\text{Ta}_2\text{N}$ показали их высокую эффективность для фильтрации промышленных стоков, содержащих различные загрязнения маслами и топливами (акт испытаний, приложение 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие **ВЫВОДЫ**:

1. Показана возможность формирования супергидрофобных композитов на основе медной и хромовой матриц путём электроосаждения соответственно из сернокислых электролитов меднения и сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) с добавками нанодисперсных частиц различной природы: SiC, MoS₂, Nb₂N, Ta₂N.

2. Определены оптимальные условия формирования КЭП Cu-SiC, Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr, Cr-Nb₂N+Ta₂N, которые после обработки рядом гидрофобизаторов: стеариновая кислота, карнаубский воск и др., приобретают супергидрофобные свойства и отличаются большей стойкостью к механическому истиранию (на 2-3 порядка), чем электроосаждённые дендритные осадки металлов, часто получаемые по литературным данным. Такие супергидрофобные КЭП коррозионно-устойчивы и не теряют своих супергидрофобных свойств в камере соляного тумана более 100 часов, а КЭП на основе меди сохраняют свои супергидрофобные свойства в дистиллированной воде не менее 900 суток.

3. Определены основные подходы к формированию супергидрофобных покрытий из сернокислых электролитов меднения и сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III).

1) Для получения полимодальной поверхности предпочтительно использовать высокие концентрации (5-40 г/л) нанодисперсных частиц, в этом случае в покрытие будут включаться их агломераты.

2) Осаждение покрытий из электролитов-суспензий необходимо проводить в отсутствие перемешивания или в условиях ламинарного потока.

3) Для получения КЭП на основе меди предпочтительно использовать добавки катионных ПАВ, например, ЦТАБ или кокамидопропилбетаина.

4) Для формирования супергидрофобных КЭП на основе меди необходимо использовать частицы проводников и полупроводников (Nb₂N, Ta₂N, SiC, MoS₂),

поскольку в этом случае развитая шероховатость покрытий образуется, в том числе, за счет осаждения металла на поверхности агломератов частиц.

5) Формирование более высоконаполненных КЭП на основе меди из сернокислых электролитов возможно при использовании добавок гидрофобных частиц, например MoS_2 , в силу отсутствия на растущей поверхности меди гидрофилизирующих плёнок, а для получения высоконаполненных КЭП на основе хрома – наоборот более гидрофильных частиц.

4. Исследованные в работе гидрофобизаторы: стеариновая кислота, 1-додекантиол, карнаубский воск, парафин и др. - образуют на поверхности меди и хрома сравнительно тонкие пленки, обычно не превышающие 10-20 нм. В этой связи в практическом плане химически адсорбированные гидрофобизаторы, например стеариновая кислота, предпочтительнее, так как их пленки более устойчивы при механическом воздействии или под действием воды. В частности, супергидрофобные КЭП Cu-MoS_2 /стеариновая кислота выдерживают испытание струей воды (1 м/с) до 12 часов, в то время как КЭП Cu-MoS_2 /карнаубский воск – только 20 мин.

5. Для достижения механической устойчивости супергидрофобных композитов можно сформулировать два подхода: первый — это использование твёрдых частиц для создания на поверхности прочных микроструктур (Cu-SiC , $\text{Cr-Nb}_2\text{N+Ta}_2\text{N}$), второй - использование «мягких» и гидрофобных частиц (Cu-MoS_2 , $\text{Cu-MoS}_2/\text{Cr}$), покрытие с которыми может частично истираться, но при этом всё равно оставаться супергидрофобным. Исходя из полученных в работе данных оба подхода достаточно технологичны и масштабируемы, а нанесение финишного слоя более твёрдого металла, например хрома, может повысить прочностные характеристики изначального композита из «мягкого» металла и «мягких» частиц.

6. Повышенные концентрации нанодисперсных частиц до 20-40 г/л в сернокислом электролите меднения требуют введения высоких концентраций добавок катионных ПАВ: ЦТАБ или кокамидопропилбетаина - до 5 г/л, что повышает вероятность блокировки анода продуктами их окисления на медном

аноде. При использовании инертных анодов вероятность блокирования снижается вследствие обильного газовыделения.

7. Разработанные супергидрофобные КЭП Cu-SiC, Cu-MoS₂, Cu-MoS₂/Cr, Cr-Nb₂N+Ta₂N, обработанные стеариновой кислотой, сочетающие в себе высокое значение краевого угла смачивания, коррозионную устойчивость и сравнительную износостойкость могут быть использованы для получения супергидрофобных сит для разделения полярных и неполярных жидкостей с высокими эксплуатационными свойствами. Показана их эффективность как в сборе масляных загрязнений с поверхности воды, так и при регенерации нефтяных топлив от загрязнения влагой до допустимых значений.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВТ	—	выход по току
КЭП	—	композиционные электрохимические покрытия
ПАВ	—	поверхностно-активные вещества
ПТФЭ	—	политетрафторэтилен
СЭМ	—	сканирующий электронный микроскоп
ЦТАБ	—	цетилтриметиламмония бромид
ppm	—	миллионная доля

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim J., Choi S.-O. Superhydrophobicity // *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing* / Williams J. Woodhead Publishing, 2018. – P. 267-297.
2. Lee H. J., Michielsen S. Lotus effect: Superhydrophobicity // *The Journal of The Textile Institute*. – 2006. – V. 97, № 5. – P. 455-462.
3. Nosonovsky M., Bormashenko E. Lotus Effect: Superhydrophobicity and Self-Cleaning // *Functional Properties of Bio-Inspired Surfaces* WORLD SCIENTIFIC, 2009. – P. 43-78.
4. Yamamoto M., Nishikawa N., Mayama H., Nonomura Y., Yokojima S., Nakamura S., Uchida K. Theoretical Explanation of the Lotus Effect: Superhydrophobic Property Changes by Removal of Nanostructures from the Surface of a Lotus Leaf // *Langmuir*. – 2015. – V. 31, № 26. – P. 7355-7363.
5. Gao F., Yao Y., Wang W., Wang X., Li L., Zhuang Q., Lin S. Light-Driven Transformation of Bio-Inspired Superhydrophobic Structure via Reconfigurable PAzoMA Microarrays: From Lotus Leaf to Rice Leaf // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51, № 7. – P. 2742-2749.
6. Zhu D., Li X., Zhang G., Zhang X., Zhang X., Wang T., Yang B. Mimicking the Rice Leaf—From Ordered Binary Structures to Anisotropic Wettability // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, № 17. – P. 14276-14283.
7. Li P., Zhang B., Zhao H., Zhang L., Wang Z., Xu X., Fu T., Wang X., Hou Y., Fan Y., Wang L. Unidirectional Droplet Transport on the Biofabricated Butterfly Wing // *Langmuir*. – 2018. – V. 34, № 41. – P. 12482-12487.
8. Feng L., Zhang Y., Xi J., Zhu Y., Wang N., Xia F., Jiang L. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force // *Langmuir*. – 2008. – V. 24, № 8. – P. 4114-4119.
9. Bhushan B., Her E. K. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with High and Low Adhesion Inspired from Rose Petal // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, № 11. – P. 8207-8217.
10. Elzaabalawy A., Meguid S. A. Advances in the development of superhydrophobic

and icephobic surfaces // *International Journal of Mechanics and Materials in Design*. – 2022. – V. 18, № 3. – P. 509-547.

11. Shirtcliffe N. J., McHale G., Atherton S., Newton M. I. An introduction to superhydrophobicity // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – V. 161, № 1. – P. 124-138.

12. Hooda A., Goyat M. S., Pandey J. K., Kumar A., Gupta R. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings // *Progress in Organic Coatings*. – 2020. – V. 142. – Article 105557.

13. Ip S. W., Toguri J. M. The equivalency of surface tension, surface energy and surface free energy // *Journal of Materials Science*. – 1994. – V. 29, № 3. – P. 688-692.

14. Liu J., Fang X., Zhu C., Xing X., Cui G., Li Z. Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – V. 607. – Article. 125498.

15. Jeevahan J., Chandrasekaran M., Britto Joseph G., Durairaj R. B., Mageshwaran G. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2018. – V. 15, № 2. – P. 231-250.

16. Zeng Q., Zhou H., Huang J., Guo Z. Recent development of durable superhydrophobic materials for practical applications // *Nanoscale*. – 2021. – V. 13. – P. 11734-11764.

17. Wang X.-S., Cui S.-W., Zhou L., Xu S.-H., Sun Z.-W., Zhu R.-Z. A generalized Young's equation for contact angles of droplets on homogeneous and rough substrates // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2014. – V. 28, № 2. – P. 161-170.

18. Bell M. S., Borhan A. A Volume-Corrected Wenzel Model // *ACS Omega*. – 2020. – V. 5, № 15. – P. 8875-8884.

19. Dorrer C., R  he J. Some thoughts on superhydrophobic wetting // *Soft Matter*. – 2008. – V. 5, № 1. – P. 51-61.

20. Chobaomsup V., Metzner M., Boonyongmaneerat Y. Superhydrophobic surface modification for corrosion protection of metals and alloys // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2020. – V. 17, № 3. – P. 583-595.

21. McHale G. Cassie and Wenzel: Were They Really So Wrong? // *Langmuir*. – 2007. – V. 23, № 15. – P. 8200-8205.
22. Bhushan B., Jung Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction // *Progress in Materials Science*. – 2011. – V. 56, № 1. – P. 1-108.
23. Crick C. R., Parkin I. P. Preparation and Characterisation of Super-Hydrophobic Surfaces // *Chemistry – A European Journal*. – 2010. – V. 16, № 12. – P. 3568-3588.
24. Miwa M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, № 13. – P. 5754-5760.
25. Kim S. H. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2008. – V. 22, № 3-4. – P. 235-250.
26. Darmanin T., de Givenchy E. T., Amigoni S., Guittard F. Superhydrophobic Surfaces by Electrochemical Processes // *Advanced Materials*. – 2013. – V. 25, № 10. – P. 1378-1394.
27. Cheng Y. T., Rodak D., Wong C., Hayden C. Effects of micro-and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17, № 5. – P. 1359-1362.
28. Rahmawan Y., Moon M.-W., Kim K.-S., Lee K.-R., Suh K.-Y. Wrinkled, Dual-Scale Structures of Diamond-Like Carbon (DLC) for Superhydrophobicity // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, № 1. – P. 484-491.
29. Fan Y., Tan Y., Dou Y., Huang S., Tian X. Reducing the contact time of bouncing droplets on superhydrophobic surfaces: Foundations, strategies and applications // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 476. – Article 146485.
30. Goharshenas Moghadam S., Parsimehr H., Ehsani A. Multifunctional superhydrophobic surfaces // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2021. – V. 290. – Article 102397.
31. Gupta R., Verma R., Kango S., Constantin A., Kharia P., Saini R., Kudapa V. K., Mittal A., Prakash J., Chamoli P. A critical review on recent progress, open challenges,

and applications of corrosion-resistant superhydrophobic coating // *Materials Today Communications*. – 2023. – V. 34. – Article 105201.

32. Satdive A., Tayde S., Toksha B., Kundu D., Naik J., Hazra C., Joshi S., Chatterjee A. Superhydrophobic hybrid nanocomposites: Mapping the current research trends and recent advances // *Chemical Engineering Science*. – 2023. – V. 278. – Article 118941.

33. Wang P., Li C., Zhang D. Recent advances in chemical durability and mechanical stability of superhydrophobic materials: Multi-strategy design and strengthening // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – V. 129. – P. 40-69.

34. Zaman Khan M., Militky J., Petru M., Tomková B., Ali A., Tören E., Perveen S. Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical applications: A review // *European Polymer Journal*. – 2022. – V. 178. – P. 111481.

35. Egorkin V. S., Mashtalyar D. V., Gnedenkov A. S., Filonina V. S., Vyaliy I. E., Nadaraia K. V., Imshinetskiy I. M., Belov E. A., Izotov N. V., Sinebryukhov S. L., Gnedenkov S. V. Icephobic Performance of Combined Fluorine-Containing Composite Layers on Al-Mg-Mn-Si Alloy Surface // *Polymers*. – 2021. – T. 13, № 21. – Article 3827

36. Kuwahara Y., Maki K., Matsumura Y., Kamegawa T., Mori K., Yamashita H. Hydrophobic Modification of a Mesoporous Silica Surface Using a Fluorine-Containing Silylation Agent and Its Application as an Advantageous Host Material for the TiO₂ Photocatalyst // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, № 4. – P. 1552-1559.

37. Vazirinasab E., Jafari R., Momen G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 341. – P. 40-56.

38. Jafari R., Asadollahi S., Farzaneh M. Applications of Plasma Technology in Development of Superhydrophobic Surfaces // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2013. – V. 33, № 1. – P. 177-200.

39. Ellinas K., Tserepi A., Gogolides E. From Superamphiphobic to Amphiphilic Polymeric Surfaces with Ordered Hierarchical Roughness Fabricated with Colloidal

Lithography and Plasma Nanotexturing // *Langmuir*. – 2011. – V. 27, № 7. – P. 3960-3969.

40. Park J., Lim H., Kim W., Ko J. S. Design and fabrication of a superhydrophobic glass surface with micro-network of nanopillars // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 360, № 1. – P. 272-279.

41. Takahashi T., Hirano Y., Takasawa Y., Gowa T., Fukutake N., Oshima A., Tagawa S., Washio M. Change in surface morphology of polytetrafluoroethylene by reactive ion etching // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2011. – V. 80, № 2. – P. 253-256.

42. Han Y., Manolach S. O., Denes F., Rowell R. M. Cold plasma treatment on starch foam reinforced with wood fiber for its surface hydrophobicity // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – V. 86, № 2. – P. 1031-1037.

43. Cortese B., Morgan H. Controlling the Wettability of Hierarchically Structured Thermoplastics // *Langmuir*. – 2012. – V. 28, № 1. – P. 896-904.

44. Teshima K., Sugimura H., Inoue Y., Takai O., Takano A. Transparent ultra water-repellent poly(ethylene terephthalate) substrates fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic coating // *Applied Surface Science*. – 2005. – V. 244, № 1. – P. 619-622.

45. Martin S., Bhushan B. Modeling and optimization of shark-inspired riblet geometries for low drag applications // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 474. – P. 206-215.

46. Latthe S. S., Sudhagar P., Devadoss A., Kumar A. M., Liu S., Terashima C., Nakata K., Fujishima A. A mechanically bendable superhydrophobic steel surface with self-cleaning and corrosion-resistant properties // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3, № 27. – P. 14263-14271.

47. Qian B., Shen Z. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates // *Langmuir*. – 2005. – V. 21, № 20. – P. 9007-9009.

48. Gao X., Guo Z. Mechanical stability, corrosion resistance of superhydrophobic steel and repairable durability of its slippery surface // *Journal of Colloid and Interface Science*.

– 2018. – V. 512. – P. 239-248.

49. Qi D., Lu N., Xu H., Yang B., Huang C., Xu M., Gao L., Wang Z., Chi L. Simple Approach to Wafer-Scale Self-Cleaning Antireflective Silicon Surfaces // *Langmuir*. – 2009. – V. 25, № 14. – P. 7769-7772.

50. Wang Y., Wang W., Zhong L., Wang J., Jiang Q., Guo X. Super-hydrophobic surface on pure magnesium substrate by wet chemical method // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256, № 12. – P. 3837-3840.

51. Liao R., Zuo Z., Guo C., Yuan Y., Zhuang A. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum by continuous chemical etching and its anti-icing property // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 317. – P. 701-709.

52. Ma M., Hill R. M. Superhydrophobic surfaces // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2006. – V. 11, № 4. – P. 193-202.

53. Neil J. S., Sanaa A., Carl E., Glen M., Michael I. N., Carole C. P., Paul R. The use of high aspect ratio photoresist (SU-8) for super-hydrophobic pattern prototyping // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2004. – V. 14, № 10. – P. 1384.

54. Yoshimitsu Z., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets // *Langmuir*. – 2002. – V. 18, № 15. – P. 5818-5822.

55. Zhu L., Feng Y., Ye X., Zhou Z. Tuning wettability and getting superhydrophobic surface by controlling surface roughness with well-designed microstructures // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2006. – V. 130-131. – P. 595-600.

56. Choi C.-H., Kim C.-J. Fabrication of a dense array of tall nanostructures over a large sample area with sidewall profile and tip sharpness control // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17, № 21. – P. 5326-5333.

57. Wagterveld R. M., Berendsen C. W. J., Bouaidat S., Jonsmann J. Ultralow Hysteresis Superhydrophobic Surfaces by Excimer Laser Modification of SU-8 // *Langmuir*. – 2006. – V. 22, № 26. – P. 10904-10908.

58. Park Y.-B., Im M., Im H., Choi Y.-K. Superhydrophobic Cylindrical Nanoshell Array // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, № 11. – P. 7661-7664.

59. Martinez E., Seunarine K., Morgan H., Gadegaard N., Wilkinson C. D. W., Riehle M. O. Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns // *Nano Letters*. – 2005. – V. 5, № 10. – P. 2097-2103.
60. Samanta A., Wang Q., Shaw S. K., Ding H. Roles of chemistry modification for laser textured metal alloys to achieve extreme surface wetting behaviors // *Materials & Design*. – 2020. – V. 192. – Article 108744.
61. Ta V. D., Dunn A., Wasley T. J., Li J., Kay R. W., Stringer J., Smith P. J., Esenturk E., Connaughton C., Shephard J. D. Laser textured surface gradients // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 371. – P. 583-589.
62. Samanta A., Wang Q., Shaw S. K., Ding H. Nanostructuring of laser textured surface to achieve superhydrophobicity on engineering metal surface // *Journal of Laser Applications*. – 2019. – V. 31, № 2. – P. 022515.
63. Li B.-j., Li H., Huang L.-j., Ren N.-f., Kong X. Femtosecond pulsed laser textured titanium surfaces with stable superhydrophilicity and superhydrophobicity // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 389. – P. 585-593.
64. Khorasani M. T., Mirzadeh H., Kermani Z. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study // *Applied Surface Science*. – 2005. – V. 242, № 3. – P. 339-345.
65. Kumar A., Nanda D. Chapter 3 - Methods and fabrication techniques of superhydrophobic surfaces // *Superhydrophobic Polymer Coatings* / Samal S. K. et al. Elsevier, 2019. – P. 43-75.
66. Coclite A. M. Smart surfaces by initiated chemical vapor deposition // *Surface Innovations*. – 2013. – V. 1, № 1. – P. 6-14.
67. Park K.-W., Gleason K. K., Yang R. Advanced Morphological Control of Polymeric Surfaces Using Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) // *Advanced Functional Materials*. – 2025. – V. 35, № 24. – Article 2417620.
68. Yu S. J., Pak K., Kwak M. J., Joo M., Kim B. J., Oh M. S., Baek J., Park H., Choi G., Kim D. H., Choi J., Choi Y., Shin J., Moon H., Lee E., Im S. G. Initiated Chemical Vapor Deposition: A Versatile Tool for Various Device Applications // *Advanced Engineering*

Materials. – 2018. – V. 20, № 3. – Article 1700622.

69. Deng X., Mammen L., Butt H.-J., Vollmer D. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating // Science. – 2012. – V. 335, № 6064. – P. 67-70.

70. Choy K. L. Chemical vapour deposition of coatings // Progress in Materials Science. – 2003. – V. 48, № 2. – P. 57-170.

71. Rao A. V., Latthe S. S., Mahadik S. A., Kappenstein C. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol–gel coatings on copper substrate // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257, № 13. – P. 5772-5776.

72. Lakshmi R. V., Bharathidasan T., Bera P., Basu B. J. Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol–gel nanocomposite coating // Surface and Coatings Technology. – 2012. – V. 206, № 19. – P. 3888-3894.

73. Lakshmi R. V., Basu B. J. Fabrication of superhydrophobic sol–gel composite films using hydrophobically modified colloidal zinc hydroxide // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – V. 339, № 2. – P. 454-460.

74. Zhang B., Zhao X., Li Y., Hou B. Fabrication of durable anticorrosion superhydrophobic surfaces on aluminum substrates via a facile one-step electrodeposition approach // RSC Advances. – 2016. – V. 6, № 42. – P. 35455-35465.

75. Huang Y., Sarkar D. K., Chen X. G. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy Via Electrodeposition of Copper Followed by Electrochemical Modification // Nano-Micro Letters. – 2011. – V. 3, № 3. – P. 160-165.

76. Sun J., Zhang F., Song J., Wang L., Qu Q., Lu Y., Parkin I. Electrochemical fabrication of superhydrophobic Zn surfaces // Applied Surface Science. – 2014. – V. 315. – P. 346-352.

77. Polyakov N. A., Botryakova I. G., Glukhov V. G., Red'kina G. V., Kuznetsov Y. I. Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel // Chemical Engineering Journal. – 2021. – V. 421. – Article 127775.

78. Bagheri H., Aliofkhazraei M., Forooshani H. M., Rouhaghdam A. S. Facile fabrication of uniform hierarchical structured (UHS) nanocomposite surface with high

water repellency and self-cleaning properties // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 436. – P. 1134-1146.

79. Ji P., Long R., Hou L., Wu R., Zhang J., Zhang M. Study on hydrophobicity and wettability transition of Ni-Cu-SiC coating on Mg-Li alloy // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 350. – P. 428-435.

80. Xu W., Hu Y., Bao W., Xie X., Liu Y., Song A., Hao J. Superhydrophobic copper surfaces fabricated by fatty acid soaps in aqueous solution for excellent corrosion resistance // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 399. – P. 491-498.

81. Heale Frances L., Page K., Wixey J. S., Taylor P., Parkin I. P., Carmalt C. J. Inexpensive and non-toxic water repellent coatings comprising SiO₂ nanoparticles and long chain fatty acids // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8, № 48. – P. 27064-27072.

82. Wang S., Song Y., Jiang L. Microscale and nanoscale hierarchical structured mesh films with superhydrophobic and superoleophilic properties induced by long-chain fatty acids // *Nanotechnology*. – 2007. – V. 18, № 1. – P. 015103.

83. Dayrit F. M. The Properties of Lauric Acid and Their Significance in Coconut Oil // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2015. – V. 92, № 1. – P. 1-15.

84. Lieberman S., Enig M. G., Preuss H. G. A Review of Monolaurin and Lauric Acid: Natural Virucidal and Bactericidal Agents // *Alternative and Complementary Therapies*. – 2006. – V. 12, № 6. – P. 310-314.

85. Huang F., Li Q., Ji G., Tu J., Ding N., Qu Q., Liu G. Oil/water separation using a lauric acid-modified, superhydrophobic cellulose composite membrane // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 266. – Article 124493.

86. Lu Y., Huang L., Chen W. Probing the role of hydrophobic groups on the performance of fatty acid surfactants for hematite flotation // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – V. 411. – Article 125674.

87. Taliantzis K., Ellinas K. Green hydrophobic and superhydrophobic coatings and surfaces for water related applications: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2025. – V. 343. – Article 103566.

88. Becker L. C., Bergfeld W. F., Belsito D. V., Hill R. A., Klaassen C. D., Marks J. G.,

- Shank R. C., Slaga T. J., Snyder P. W., Andersen F. A. Final Report of the Amended Safety Assessment of Myristic Acid and Its Salts and Esters as Used in Cosmetics // *International Journal of Toxicology*. – 2010. – V. 29, № 4_suppl. – P. 162S-186S.
89. Burdock G. A., Carabin I. G. Safety assessment of myristic acid as a food ingredient // *Food and Chemical Toxicology*. – 2007. – V. 45, № 4. – P. 517-529.
90. Jena G., Thinaharan C., George R. P., Philip J. Robust nickel-reduced graphene oxide-myristic acid superhydrophobic coating on carbon steel using electrochemical codeposition and its corrosion resistance // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – V. 397. – Article 125942.
91. Agrawal N., Munjal S., Ansari Mohd Z., Khare N. Superhydrophobic palmitic acid modified ZnO nanoparticles // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43, № 16. – P. 14271-14276.
92. Patti A., Lecocq H., Serghei A., Acierno D., Cassagnau P. The universal usefulness of stearic acid as surface modifier: applications to the polymer formulations and composite processing // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2021. – V. 96. – P. 1-33.
93. Kris-Etherton P. M., Griel A. E., Psota T. L., Gebauer S. K., Zhang J., Etherton T. D. Dietary stearic acid and risk of cardiovascular disease: Intake, sources, digestion, and absorption // *Lipids*. – 2005. – V. 40, № 12. – P. 1193-1200.
94. Shen X., Miao S., Zhang Y., Guo X., Li W., Mao X., Zhang Q. Stearic acid metabolism in human health and disease // *Clinical Nutrition*. – 2025. – V. 44. – P. 222-238.
95. Xue C.-H., Jia S.-T., Zhang J., Tian L.-Q., Chen H.-Z., Wang M. Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2008. – V. 9, № 3. – P. 035008.
96. Hu J., He S., Wang Z., Zhu J., Wei L., Chen Z. Stearic acid-coated superhydrophobic Fe₂O₃/Fe₃O₄ composite film on N80 steel for corrosion protection // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – V. 359. – P. 47-54.
97. Wang Y., Li B., Xu C. Fabrication of superhydrophobic surface of hierarchical ZnO

thin films by using stearic acid // *Superlattices and Microstructures*. – 2012. – V. 51, № 1. – P. 128-134.

98. Keller H., Simak P., Schrepp W., Dembowski J. Surface chemistry of thiols on copper: an efficient way of producing multilayers // *Thin Solid Films*. – 1994. – V. 244, № 1. – P. 799-805.

99. Holmquist H., Schellenberger S., van der Veen I., Peters G. M., Leonards P. E. G., Cousins I. T. Properties, performance and associated hazards of state-of-the-art durable water repellent (DWR) chemistry for textile finishing // *Environment International*. – 2016. – V. 91. – P. 251-264.

100. Zeng O., Wang X., Yuan Z., Wang M., Huang J. Fabrication of a superhydrophobic surface on copper foil based on ammonium bicarbonate and paraffin wax coating // *Surface Topography: Metrology and Properties*. – 2015. – V. 3, № 3. – Article 035001.

101. Saji V. S. Wax-based artificial superhydrophobic surfaces and coatings // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – V. 602. – Article 125132.

102. de Freitas C. A. S., de Sousa P. H. M., Soares D. J., da Silva J. Y. G., Benjamin S. R., Guedes M. I. F. Carnauba wax uses in food – A review // *Food Chemistry*. – 2019. – V. 291. – P. 38-48.

103. Wang X., Chen K., Liu Y., He R., Wang Q. Preparation and application of biodegradable and superhydrophobic polylactic acid/carnauba wax coating // *Progress in Organic Coatings*. – 2023. – V. 177. – Article 107434.

104. Walker R. Structure and Properties of Electrodeposited Metals // *International Metallurgical Reviews*. – 1974. – V. 19, № 1. – P. 1-20.

105. Электроосаждение износостойких покрытий. / Гурьянов Г.В. – Кичеев: Штиинца, 1985. – 238 с.

106. Сайфуллин Р. С., Хацринов А. И., Водопьянова С. В., Мингазова Г. Г., Фомина Р. Е. Исследования в области создания композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с дисперсной фазой микро- и наночастиц // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2009. – Т. 6. – С. 80-90.

107. Tam J., Palumbo G., Erb U. Recent Advances in Superhydrophobic Electrodeposits // *Materials*. – 2016. – Т. 9, № 3. – Article 151.
108. Композиционные покрытия и материалы. / Сайфуллин Р. С. – Москва: Химия, 1977. – 270 с.
109. Walsh F. C., Wang S., Zhou N. The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2020. – V. 20. – P. 8-19.
110. Low C. T. J., Wills R. G. A., Walsh F. C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V. 201, № 1. – P. 371-383.
111. Hovestad A., Janssen L. Electroplating of Metal Matrix Composites by Codeposition of Suspended Particles // *Modern Aspects of Electrochemistry* / Conway B. E. et al. – Boston, MA: Springer US, 2005. – P. 475-532.
112. Albusalih D., Weston D., Gill S., Al-Shamani A. N. Review of electroplating techniques of nanocomposites // *AIP Conference Proceedings*. – 2024. – V. 3092, № 1. – Article 100002.
113. Awasthi S., Palomero B. P., Srivastava A., Selvaraj S., Kumar D., Pandey S. K. Surface Functionalized Zinc Composite Coatings: A Review // *Advanced Engineering Materials*. – 2025. – V. 27, № 2. – Article 2401597.
114. Walsh F. C., Ponce de Leon C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology // *Transactions of the IMF*. – 2014. – V. 92, № 2. – P. 83-98.
115. Roos J. R., Celis J. P., Fransaer J., Buelens C. The development of composite plating for advanced materials // *JOM*. – 1990. – V. 42, № 11. – P. 60-63.
116. Mohamed A. M. A., Golden T. D., Abdel-Karim R. Electrodeposition of Composite Materials // *Book Electrodeposition of Composite Materials* – London: IntechOpen, 2016. – P. 284.
117. Musiani M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science // *Electrochimica Acta*. – 2000. – V. 45, № 20. – P.

3397-3402.

118. Arai S. Fabrication of Metal/Carbon Nanotube Composites by Electrochemical Deposition // *Electrochem.* – 2021. – Т. 2, № 4. – С. 563-589.

119. Walsh F. C., Larson C. Towards improved electroplating of metal-particle composite coatings // *Transactions of the IMF.* – 2020. – V. 98, № 6. – P. 288-299.

120. Guglielmi N. Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths // *Journal of The Electrochemical Society.* – 1972. – V. 119, № 8. – P. 1009.

121. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. / Сайфуллин Р. С. – Москва: Химия, 1972. – 168 с.

122. Неорганические композиционные материалы. / Сайфуллин Р. С. – Москва: Химия, 1983. – 304 с.

123. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. / Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. – Техніка, 1986. – 200 с.

124. Chrobak A., Kubisztal M., Kubisztal J., Chrobak E., Haneczok G. Microstructure, magnetic and elastic properties of electrodeposited Cu+ Ni nanocomposites coatings // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* – 2011. – V. 49, № 1. – P. 17-26.

125. Коллоидная химия: учеб, пособие. / Назаров В. В. – Москва: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.

126. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог. вузов. / Щукин Е. Д., Перцов, А.В., Амелина, Е.А. – 3-е, перераб. и доп. изд. – Москва: Высшая школа, 2004. – 445 с.

127. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учеб. для вузов. / Фролов Ю.Г. – 2-е, перераб. и доп. изд. – Москва: Химия, 1988. – 464 с.

128. Bhalla V., Ramasamy C., Singh N., Pushpavanam M. Friction and wear characteristics of electrodeposited copper composites // *Plating and surface finishing.* – 1995. – V. 82, № 11. – P. 58-61.

129. Terzieva V., Fransaer J., Celis J. P. Codeposition of Hydrophilic and Hydrophobic

Silica with Copper from Acid Copper Sulfate Baths // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – V. 147, № 1. – P. 198-202.

130. Dedeloudis C., Fransaer J., Celis J. P. Surface Force Measurements at a Copper Electrode/Electrolyte Interface // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104, № 9. – P. 2060-2066.

131. Berçot P., Peña-Muñoz E., Pagetti J. Electrolytic composite Ni–PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 157, № 2. – P. 282-289.

132. Kunugi Y., Fuchigami T., Nonaka T., Matsumura S. Electrolysis using composite-plated electrodes: Part II 11For Part I see ref. 1.. Electrooxidation of alcohols at a hydrophobic nickel / poly (tetrafluoroethylene) composite-plated anode // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1990. – V. 287, № 2. – P. 385-388.

133. Vidrich G., Castagnet J.-F., Ferkel H. Dispersion Behavior of Al₂O₃ and SiO₂ Nanoparticles in Nickel Sulfamate Plating Baths of Different Compositions // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – V. 152, № 5. – P. C294-C297.

134. Iacovetta D., Tam J., Erb U. Synthesis, structure, and properties of superhydrophobic nickel–PTFE nanocomposite coatings made by electrodeposition // Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 279. – P. 134-141.

135. Nowak P., Socha R. P., Kaisheva M., Fransaer J., Celis J. P., Stoinov Z. Electrochemical investigation of the codeposition of SiC and SiO₂ particles with nickel // Journal of Applied Electrochemistry. – 2000. – V. 30, № 4. – P. 429-437.

136. Теоретическая электрохимия: Учебник для химико-технологических специальностей вузов. / Антропов Л. И. – 4 изд. – Москва: Высшая школа, 1984. – 519 с.

137. Ning D., Zhang A., Wu H. Enhanced Wear Performance of Cu-Carbon Nanotubes Composite Coatings Prepared by Jet Electrodeposition // Materials. – 2019. – V. 12, № 3. – Article 392.

138. Zhu J., Liu L., Zhao H., Shen B., Hu W. Microstructure and performance of

- electroformed Cu/nano-SiC composite // *Materials & Design*. – 2007. – V. 28, № 6. – P. 1958-1962.
139. Wu H., He H., Wang Y., Wang L., Wang F., Zhu W., Chen Z. Co-deposition of Nano-Size SiC Particles in Micro-Via // 2018 IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference (ECTC) – 2018. – P. 1170-1175.
140. Prado L. H., Virtanen S. Cu–MoS₂ Superhydrophobic Coating by Composite Electrodeposition // *Coatings*. – 2020. – V. 10, № 3 – Article 238.
141. Shah K. W., Lu Y. Morphology, large scale synthesis and building applications of copper nanomaterials // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V. 180. – P. 544-578.
142. Talbot J. B. Electrocodeposition of nanocomposite films // *Plating and surface finishing*. – 2004. – V. 91, №. 10. – C. 60-65.
143. G R R., Balaji A., Murugan K., Harishkumar B. Experimental investigation on corrosion resistant properties of copper based nanocomposite coatings // *International Conference on Innovations in Engineering and Technology (ICIET)*. – 2014. – V. 3, № 3. – P. 1368-1373.
144. Fan H., Zhao Y., Wang S., Guo H. Effect of jet electrodeposition conditions on microstructure and mechanical properties of Cu–Al₂O₃ composite coatings // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2019. – V. 105, № 11. – P. 4509-4516.
145. Bund A., Thiemig D. Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and copper // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2007. – V. 37, № 3. – P. 345-351.
146. Zhu H., Tian B., Zhang Y., Zhou M., Li Y., Zheng X., Liang S., Liu S., Sun W., Liu Y., Volinsky A. A. Microstructure and electrical contact behavior of the nano-yttria-modified Cu-Al₂O₃/30Mo/3SiC composite // *Nanotechnology Reviews*. – 2023. – V. 12, № 1. – Article 20220532.
147. Ghose M., Vishwanathan M., Ramachandran E. G. . M. Ghose, M. Vishwanathan and E.G. Ramachandran Electrodeposited Composites of Graphite, Molybdenum

Disulfide and Tungsten Disulfide with Copper for Tribological Applications // *Metal Finishing*. – 1980. – V. 78, № 11. – P. 55-60

148. Краткий справочник гальванотехника. / Ямпольский А. М., Ильин, В.А. – Ленинград: Машгиз, 1962. – 244 с.

149. Гальванотехника: Справочное издание. / Ажогин Ф. Ф., Беленькин, М.А., Галль, Н.Е. и др. – Москва: Металлургия, 1987. – 736 с.

150. Wang S., Ma C., Walsh F. C. Alternative tribological coatings to electrodeposited hard chromium: a critical review // *Transactions of the IMF*. – 2020. – V. 98, № 4. – P. 173-185.

151. The control of major accident hazards regulations 1999 (Statutory Instrument:1999:743). – Great Britan, London: The Stationery Office, 1999. – P. 32.

152. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // *Official Journal of the European Union*. – 2003. – V. 46 L. 037. – P. 19-23.

153. Monti C. Le direttive ELV, WEEE, RoHS, IPPC e la confusione che regna sul cromo esavalente / ELV, WEEE, RoHS, IPPC directives and the confusion about hexavalent chromium // *AIFM-Galvanotecnica*. – 2007. № 2. – P. 76-80.

154. Распоряжение правительства Российской Федерации от 25 января 2018 года № 84-р "Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года // *Собрание законодательства РФ*. – 2018. № 6. - Ст. 920.

155. Surviliene S., Bellozor S., Kurtinaitiene M., Safonov V. A. Protective properties of the chromium–titanium carbonitride composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V. 176, № 2. – P. 193-201.

156. Sun K.-N., Hu X.-N., Zhang J.-H., Wang J.-R. Electrodeposited Cr-Al₂O₃ composite coating for wear resistance // *Wear*. – 1996. – V. 196, № 1. – P. 295-297.

157. Gao J., Suo J. Preparation and characterization of the electrodeposited Cr–Al₂O₃/SiC composite coating // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257, № 22. – P. 9643-9648.

158. Lubnin E., Polyakov N., Polukarov Y. M. Chromium electroplating from sulfate-oxalate solutions containing nanoparticles of alumina and silicon carbide // *Protection of Metals*. – 2007. – V. 43. – P. 186-193.
159. Polyakov N. Formation of chromium composite electrochemical coatings from sulfate oxalate solutions based on Cr (III) // *Russian journal of electrochemistry*. – 2016. – V. 52. – P. 858-872.
160. Polyakov N., Polukarov Y. M., Kudryavtsev V. Electrodeposition of composite chromium coatings from Cr (III) sulfate-oxalate solution suspensions containing Al_2O_3 , SiC, Nb₂N, and Ta₂N particles // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2010. – V. 46. – P. 75-81.
161. Поляков Н. А. Электроосаждение композиционных хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов (суспензий) хрома(III): специальность 05.17.03 "Технология электрохимических процессов и защита от коррозии": диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2010. – 146 с.
162. Salehi Doolabi M., Khatiboleslam Sadrnezhaad S., Salehi Doolabi D. Electroplating and characterization of Cr– Al_2O_3 nanocomposite film from a trivalent chromium bath // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2014. – V. 61, № 4. – P. 205-214.
163. Abdel Hamid Z., Ghayad I., Ibrahim K. Electrodeposition and characterization of chromium–tungsten carbide composite coatings from a trivalent chromium bath // *Surface and Interface Analysis*. – 2005. – V. 37. – P. 573-579.
164. Büker L., Böttcher R., Leimbach M., Hahne T., Dickbreder R., Bund A. Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings // *Electrochimica Acta*. – 2022. – V. 411. – Article 140054.
165. Safonov V., Vykhodtseva L., Edigaryan A., Aliev A., Molodkina E., Danilov A., Lubnin E., Polukarov Y. M. Corrosion–electrochemical behavior of chromium deposits obtained from sulfuric acid solutions containing oxalates // *Russian journal of electrochemistry*. – 2001. – V. 37. – P. 127-134.

166. Jin H., Tian L., Bing W., Zhao J., Ren L. Bioinspired marine antifouling coatings: Status, prospects, and future // *Progress in Materials Science*. – 2022. – V. 124. – Article 100889.
167. Zhao G., Xue Y., Huang Y., Ye Y., Walsh F. C., Chen J., Wang S. One-step electrodeposition of a self-cleaning and corrosion resistant Ni/WS₂ superhydrophobic surface // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6, № 64. – P. 59104-59112.
168. Zhao G., Li J., Huang Y., Yang L., Ye Y., Walsh F. C., Chen J., Wang S. Robust Ni/WC superhydrophobic surfaces by electrodeposition // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7, № 71. – P. 44896-44903.
169. She Z., Li Q., Wang Z., Li L., Chen F., Zhou J. Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 228. – P. 415-424.
170. Тугоплавкие соединения. / Самсонов Г.В., Веницкий И.М. – Москва: Металлургия, 1976. – 559 с.
171. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. / Самсонов Г. В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г., Знатакова Т. Н., Калошина Ю.П., Киселева А.Ф., Кислый П.С., Ковальченков В.Я., Панасюк А. Д., Славута В.И., Ткаченко Н.И. – Москва: Металлургия, 1978. – 472 с.
172. Физическое материаловедение карбидов. / Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В. С. – Киев: Наукова думка, 1974. – 456 с.
173. Нитриды. / Самсонов Г.В. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
174. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. Электроосаждение и свойства осадков хрома из концентрированных серноокислых растворов Cr(III) // *Защита металлов*. – 1998. – Т. 34, № 2. – С. 117-122.
175. Ботрякова И.Г., Афанасьевна А.В., Глухов В.Г., Поляков Н.А. О возможности формирования супергидрофобных хромовых покрытий из растворов Cr(III) // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2021. – Т. 29, № 3. – С. 28-32.
176. Глухов В.Г., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А. Влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола на супергидрофобные свойства электрохимических медных

покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 34-47.

177. Martínez-Gómez A., López S., García T., de Francisco R., Tiemblo P., García N. Long-Term Underwater Hydrophobicity: Exploring Topographic and Chemical Requirements // ACS Omega. – 2017. – V. 2, № 12. – P. 8928-8939.

178. Sakai M., Yanagisawa T., Nakajima A., Kameshima Y., Okada K. Effect of Surface Structure on the Sustainability of an Air Layer on Superhydrophobic Coatings in a Water–Ethanol Mixture // Langmuir. – 2009. – V. 25, № 1. – P. 13-16.

179. Влияние условий электролиза и компонентов электролита на свойства супергидрофобных покрытий на основе меди / В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 5(240). – С. 72-73.

180. Глухов В.Г., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А. Влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола на супергидрофобные свойства электрохимических медных покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 3. – С. 34-47.

181. Глухов, В.Г. Перспективы использования супергидрофобных композиционных покрытий для защиты от коррозии и разделения полярных и неполярных жидкостей / В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов : Тезисы докладов III Международной конференции памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова, Москва, 26–27 ноября 2024 года. – Москва: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2024. – С. 47. – EDN GINIHB.

182. Глухов, В.Г. Получение супергидрофобных покрытий на меди с применением электрохимических методов / В.Г. Глухов, Н.А. Поляков, А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов // I Международная конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича, Тамбов, 23 – 25 октября 2019 года.

– Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2019. – 456 с. – ISBN 978-5-905724-91-6. – С. 392-393.

183. Глухов, В.Г. Влияние условий электролиза и компонентов электролита на свойства супергидрофобных покрытий на основе меди / В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков // II Международная конференция «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича, Тамбов, 27 – 29 октября 2021 года. – Тамбов: Чеснокова А.В., 2021. – 364 с. – ISBN 978-5-6046669-2-0. – С. 59-61.

184. Афанасьева, А.В. Формирование супергидрофобных покрытий на хrome с применением электрохимических методов / А.В. Афанасьева, И.Г. Ботрякова, В.Г. Глухов [и др.] // Физикохимия - 2020 : Сборник тезисов докладов XV конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 04–11 декабря 2020 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2020. – С. 84-85.

185. Kuznetsov V.V., Pavlov L.N., Filatova E.A., Vinokurov E.G. Peculiarities of chromium electrodeposition from water – dimethylformamide solutions // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – V. 22, № 1. – P. 217-225.

ПРИЛОЖЕНИЕ №1

Протокол испытаний № 866845 от 16.01.2025



Техническая поддержка:

e-mail: support@oiltest.ru

Телефоны:

Москва +7 (495) 197-88-99

Новосибирск +7 (383) 312-07-57

Екатеринбург +7 (343) 251-99-11

www.oiltest.ru

Идентификатор узла техники	HUV-1
Обозначение пробы	№3
Компания	
Заказчик	Глухов Вячеслав Геннадьевич
Контактное лицо	Глухов Вячеслав Геннадьевич
Наименование клиента	
Дополнительная информация	ДТ
Внутренний номер пробы	3
Тип техники	
Марка	
Узел	
Производитель / модель / серийный № / /	
Объем топливного бака	
Место отбора	
Производитель топлива	
Марка топлива	

Интерпретация актуальных лабораторных данных

Оценка и интерпретация отдельных показателей не заказывалась/ не производилась.

Данные образца					
Номер образца			866845		
Используемый продукт					
Дата отбора					
Общая наработка узла					
Оценка топлива					
Отдельные показатели					
Вода по KF	ASTM D 6304	ppm	5		

**ISO
9001**
QUALITY
ASSURANCE

ACCREDITED
LABORATORY
ISO/IEC 17025



Гарантия подлинности протокола



Протокол испытаний № 866846 от 16.01.2025



Техническая поддержка:

e-mail: support@oiltest.ru

Телефоны:

Москва +7 (495) 197-88-99

Новосибирск +7 (383) 312-07-57

Екатеринбург +7 (343) 251-99-11

www.oiltest.ru

Идентификатор узла техники	HUV-2
Обозначение пробы	№1
Компания	
Заказчик	Глухов Вячеслав Геннадьевич
Контактное лицо	Глухов Вячеслав Геннадьевич
Наименование клиента	
Дополнительная информация	ДТ
Внутренний номер пробы	1
Тип техники	
Марка	
Узел	
Производитель / модель / серийный № / /	
Объем топливного бака	
Место отбора	
Производитель топлива	
Марка топлива	

Интерпретация актуальных лабораторных данных

Оценка и интерпретация отдельных показателей не заказывалась/ не производилась.

Данные образца					
Номер образца			866846		
Используемый продукт					
Дата отбора					
Общая наработка узла					
Оценка топлива					
Отдельные показатели					
Вода по KF	ASTM D 6304	ppm	12		

**ISO
9001**
QUALITY
ASSURANCE

ACCREDITED
ISO/IEC 17025
LABORATORY



Сертификат, ГОСТ Р ИСО 17025, с 2019 года



Протокол испытаний № 866847 от 16.01.2025



Техническая поддержка:

e-mail: support@oiltest.ru

Телефоны:

Москва +7 (495) 197-88-99

Новосибирск +7 (383) 312-07-57

Екатеринбург +7 (343) 251-99-11

www.oiltest.ru

Идентификатор узла техники	HUV-3
Обозначение пробы	№2
Компания	
Заказчик	Глухов Вячеслав Геннадьевич
Контактное лицо	Глухов Вячеслав Геннадьевич
Наименование клиента	
Дополнительная информация	ДТ
Внутренний номер пробы	2
Тип техники	
Марка	
Узел	
Производитель / модель / серийный № / /	
Объем топливного бака	
Место отбора	
Производитель топлива	
Марка топлива	

Интерпретация актуальных лабораторных данных

Оценка и интерпретация отдельных показателей не заказывалась/ не производилась.

Данные образца					
Номер образца			866847		
Используемый продукт					
Дата отбора					
Общая наработка узла					
Оценка топлива					
Отдельные показатели					
Вода по КФ	ASTM D 6304	ppm	12		

**ISO
9001**
QUALITY
ASSURANCE

ACCREDITED
ISO/IEC 17025
LABORATORY



Испытания: ГОСТ, ИСО, ГОСТ, ГОСТ



ПРИЛОЖЕНИЕ №2

АКТ

промышленных испытаний

*Сит с супергидрофобными композиционными электрохимическими покрытиями
для разделения полярных и неполярных жидкостей в системах фильтрации*

«03» октября 2025 г.

Место составления акта: г. Москва

Мы, нижеподписавшиеся,

от ИФХЭ РАН: заведующий лабораторией, к.х.н. Поляков Н.А.; заведующий лабораторией, к.х.н. Шапагин А.В.; младший научный сотрудник Глухов В.Г.

от ООО «СН-Лайт Инжиниринг» генеральный директор Прокопьева Н.В.

составили настоящий акт о том, что разработанные в ИФХЭ РАН супергидрофобные покрытия на основе композитов Cu-MoS_2 , $\text{Cr-Nb}_2\text{N}$ и Ta_2N , электрохимически нанесенные на бронзовые сетки с размером ячеек 0,045-0,063 мм, могут быть использованы как сита сепараторов для разделения воды и неполярных жидкостей, таких как растительные и машинные масла, дизельное топливо и бензин, в т.ч. их смеси, в системах фильтрации и очистки промышленных стоков.

Тестирование сит с вышеуказанными покрытиями проводили в отношении стоков локомотивного депо, предоставленных ООО «СН-Лайт Инжиниринг».

Было установлено, что такие сита эффективны для удаления поверхностных пленок неполярных жидкостей с поверхности воды, а также очистки масел и топлив от воды, в этом случае степень разделения достигает 100%.


Акт подписали:

От ИФХЭ РАН:

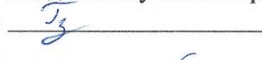
зав. лабораторией, к.х.н. Поляков Н.А.


«03» октября 2025 г.

зав. лабораторией, к.х.н. Шапагин А.В.


«03» октября 2025 г.

младший научный сотрудник Глухов В.Г.


«03» октября 2025 г.

заместитель директора по научной работе,
д.ф.-м.н. Батищев О.В.


«03» октября 2025 г.


От ООО «СН-Лайт Инжиниринг»

Генеральный директор Прокопьева Н.В.


«03» октября 2025 г.

М.П.

