

На правах рукописи



(К.А. Емельяненко)

Емельяненко Кирилл Александрович

**Лазерная физико-химическая модификация для получения
полифункциональных покрытий**

1.4.4 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва — 2026

Работа выполнена в лаборатории поверхностных сил Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

Научный консультант

Бойнович Людмила Борисовна

академик РАН, доктор физико-математических наук.

Официальные оппоненты:

Макаров Алексей Викторович,

академик РАН, доктор технических наук,
ФГБУН Институт физики металлов имени М. Н.
Михеева Уральского отделения Российской академии
наук, заведующий отделом материаловедения

Колобов Юрий Романович,

доктор физико-математических наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской Федерации,
главный научный сотрудник ФГБУН Федеральный
исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук

Старинский Сергей Викторович,

доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией физико-химических
процессов в энергетике ФГБУН Институт
теплофизики имени С. С. Кутателадзе Сибирского
отделения Российской академии наук

Ведущая организация:

Тамбовский государственный университет имени
Г. Р. Державина

Защита состоится 24 декабря 2026 года в 11:00 на заседании диссертационного совета
24.1.141.03 по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, ИФХЭ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы ИФХЭ РАН
по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.

С авторефератом и диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://phycs.ac.ru>.

Автореферат разослан _____ 2026 года

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.141.03, кандидат химических наук



Асламазова Т.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Для широкого круга материалов, используемых промышленностью в условиях открытой атмосферы, эксплуатационные характеристики и поведение определяются не только объемным химическим и фазовым составом, но и состоянием тонкого приповерхностного слоя.

Именно свойства этого слоя определяют характер взаимодействия материала с атмосферными осадками, адгезию жидких и твердых загрязнений, склонность к коррозии и обледенению, а также поведение в электрическом поле. Поэтому целенаправленное формирование заданных физико-химических характеристик приповерхностного слоя представляет собой самостоятельное направление исследований, находящееся на стыке физической химии поверхностных явлений, коллоидной химии, капиллярных процессов, электрохимии и материаловедения.

К числу базовых характеристик поверхности относятся параметры смачивания. Исследования в этой области привели к созданию супергидрофобных, супергидрофильных и скользких покрытий с жидкой пропиткой. На супергидрофобных поверхностях водные фазы контактируют преимущественно с вершинами элементов рельефа, между которыми сохраняется газовая фаза. На супергидрофильных поверхностях вода заполняет впадины рельефа и образует устойчивую пленку. В скользких покрытиях капля контактирует преимущественно с жидкой фазой лубриканта, удерживаемой поверхностной текстурой. Каждый из этих режимов смачивания может обеспечивать дополнительные функциональные свойства, включая защиту от коррозии, снижение обледенения и изменение условий возникновения коронного разряда.

Функциональные свойства покрытий с управляемым смачиванием не являются независимыми. Одни и те же характеристики рельефа, химического состава и наружного адсорбционного слоя могут по-разному влиять на проникновение электролита в текстуру, зародышеобразование льда, его последующее сцепление с поверхностью и распределение электрического поля вблизи удерживаемых капель. Покрытие, эффективное по одному показателю в кратковременном лабораторном испытании, может оказаться недостаточно

устойчивым при длительном воздействии воды, солевых растворов, ультрафиолетового излучения, озона, заряженных частиц или многократных циклов кристаллизации и удаления льда. По этой причине требуется рассматривать не только исходные функциональные характеристики поверхности, но и их изменение во времени в условиях эксплуатации.

Среди методов формирования покрытий с управляемым смачиванием особый интерес представляет лазерная физико-химическая модификация поверхности. Воздействие импульсного лазерного излучения позволяет не только создавать развитый микро- и нанорельеф, но и изменять химический и фазовый состав, дефектность, механические характеристики и адсорбционную активность приповерхностного слоя. Варьирование параметров излучения, состава окружающей атмосферы и температуры подложки дает возможность сочетать лазерное текстурирование с химическими реакциями непосредственно в процессе обработки. Последующая хемосорбция соединений с низкой поверхностной энергией позволяет сформировать требуемый режим смачивания. Такой подход дает возможность управлять различными характеристиками покрытия в рамках ограниченного числа технологических стадий.

К началу выполнения настоящей работы в литературе были представлены многочисленные исследования супергидрофобных, супергидрофильных и скользких покрытий. Вместе с тем смачивание, химическая деградация поверхностного слоя, электрохимическая коррозия, кристаллизация воды внутри текстуры и воздействие факторов коронного разряда, как правило, рассматривались раздельно. Для управления каждым из этих процессов предлагались отдельные покрытия. В результате отсутствовало единое представление о том, какие характеристики приповерхностного слоя определяют его функциональные свойства в различных эксплуатационных средах и какие параметры обеспечивают их длительное сохранение.

Применительно к противокоррозионным покрытиям основным защитным фактором супергидрофобности длительное время считалось уменьшение площади контакта металла с электролитом вследствие удержания воздуха в текстуре. Такой подход не объяснял различия между покрытиями с близкими углами смачивания, но отличающимися на несколько порядков по плотности тока коррозии. Как было показано в дальнейшем в наших работах, различия в противокоррозионных свойствах оказываются зависимыми от особенностей структуры и свойств супергидрофобного слоя.

Не была сформирована согласованная физико-химическая картина противообледенительного действия покрытий с управляемым смачиванием. Требовалось установить связь между режимом смачивания и особенностями кристаллизации капель атмосферной воды на покрытии. Недостаточно исследовалось влияние влажности воздуха, растворенных солей, поверхностно-активных веществ и дисперсных частиц на кинетику кристаллизации. Также, не было ясно, как длительность контакта льда с поверхностью, скорость приложения механической нагрузки и многократные циклы намораживания и отрыва льда влияют на деградацию супергидрофобных и скользких покрытий.

В литературе практически отсутствовал сравнительный анализ долговременной противокоронной эффективности поверхностей с различными режимами смачивания. Хотя было известно, что капли дождя, иней и лед служат локальными концентраторами электрического поля на высоковольтных проводах и, следовательно, ведут к интенсификации коронного разряда, исследования обычно проводились на упрощенных модельных системах и при раздельном воздействии отдельных факторов. Оставались открытыми вопросы о связи между эволюцией смачивания и потерями мощности на корону, о стойкости покрытий к совместному воздействию воды, озона, ультрафиолетового излучения и заряженных частиц, а также о выборе типа покрытия с учетом одновременных требований к противокоронным, противообледенительным и противокоррозионным свойствам.

Актуальность настоящей работы определяется необходимостью установления общих физико-химических закономерностей формирования и эксплуатации покрытий с управляемым смачиванием, выявления механизмов их функционального действия и деградации, а также разработки способов получения долговечных покрытий для металлических материалов, эксплуатируемых в открытой атмосфере.

Целью работы являлось развитие принципов лазерной физико-химической модификации металлических поверхностей для получения полифункциональных покрытий, обеспечивающих противокоррозионное, противообледенительное и противокоронное действие и установление физико-химических закономерностей формирования и эксплуатации таких покрытий.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Развитие представлений о механизмах смачивания текстурированных поверхностей и факторах, определяющих долговечность покрытий с заданным смачиванием.

2. Разработка принципов и подбор методов лазерной обработки металлических материалов для придания их поверхности требуемых функциональных свойств.

3. Применение лазерной физико-химической модификации для совместного управления морфологией, химическим и фазовым составом, механическими свойствами приповерхностного слоя и его способностью к химическому закреплению низкоэнергетических соединений.

4. Установление механизмов противокоррозионного действия лазерно-текстурированных супергидрофобных покрытий и определение роли режимов смачивания, капиллярных эффектов, адсорбционных процессов, заряжения межфазной границы и барьерных свойств модифицированного слоя.

5. Исследование физико-химических закономерностей кристаллизации переохлажденных капель и формирования адгезионного контакта льда с поверхностями различной природы, включая влияние влажности, температуры, состава водной фазы, длительности контакта и условий механического удаления льда.

6. Установление факторов, определяющих долговечность супергидрофобных и скользких противобледенительных покрытий при многократных циклах кристаллизации воды и удаления льда, а также разработка принципов выбора структуры покрытия и жидкой пропитки с учетом условий эксплуатации.

7. Исследование влияния супергидрофобных, супергидрофильных и скользких покрытий на возникновение и развитие коронного разряда, установление связи между эволюцией смачивания и потерями мощности на корону, а также оценка устойчивости покрытий к длительному воздействию факторов коронного разряда.

Научная новизна работы

1. Развита концепция лазерной физико-химической модификации металлических материалов, в рамках которой наносекундная лазерная обработка используется для одновременного управления геометрией микро- и нанорельефа, химическим и фазовым составом, механическими характеристиками и адсорбционной активностью приповерхностного слоя. Установлено, что изменение параметров лазерного воздействия, состава окружающей атмосферы и температуры подложки позволяет сочетать текстурирование поверхности с протеканием химических реакций и направленно формировать оксидные, гидроксидные и азотсодержащие фазы.

2. Установлено, что противокоррозионное действие лазерно-текстурированных супергидрофобных покрытий обусловлено не только уменьшением площади контакта с

электролитом, но и совокупным действием ряда дополнительных механизмов: барьерными свойствами хемосорбированного слоя и модифицированного лазером приповерхностного слоя, блокировкой адсорбционно-активных центров, на которых адсорбируются коррозионно-активные компоненты электролита и зарядением межфазной границы. Разработан метод оценки дзета-потенциала супергидрофобных текстурированных поверхностей по электрофоретической подвижности гидрофобизированных наночастиц, диспергированных с поверхности. Показано, что гидрофобизация смещает дзета-потенциал частиц оксидов алюминия и меди в область более отрицательных значений и расширяет интервал pH, в котором происходит электростатическое отталкивание поверхностью коррозионно-активных анионов.

3. Выявлены закономерности формирования противокоррозионных покрытий на алюминиевых, медных и магниевых сплавах. Показано, что при достижении углов смачивания более 170° долговременная коррозионная стойкость определяется толщиной и фазовым составом лазерно-модифицированного слоя, а также стойкостью хемосорбированного гидрофобного агента. Установлена роль режима лазерной обработки, а также температуры подложки, в формировании плотных и пористых оксидных слоев, оксинитридных включений и каналов проникновения электролита.

4. Установлены закономерности кристаллизации ансамблей переохлажденных капель на супергидрофобных поверхностях при варьировании температуры, влажности воздуха и состава водной фазы. Показано, что влажность влияет на кристаллизацию через изменение интенсивности испарительного охлаждения, а также через процессы конденсации и десублимации. Установлено, что поверхностно-активные вещества, галогениды щелочных металлов и дисперсные частицы могут как ускорять, так и замедлять кристаллизацию. Увеличение времени задержки кристаллизации слабых растворов солей не сводится к понижению равновесной температуры замерзания и связано также с гидратацией ионов и изменением структуры воды вблизи межфазных границ.

5. Разработаны экспериментальные методы исследования статистики кристаллизации больших ансамблей капель и сдвиговой адгезионной прочности льда. Предложенная центрифужная методика с дисковым держателем позволяет в одном эксперименте регистрировать до 24 значений адгезионной прочности для разных образцов при одинаковых условиях формирования и выдержки льда. Установлено влияние температуры, длительности контакта, скорости нарастания нагрузки и способа ее приложения на измеряемую прочность адгезионного контакта. Показано, что при интерпретации адгезии необходимо учитывать формирование и изменение толщины

квазижидкого межфазного слоя, вязкое течение в нем и релаксацию метастабильных менисков внутри текстуры.

6. Установлены механизмы деградации супергидрофобных и скользких покрытий при многократных циклах намораживания и удаления льда. Для супергидрофобных поверхностей деградация связана с проникновением воды в текстуру, увеличением истинной площади контакта и механическим разрушением элементов рельефа, в том числе на рекалесцентной стадии кристаллизации. Для скользких покрытий определены роли истощения и перераспределения жидкой пропитки, обнажения твердой текстуры и адсорбционного понижения прочности материала под действием пропитывающей жидкости. Сформулированы критерии выбора системы «подложка – пропитывающая жидкость – окружающая среда» с учетом толщины и термодинамической устойчивости жидкой пленки.

7. Впервые количественно сопоставлено изменение противокоронной эффективности супергидрофобных, супергидрофильных и скользких покрытий при длительном совместном воздействии дождевания и коронного разряда в конфигурациях, воспроизводящих напряженности поля, характерные для высоковольтных воздушных линий. Установлено, что существенное увеличение коронных потерь может происходить без видимого разрушения рельефа и определяется появлением локальных дефектов смачивания, на которых удерживаются капли. Предложено и испытано гидрофильное противокоронное покрытие на основе гибридной кремнийорганической пленки, сочетающее устойчивую к внешним факторам гидрофильность, низкие токи коррозии и, несмотря на хорошее смачивание, отсутствие увеличения сдвиговой адгезионной прочности льда относительно необработанного провода.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в развитии физико-химических представлений о связи между строением приповерхностного слоя, режимом смачивания, функциональными характеристиками покрытия и их изменением при длительном воздействии окружающей среды. Показано, что описание полифункциональных поверхностей только значениями статического угла смачивания и угла скатывания недостаточно. Для прогноза их поведения необходимо учитывать химический и фазовый состав модифицированного слоя, распределение плотных и пористых областей, механическую прочность текстуры, состояние наружного адсорбционного слоя и заряд межфазной границы.

Полученные результаты расширяют представления о механизмах противокоррозионной защиты металлов супергидрофобными покрытиями.

Впервые выполнен анализ влияния теплового баланса испаряющейся капли, нестационарного гетерогенного зародышеобразования, гидратации ионов и заряда дисперсных частиц, на противообледенительные свойства создаваемых покрытий.

Для скользких покрытий предложено теоретическое описание устойчивости пропитывающей пленки с учетом поверхностных сил, расклинивающего давления, диэлектрических характеристик компонентов системы и толщины жидкого слоя.

Выявленная связь между характеристиками смачивания, геометрией удерживаемых капель и интенсивностью коронного разряда дополняет представления о влиянии состояния водной фазы на электрические процессы вблизи поверхности высоковольтного проводника.

Практическая значимость работы определяется разработкой стратегии получения долговечных покрытий для эксплуатации в открытых атмосферных условиях.

Для алюминиевых, медных и магниевых сплавов определены режимы обработки, обеспечивающие сочетание супергидрофобности, механической стойкости и высоких барьерных характеристик. Для разработанных покрытий достигнуты плотности токов коррозии порядка 10^{-11} А/см² и ниже. Установленные зависимости от длительности импульса, частоты, плотности линий, числа проходов, температуры подложки и атмосферы обработки могут использоваться при разработке покрытий на других металлических материалах.

Разработанные методы статистического исследования кристаллизации ансамблей капель и одновременного измерения адгезии льда на серии образцов позволяют получать статистически достоверные данные об адгезионной прочности и противообледенительных характеристиках покрытий.

На основе установленных закономерностей созданы противообледенительные покрытия, сочетающие длительное время задержки кристаллизации, низкую адгезионную прочность льда и стойкость к многократным циклам кристаллизации/отрыва. Сформулированные критерии устойчивости жидкой пропитки могут применяться при выборе состава скользких покрытий для эксплуатации в воздушной и водной средах.

Результаты сравнительных противокоронных испытаний позволяют выбирать тип покрытия высоковольтного провода с учетом климатических условий и продолжительности

эксплуатации. Разработанное гибридное кремнийорганическое покрытие обеспечивает снижение потерь на корону на проводах высоковольтных линий электропередач при одновременном сохранении приемлемых противокоррозионных и противообледенительных характеристик.

На защиту выносятся следующие положения

1. Лазерная физико-химическая модификация позволяет в едином технологическом процессе формировать иерархический рельеф и изменять химический и фазовый состав, а также механические характеристики приповерхностного слоя; функциональные свойства и долговечность покрытия определяются параметрами лазерного воздействия, атмосферой обработки, температурой подложки и последующей химической функционализацией.

2. Противокоррозионное действие лазерно-текстурированных супергидрофобных покрытий обусловлено совместным действием гетерогенного режима смачивания, блокирования адсорбционно-активных центров, заряжения межфазной границы и барьерных свойств химически модифицированного слоя.

3. Кинетика кристаллизации переохлажденных капель на супергидрофобных поверхностях определяется не только температурой и площадью контакта, но и влажностью воздуха, испарительным охлаждением, составом водной фазы, гидратацией ионов, зарядом дисперсных частиц и присутствием поверхностно-активных веществ.

4. Измеряемая адгезионная прочность льда зависит от температуры, длительности контакта, скорости нарастания нагрузки и способа ее приложения, состояния квазижидкого межфазного слоя и истинной площади контакта льда с поверхностной текстурой.

5. Долговечность супергидрофобных и скользких противообледенительных покрытий определяется устойчивостью рельефа к проникновению воды и механическому разрушению; для скользких покрытий важны также толщина и термодинамическая устойчивость пропитывающей пленки.

6. Противокоронная эффективность покрытия определяется количеством, геометрией и временем удержания водных капель на поверхности проводника; накопление локальных дефектов смачивания может приводить к росту коронных потерь без видимого разрушения рельефа, тогда как стойкое гидрофильное кремнийорганическое покрытие обеспечивает снижение потерь при сохранении барьерных и противообледенительных свойств.

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя включает разработку и экспериментальную реализацию стратегии лазерной физико-химической модификации металлических поверхностей для получения покрытий с иерархической шероховатостью, демонстрирующих противокоррозионные, противообледенительные и противокоронные свойства.

Соискателем лично и в соавторстве выполнен теоретический анализ физико-химических процессов, определяющих устойчивость скользких покрытий и процессов теплопереноса в испаряющихся каплях на супергидрофобных поверхностях.

Соискателем проведена оптимизация, а также адаптация и масштабирование разработанных подходов к функционализации металлических материалов для длительных испытаний на крупноформатных образцах и высоковольтных проводах в условиях, приближенных к эксплуатационным. Соискатель непосредственно участвовал в коррозионных, противообледенительных и противокоронных испытаниях, обработке и физико-химической интерпретации полученных данных, подготовке публикаций и представлении результатов на научных конференциях и семинарах.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах и научно-выставочных мероприятиях: 4th Coatings and Interfaces Online Conference (CIC 2025); X–XV Всероссийских семинарах «Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем»; 29-й Международной специализированной выставке «Интерлакокраска-2025»; XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии; школе-конференции молодых ученых «Лазерная обработка материалов для решения задач инновационного материаловедения, коллоидной химии и медицины»; Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах», посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР Петра Александровича Ребиндера; 35th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2021), 33rd Conference of The European Colloid and Interface Society, 10th Alexander Friedmann International Seminar on gravitation and cosmology, VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА», 32nd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2018), XVI th International Conference on Surface Forces.

Работы легшие в основу результатов главы 2 выполнялись в рамках двухлетнего гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых «Создание коррозионностойких супергидрофобных покрытий на сплавах магния и нержавеющей стали» МК-2124.2021.1.3 под руководством автора. Работы легшие в основу результатов главы 3 выполнялись в рамках трехлетнего гранта РНФ «Исследование взаимодействия ультрафиолета и озона с водоотталкивающими покрытиями для предотвращения их деградации» 21-73-10283 под руководством автора. Также в состав работы вошли результаты работ выполненных автором в качестве основного исполнителя в грантах РНФ 14-13-01076, 21-13-00293, в качестве исполнителя в грантах РНФ 23-73-30004.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на **359** страницах, содержит **113** рисунков и **19** таблиц. Список литературы включает **447** наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, охарактеризована степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования. Представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту. Объединяющей идеей работы является разработка методов наносекундной лазерной обработки поверхности, приводящих к получению воспроизводимых и масштабируемых полифункциональных покрытий. Такие покрытия обеспечивают защиту материалов, эксплуатируемых в открытых атмосферных условиях, и одновременно могут использоваться как модельные системы для изучения физико-химических процессов, протекающих на границах раздела фаз.

Глава 1 посвящена обзору литературы по поверхностям с управляемым смачиванием и принципам формирования долговечных функциональных покрытий на металлах. Рассмотрены современные представления о гидрофобном, супергидрофобном, гидрофильном, супергидрофильном и скользком состояниях поверхности. Кратко сформулированы термодинамические основы смачивания, модели Юнга, Венцеля и Касси–Бакстера, а также подход Фрумкина–Дерягина, связывающий макроскопический краевой угол с поверхностными силами и расклинивающим давлением в тонких жидких пленках.

Рассмотрены роль многоуровневой шероховатости, химической неоднородности, гистерезиса смачивания, закрепления линии трехфазного контакта и устойчивости гетерогенного режима смачивания.

Проанализированы методы формирования искусственных иерархических морфологий, включающие подходы «сверху вниз», «снизу вверх» и гибридные методы. Показано, что развитая шероховатость является необходимым, но недостаточным условием получения поверхности с экстремальным смачиванием. Для большинства конструкционных материалов, особенно металлов и их оксидов, сформированная текстура должна дополняться соответствующим состоянием смачивания её поверхности. Стойкость этого состояния играет важную роль в долговечности полифункциональных свойств покрытия.

В связи с этим, отдельное внимание уделено химической функционализации текстурированных поверхностей, механизмам закрепления гидрофобизаторов и причинам деградации наружного молекулярного слоя. В частности, рассмотрены механизмы деградации покрытий при контакте с водой и электролитами, при воздействии ультрафиолетового излучения, озона, абразивных нагрузок, циклического замерзания воды и коронного разряда.

Особое место в обзоре занимает лазерная физико-химическая модификация металлических материалов. Воздействие импульсного лазерного излучения позволяет не только формировать многоуровневый рельеф поверхности материала, но и изменять химический и фазовый состав, дефектность и толщину поверхностного слоя, количество адсорбционно-активных центров и механическую прочность поверхностной текстуры. Поэтому применительно к металлам лазерную обработку следует рассматривать как способ формирования целостной поверхностной архитектуры, а не только как метод создания шероховатости.

Проведенный анализ литературы выявил разрыв между лабораторной демонстрацией экстремального смачивания и созданием долговечных полифункциональных покрытий для реальных условий эксплуатации. Сформулирована центральная научная проблема, состоящая в установлении закономерностей, связывающих способ формирования поверхностной текстуры металла со стойкостью ее функциональных свойств в различных водных средах. Ее решение требует совместного рассмотрения смачивания, коррозионной стойкости, противообледенительного действия, механической стойкости и поведения воды в

электрическом поле как взаимосвязанных проявлений свойств сложно устроенной границы раздела.

Глава 2 посвящена разработке супергидрофобных противокоррозионных покрытий на металлических материалах и установлению физико-химических механизмов их защитного действия. Анализ литературных данных по лазерно-текстурированным покрытиям на нержавеющей стали показал, что наиболее устойчивые покрытия формировались в режимах, сопровождавшихся взрывной абляцией, массопереносом и образованием сравнительно толстого модифицированного слоя. Спонтанная гидрофобизация при адсорбции органических примесей из атмосферы оказалась плохо воспроизводимой и, как правило, не обеспечивала длительной стойкости в электролитах. В главе описаны создание и исследование свойств противокоррозионных покрытий для сплавов алюминия, меди и магния.

Основным объектом оптимизации свойств покрытий для разных металлов были режимы лазерной обработки поверхности. При этом для снижения поверхностной энергии, текстурированные образцы подвергали процедуре химической гидрофобизации путем хемосорбции фторсодержащего алкоксисилана (метокси- $\{3 [(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8\text{-пентадекафтороктил})\text{-окси}]\text{-пропил}\}$ -силан) из паров при 105 °С в течение одного часа с последующей поликонденсацией при 130 °С. Электрохимические характеристики противокоррозионных покрытий определялись в трехэлектродной ячейке, преимущественно в 0.5 М растворе NaCl.

Противокоррозионные покрытия на алюминии. При разработке покрытий на алюминиевых сплавах предварительно подбирали режимы, обеспечивающие после гидрофобизации углы смачивания выше 170° и углы скатывания не более 3°. При последующей оптимизации режимов варьировали плотность линий, частоту и длительность импульсов, скорость движения луча, температуру подложки. Такая оптимизация позволяла получать супергидрофобные покрытия с повышенной стойкостью к атмосферной и электролитной коррозии, контакту с водными средами и абразивным воздействиям [1–6]. Примеры некоторых оптимизированных режимов получения стойких противокоррозионных покрытий и соответствующие углы смачивания и скатывания представлены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы обработки алюминия

Угол скатывания, °	Угол смачивания, °	Количество повторов	Частота, кГц	Плотность линий, л/мм	Скорость движения лазера, мм/с	Длительность импульса, нс	Режим
2.1 ± 0.6	173.1 ± 1.2	1	20	10	50	50	50×50×10
2.4 ± 1.2	173.4 ± 1.0	10	20	10	50	50	50×50×10 10
1.0 ± 0.7	172.0 ± 2.0	1	20	50	50	50	50×50×50
0.8 ± 0.3	171.7 ± 1.8	1	20	150	200	200	S200
0.8 ± 0.4	172.3 ± 0.9	1	20	150	400	200	S400
0.7 ± 0.3	172.8 ± 0.7	1	20	150	600	200	S600

Например, для покрытия, полученного режимом 50×50×10, начальная плотность тока коррозии составляла 2.3×10^{-10} А/см², а поляризационное сопротивление достигало 4.2×10^8 Ом·см². Однако за десять суток контакта с 0.5 М NaCl ток возрастал до 2.0×10^{-8} А/см², а сопротивление снижалось до 1.4×10^5 Ом·см² [7; 8]. В работе было показано, что для алюминиевых сплавов многократное лазерное сканирование поверхности повышает коррозионную стойкость. Это объясняется тем, что многократные циклы плавления, перемешивания и кристаллизации обеспечивают последовательное окисление материала, поступающего из глубины расплава. Если при однократном проходе режимом 50×50×10 изменение состава сплава наблюдалось до глубины в 40-50 мкм, то после десятикратной обработки область с повышенным содержанием оксидов распространялась на сотни микрометров и заходила существенно глубже границ рельефа. Увеличение глубины модифицированного слоя обеспечивало и лучшую стойкость супергидрофобного покрытия при длительном контакте с солевыми растворами (см. таблица 2, рисунок 1).

Таблица 2. Потенциал и ток коррозии, а также поляризационное сопротивление супергидрофобных образцов с режимом 50×50×10|10, при различной выдержке в водных солевых растворах [2; 7; 9; 10].

	Время выдержки в солевом растворе	E_{corr} , В	I_{corr} , А/см ²	R_p , Ом
0.5 М	30 минут	-0.830	1.8×10^{-10}	2.5×10^8

NaCl	240 часов	-0.750	3.0×10^{-10}	2.4×10^8
3 М	2 часа	-0.560	4.0×10^{-11}	1.6×10^8
KCl	240 часов	-0.280	5.0×10^{-9}	2.7×10^6
Контрольный образец (необработанный алюминий), 30 минут		-0.730	1.0×10^{-6}	6.8×10^4

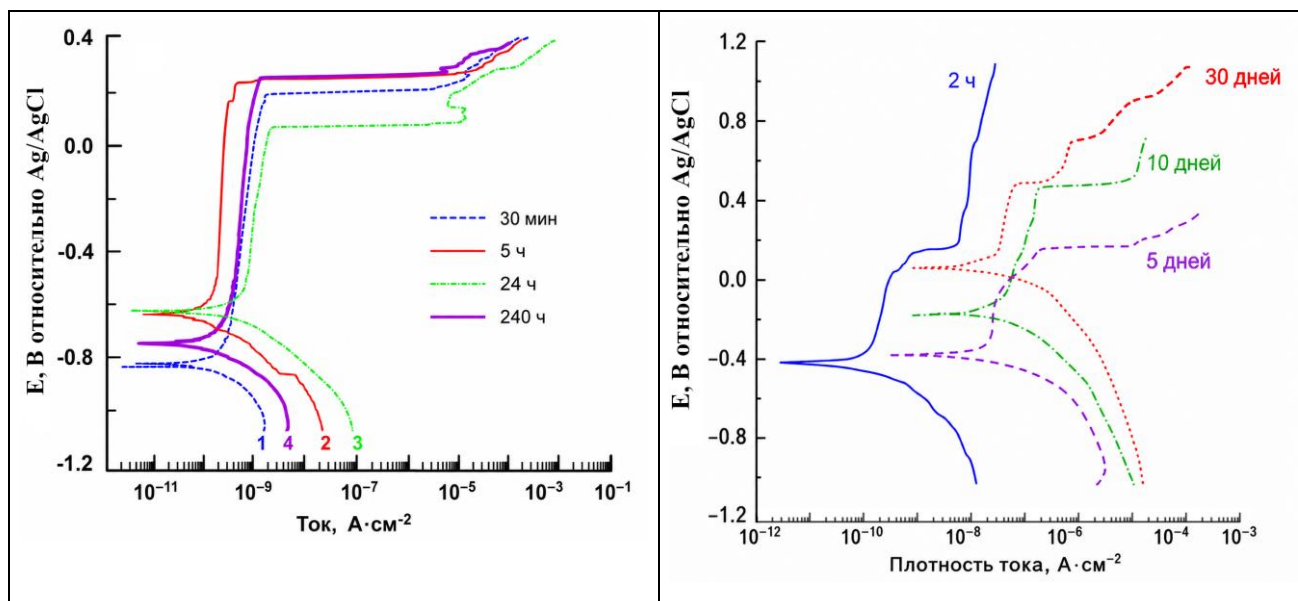


Рисунок 1. Потенциодинамические поляризационные кривые для супергидрофобных образцов 50×50×10|10, измеренные после различного времени выдержки образца в 0.5 М водном растворе NaCl (а) и 3 М водном растворе KCl (б)

Несмотря на высокую коррозионную стойкость покрытия 50×50×10|10, данный режим обладает низкой скоростью обработки, составляющей около 0.5 мм²/с, что ограничивает возможность его применения для поверхностей большой площади. Для увеличения скорости обработки при одновременном обеспечении высоких функциональных характеристик работа проводилась в двух направлениях. Первое состояло в увеличении скорости сканирования и оптимизации плотности лазерных дорожек. Второе было связано с внешней интенсификацией физико-химических процессов за счет изменения температуры подложки.

При варьировании скорости сканирования и плотности линий для электрохимических исследований были выбраны режимы S200, S400 и S600 (Таблица 1).

Исследования электрохимических характеристик покрытий показали, что через 1 ч выдержки в 0.5 М растворе NaCl плотности тока коррозии покрытий для всех трех режимов S200, S400 и S600 были близкими и находились в диапазоне от 10^{-10} до 10^{-11} А/см². В то же время, при длительном контакте с электролитом проявляются различия: для образцов S200 и S400 после 20 суток ток коррозии несколько уменьшался, в то время как для покрытия S600 плотность тока медленно возрастала и через 20 суток находилась в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-10} А/см² (см. рисунок 2).

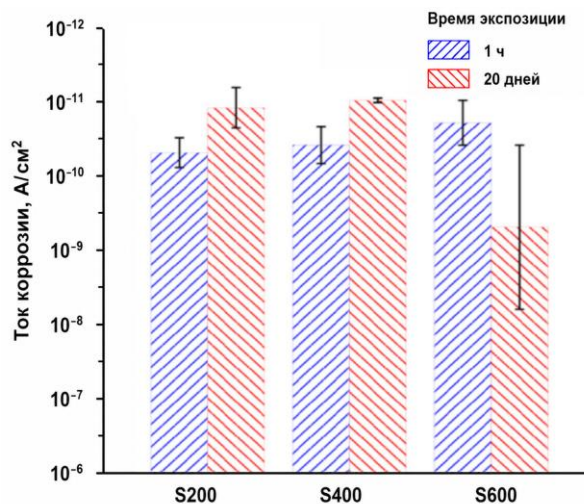


Рисунок 2. Плотность тока коррозии для образцов S200, S400 и S600 при времени контакта с 0.5 М NaCl в 1 час и 20 дней.

Второй подход заключался в предварительном нагреве подложки, интенсифицирующем лазерно-химические процессы. При формировании стойких барьерных покрытий энергия импульса расходуется на абляцию, плавление, нагрев материала и поддержание температуры, необходимой для прочного закрепления частиц, включая их диффузионную сварку с подложкой. Это обеспечивает одностадийное нанесение покрытия, но требует мощных и дорогостоящих лазеров. Частичный перенос подвода тепла, необходимого для формирования покрытия, на нагревательный элемент позволяет снизить требуемую мощность источника либо увеличить производительность обработки.

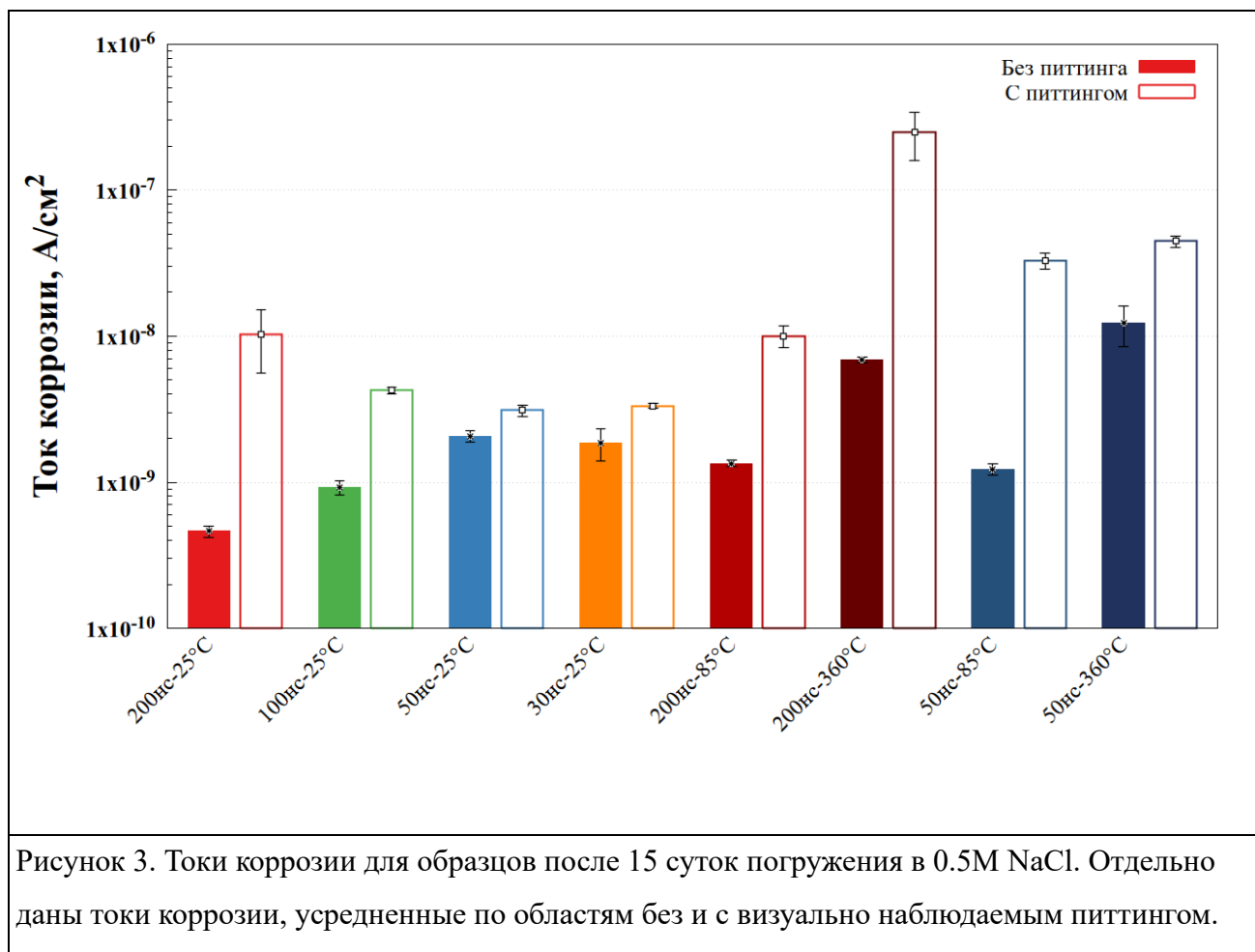
Для оценки влияния температуры подложки и длительности импульса на основе режима S200 были получены покрытия при 25, 85, 240 и 360 °C с длительностью импульса 30, 50, 100 и 200 нс [11; 12]. Несмотря на различия в морфологии, после гидрофобизации все покрытия характеризовались углами смачивания выше 170° и углами скатывания менее 1°.

Новой морфологической особенностью поверхностей, обработанных при нагреве, и не наблюдавшейся на образцах, обработанных при комнатной температуре, оказались трещины, размер которых увеличивался с температурой подложки.

Электрохимические и абразивные испытания показали, что, с одной стороны, нагрев образцов при обработке приводит к лучшей механической стойкости текстуры, а с другой – что корреляция между механической и коррозионной стойкостью наблюдается только для образцов, обработанных при комнатной температуре. Умеренный нагрев до 85 °С уменьшал токи коррозии для режимов с 50 нс, но несколько увеличивал их при 200 нс. При температуре 360 °С коррозионная стойкость резко снижалась: плотность тока росла для 200 нс образца приблизительно в 7 раз, а для 50 нс – в 17 раз по сравнению с соответствующими покрытиями, полученными при комнатной температуре.

Длительные испытания в течение 15 суток показали два типа эволюции электрохимических характеристик. На участках без видимых коррозионных дефектов токи сохранялись либо уменьшались, тогда как на участках с микропиттингом токи возрастали (см. рисунок 3).

Наблюдаемое поведение определяется конкуренцией процессов при лазерной обработке. Повышение температуры подложки увеличивает толщину и механические характеристики оксидного слоя за счет алюмооксинитридных включений, но образование протяженных трещин снижает его барьерные свойства. В областях, где трещины не образовались, продукты коррозии «запечатывают» нанопоры и ток со временем снижается, тогда как в микропорах и трещинах сохраняется интенсивный массоперенос, сопровождаемый ростом дефектов и плотности тока. Таким образом, умеренный нагрев способен улучшить противокоррозионные свойства покрытий, тогда как перегрев приводит к их ухудшению.



На основании полученных данных предложен трехстадийный отбор режимов: первичная оценка смачивания, абразивное испытание и длительные электрохимические измерения. Было показано, что после достижения углов смачивания выше 170° долговечность противокоррозионного покрытия определяется преимущественно толщиной и фазовым составом модифицированного слоя, стойкостью гидрофобного агента и прочностью связи элементов текстуры с подложкой.

Противокоррозионные покрытия на меди.

Подбор режимов лазерной обработки медных сплавов базировался на анализе свойств образцов, полученных с применением нескольких десятков режимов лазерной обработки [13]. Например, для получения супергидрофобных покрытий на мягком медном сплаве были выбраны режимы 8, 13, 14 и 20, параметры которых отражены в таблице 3.

Таблица 3. Режимы лазерной обработки медного сплава М1 для придания его поверхности противокоррозионных и супергидрофобных свойств.

Угол скатывания, °	Угол смачивания, °	Количество повторов	Частота, кГц	Плотность линий, л/мм	Скорость движения лазера, мм/с	Длительность импульса, нс	Режим
1.5 ± 0.7	171.1 ± 0.4	1	20	50	50	50	8
1.5 ± 0.8	171.3 ± 0.5	1	20	200	50	100	13
1.6 ± 0.6	171.4 ± 0.7	1	20	200	50	200	14
1.1 ± 0.5	171.7 ± 0.4	1	20	400	100	200	20

После двух часов контакта с 0.5 М раствором NaCl плотности тока коррозии составляли 5.3×10^{-7} , 2.3×10^{-7} , 6.0×10^{-8} и 1.5×10^{-8} А/см² для режимов 8, 13, 14 и 20 соответственно. Для необработанной меди в тех же условиях плотность тока коррозии составляла 3.9×10^{-6} А/см². После семи суток плотность тока покрытия 20 снижалась до 1×10^{-9} А/см², тогда как для остальных режимов ток коррозии возрастал; для необработанной меди значение оставалось порядка 10^{-6} А/см². Значение тока для покрытия, полученного режимом 20, было почти на три порядка ниже, чем для необработанной меди после такой же продолжительности контакта. Это указывает не только на сохранение барьерных свойств, но и на частичное закрытие первоначально существовавших дефектов продуктами окисления.

Сопоставление режимов 14 и 20, одинаковых по длительности импульса и суммарной энергии, приходящейся на единицу площади поверхности, но различающихся числом циклов нагрева и охлаждения, позволило оценить влияние многократных процессов плавления, испарения, переосаждения и кристаллизации материала на состав и барьерные свойства модифицированного слоя. Водоотталкивающие характеристики покрытий, полученных в этих режимах, практически совпадали как в исходном состоянии (таблица 3), так и после двухчасового абразивного воздействия: углы смачивания составляли около 160°, а углы скатывания - около 15°. Несмотря на близкие характеристики смачивания и механическую стойкость, режим 20 обеспечивал существенно более высокую коррозионную стойкость. Рентгенофазовый анализ показал, что это повышение сопровождалось увеличением содержания CuO относительно Cu₂O [14].

Для направленного увеличения степени окисления меди режим 20 был модифицирован двумя способами. В режиме 20+O лазерную обработку проводили в обогащенной кислородом атмосфере. Режим 20+O+T дополнительно включал нагрев образца после лазерной обработки до 375 °C в течение одного часа. Такая обработка действительно привела к увеличению доли CuO, по данным рентгенофазового анализа, соотношение Cu₂O/CuO снизилось от 80%/20% для режима 20, до 71%/29% для режима 20+O и до 58%/42% для режима 20+O+T. При этом иерархическая шероховатость, необходимая для реализации состояния Касси–Бакстера, сохранялась.

Электрохимические испытания подтвердили повышение барьерных свойств. Для покрытия 20+O+T низкочастотный модуль импеданса после 24 часов контакта с 0.5 М раствором NaCl более чем в шесть раз превышал значение для режима 20 (см. рисунок 4). Плотность тока коррозии составляла 15 нА/см² для режима 20, 10 нА/см² для режима 20+O и 0.7 нА/см² для режима 20+O+T. Таким образом, увеличение доли CuO и формирование трехслойной структуры, содержащей пористый слой CuO (внешний слой), плотный промежуточный слой CuO и плотный слой Cu₂O, обеспечило почти двадцатикратное снижение интенсивности коррозии без ухудшения исходных характеристик смачивания.

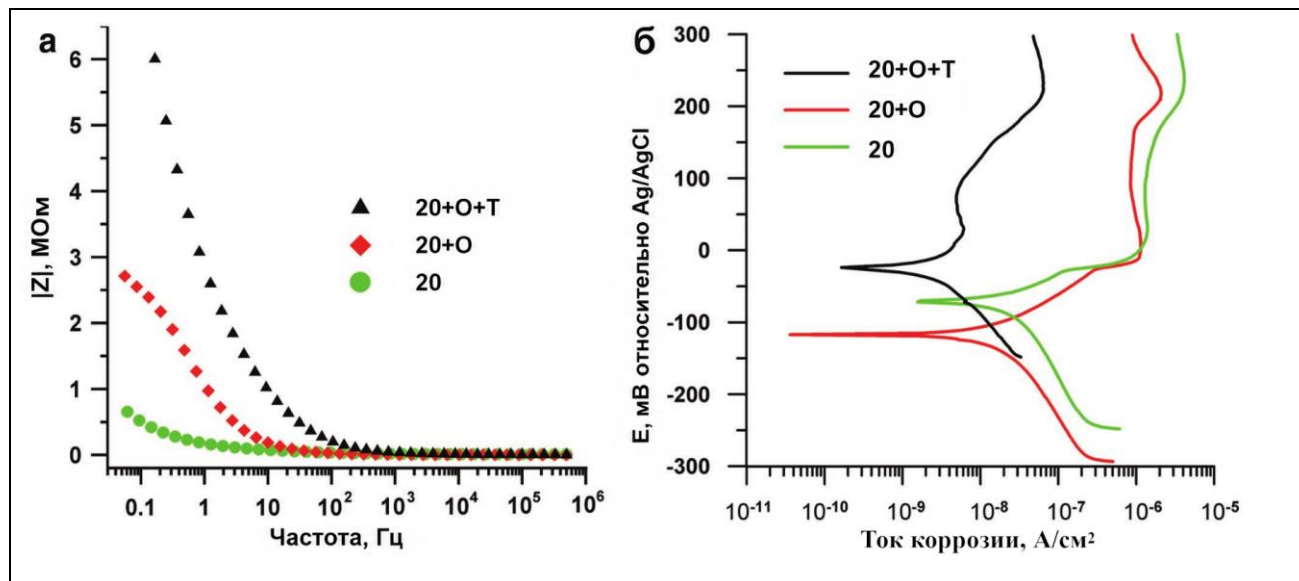


Рисунок 4. Частотные зависимости а) модуля импеданса и б) поляризационные кривые для медных образцов, полученных при различных режимах обработки поверхности, после выдержки в 0.5 М растворе NaCl в течение 24 ч.

Исследование эволюции электрохимических характеристик покрытий при длительном непрерывном контакте с 0.5 М раствором NaCl показало, что для режимов 8, 13 и 14 характерно сравнительно быстрое формирование каналов, по которым электролит достигает металлической меди, что приводит к росту тока коррозии при длительном контакте с солевыми растворами. В то же время для покрытия 20+O+T в эволюции электрохимических характеристик выделяются три периода (см. рисунок 5): на первом этапе происходит преимущественно доокисление включений металлической меди в покрытии, что сопровождается смещением потенциала открытой цепи в более положительную область, на втором этапе коррозия идет по оставшимся каналам и пористым дефектам, что, за счет закупоривания этих дефектов продуктами коррозии сопровождается снижением тока коррозии, и, наконец, на третьем этапе наблюдается быстрое сближение потенциала коррозии и потенциала открытой цепи. Дефектные каналы оказываются закупоренными продуктами коррозии, а плотность тока снижается почти в три раза.

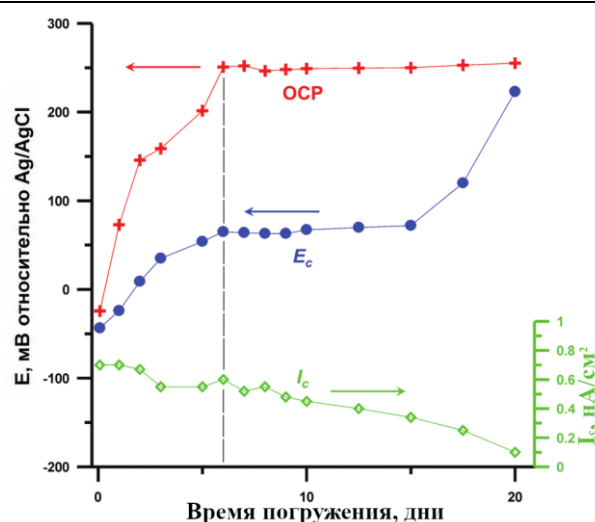


Рисунок 5. Зависимости тока и потенциала коррозии, а также потенциала открытой цепи для образца 20+O+T от времени непрерывного контакта с коррозионной средой.

Полученные результаты показывают, что помимо смачивающих характеристик, первостепенное значение для противокоррозионных свойств супергидрофобных покрытий на меди приобретают фазовый состав, плотность и дефектность оксидного слоя. Показано, что один из важных механизмов управления структурой слоя – вариация числа циклов плавления/кристаллизации на единицу площади: даже при одинаковой подведенной энергии увеличение числа таких циклов приводит к формированию менее дефектного модифицированного слоя и уменьшению количества крупных каналов, достигающих

металлической основы. Другим эффективным способом управления составом является контролируемое окисление при лазерной обработке и последующий отжиг, которые позволяют изменять соотношение CuO и Cu_2O и формировать плотный переходный слой без разрушения иерархической текстуры.

Используя эти подходы, мы показали, что лазерная физико-химическая модификация позволяет сформировать на меди сочетание стойкого пористого рельефа и расположенной под ним структуры плотных оксидных слоев, которое обеспечивает высокую противокоррозионную стойкость и ее сохранение при длительном непрерывном контакте с коррозионно-активной средой.

Противокоррозионные покрытия на магнии. Далее разработанный подход был применен к магниевым сплавам на примере сплава МА8. Особенности его лазерной обработки связаны с низкой температурой кипения магния, высоким давлением паров и тем, что при окислении продукты коррозии занимают меньший объем, чем исходный металл (коэффициент Пиллинга-Бедворфа меньше 1). Поэтому увеличение интенсивности лазерного воздействия приводит преимущественно к испарению и удалению материала, тогда как образующийся оксидный слой остается пористым и сам по себе не обеспечивает надежной защиты от коррозии.

В рамках развиваемого подхода были исследованы режимы S1-S4 с одинаковыми скоростью движения луча, плотностью сканирования и суммарной энергией, переданной единице площади, но с различными длительностью и частотой импульсов. Длительность импульса уменьшалась от 200 нс для S1 до 4 нс для S4, а частота и степень перекрытия возрастали от 20 кГц и 8-кратного до 1 МГц и 400-кратного. После гидрофобизации все покрытия имели близкие углы смачивания около 171° и углы скатывания $2-4^\circ$. Однако после одного часа контакта с 0.5 М раствором NaCl плотности тока коррозии составляли 2.5×10^{-6} , 2.0×10^{-9} , 3.0×10^{-10} и 8.0×10^{-12} А/см² для режимов S1, S2, S3 и S4 соответственно. Для необработанного сплава это значение составляло 2.8×10^{-5} А/см². Таким образом, при практически одинаковом угле смачивания электрохимические характеристики покрытий различались почти на шесть порядков.

Наилучшие противокоррозионные свойства проявляло покрытие S4 [15–17]. Для оценки долговечности этого покрытия исследовали эволюцию его электрохимических характеристик при непрерывном контакте с 0.5 М раствором NaCl. Плотность тока коррозии монотонно возрастала и через 30 суток достигала 8×10^{-8} А/см², оставаясь при этом примерно

в 350 раз ниже значения для необработанного магниевого сплава. Потенциал коррозии изменялся немонотонно: в течение первых шести суток он смещался в отрицательную область, затем возрастал приблизительно до пятнадцатого дня и далее выходил на плато (см. рисунок 6).

Такое поведение связано с последовательным растворением и повторным осаждением $Mg(OH)_2$ в поры покрытия. На начальной стадии неустойчивый при pH ниже 10.5 гидроксид магния растворяется, одновременно подщелачивая электролит. По мере повышения pH скорость его растворения уменьшается и создаются условия для повторного осаждения продуктов коррозии. Они частично перекрывают поры и снижают проницаемость текстурированного слоя для ионного переноса. Однако коэффициент Пиллинга-Бедворфа для продуктов коррозии магния меньше единицы, поэтому полного закупоривания каналов не происходит и площадь активной коррозии постепенно возрастает. Низкочастотный модуль импеданса за 30 суток снижался с 5×10^9 до 6×10^5 Ом·см², но оставался существенно выше значения для необработанного сплава.

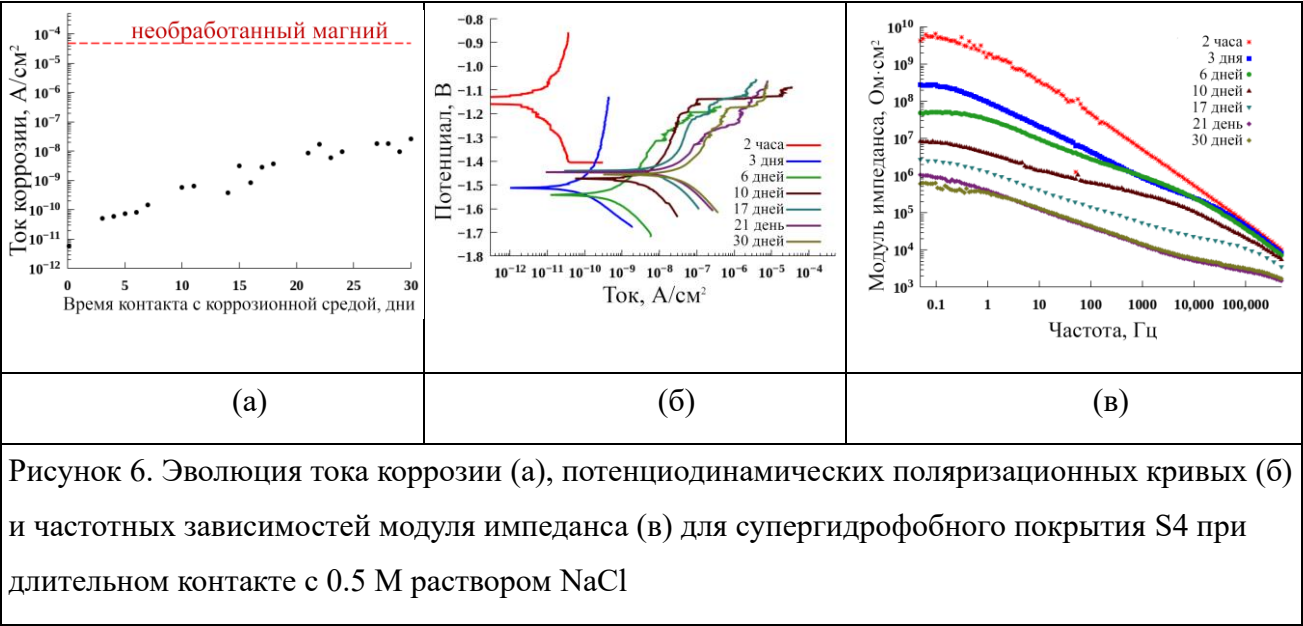


Рисунок 6. Эволюция тока коррозии (а), потенциодинамических поляризационных кривых (б) и частотных зависимостей модуля импеданса (в) для супергидрофобного покрытия S4 при длительном контакте с 0.5 М раствором NaCl

Таким образом, даже на таком химически активном металле, как магний, при правильно подобранном режиме лазерной обработки можно добиться стойких противокоррозионных свойств. Однако, следует отметить, что в отличие от медных покрытий, продукты коррозии магния способны лишь частично и временно перекрывать поры, но не формируют устойчивого самозалечивающегося барьера.

Впервые показано, что противокоррозионное действие супергидрофобных покрытий не исчерпывается и не определяется только водоотталкиванием. Однако, супергидрофобное состояние поверхности может быть основой для совместной реализации целого ряда термодинамических и кинетических механизмов, подавляющих коррозионные процессы.

К **ним** относятся уменьшение эффективной площади контакта с электролитом, капиллярный барьер проникновения в текстуру, быстрое удаление капель с поверхности и изменение склонности металла к коррозии за счет управления составом модифицированного слоя.

Кинетическое торможение коррозии обеспечивается блокированием адсорбционно-активных центров молекулами гидрофобного агента, электроизолирующим действием его слоя и отрицательным зарядом границы покрытие/электролит, снижающим концентрацию коррозионно-активных анионов вблизи поверхности.

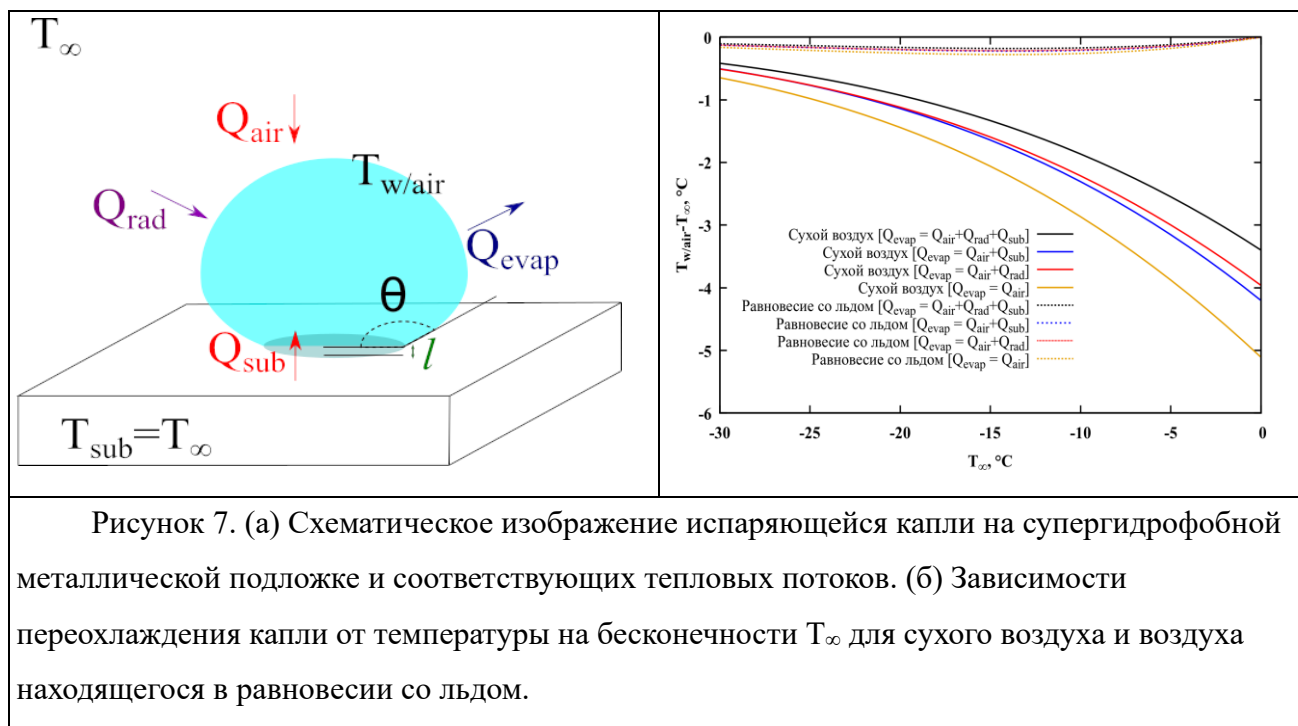
Целенаправленное сочетание указанных механизмов позволило получить лазерно-модифицированные супергидрофобные покрытия на различных металлах с плотностями токов коррозии 10^{-11} - 10^{-12} А/см², относящимися к наиболее низким значениям, представленным в литературе.

Глава 3 посвящена исследованию физико-химических процессов, сопровождающих кристаллизацию атмосферной воды на открытых поверхностях и формирование адгезионного контакта льда с твердым телом. Изучено влияние температуры, влажности воздуха, испарительного охлаждения и состава водной фазы, включая растворенные соли, поверхностно-активные вещества и дисперсные частицы, на задержку кристаллизации. Исследована сдвиговая адгезионная прочность льда на супергидрофобных и скользких покрытиях, ее зависимость от длительности контакта и способа приложения нагрузки, а также деградация покрытий при повторных циклах обледенения и удаления льда. Полученные закономерности использованы при создании методами лазерной физико-химической модификации стойких противообледенительных покрытий для эксплуатации в открытой атмосфере.

На первом этапе, для выявления факторов противообледенительного поведения, был теоретически и экспериментально исследован тепловой режим испаряющейся капли на супергидрофобной металлической подложке [18]. Впервые предложена теоретическая модель, предсказывающая квазиравновесную температуру капли с учетом как особенностей подложки (подавленного теплопереноса за счет воздушной прослойки под каплей), так и

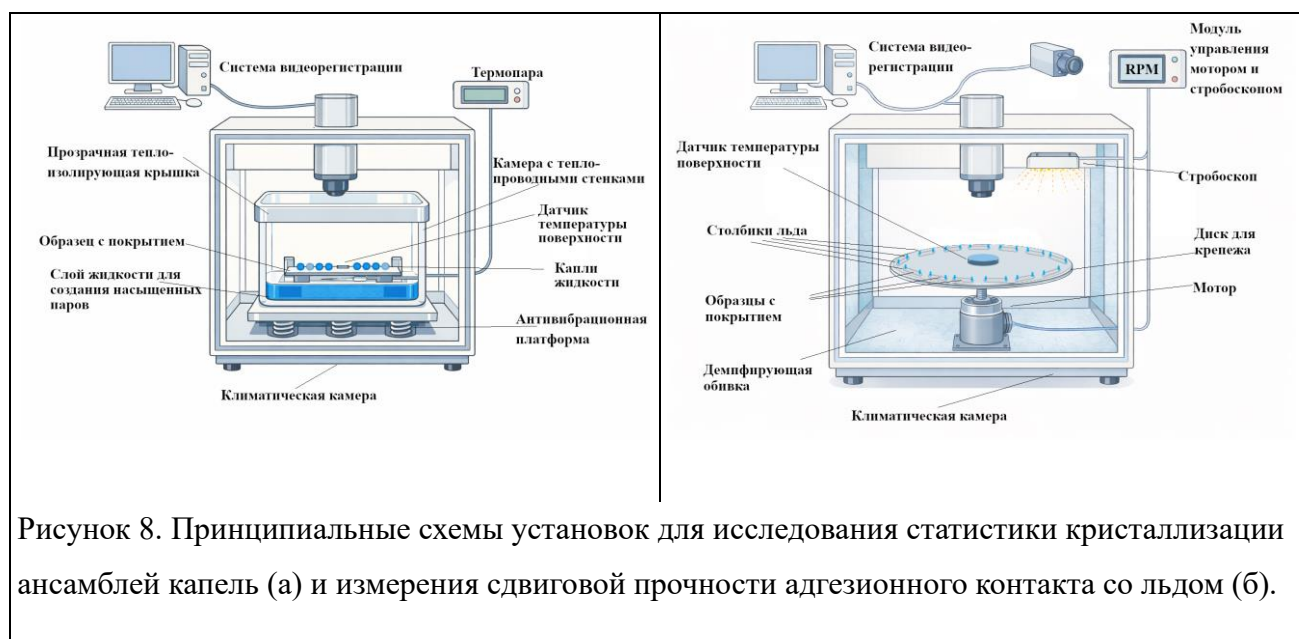
испарения, теплопроводности воздуха и радиационного теплообмена. Прояснена роль этих факторов в различных условиях (см. рисунок 7б).

Результаты модели были экспериментально проверены с применением разработанного бесконтактного метода измерения температуры капли, основанного на анализе ее профиля и определении отношения поверхностного натяжения к разности плотностей жидкости и воздуха. Установлено также, что вклад радиационного теплового потока сопоставим с теплопередачей через подложку; его исключение из расчета (характерное для моделей, представленных в литературе) приводит к существенному завышению величины испарительного переохлаждения. Показано, что влажность воздуха существенно влияет на вероятность кристаллизации не только через конденсацию и десублимацию, но и через изменение фактической температуры капли вследствие испарения.



Для исследования кинетики кристаллизации капель воды, в частности доли незамерзших капель $N(t)/N_0$ от времени, на различных подложках и в различных условиях, была разработана установка, позволяющая регистрировать поведение больших ансамблей одинаковых сидящих капель (см. рисунок 8а). В установке капли с фиксированным объемом размещали в упорядоченном массиве лунок на поверхности покрытия и охлаждали в герметичной ячейке внутри климатической камеры. В ячейке контролировалась влажность и температура подложки, а момент кристаллизации каждой капли определялся по переходу от прозрачного состояния к матовому.

Сдвиговую адгезионную прочность льда измеряли разработанным центрифужно-стробоскопическим методом (см. рисунок 8б). Столбики льда на 12 независимых подложках формировались одновременно, что позволяло обеспечить одинаковые условия формирования (по температурному режиму и влажности) льда для корректного и статистически достоверного сравнения. После заданной выдержки диск раскручивали с контролируемым угловым ускорением, а моменты отрыва отдельных образцов регистрировали двумя видеокамерами при стробоскопическом освещении. Метод позволял получать до 24 значений адгезионной прочности в одном опыте и непосредственно сопоставлять несколько типов покрытий в одинаковых условиях.



С использованием разработанной установки исследовано влияние состава атмосферной воды на задержку кристаллизации. Для 0.5 М растворов LiCl, NaCl, KCl и CsCl при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ время существования капель в переохлажденном состоянии существенно зависело от природы катиона.

Наблюдаемое увеличение задержки кристаллизации не может быть объяснено только понижением равновесной температуры образования льда. Анализ полученных данных указывает, что задержка кристаллизации определяется как недостатком свободной воды, так и пониженной плотностью воды вблизи супергидрофобной поверхности. Значительная доля воды находится в связанном состоянии в виде гидратных оболочек катионов, концентрация которых к тому же повышена вблизи отрицательно заряженной супергидрофобной

поверхности. С увеличением энергии гидратации катионов задержка кристаллизации возрастала (рисунок 9а) [19; 20]

Влияние летучих органических загрязнений на кристаллизацию воды исследовали на примере n-деканола [21]. При кратковременном, в течение 30 мин, воздействии его паров адсорбция молекул на границе вода/воздух снижала поверхностное натяжение и интенсивность испарения, тогда как гетерогенный режим смачивания сохранялся. В этих условиях время задержки кристаллизации увеличивалось. При постоянном присутствии источника паров происходило дальнейшее накопление деканола: спустя примерно 15 ч поверхностное натяжение снижалось до 29.6 мН/м, угол смачивания до 132°, одновременно возрастал гистерезис и увеличивалась фактическая площадь контакта капли с подложкой. В результате после нестационарной стадии скорость гетерогенного зародышеобразования становилась выше, чем для чистой воды. Таким образом, было показано, что одно и то же поверхностно-активное вещество в зависимости от количества и длительности воздействия может как увеличивать, так и уменьшать задержку кристаллизации (рисунок 9б).

Действие твердых частиц исследовали на примере водных дисперсий детонационных наноалмазов с положительным и отрицательным зарядом поверхности при одинаковой концентрации 0.7 мас.% и характерном радиусе частиц около 4.5 нм [22]. Отрицательно заряженные частицы DND- ускоряли кристаллизацию по сравнению с деионизированной водой и выступали как центры гетерогенного зародышеобразования. Для DND+, напротив, наблюдалось резкое увеличение времени существования капель в переохлажденном состоянии. Различие связано с состоянием воды вблизи поверхности частиц: для DND+ характерно образование более плотных и упорядоченных гидратных оболочек, тогда как вблизи DND- возрастает число нарушенных водородных связей. При уменьшении концентрации DND+ до 0.35 мас.% эффект подавления кристаллизации ослабевал (рисунок 9в).

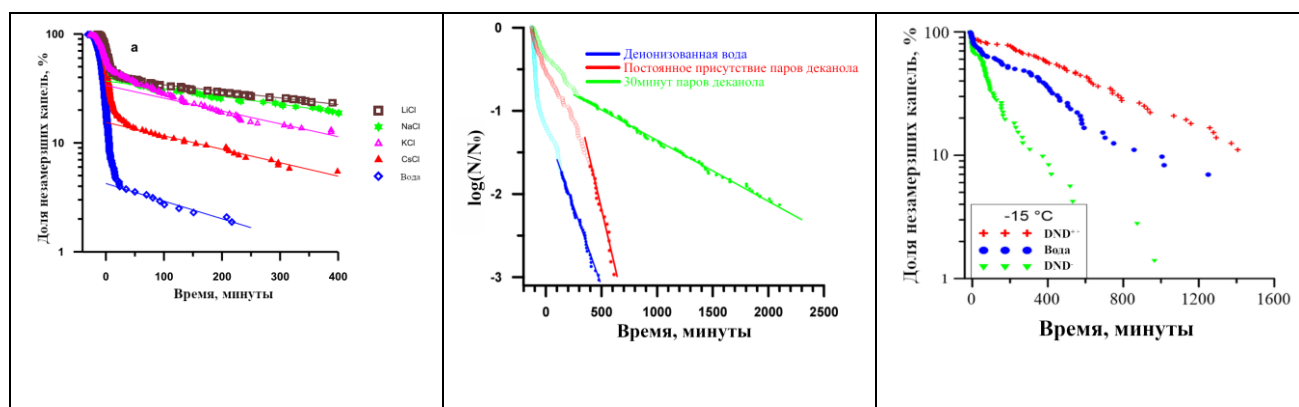
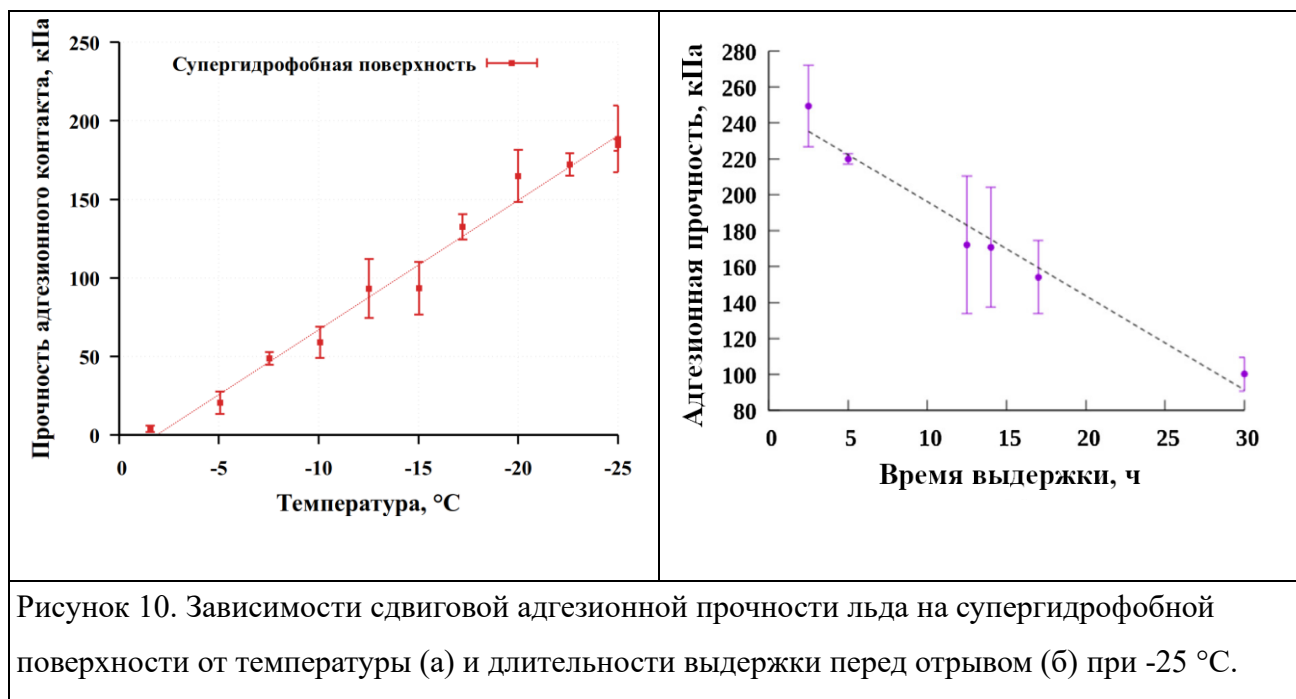


Рисунок 9. Кинетики кристаллизации капель воды и 0.5 М растворов хлоридов щелочных металлов при -20 °С (а), воды при кратковременном и непрерывном воздействии паров п-деканола при -15 °С (б), воды и дисперсий положительно и отрицательно заряженных наноалмазов при -15 (в).

Поскольку в условиях эксплуатации лед рано или поздно образуется, наряду с задержкой кристаллизации исследовали прочность его сцепления с поверхностью [23]. Установлено, что измеряемая сдвиговая адгезионная прочность зависит от скорости нарастания нагрузки [24]. При всех исследованных температурах минимальные значения регистрировались при наименьших угловых ускорениях центрифуги, которым соответствовали наибольшие времена до отрыва.

Гидрофобизация гладкого алюминия снижала абсолютную величину адгезии и ослабляла ее температурную зависимость. Формирование супергидрофобной текстуры приводило к дополнительному уменьшению прочности сцепления.

Для супергидрофобных покрытий принципиальным оказался фактор времени между кристаллизацией воды и удалением льда (см. рисунок 10б). При увеличении выдержки от 2 до 30 ч адгезионная прочность почти линейно снижалась приблизительно от 250 кПа до значений менее 100 кПа. Для гладких гидрофильных и гидрофобных поверхностей аналогичной зависимости не наблюдалось. При выдержке более 15-24 ч значения адгезии для супергидрофобных покрытий, параметры микрошероховатости которых различались почти на порядок, сближались и составляли около 20 кПа. Одновременно уменьшался разброс результатов. Полученные данные согласуются с постепенной десублимацией метастабильных ледяных менисков, сформировавшихся в порах текстуры на рекалесцентной стадии кристаллизации глубоко переохлажденной воды.



Свежеприготовленные скользкие покрытия с жидкой пропиткой обеспечивали еще меньшую, чем супергидрофобные поверхности, сдвиговую адгезионную прочность, порядка 20-30 кПа при -25 °С. Однако без восполнения пропитывающей жидкости уже после первых повторных циклов «обледенение-отрыв» адгезия резко возрастала [25; 26]. Такое поведение наблюдалось для пропиток как из силиконового и фторорганического масел. Нескольких циклов было достаточно, чтобы измеряемая прочность превысила значения, характерные для супергидрофобных поверхностей. Выдержка деградировавших скользких покрытий при комнатной температуре в течение 48 ч не приводила к заметному самовосстановлению. Напротив, многократное повторение отрывов на супергидрофобных покрытиях практически не изменяло адгезионную прочность льда (см. рисунок 11).

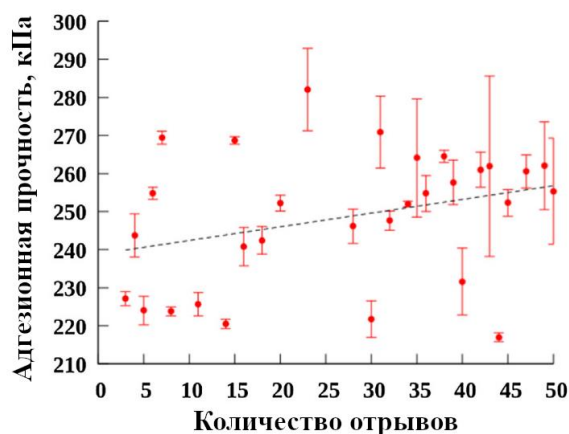
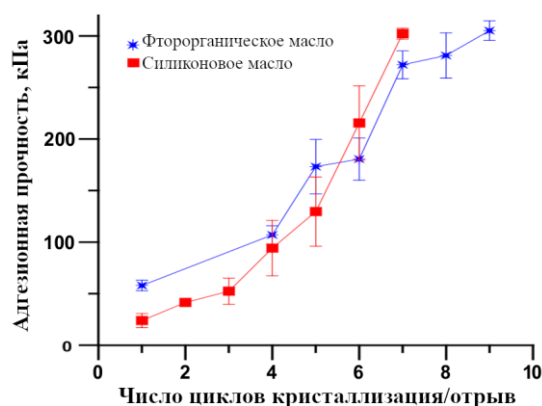


Рисунок 11. (а) Зависимость сдвиговой адгезионной прочности льда от числа циклов обледенения и отрыва льда на (а) скользких покрытиях с силиконовой (при -25 °С) и фторорганической пропиткой (при -30 °С) без восполнения жидкого слоя, (б) супергидрофобной подложке (при -25 °С).

Для определения условий сохранения жидкой пропитки была исследована устойчивость тонких пленок на основе анализа изотерм расклинивающего давления [27; 28].

Показано, что устойчивость пленок неполярных лубрикантов выше на супергидрофобных поверхностях по сравнению с супергидрофильными, при этом область устойчивости меняется при переходе от контакта лубриканта с воздушной средой к контакту с водной средой. Наряду с термодинамическими условиями на сохранение пленки лубриканта на текстурированной поверхности влияют вязкость жидкости, скорость ее стекания после локального разрыва и время восстановления слоя. Поэтому выбор пропитки должен учитывать ее способность смачивать текстуру, несмешиваемость с водой, низкую летучесть, вязкость и устойчивость тонкой пленки как в воздухе, так и при непосредственном контакте с водной фазой.

Установленные в работах этой главы закономерности были использованы при создании противообледенительного покрытия на алюминиевом сплаве АМг3. Покрытие получали лазерной обработкой в режиме $50 \times 50 \times 50$ с последующей УФ-озонной активацией, парофазным осаждением фторсодержащего силана и термообработкой. Исходные угол смачивания и угол скатывания покрытия составляли соответственно 171.8° и менее 1.5° .

Длительные натурные испытания созданных покрытий проводили в центральной части Москвы с сентября 2016 г. до конца марта 2019 г. Образцы были установлены под углом 30° и подвергались совместному действию городской атмосферы, пыли, дождя, снега, ледяного дождя и многократных циклов кристаллизации и таяния атмосферных осадков. Контрольный алюминиевый образец удерживал толстые слои снега и льда и подвергался питтинговой коррозии. На супергидрофобной поверхности снег не накапливался при скорости ветра выше 3-5 м/с. При более слабом ветре локальные скопления по мере увеличения массы самопроизвольно соскальзывали с наклоненного образца.

Исследование контакта охлажденных водных капель с экспонируемыми покрытиями при низких температурах показало, что при -17°C все капли воды с исходной температурой 0°C отскакивали от поверхности после удара; при -20°C доля отскочивших капель составляла около 70%. На необработанном алюминии капли кристаллизовались в момент удара. После 30 месяцев, включая три зимних сезона, угол смачивания и скатывания составляли 161.3° и 5.1° . Покрытие сохраняло супергидрофобное состояние и способность к самоудалению атмосферных осадков (см. рисунок 12).



Рисунок 12. Пример поведение контрольной алюминиевой поверхности и лазерно-текстурированного супергидрофобного покрытия при снегопаде в ходе длительных натурных испытаний: (а) сползание мокрого снега, (б-г) зацепление и самоудаление сухого снега (см. временные отметки в правом верхнем углу).

По результатам проведенных исследований установлено, что противообледенительное действие супергидрофобных и скользких покрытий не сводится только к реализации гетерогенного режима смачивания. Оно обеспечивается совокупным действием нескольких механизмов: быстрым удалением капель с поверхности, уменьшением площади и интенсивности теплового контакта между каплями и подложкой, подавлением гетерогенного зародышеобразования, стабилизацией квазижидких межфазных слоев при отрицательной температуре и снижением прочности сцепления сформировавшегося льда с поверхностью [29; 30].

Для супергидрофобных покрытий деградация при многократных циклах обледенения и удаления льда связана с механическим разрушением микро- и наноэлементов и увеличением площади контакта льда с твердым телом. Для скользких покрытий определяющими являются истощение и перераспределение жидкой пропитки, обнажение участков твердой текстуры и увеличение гистерезиса смачивания. Дополнительный вклад в разрушение текстуры может вносить адсорбционное понижение прочности материала под действием жидкой пропитки. Работоспособность скользких покрытий определяется толщиной пропитывающей пленки и термодинамической устойчивостью системы «подложка - лубрикант - окружающая среда».

Глава 4 посвящена исследованию устойчивости покрытий с заданным смачиванием к факторам коронного разряда, количественному сопоставлению их противокоронных свойств в условиях дождевания и разработке покрытий, сочетающих снижение коронных потерь с противокоррозионными и противообледенительными характеристиками.

Высоковольтные воздушные линии электропередачи (ЛЭП) относятся к базовой инфраструктуре электроэнергетики, а возникающий на них коронный разряд вызывает прямые потери мощности, образование озона, ультрафиолетовое излучение, акустический и электромагнитный шум. В неблагоприятных погодных условиях удельные потери могут достигать нескольких Вт/м, что при большой протяженности линий приводит к значительным суммарным потерям энергии: в масштабах России потери исчисляются десятками миллиардов рублей в год.

Одним из путей снижения потерь на коронный разряд является нанесение покрытий на провода ЛЭП. В сухих условиях тонкое покрытие практически не изменяет распределение электрического поля, однако при выпадении осадков смачивание определяет количество, форму и время удержания капель, инея и льда, которые служат локальными концентраторами поля и снижают напряжение зажигания короны.

Поскольку коронный разряд сопровождается ультрафиолетовым излучением, ионно-электронной бомбардировкой и повышенной концентрацией озона, на первом этапе была исследована устойчивость лазерно-текстурированных супергидрофобных и скользких покрытий с жидкой пропиткой при длительной выдержке в коронном разряде [31]. Было показано, что для супергидрофобных покрытий изменение смачивания при выдержке до 24 ч было небольшим и проявлялось преимущественно в увеличении разброса измеренных значений и появлении отдельных точечных дефектов (см. рисунок 13). Более того, после двух недель хранения в лабораторной атмосфере покрытие практически восстанавливало исходные свойства смачивания. Для скользкого покрытия заметная деградация наблюдалась уже на начальной стадии экспозиции. Угол соскальзывания возрастал примерно с 17 до 35°, а угол смачивания - со 114 до 140°, а последующее хранение на воздухе не приводило к восстановлению свойств. Энергодисперсионная спектроскопия и электронная микроскопия не выявили на обоих типах покрытий разрушения ни слоя химически закрепленного гидрофобного агента, ни элементов текстуры. Следовательно, быстрая деградация скользкого покрытия определялась прежде всего перераспределением и истощением пропитки, а не разрушением твердой основы.

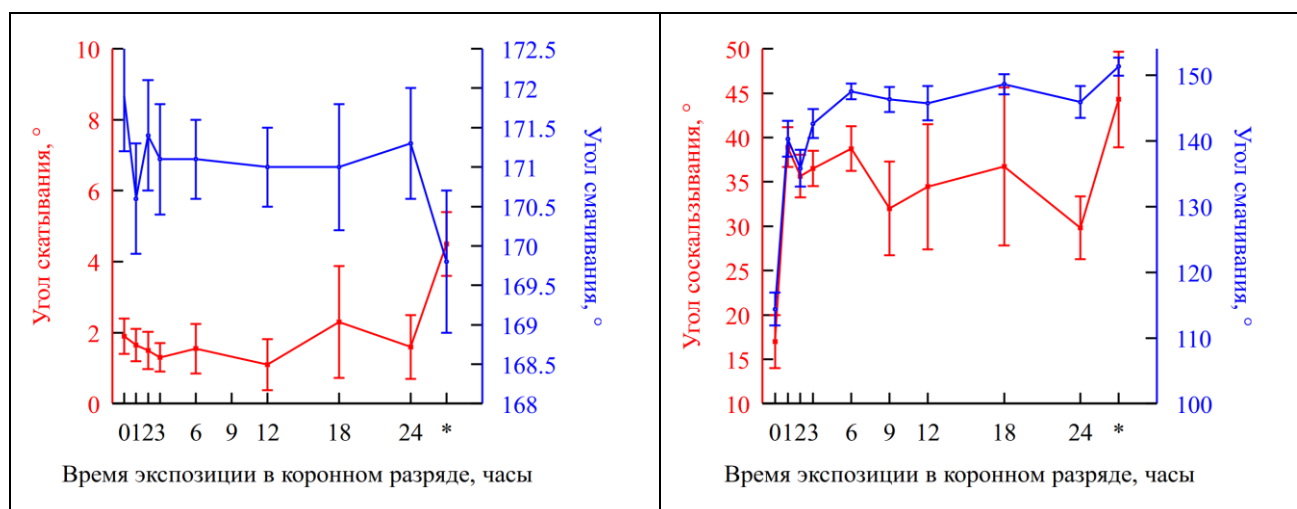


Рисунок 13. Зависимость угла смачивания (синий) и угла скатывания/соскальзывания (красный) от времени воздействия коронного разряда при напряжении 300 кВ для (а) супергидрофобных образцов и (б) образцов с пропиткой. Звездочкой отмечены параметры смачивания после дополнительного воздействия в течение 1 часа при повышенном напряжении (320 кВ).

После подтверждения стойкости лазерно-текстурированных поверхностей к длительной экспозиции в короне были проведены испытания исходного, супергидрофобного и супергидрофильного проводов, а также провода с покрытием с пропиткой [32]. Испытания проводили в конфигурации «провод-плоскость» при расстоянии между проводом и измерительной плоскостью 112 см. Входное напряжение 105 кВ соответствовало условиям коронирования провода на линии 220 кВ и далее обозначалось как U_{test} . Искусственный дождь с интенсивностью 0.25–0.37 мм/мин создавали форсункой, установленной над проводом. Основной измеряемой характеристикой служила мощность, рассеиваемая в коронном разряде и отнесенная к единице длины провода.

В сухих условиях зависимости мощности коронных потерь от напряжения для всех исследованных проводов практически совпадали. При U_{test} потери составляли около 0.5–0.9 Вт/м. Это подтверждает, что тонкий функциональный слой не изменяет макроскопическую геометрию провода, а корона в сухой атмосфере возникает преимущественно на отдельных технологических дефектах и неровностях повива.

При дождевании различия между типами поверхности становились значительными. На исходном проводе и проводе со скользким покрытием корона зажигалась уже при 95 кВ по всей длине образца, а при U_{test} потери достигали примерно 2 Вт/м. На необработанном проводе вода удерживалась в виде большого числа капель, каждая из которых создавала локальный участок повышенной кривизны. На скользком покрытии капли перемещались по поверхности, но делали это сравнительно медленно. Поэтому при непрерывном дождевании провод также оставался покрыт большим числом водных элементов. Из-за более высокого угла смачивания капли имели большую кривизну, чем на исходной поверхности, что дополнительно увеличивало локальную напряженность поля.

На свежеприготовленных поверхностях с экстремальным смачиванием наблюдался выраженный противокоронный эффект. На супергидрофильном проводе вода растекалась в сильно уплощенные линзы и стекала преимущественно по нижней части провода. Заметное коронирование начиналось только при напряжении около 117 кВ (см. рисунок 14). На супергидрофобном проводе капли быстро удалялись с поверхности, и в исследованном диапазоне напряжений зажигание распределенной короны не фиксировалось. Отдельные кратковременные разряды возникали лишь на каплях в момент их перемещения.

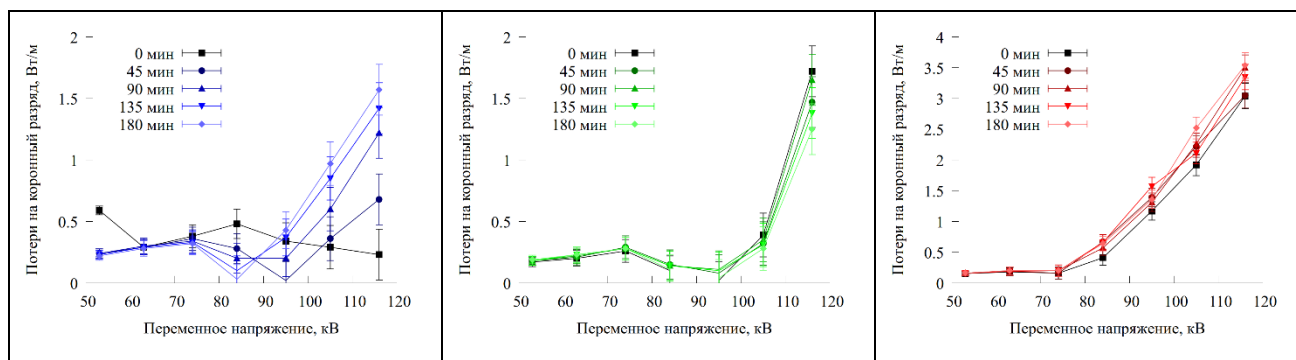


Рисунок 14. Эволюция зависимости мощности потерь на коронный разряд от приложенного напряжения в условиях продолжительного дождевания для супергидрофобных (а), супергидрофильных (б) проводов и провода с покрытием с пропиткой (в).

При продолжительном совместном воздействии дождевания и короны поведение покрытий различалось. На супергидрофобном проводе потери постепенно возрастали и через 3 ч достигали примерно 1 Вт/м, оставаясь существенно ниже значений для исходного провода. Ухудшение было связано с появлением редких дефектов смачивания, на которых капли удерживались достаточно долго. Такие дефекты могли возникать вследствие действия заряженных частиц и ультрафиолетового излучения, механического воздействия потока воды и частичного гидролиза силоксановых связей в слое гидрофобного агента. Существенно, что рост потерь происходил без видимого разрушения основной текстуры.

Скользкое покрытие демонстрировало противоположную эволюцию. Истощение масляного слоя сопровождалось частичным оголением вершин рельефа и ростом краевого угла. Капли при этом сохраняли заметную адгезию, но приобретали большую кривизну, что приводило к дальнейшему увеличению коронных потерь. После 180 мин дождевания потери для провода со скользким покрытием превышали значения исходного провода на 20-50% в зависимости от напряжения. Для супергидрофобного и супергидрофильного проводов в тех же условиях они были примерно в два раза ниже, чем для необработанного провода.

Для супергидрофильного провода ухудшения противокоронных характеристик в течение 3 ч не наблюдалось. Напротив, при высоких напряжениях потери несколько уменьшались. Это связано с разрушением адсорбированных органических загрязнений под действием озона, ультрафиолетового излучения и заряженных частиц. Удаление загрязнений восстанавливало однородное гидрофильное состояние и уменьшало количество локальных участков закрепления капель.

Эти результаты указывают на целесообразность развития гидрофильных, но не обязательно супергидрофильных противокоронных покрытий. Гидрофильный слой должен обеспечивать равномерное растекание и удаление воды, быть устойчивым к многократному смачиванию, озону и ультрафиолетовому излучению и обладать способностью к очистке в условиях коронирования. Вместе с тем развитая шероховатость супергидрофильных поверхностей увеличивает площадь контакта воды с металлом, ускоряет коррозию и усиливает механическое зацепление льда. Поэтому при выборе покрытия необходимо учитывать не только его противокоронные свойства, но также барьерные характеристики и адгезию льда.

Для реализации такого подхода было разработано гидрофильное кремнийорганическое покрытие в виде гибридной пленки, формируемой из органосилана и водорастворимого полимера [33]. Силоксановый каркас обеспечивает химическую связь с алюминиевой подложкой и выполняет барьерную функцию, а фрагменты полиэтиленгликоля (ПЭГ) удерживают гидратный слой и поддерживают гидрофильное состояние. Наличие гидратируемых сегментов представляет интерес и с точки зрения обледенения, поскольку при отрицательных температурах гидратный слой может сохранять квазижидкое состояние и снижать прочность контакта льда с поверхностью.

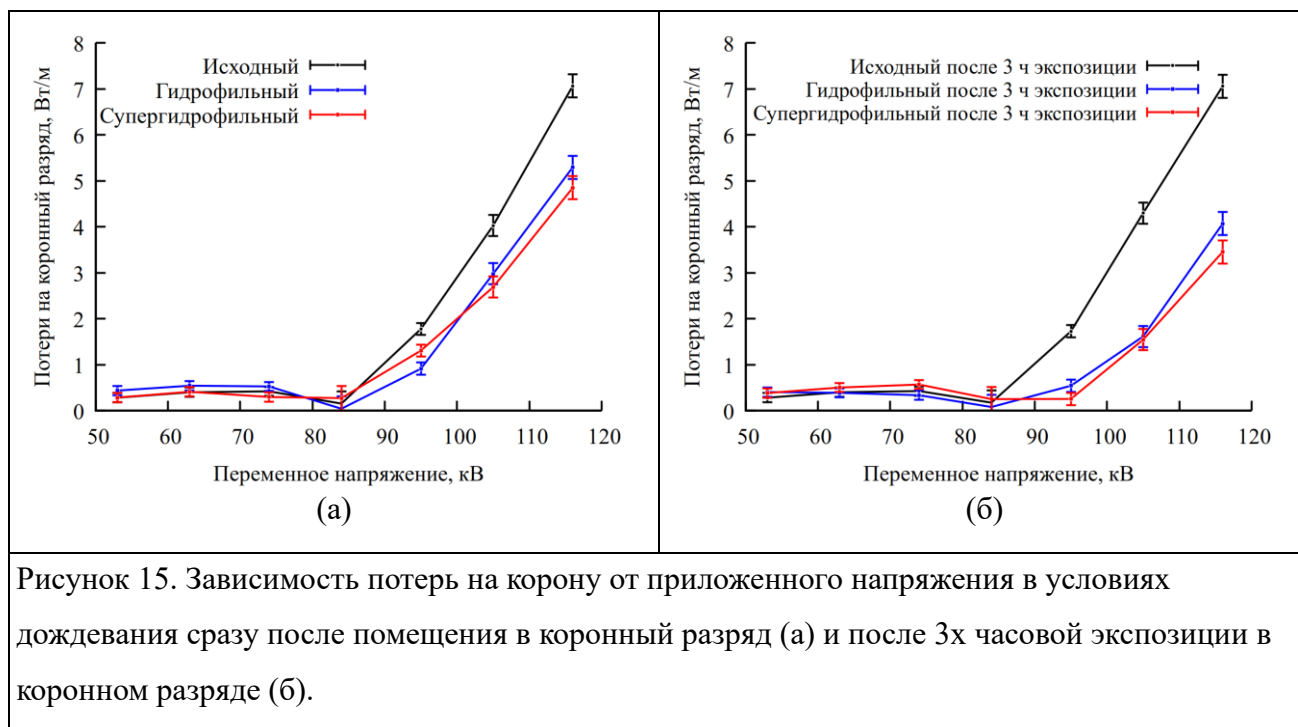
Были проведены сравнительные исследования противокоронных свойств исходного провода, гладкого провода с гидрофильной кремнийорганической пленкой и лазерно-текстурированного провода с той же пленкой [34]. Два покрытых образца имели одинаковый химический состав наружного слоя, но существенно различались морфологией. Угол смачивания гидрофильного провода составлял $50.9 \pm 0.8^\circ$, супергидрофильного – $10.3 \pm 0.5^\circ$.

Сразу после начала испытаний в условиях дождевания оба варианта кремнийорганического покрытия снижали коронные потери приблизительно на 25% относительно исходного провода (см. рисунок 15). При этом зависимости мощности от напряжения для гидрофильного и супергидрофильного образцов практически совпадали, несмотря на значительное различие углов смачивания и шероховатости.

После 3 ч непрерывной экспозиции в короне при дождевании величина потерь для обоих покрытых проводов была примерно в 2.5 раза ниже, чем для исходного провода. Необработанный провод за то же время практически не изменял своих характеристик. Близость поведения гидрофильного и супергидрофильного образцов показывает, что

интенсивность короны определялась не средним значением угла смачивания, а плотностью и распределением локальных участков удержания капель.

После 24 ч хранения в открытой атмосфере противокоронная эффективность обоих покрытий частично ухудшалась, однако, последующая часовая выдержка при $1.1 U_{\text{test}}$ в условиях дождевания снова приводила к снижению потерь. Следовательно, для кремнийорганических покрытий устанавливался динамический режим, определяемый конкуренцией адсорбции атмосферных загрязнений и их разрушения при коронировании.



Для комплексной оценки разработанного покрытия были исследованы адгезия льда к покрытию и коррозионная стойкость. При температуре -3°C сдвиговая адгезионная прочность льда на гладком гидрофильном покрытии статистически не отличалась от значения для необработанного алюминия: 84 ± 17 и 92 ± 18 кПа при $T = -3^{\circ}\text{C}$. Таким образом, нанесение гидрофильной пленки не усиливало сцепление льда с проводом. Для супергидрофильной текстурированной поверхности, за счет большой площади контакта, адгезия возрастала до 206-265 кПа.

Кремнийорганическая пленка также обладает и противокоррозионными свойствами. После 2 ч контакта с 0.5 М NaCl плотность тока коррозии гладкого гидрофильного образца составляла 2.6×10^{-7} А/см² против 7.6×10^{-7} А/см² для необработанного алюминия. После 24 ч были получены значения 7.4×10^{-7} и 9.4×10^{-7} А/см² соответственно. Супергидрофильный

образец демонстрировал существенно более высокие токи: 3.9×10^{-6} А/см² после 2 ч и 5.1×10^{-6} А/см² после 24 ч. Для текстурированной поверхности без кремнийорганической пленки они были еще выше и составляли 9.1×10^{-6} и 11.8×10^{-6} А/см². Таким образом, гладкое гидрофильное покрытие обеспечивало наиболее благоприятное сочетание противокоронных, противокоррозионных и противообледенительных свойств.

По результатам работ представленных в 4 главе впервые количественно сопоставлено изменение противокоронного действия супергидрофобных, супергидрофильных и скользких покрытий при длительном совместном воздействии дождевания и коронного разряда в условиях, близких к эксплуатации высоковольтных воздушных линий.

Показано, что лазерно-текстурированные супергидрофобные покрытия с химически закрепленным фторсодержащим слоем сохраняют основные характеристики смачивания после выдержки в короне продолжительностью до суток, тогда как скользкие покрытия быстро деградируют вследствие истощения жидкой пропитки.

Установлено, что различия между покрытиями практически не проявляются в сухих условиях, но становятся значительными при дождевании, когда смачивание определяет количество, форму и время удержания водных неоднородностей на поверхности провода.

Для супергидрофобных проводов длительное коронирование приводит к накоплению локальных дефектов смачивания и росту потерь без видимого разрушения текстуры, тогда как для супергидрофильных поверхностей воздействие короны способствует удалению органических загрязнений и восстановлению противокоронных свойств. Однако применение супергидрофильных проводов ограничивается повышенной адгезией льда и низкой коррозионной стойкостью.

Скользкие покрытия оказались наименее перспективными для подавления короны, поскольку медленное удаление большого числа капель и увеличение их кривизны при истощении пропитки приводят к потерям, превышающим значения для исходного провода.

Разработанная гибридная кремнийорганическая пленка сохраняет гидрофильность при длительном контакте с водой, устойчива к ультрафиолетовому и озонному воздействию, не увеличивает адгезию льда и снижает коррозионную активность гладкой алюминиевой поверхности. Испытания в условиях дождевания показали, что гидрофильный провод с кремнийорганическим покрытием обеспечивает противокоронную эффективность, сопоставимую с эффективностью поверхностей с экстремальным смачиванием, но не

обладает характерными для них ограничениями, связанными с повышенной адгезией льда, коррозионной уязвимостью текстуры или деградацией при длительном коронировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Основной целью работы являлось развитие концепции лазерной физико-химической модификации материалов для создания полифункциональных покрытий и установление закономерностей формирования и эксплуатации долговечных покрытий с управляемым смачиванием. Рассмотрение задач противодействия коррозии, атмосферному обледенению и коронному разряду в рамках единого подхода позволило связать строение приповерхностного слоя, смачивание, функциональные свойства и их изменение во времени, а также получить следующие основные результаты.

1. Развита подход, основанный на импульсной лазерной обработке и последующей химической функционализации. Показано, что параметры излучения, состав атмосферы и температура подложки позволяют совместно регулировать микро- и нанорельеф, химический и фазовый состав, дефектность, механические характеристики и адсорбционную активность приповерхностного слоя. Получены полифункциональные супергидрофобные покрытия на алюминиевых, медных и магниевых сплавах.

2. Установлено, что их противокоррозионное действие обусловлено совместным влиянием гетерогенного смачивания и капиллярного барьера, быстрого удаления капель, блокирования адсорбционно-активных центров гидрофобным агентом, отрицательного заряжения границы покрытие/электролит и барьерных свойств модифицированного слоя. Гидрофобизация расширяет диапазон pH, в котором поверхность отталкивает коррозионно-активные анионы. Управление толщиной, химическим и фазовым составом поверхностного слоя позволило получить плотности токов коррозии порядка 10^{-11} А/см² и ниже.

3. Показано, что противообледенительное действие обеспечивается быстрым удалением капель, уменьшением площади контакта и интенсивности теплопереноса, подавлением гетерогенного зародышеобразования, формированием квазижидких межфазных слоев и снижением адгезии льда. Установлено влияние температуры, влажности, испарительного охлаждения, длительности контакта и режима приложения нагрузки. Растворенные соли, поверхностно-активные вещества и дисперсные частицы могут как ускорять, так и замедлять кристаллизацию; действие солей требует учета гидратации ионов и изменения структуры воды у межфазных границ.

4. Установлены механизмы деградации при циклах намораживания и удаления льда. Для супергидрофобных поверхностей они связаны с разрушением элементов рельефа и увеличением площади контакта со льдом. Для скользких покрытий определяющими являются истощение и перераспределение пропитки, обнажение текстуры, рост гистерезиса и адсорбционное понижение прочности материала. Сформулированы критерии выбора системы «подложка – пропитка – окружающая среда» с учетом устойчивости пленки лубриканта при контакте с воздухом и водными средами.

5. Варьирование параметров лазерной обработки и условий нанесения гидрофобного агента позволило управлять вкладом отдельных противообледенительных механизмов. Созданы покрытия, сочетающие длительную задержку кристаллизации, низкую адгезию льда и стойкость к многократным циклам замораживания и удаления; их работоспособность подтверждена натурными испытаниями.

6. Впервые количественно сопоставлена противокоронная эффективность супергидрофобных, супергидрофильных и скользких покрытий при совместном воздействии дождевания и коронного разряда. Супергидрофобные покрытия сохраняют основные характеристики смачивания после суточной выдержки в короне, однако рост потерь может происходить без видимого разрушения рельефа из-за появления локальных дефектов смачивания. На супергидрофильных поверхностях коронирование разрушает адсорбированные органические загрязнения и восстанавливает гидрофильность, тогда как скользкие покрытия быстро деградируют вследствие истощения пропитки и удержания капель повышенной кривизны.

7. Предложено гидрофильное противокоронное покрытие на основе гибридной кремнийорганической пленки. Его противокоронная эффективность сопоставима с покрытиями с экстремальным смачиванием. Пленка сохраняет гидрофильность при длительном контакте с водой, устойчива к ультрафиолетовому излучению и озону, снижает удельные потери мощности, повышает коррозионную стойкость алюминиевой основы и не увеличивает адгезию льда по сравнению с необработанным проводом.

8. Лазерная физико-химическая модификация позволяет воспроизводимо формировать полифункциональные покрытия с заданным сочетанием смачивания, защитных характеристик и стойкости к эксплуатационным воздействиям. Разработанные поверхности могут использоваться как защитные покрытия и как модельные системы для исследования процессов на границах раздела фаз.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Емельяненко А.М., Домантовский А.Г., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б. Получение износостойких супергидрофобных покрытий с применением лазерного микро- и нанотекстурирования//Российские Нанотехнологии, 2015, Vol. 10, № 7-8, P. 62-68.
2. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Synergistic Effect of Superhydrophobicity and Oxidized Layers on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy Surface Textured by Nanosecond Laser Treatment//ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, Vol. 7, № 34, P. 19500-19508, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06217>.
3. Boinovich L.B., Modin E.B., Sayfutdinova A.R., Emelyanenko K.A., Vasiliev A.L., Emelyanenko A.M. Combination of Functional Nanoengineering and Nanosecond Laser Texturing for Design of Superhydrophobic Aluminum Alloy with Exceptional Mechanical and Chemical Properties//ACS Nano, 2017, Vol. 11, № 10, P. 10113-10123, <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04634>.
4. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser Tailoring the Surface Chemistry and Morphology for Wear, Scale and Corrosion Resistant Superhydrophobic Coatings//Langmuir, 2018, Vol. 34, № 24, P. 7059-7066, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01317>.
5. Sataeva N.E., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors//Surface and Coatings Technology, 2020, Vol. 397, P. 125993, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125993>.
6. Сатаева Н.Е., Емельяненко К.А., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Лазерная обработка алюминиевых сплавов для создания атмосферостойких супергидрофобных покрытий//Российские нанотехнологии, 2020, Vol. 15, № 2, P. 158-163, <https://doi.org/10.1134/S199272232002017X>.
7. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Not simply repel water: the diversified nature of corrosion protection by superhydrophobic

coatings//Mendeleev Communications, 2017, Vol. 27, Not simply repel water, № 3, P. 254-256, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.012>.

8. Модестов А.Д., Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Домантовский А.Г., Бойнович Л.Б. Применение лазерного микро- и нанотекстурирования для создания супергидрофобных коррозионностойких покрытий на алюминии, 2016, Vol. 11, P. 2607-2611.

9. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A., Emelyanenko K.A., Dvoretzkaya O.V., Ganne A.A. Corrosion behavior of superhydrophobic aluminum alloy in concentrated potassium halide solutions: When the specific anion effect is manifested//Corrosion Science, 2016, Vol. 112, Corrosion behavior of superhydrophobic aluminum alloy in concentrated potassium halide solutions, P. 517-527, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.08.019>.

10. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., Dvoretzkaya O.V. Corrosion Behavior of Superhydrophobic Coatings on Aluminum-Magnesium Alloy in Potassium Iodide Solutions//Journal of The Electrochemical Society, 2016, Vol. 163, № 10, P. C659-C665, <https://doi.org/10.1149/2.06781610jes>.

11. Teplonogova M.A., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Balancing heat and pulse width in laser texturing of Al-Mg alloy: Superhydrophobicity with wear, icing, and corrosion control//Surface and Coatings Technology, 2025, Vol. 518, Balancing heat and pulse width in laser texturing of Al-Mg alloy, P. 132876, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132876>.

12. Емельяненко К.А., Ялышев В.Ш., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Оптимизация условий лазерного текстурирования для ускоренного получения супергидрофобных покрытий с контролируемыми свойствами//Журнал общей химии, 2026, Vol. 96, № 4, P. 96.

13. Emelyanenko K.A., Sanzharovsky N.A., Chulkova E.V., Ganne A.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Superhydrophobic corrosion resistant coatings for copper via IR nanosecond laser processing//Materials Research Express, 2018, Vol. 5, № 11, P. 115001, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadc16>.

14. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Shiryaev A.A., Emelyanenko A.M. Pulsed Laser Induced Triple Layer Copper Oxide Structure for Durable Polyfunctionality of Superhydrophobic Coatings//Advanced Materials Interfaces, 2018, Vol. 5, № 21, P. 1801099, <https://doi.org/10.1002/admi.201801099>.

15. Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Thermally Induced Gradient of Properties on a Superhydrophobic Magnesium Alloy Surface//Metals, 2020, Vol. 11, № 1, P. 41, <https://doi.org/10.3390/met11010041>.
16. Emelyanenko K.A., Chulkova E.V., Semiletov A.M., Domantovsky A.G., Palacheva V.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. The Potential of the Superhydrophobic State to Protect Magnesium Alloy against Corrosion//Coatings, 2022, Vol. 12, № 1, P. 74, <https://doi.org/10.3390/coatings12010074>.
17. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M. The mechanisms and advances in magnesium-based materials protection against corrosion by the superhydrophobic coatings//Surface and Coatings Technology, 2024, Vol. 481, P. 130607, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130607>.
18. Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Переохлаждение испаряющихся капель воды на супергидрофобных поверхностях при низких температурах//Коллоидный журнал, 2025, Vol. 87, № 4, P. 320-331.
19. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Maslakov K.I. Anti-icing properties of a superhydrophobic surface in a salt environment: an unexpected increase in freezing delay times for weak brine droplets//Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, Vol. 18, Anti-icing properties of a superhydrophobic surface in a salt environment, № 4, P. 3131-3136, <https://doi.org/10.1039/C5CP06988B>.
20. Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Boinovich L.B. Deep Undercooling of Aqueous Droplets on a Superhydrophobic Surface: The Specific Role of Cation Hydration//The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, Vol. 11, Deep Undercooling of Aqueous Droplets on a Superhydrophobic Surface, № 8, P. 3058-3062, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00609>.
21. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A. Effect of Decanol Vapors on the Delay in Water Droplet Crystallization on Superhydrophobic Substrates//The Journal of Physical Chemistry C, 2015, Vol. 119, № 16, P. 8718-8724, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00990>.
22. Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Vul A.Ya., Shvidchenko A.V., Boinovich L.B. The role of nanoparticle charge in crystallization kinetics and ice adhesion strength for dispersions of detonation nanodiamonds//Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, Vol. 25, № 5, P. 3950-3958, <https://doi.org/10.1039/D2CP05144C>.

23. Чулкова Е.В., Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Исследование прочности адгезионного контакта льда на поверхностях с различным смачиванием//Коллоидный журнал, 2022, Vol. 84, № 2, <https://doi.org/10.31857/S0023291222020033>.
24. Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Влияние условий приложения сдвиговой нагрузки на измеряемую прочность адгезии льда к супергидрофобным поверхностям//Kolloidnyj žurnal, 2024, Vol. 86, № 3, P. 305-316, <https://doi.org/10.31857/S0023291224030012>.
25. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M. Superhydrophobic versus SLIPS: Temperature dependence and the stability of ice adhesion strength//Journal of Colloid and Interface Science, 2022, Vol. 606, Superhydrophobic versus SLIPS, P. 556-566, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.030>.
26. Boinovich L.B., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. The mechanisms of anti-icing properties degradation for slippery liquid-infused porous surfaces under shear stresses//Journal of Colloid and Interface Science, 2022, Vol. 609, P. 260-268, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.169>.
27. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Disjoining pressure analysis of the lubricant nanofilm stability of liquid-infused surface upon lubricant depletion//Journal of Colloid and Interface Science, 2022, Vol. 618, P. 121-128, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.047>.
28. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Van der Waals forces in free and wetting liquid films//Advances in Colloid and Interface Science, 2019, Vol. 269, P. 357-369, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.013>.
29. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B. *Modus Operandi* of Protective and Anti-icing Mechanisms Underlying the Design of Longstanding Outdoor Icephobic Coatings//ACS Nano, 2019, Vol. 13, № 4, P. 4335-4346, <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09549>.
30. Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Обзор современного состояния исследований адгезионных явлений на границах твердых тел с твердыми и

жидкими водными средами//Коллоидный журнал, Vol. 84, № 3, P. 274-300,
<https://doi.org/10.31857/S002329122203003X>.

31. Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Platonov P.S., Kochenkov P.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. The durability of superhydrophobic and slippery liquid infused porous surface coatings under corona discharge characteristic of the operation of high voltage power transmission lines//Energy Reports, 2022, Vol. 8, P. 6837-6844,
<https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.05.035>.

32. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Laser nanoengineered coatings for efficient energy transportation through corona discharge suppression//Optics & Laser Technology, 2024, Vol. 171, P. 110394, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110394>.

33. Емельяненко К.А., Рябкова О.А., Денман Н. Создание гидрофильных кремнийорганических покрытий и исследование их стойкости к факторам, сопровождающим коронный разряд//Коллоидный журнал, 2024, Vol. 86, № 5, P. 571-578.

34. Emelyanenko K.A., Teplonogova M.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Efficient Corona Suppression Coatings and Their Behavior in Corrosive and Icy Environments//Materials, 2025, Vol. 18, № 2, P. 254, <https://doi.org/10.3390/ma18020254>.

35. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Shiryaev A.A. Comment on “Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications” by Duong V. Ta, Andrew Dunn, Thomas J. Wasley, Robert W. Kay, Jonathan Stringer, Patrick J. Smith, Colm Connaughton, Jonathan D. Shephard (Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 248–254)//Applied Surface Science, 2016, Vol. 379, P. 111-113,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.056>.

36. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., Bezdomnikov A.A., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A. Reinforced Superhydrophobic Coating on Silicone Rubber for Longstanding Anti-Icing Performance in Severe Conditions//ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, Vol. 9, № 28, P. 24210-24219, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b05549>.

37. Бездомников А.А., Емельяненко А.М., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б. Кристаллизация водных капель на супергидрофобной поверхности силоксановой резины при отрицательных температурах//Журнал физической химии, 2018, № 1, P. 161-168,
<https://doi.org/10.7868/S0044453718010077>.

38. Емельяненко К.А., Мельников С.Н., Прошин П.И., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Текстурированные материалы с экстремальным смачиванием для сбора воды из аэрозолей.//Доклады Академии Наук, 2019, Vol. 489, № 5, P. 43-47.

39. Чулкова Е.В., Емельяненко А.М., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б. Параметры переохлажденных капель воды и водных растворов хлоридов щелочных металлов в интервале от 25 до -19°C //Журнал физической химии, 2020, Vol. 94, № 3, P. 436-442, <https://doi.org/10.31857/S0044453720030061>.

40. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Uryadnikova M.N., Emelyanenko K.A., Chulkova E.V., Uryadnikov A.A. Influence of medium on protective efficiency of superhydrophobic nanocomposite coatings on carbon steel//Corrosion: Materials, Protection, 2020, № 10, P. 42-48, <https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-10-42-48>.

41. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Water and Ice Adhesion to Solid Surfaces: Common and Specific, the Impact of Temperature and Surface Wettability//Coatings, 2020, Vol. 10, Water and Ice Adhesion to Solid Surfaces, № 7, P. 648, <https://doi.org/10.3390/coatings10070648>.

42. Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Емельяненко К.А., Бойнович Л.Б. Пороговый эффект деградации супергидрофобных покрытий, вызванный воздействием озона//Журнал технической физики, 2021, Vol. 91, № 8, P. 1293, <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.08.51107.55-21>.

43. Кузина Е.А., Емельяненко К.А., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Получение стойких супергидрофобных покрытий на поверхности краски с применением лазерной обработки и нанесения гидрофобизатора//Коллоидный журнал, 2022, Vol. 84, № 4, P. 453-464, <https://doi.org/10.31857/S0023291222040097>.

44. Chinnov E.A., Khmel S.Ya., Vladimirov V.Yu., Safonov A.I., Semionov V.V., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Boiling Heat Transfer Enhancement on Biphilic Surfaces//Energies, 2022, Vol. 15, № 19, P. 7296, <https://doi.org/10.3390/en15197296>.

45. Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Elimination of wetting study flaws in unsaturated vapors based on Laplace fit parameters//Surface Innovations, 2022, Vol. 10, № 1, P. 21-24, <https://doi.org/10.1680/jsuin.21.00012>.

46. Domantovsky A.G., Chulkova E.V., Emelyanenko K.A., Maslakov K.I., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Evolution of Superhydrophilic Aluminum Alloy Properties in Contact with Water during Cyclic Variation in Temperature//Materials, 2022, Vol. 15, № 7, P. 2447, <https://doi.org/10.3390/ma15072447>.
47. Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. The Influence of Prolonged High-Concentration Ozone Exposure on Superhydrophobic Coatings in Static and High-Speed Flow Atmospheres//Materials, 2022, Vol. 15, № 16, P. 5725, <https://doi.org/10.3390/ma15165725>.
48. Emelyanenko K.A., Feoktistova L.S., Lunev I.V., Galiullin A.A., Malysheva I.A., Krasovskiy V.G. Stability of Some Silicone Lubricating Interlayers in Liquid-Infused Coatings//Colloid Journal, 2023, Vol. 85, № 3, P. 348-357, <https://doi.org/10.1134/S1061933X23600343>.
49. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Laser Obtained Superhydrophobic State for Stainless Steel Corrosion Protection, a Review//Coatings, 2023, Vol. 13, № 1, P. 194, <https://doi.org/10.3390/coatings13010194>.
50. Kuzina E.A., Emelyanenko K.A., Teplonogova M.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Durable Superhydrophobic Coatings on Tungsten Surface by Nanosecond Laser Ablation and Fluorooxysilane Modification//Materials, 2022, Vol. 16, № 1, P. 196, <https://doi.org/10.3390/ma16010196>.
51. Application of electric arc deposition of aluminum and superhydrophobization to protect magnesium alloys against corrosion//Corrosion: Materials Protection and Research Methods, 2024, Vol. 2, № 2, P. 1-12, <https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-1-12>.
52. Чиннов Е.А., Хмель С.Я., Владимиров В.Ю., Емельяненко К.А., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Интенсификация теплообмена при кипении на поверхностях с гидрофобными кавернами//Терлофизика vysokih temperatur, 2024, Vol. 62, № 2, P. 236-244, <https://doi.org/10.31857/S0040364424020113>.
53. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A. Effect of Water Adsorption on Lubricating Film Stability in Slippery Coatings//Langmuir, 2024, Vol. 40, № 3, P. 1633-1645, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c02524>.

54. Kékicheff P., Heinrich B., Hemmerle A., Fontaine P., Lambour C., Beyer N., Favier D., Egele A., Emelyanenko K.A., Modin E., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Condensation or Desublimation: Nanolevel Structural Look on Two Frost Formation Pathways on Surfaces with Different Wettabilities//ACS Nano, 2024, Vol. 18, Condensation or Desublimation, № 23, P. 15067-15083, <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c02192>.
55. Кузина Е.А., Теплоногова М.А., Буглак А.В., Емельяненко К.А. Супергидрофобное покрытие на основе эпоксидной эмали ЭП-140: Исследование механической стойкости при внешних воздействиях//Коллоидный журнал, 2025, Vol. 87, № 3, P. 223-232.
56. Golubitchenko T.V., Emelyanenko K.A., Krasovsky V.G., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Are the Imidazole Ionic Liquids Suitable Lubricants for Slippery Coatings?//Langmuir, 2025, Vol. 41, № 4, P. 2724-2734, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c04543>.
57. Boinovich L.B., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A. Synergism of Arc Spraying, Laser Processing, and Hydrophobization for Long-Lasting Corrosion Protection of MA8 Magnesium Alloy//Advanced Engineering Materials, 2025, Vol. 27, № 2, P. 2401708, <https://doi.org/10.1002/adem.202401708>.
58. Емельяненко К.А., Ялышев В.Ш., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Супергидрофобный стеклопластик для открытой атмосферы: лазерная инженерия поверхности//Известия Академии наук. Серия химическая, 2026, Vol. 75, № 4.
59. Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Boinovich L.B. Laser-Engineered Superhydrophobic Carbon Fiber Fabrics as Multifunctional Surfaces for Passive Anti-Icing and Active Electrothermal De-Icing//Langmuir, 2026, Vol. 42, № 22, P. 15407-15418, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6c00592>.
60. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A. Spreading of biologically relevant liquids over the laser textured surfaces//Journal of Colloid and Interface Science, 2020, Vol. 567, P. 224-234, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.006>.

(К.А. Емельяненко)