

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 541.13:544.653:544.722.132
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375>

Поступила в редакцию 01.02.2018
Received 01.02.2018

А. С. Письменская^{1,2}, А. А. Черник¹, В. Д. Кошевар²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,

²Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**МЕТОД ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Аннотация. Исследовано влияние режимов отдельных стадий механохимической обработки поверхности алюминия, включающих обезжиривание поверхности ацетоном; травление Al в растворе гидроксида натрия; грубая шлифовка; химическая полировка в щелочном глицериносодержащем растворе; тонкая шлифовка; финишная химическая полировка в щелочном глицериносодержащем растворе. Данные стадии предварительной обработки позволяют оптимизировать процесс получения необходимой шероховатости поверхности для ее последующего электрохимического наноструктурирования. Изменения структуры поверхности алюминия после каждой стадии подготовки контролировались методом оптической микроскопии. Полученные профилограммы после предложенного вида обработки поверхности алюминия свидетельствуют о достижении параметров шероховатости необходимых для проведения последующего наноструктурирования поверхности электрохимическим анодированием.

Ключевые слова: алюминий, оксид алюминия, предварительная подготовка, механохимическая обработка, супергидрофобные покрытия

Для цитирования. Письменская, А. С. Метод обработки поверхности алюминия для создания супергидрофобных покрытий / А. С. Письменская, А. А. Черник, В. Д. Кошевар // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 369–375. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375>

A. S. Pismenskaya^{1,2}, A. A. Chernik¹, V. D. Koshevar²

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

²Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**METHOD OF PREPARATION OF ALUMINUM SURFACE FOR CREATION OF SUPERHYDROPHOBIC
COATINGS**

Abstract. The influence of the regimes of separate stages of the mechanochemical treatment of the aluminum surface including degreasing of the surface with acetone; etching Al in a solution of sodium hydroxide; coarse grinding; chemical polishing in an alkaline glycerol-containing solution; fine grinding; finishing chemical polishing in an alkaline glycerol-containing solution is investigated. These pre-treatment steps allow to optimize the process of obtaining the necessary surface roughness for its subsequent electrochemical nanostructuring. Changes in the structure of the aluminum surface after each stage of preparation were controlled by optical microscopy. Obtained profilograms after the proposed processing of the surface of aluminum indicate getting the roughness parameters necessary for the subsequent nanostructuring of the surface by electrochemical anodizing.

Keywords: aluminum, alumina, preliminary preparation, mechanochemical treatment, superhydrophobic coatings

For citation. Pismenskaya A. S., Chernik A. A., Koshevar V. D. Method of preparation of aluminum surface for creation of superhydrophobic coatings. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series.* 2018, vol. 54, no. 3, pp. 369–375 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375>

Ведение. Под гидрофобными понимают материалы и покрытия, у которых краевой угол смачивания водой и водными растворами не менее 90° [1, 2]. Поверхности, имеющие угол смачивания 150° [3] и выше, а также низкий гистерезис смачивания (не более 10°), относят к супергидрофобным покрытиям. Предполагаемые области применения алюминия и его сплавов с супергидрофобной поверхностью многочисленны: снижение налипания льда на поверхности летающих аппаратов, электропроводах и изоляторах, повышение электропроводности и КПД передачи в подвижных электрических контактах, придания конструкциям противообрастающих свойств и т. д. [4, 5]. Основной задачей при создании материалов с супергидрофобной поверхностью является формирование поверхности необходимой структуры и шероховатости с обеспечением гетерогенного режима смачивания. Для создания супергидрофобных материалов и покрытий в первую очередь необходимо исследовать процессы, направленные на формирование поверхности требуемой шероховатости, в том числе с применением методов нанотехнологии, а затем обеспечить гетерогенный режим смачивания на гидрофобной поверхности. Шероховатость смачиваемой поверхности, как следует из формулы Венциля–Дерягина [6], обуславливает отклонение измеряемого краевого угла от краевого угла на гладкой поверхности в ту или иную сторону:

$$\cos\theta = \frac{S}{S_0} \cos\theta_0 = r \cos\theta_0,$$

где $r = \frac{S}{S_0}$ – коэффициент шероховатости, равный отношению истинной площади поверхности (S) к кажущейся (S_0).

Для создания покрытий с высокой гидрофобностью на алюминии и его сплавах перспективным является метод электрохимического регулирования шероховатости поверхности с последующим нанесением полимерных покрытий с низкой свободной поверхностной энергией. Регулирование морфологии поверхности алюминия (пористости оксидного слоя) электрохимическими методами возможно лишь при значениях параметра R_a (среднеарифметическое отклонение профиля от средней линии) меньше 1 мкм, которое можно достигнуть только при правильной предварительной подготовке поверхности.

Предварительная подготовка поверхности металла перед последующей обработкой (анодирования, нанесения гальванических покрытий, электрохимического полирования) является важнейшей стадией получения покрытий с требуемыми параметрами [7–9]. Однако в работах по созданию супергидрофобных поверхностей алюминия данному вопросу не уделялось должного внимания [3–6]. В связи с этим целью данной работы является исследование процесса комбинированной (механохимической) предварительной подготовки поверхности алюминия для анодирования как одного из важнейших этапов при создании супергидрофобных покрытий.

Основная часть. В качестве исследуемых образцов использовали деформируемый сплав алюминия марки АД1Н (состав в мас. %: Mg – 0,05; Mn – 0,025; Si – 0,03; Ti – 0,15; Cu – 0,05; Zn – 0,1; Fe – 0,3; Al – min 99,3 [10]) в виде прямоугольных пластин размером $120 \times 150 \times 1$ мм.

Были предложены следующие стадии подготовки пластин алюминия по созданию необходимого профиля: обезжиривание поверхности пластин ацетоном; травление Al в растворе NaOH; механическая обработка поверхности, включающая последовательную шлифовку наждачной бумагой с размером зерна H6 → H5 → H3 (грубая шлифовка); химическая полировка в растворе глицерина и NaOH; тонкая шлифовка до зеркального блеска наждачными бумагами зернистостью P1000 и P2000 в присутствии поверхностно-активных веществ; химическая полировка в щелочном растворе содержащем глицерин в соотношении NaOH : глицерин = 1 : 6,67 (продолжительность процесса составляла 20 мин).

Изменение морфологии и структуры поверхности алюминия в процессе подготовки контролировали методами оптической микроскопии и профилометрии. Первые две стадии подготовки позволяют очистить поверхность от органических и механических загрязнений. Грубая механическая обработка снижала микрошероховатость поверхности и улучшала ее текстуру (удалялись царапины и углубления) [11–13].

Основанием для использования при химической полировке раствора, содержащего NaOH и глицерин, послужили результаты исследований, в ходе которых анализировалась эффек-

тивность использования насыщенного и разбавленного растворов натриевых солей жирных кислот (стеариновой, пальмитиновой, миристиновой, лауриновой и олеиновой) [14–16]. Оценку состояния поверхности после таких обработок проводили с использованием методов оптической микроскопии. Анализ полученных результатов показал, что растворы натриевых солей жирных кислот не обеспечивают необходимые требования к состоянию поверхности (рис. 1, *a, b*).

На поверхности наблюдались неоднородности, множественные царапины и углубления (рис. 1, *a, b*). Применение раствора на основе NaOH и глицерина (рис. 1, *c*) позволяет получить поверхность с более однородной структурой, с небольшим количеством углублений, которые легко убрались последующей тонкой механической обработкой.

Для оптимизации процесса химической полировки проводили исследования влияния ее продолжительности на качество поверхности алюминия. Установлено, что при увеличении продолжительности процесса до 1,5 ч поверхность приобретала однородную структуру, которая оставалась практически неизменной в дальнейшем. Изображение пластин после каждой стадии предварительной обработки поверхности Al приведены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что равномерная и упорядоченная структура поверхности алюминия (рис. 2, *f*) для последующего электрохимического анодирования получается после многостадийной обработки. После каждой стадии подготовки поверхности проводились исследования образцов на профилографе-профилометре Абрис МП-7 (Россия).

На рис. 3, *a, b* представлены профилограммы пластин алюминия до предварительной подготовки поверхности (рис. 3, *a*) и после завершающей стадии предварительной подготовки (рис. 3, *b*). Из приведенных профилограмм видно, что профиль поверхности стал более равномерным, упорядоченным, значительно уменьшились диаметр и глубина пор алюминия, а также следует, что проведенная механохимическая подготовка обеспечила необходимую морфологию поверхности алюминия для последующего процесса анодирования.

Параметры шероховатости, представленные в таблице, показывают, что микропрофиль поверхности образцов в процессе предварительной подготовки постепенно выравнивался. Однако установлено, что после финишной стадии химической полировки поверхности алюминия параметры шероховатости неожиданно увеличиваются. Возможно, это связано с вытравливанием пор, которые были закупорены продуктами предшествующей механической обработки.

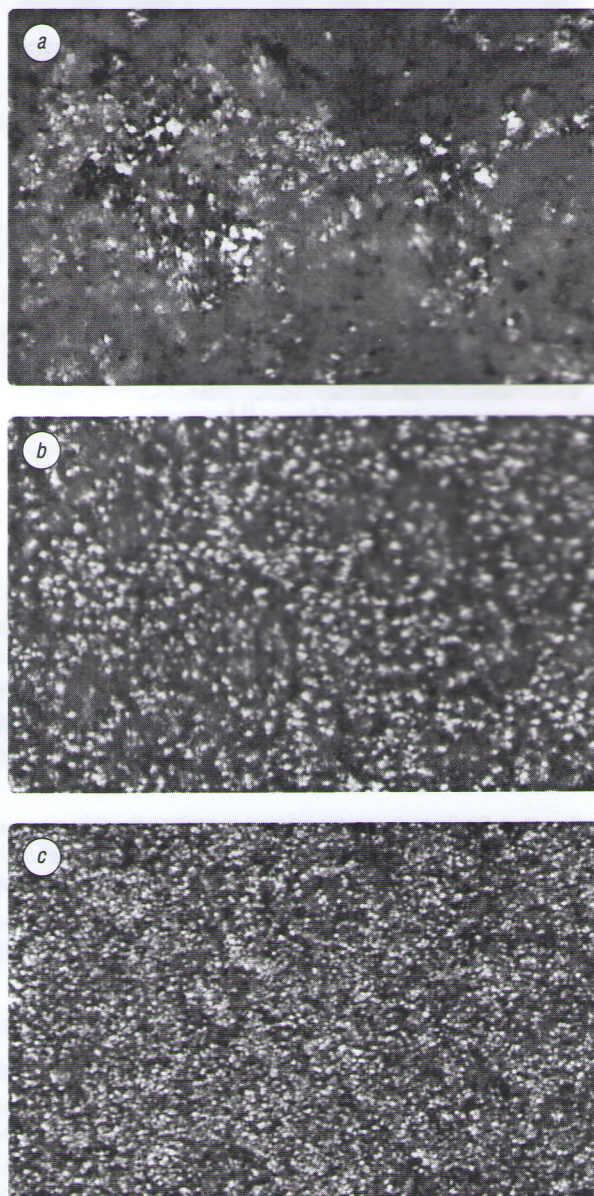


Рис. 1. Микрофотографии образцов после обработки в течение 1,5 ч в растворах: *a* – насыщенный раствор натриевых солей жирных кислот; *b* – разбавленный раствор натриевых солей жирных кислот; *c* – NaOH + глицерин. $\times 100$

Fig. 1. Photomicrographs of the samples after treatment for 1.5 h in solutions: *a* – saturated solution of sodium salts of fatty acids; *b* – diluted solution of sodium salts of fatty acids; *c* – NaOH + glycerin. $\times 100$

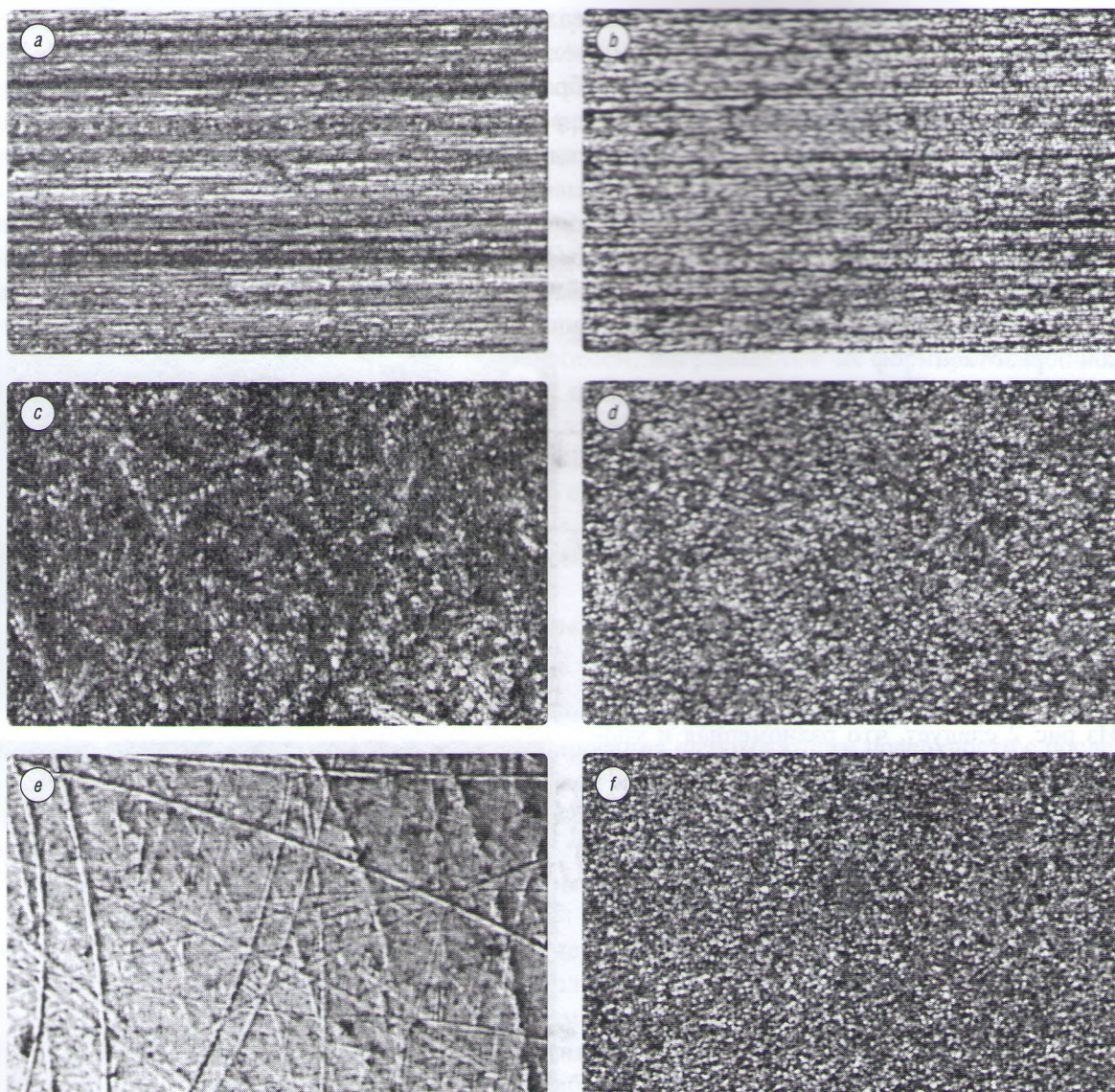


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов после каждой стадии обработки: *a* – контрольный образец; *b* – травление в растворе NaOH; *c* – грубая шлифовка; *d* – химическая полировка ($\tau = 1,5$ ч); *e* – тонкая шлифовка; *f* – химическая полировка ($\tau = 20$ мин). $\times 100$

Fig. 2. Photomicrographs of the surface of the samples after each treatment step: *a* – control sample; *b* – etching in the NaOH solution; *c* – coarse grinding; *d* – chemical polishing ($\tau = 1,5$ h); *e* – fine grinding; *f* – chemical polishing ($\tau = 20$ min). $\times 100$

Параметры шероховатости после каждой стадии подготовки Roughness parameters after each stage of preparation

Стадии	Параметры шероховатости			
	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{max} , мкм	S_m , мкм
Необработанная пластина	2,1851	12,1133	15,5338	50,9331
Травление в NaOH (30 мин)	2,32625	13,20125	17,123	70,085
H6-H5-H3	1,895	12,648	18,5265	63,488
Химическая полировка (1,5 ч)	1,7295	11,58817	15,21567	65,13683
Шлифовка P1000	1,12625	8,12275	11,48475	70,804
Шлифовка P2000	0,212667	1,048667	2,140667	48,0598
Химическая полировка (20 мин)	0,7698	4,7112	7,693	49,9308

П р и м е ч а н и е. R_a – среднеарифметическое отклонение профиля; R_z – среднемаксимальное отклонение профиля; R_{max} – максимальное отклонение профиля [17, 18].

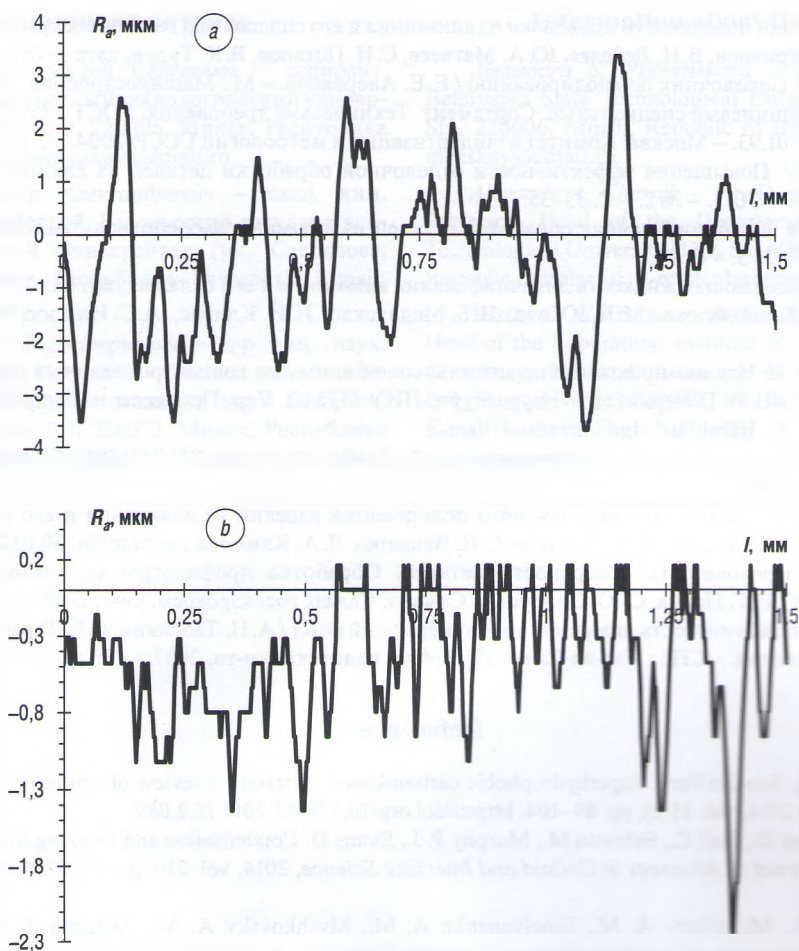


Рис. 3. Профилграммы образцов снятые на профилографе-профилометре Абрис МП-7 необработанного алюминия (а) и алюминия после последней стадии обработки (б)

Fig. 3. Profilograms of the samples taken on a profilograph-profilometer MP-7 of untreated aluminum (a) and aluminum after the last stage of treatment (b)

Заклучение. Таким образом, в результате проведенного исследования отдельные стадии механохимической обработки поверхности алюминия оказывают влияние на ее морфологию. Получены образцы с заданной шероховатостью профиля ($R_a = 0,7698$ мкм), необходимого для последующего наноструктурирования металла методом электрохимического оксидирования.

Список использованных источников

1. Long-Yue Meng, Soo-Jin Park. Superhydrophobic carbon-based materials: a review of synthesis, structure, and applications // Carbon letters. – 2014. – Apr. № 15(2). – P. 89–104. <https://doi.org/10.5714/cl.2014.15.2.089>
2. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces / Oberli L. [et al.]. Journal of Advances in Colloid and Interface Science. – 2014. – Vol. 210. – P. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.018>
3. Состав для получения супергидрофобного покрытия: патент RU 2400510 / Л. Б. Бойнович, А. М. Музафаров, А. М. Емельяненко, А. М. Мышковский, А. С. Пашинин, А. Ю. Цивадзе; дата публ. 27.09.2010.
4. Противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий на алюминии и нержавеющей стали / Л. Б. Бойнович [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. №2. – С. 383387.
5. Супергидрофобные покрытия на основе наночастиц диоксида кремния / А. Е. Соломянский [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2013. – Т. 57, № 1. – С. 6366.
6. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 583–600.
7. Электролит для одновременного обезжиривания и травления алюминия и его сплавов перед анодированием: пат. RU 2395627 / Е. Е. Кравцов, Ю. Ш. Потеева, В. В. Канчин, Н. П. Огородникова, Т. С. Кондратенко; дата публ. 27.07.2010.

8. Способ подготовки поверхности проволоки из алюминия и его сплавов под гальваническое покрытие: пат. RU 2395627 / И. Б. Крайнов, Н. С. Куприянов, В. Н. Лебедев, Ю. А. Матвеев, С. Н. Потопов, В. К. Турук; дата публ. 22.11.2011.
9. Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
10. Профили алюминиевые специальные. Сортамент. Технические требования. ГОСТ 18591-91. – Взамен ГОСТ 18591-73 1991.; введ. 01.01.93. – Москва: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 2004. – 3 с.
11. Лукьянов, К. Ю. Повышение эффективности отделочной обработки деталей из алюминия и его сплавов / К. Ю. Лукьянов // Стин. – 2013. – № 2. – С. 33–35.
12. Пашенцев, А. Б. Комбинированная обработка деталей из алюминиевых сплавов / А. Б. Пашенцев, А. Н. Журавлев // Стин. – 2007. – № 3. – С. 40.
13. Смазочно-охлаждающая жидкость для шлифования алюминия и его сплавов: пат. RU 2017801 / В. Н. Чернин, Н. Н. Цмакалова, Т. Г. Шаповалова, М. П. Югова, И. Б. Меляускас, Й. Й. Клибас, А. С. Ильгюс, С. Н. Клишин; дата публ. 15.08.1994.
14. Почерников, В. И. Научно-практические аспекты солубилизации концентрированных растворов натриевых солей жирных кислот / В. И. Почерников // Науч. журн. НИУ ИТМО. Сер. Процессы и аппараты пищевых производств. – 2010. – № 2. – С. 165–173.
15. Ерошкин, Г. М. Электролит для электрохимической обработки: патент RU 2471595 / Г. М. Ерошкин, С. А. Афанасов; дата публ. 10.01.2013.
16. Электролит для плазменно-электролитного полирования изделий из алюминия и его сплавов: патент ВУ 7291 / И. С. Куликов, А. Я. Каменев, В. Л. Ермаков, С. В. Ващенко, Л. А. Климова; дата публ. 30.03.2003.
17. Попов, И. Г. Шероховатость поверхности деталей. Обработка профилограммы: методические указания к лабораторной работе / И. Г. Попов, С. Ю. Сидоров. – Самара: Самар. гос. аэрокосм. ун-т, 2006. – 20 с.
18. Шероховатость, волнистость, профиль. Международный опыт / А. Н. Табенкин, С. Б. Тарасов, С. Н. Степанов; под ред. Н. А. Табачниковой. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербург. политехн. ун-та, 2007. – 136 с.

References

1. Long-Yue Meng, Soo-Jin Park. Superhydrophobic carbon-based materials: a review of synthesis, structure, and applications. *Carbon letters*, 2014, vol. 15(2), pp. 89–104. <https://doi.org/10.5714/cl.2014.15.2.089>
2. Oberli L., Caruso D., Hall C., Fabretto M., Murphy P. J., Evans D. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. *Journal of Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 210, pp. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.018>
3. Boinovich L. B., Muzafarov A. M., Emelyanenko A. M., Myshkovsky A. M., Pashinin A. S., Tsvadze A. Yu. *Composition for the preparation of a superhydrophobic coating*. Patent RU no. 2400510, 2010 (in Russian).
4. Boinovich L. B., Domantovsky A. G., Emelyanenko A. M., Miller A. B., Potapov Yu. F., Khodan A. N. Antiicing performance of superhydrophobic coatings on aluminum and stainless steel. *Russian Chemical Bulletin*, 2013, vol. 62, no 2, pp. 380–387 <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0049-6>.
5. Solomyansky A. E., Zhavnerko G. K., Agabekov V. E., Sinkevich Yu. V. Superhydrophobic coatings based on silicon dioxide nanoparticles. *Doklady Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2013, vol. 57, no. 1, pp. 63–66 (in Russian).
6. Boinovich L. B., Emelianenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: the principles of creation, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 7, pp. 583–600. <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n07tabeh003775>
7. Ogorodnikova N. P., Kondratenko T. S., Kravtsov E. E., Kanchin V. V., Poiteva Y. S. *Electrolyte for simultaneous degreasing and etching of aluminum and its alloys before anodizing*. Patent RU no. 2395627. Publ. 27.07.2010 (in Russian).
8. Kupriyanov N. S., Turuk V. K., Lebedev V. N., Potapov S. N., Krainov I. B., Matveev Y. A. *The method of preparing the surface of the wire of aluminum and its alloys for electroplating*: Patent RU no. 2395627, 2011 (in Russian).
9. Averyanov E. E. *Handbook of anodizing*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1988. 224 p. (in Russian).
10. GOST 18591-91 *Special aluminum profiles. Assortment. Specifications*. Moscow, Committee of standardization and Metrology of the USSR, 2004. 3 p. (in Russian).
11. Lukyanov K. Yu. Increase of efficiency of finishing processing of details from aluminum and its alloys. *STIN* [Stanking tools], 2013, no. 2, pp 33–35 (in Russian).
12. Pashentsev A. B., Zhuravlev A. N. Combined machining of aluminum alloy parts. *STIN* [Stanking tools], 2007, no 3, pp. 40 (in Russian).
13. Chernin V. N., Tsmakalova N. N., Shapovalova T. G., Yugova M. P., Meliauskas I. B., Klybas J. Y., Ilgus A. S., Klishin S. N. *Lubricating-cooling liquid for grinding aluminum and its alloys*. Patent RU no. 2017801. (in Russian).
14. Pochernikov V. I. Scientific and practical aspects of solubilization of concentrated solutions of sodium salts of fatty acids. *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO Seriya "Protsessy i apparaty pishchevykh proizvodstv" = Scientific journal NRU ITMO Series "Processes and Food Production Equipment"*, 2010, no. 2, pp. 165–173 (in Russian).
15. Yerochkin G. M., Afanasov S. A. *Electrolyte for electrochemical treatment*. Patent RU no. 2471595, 2013 (in Russian).
16. Kulikov I. S., Kamenev A. Ya., Ermakov V. L., Vashchenko S. V., Klimova L. A. *Electrolyte for plasma-electrolytic polishing of aluminum and its alloys*. Patent Republic of Belarus no. 7291, 2003 (in Russian).
17. Popov I. G., Sidorov S. Yu. *Surface roughness of parts. Treatment of the profilogram*. Samara, Samara State Aerospace University, 2006. 20 p. (in Russian).
18. Tabenkin A. N., Tarasov S. B., Stepanov S. N.; Tabachnikova N. A. (ed) *Roughness, waviness, profile. International experience*. Saint-Petersburg, Publishing house of Polytechnic University, 2007. 136 p. (in Russian).

Информация об авторах

Письменская Александра Сергеевна – аспирант, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: as.pismenskaya@mail.ru

Черник Александр Александрович – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexachernik@belstu.by

Кошевар Василий Дмитриевич – д-р хим. наук, профессор, зав. лаб., Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси, Минск (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Information about the authors

Alexandra S. Pismenskaya – Postgraduate student, Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: as.pismenskaya@mail.ru

Alexandr A. Chernik – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department, Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexachernik@belstu.by

Vasily D. Koshevar – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by