**N E W S**
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**
ISSN 2224-5286
Volume 2, Number 416 (2016), 91 – 97

# PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICAL CORROSION OF METAL COVERED WITH SUPERHYDROPHOBIC FILMS IN THE ELECTROLYTE SOLUTIONS

**V. I. Vigdorovich[1], L. E. Tsygankova[2], A. K. Baeshova[3], A. B. Baeshov[4]**

[1]All-Russian Scientific Institute of Machinery and Oil-products Application in Agriculture, Tambov, Russia,
[2]Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia,
[3]Al-Farabi Kazakh National University , Almaty, Kazakhstan,
[4]D. V. Sokolsky Institute of organic catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: vits21@mail.ru; azhar_b@bk.ru; bayeshov@mail.ru

**Key words:** carbon steel, super hydrophobization, electrochemical corrosion, rate, reaction, anode, cathode, protection effect.

**Abstract.** Some of the issues of using the method of super hydrophobization of metal surfaces to protect them from corrosion are summarized. It is shown that the super hydrophobization substantially improves the corrosion resistance of metals due to the retardation of both partial electrode reactions; the solution deaeration leads to reverse effect.

In order to clarify the kinetics of the partial electrode reactions at super hydrofobizided steel St3, kinetics of anodic and cathodic processes has been studied in 0.5 M NaCl solution. The dependence in the time of $E_{cor}$ value, anodic Tafel slope and general corrosion rate (K) has been obtained up to a steady state, which is reached after about 72 hours. Simultaneously K reduced by 23 ±3 times as compared with steel without the film, which in both cases corrodes by an electrochemical mechanism. However, this process probably occurs only on sites with a wetted surface.

УДК 620.193

# ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ, ПОКРЫТЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ ПЛЁНКАМИ, В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**В. И. Вигдорович[1], Л. Е. Цыганкова[2], А. К. Баешова[3], А.Б. Баешов[4]**

[1] Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, Россия,
[2] Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, Тамбов, Россия,
[3] Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
[4] Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** углеродистая сталь, супергидрофобизация, электрохимическая коррозия, скорость, реакция, анод, катод, защитное действие.

**Аннотация.** Обобщены некоторые вопросы использования метода супергидрофобизации поверхности металлов для защиты их от коррозии. Показано, что супергидрофобизация существенно повышает коррозионную стойкость металлов аэрированных растворах за счёт торможения обеих парциальных электродных реакций, в деаэрированных средах - ведёт к обратному эффекту.

С целью уточнения особенностей парциальных электродных реакций на супергидрофобизированной стали Ст3 изучена кинетика анодного и катодного процессов в 0,5 М растворе NaCl. Получена зависимость во времени величин её $E_{кор}$, анодного тафелевского наклона и общей скорости коррозии (К) вплоть до установления стационарного состояния, которое достигается, примерно, через 72 ч. Одновременно К снижается в 23±3 раз по сравнению с незащищённой сталью, которая в обоих случаях корродирует по электрохимическому механизму. Однако этот процесс, видимо, протекает, исключительно на участках со смоченной поверхностью.

**Введение.** В последнее десятилетие начались систематические исследования защиты металлов от коррозии гидрофобными и супергидрофобными плёнками различного состава. Речь идёт о покрытиях, повышающих угол смачивания до 115-120° и снижающих угол скатывания до ~10°. Отметим, что под углом скатывания понимается минимальный угол, при котором капля воды скатывается с поверхности. В массе публикаций [1-24], представляющих в данном случае лишь малую толику их реального числа, очень большое внимание уделяется нанесению защитных плёнок супергидрофобизаторов, позволяющих увеличить контактный угол до 165-171° [20] (в англоязычной литературе так обозначается краевой угол смачивания – contact angle). Одновременно при этом наблюдается существенное снижение скорости коррозии (СК) до 8 раз [23], а иногда и до $10^4$ раз [16]. В настоящей статье приводится лишь небольшой перечень публикаций, так как не ставится цель их детального обсуждения и обобщения.

Гидрофобизация металлических поверхностей осуществляется весьма различными химическими и электрохимическими методами. С ними можно ознакомиться в [3, 5, 14-16, 19, 22, 24]. В настоящей работе в качестве супергидрофобизатора использован метокси-{3-[(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-пентадекафторооктил)-окси]-пропил}-силана (МППС).

Супергидрофобизации поверхности способствует рост её шероховатости, которая по высоте пиков часто существенно зависит от времени формирования плёнки [24].

Как следует из представлений, развиваемых большинством исследователей [21, 22], гидрофобные и супергидрофобные пленки не являются сплошными. Суммарная доля смоченной поверхности (рисунок 1, площадка 3) может достигать 10%, её величина является функцией качества покрытий [24].

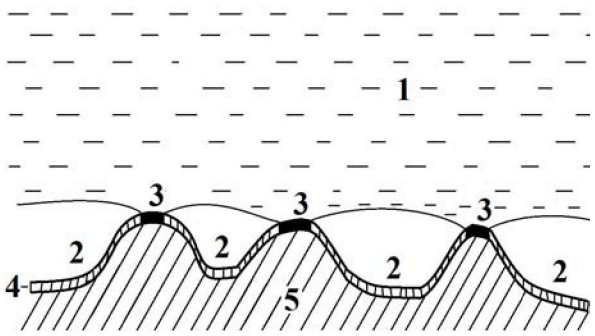


Рисунок 1 – Схематическое представление системы, расположенной на металлической подложке:
1 – рабочий раствор; 2 – воздушная прослойка; 3 – гидрофильные участки поверхности металла;
4 – текстурированный слой с наносупергидрофобизирующим агентом; 5 – металлическая подложка

Супергидрофобные слои чаще всего характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью и трудно представить под ними образование ионного двойного электрического слоя в растворах электролитов. Однако ДЭС может формироваться на гидрофильных участках (рисунок 1), что приводит на них к электрохимической коррозии металлов.

Из рисунках 1 следует, что удаление прослойки воздуха должно резко повысить скорость коррозии металла за счёт ускорения парциальных электродных процессов. Действительно, подобная картина наблюдалась при гидрофобизации поверхности цинка (рисунок 2) [5].

Деаэрация не только резко увеличивает скорость коррозии цинка с плёнкой гидрофобизирующего агента (волокнистый углерод), но и существенно облегчает катодную реакцию (кривая 2, рисунок 2).

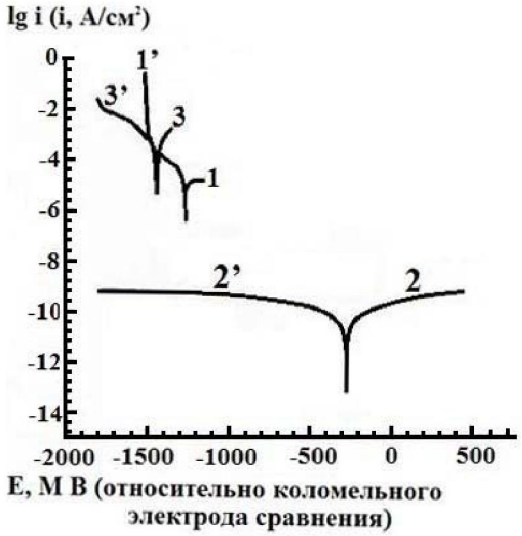


Рисунок 2 – Поляризационные кривые в 3,5% NaCl.
1 и 1' – чистый цинк;
2 и 2' – цинк с супергидрофобизированным слоем;
3 и 3' – цинк с супергидрофобизированным слоем после деаэрации [5]

## Методика эксперимента

Поверхность образцов стали, армированных в оправку из отвержденной эпоксидной смолы ЭД-6, в двух экспериментальных сериях предварительно текстурировали лазерной обработкой, затем на неё хемосорбировали супергидрофобизирующий агент (МППС), образующий слой толщиной 2-3 нм, с краевым углом смачивания 168±18°.

Для снятия потенциодинамических (развертка со скоростью 0,66 мВ/с) поляризационных кривых использован потециостат IPC-Pro MF (производство ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН). Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитаны на н.в.ш. Противоэлектрод – гладкая платина, рабочий электрод с площадью поверхности 0,8 см$^2$.

## Экспериментальные результаты

Результаты экспериментов, полученные через 0,25 ч после погружения электродов двух экспериментальных серий в рабочий раствор, приведены на рисунке 3.

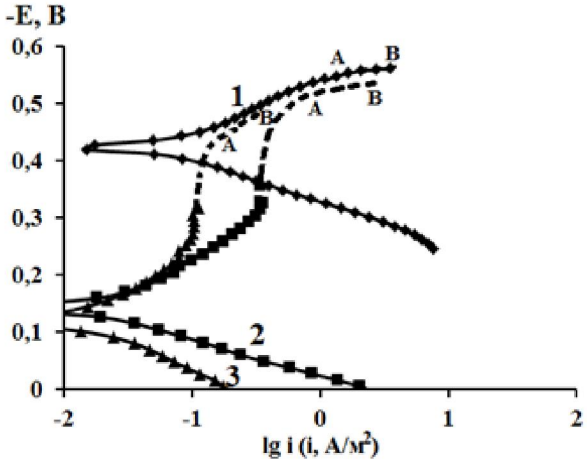


Рисунок 3 – Поляризационные кривые стали, полученные через 0,25 ч после погружения в 0,5 М раствор NaCl. Гидрофобизация:
1 – отсутствует; 2 – 1-я серия образцов; 3 – 2-я серия.
Здесь и далее поляризационные кривые сняты в аэрируемых растворах на стационарном электроде

Потенциал коррозии $E_{кор}$ углеродистой стали без покрытия равен –0,420 В, сталь корродирует в активном состоянии. Величина $E_{кор}$ супергидрофобизированной стали (1-я серия) близка к –0,140 В. На катодной ветви поляризационной кривой (рисунок 3 кривая 2) отчётливо наблюдается участок предельного тока. Скорость коррозии стали – 0,009 г/(м$^2$ ч) коэффициент $\gamma$ (характеризующий защитное действие покрытия), рассчитанный из зависимости: