



## ВЛИЯНИЕ pH ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА $Al_2O_3$ - И $SiO_2$ -ПОКРЫТИЙ НА НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 08кп

Н. О. Кудрякова<sup>1</sup>, Е. П. Гришина<sup>1,2</sup>, Л. М. Раменская<sup>1</sup>

Кудрякова Н.О., канд. техн. наук; Гришина Е.П., д-р техн. наук, доцент; Раменская Л.М., канд. хим. наук, доцент

<sup>1</sup>Лаборатория 1-8 «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

<sup>2</sup>Кафедра естественнонаучных дисциплин, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, пр. Строителей, 33, Иваново, Российская Федерация, 153040

E-mail: kno@isc-ras.ru, erp@isc-ras.ru, lmr@isc-ras.ru

### Ключевые слова:

золь-гель, оксидное покрытие, противокоррозионное покрытие, конструкционная сталь, оксид алюминия, оксид кремния, потенциометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия

Изучены возможность получения и свойства тонкослойных антикоррозионных керамических покрытий на низколегированной стали 08кп - двухслойных оксидно-алюминиевых, оксидно-кремниевых и двухкомпонентных  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -покрытий. Для получения соответствующих покрытий путем гидролитической поликонденсации изопропоксида алюминия и тетраэтоксисилана приготовили соответственно золи/гели бемита с pH, равном 5 и 9, и гидратированного оксида кремния с pH = 9. Для получения двухкомпонентных покрытий были приготовлены смеси алюмогеля и кремнегеля (pH = 9) при соотношении компонентов 1:4 и 4:1. Приготовленные коллоидные системы охарактеризованы методами pH-метрии, анализа размера частиц и дзета-потенциала. Морфология покрытий изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что только оксидно-алюминиевые покрытия имеют однородную структуру, в то время как  $SiO_2$ - и  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -покрытия после термической обработки имеют дефекты в виде сетки микротрещин. Оценка защитных свойств покрытий была проведена в 3.5%-ном растворе хлорида натрия при температуре  $(23 \pm 1)^\circ C$  с применением электрохимических методов исследования. На основании коррозионных диаграмм рассчитаны плотности тока коррозии и показано, что только однокомпонентные  $Al_2O_3$ -пленки и двухкомпонентные пленки с высоким содержанием оксида алюминия обладают защитным эффектом. Данные электрохимической импедансной спектроскопии использованы для моделирования границы раздела фаз металл-пленка-электролит с помощью эквивалентной электрической цепи. Рассчитаны значения параметров цепи и их изменение в зависимости от времени экспозиции образца. Лучшие результаты показали оксидно-алюминиевые пленки, полученные из алюмогеля с pH = 5, и двухкомпонентные  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -пленки состава 4:1.



## Введение

Низколегированная сталь – широко используемый и доступный конструкционный материал, который, однако, не обладает достаточной коррозионной стойкостью, что ограничивает его применение без специализированной противокоррозионной обработки [1]. Такая обработка в большинстве случаев подразумевает нанесение покрытий, предотвращающих контакт металла с коррозионно-активной средой.

Одним из перспективных видов изолирующих покрытий являются оксидные (керамические) покрытия, получаемые с применением золь-гель технологии [2, 3]. В работах [2-5] отмечено, что золь-гель технология имеет существенные достоинства, в частности, возможность получения тонких оксидных пленок при температурах, близких к комнатной, в отличие от традиционных технологий обработки керамики, а также возможность путем изменения многих параметров влиять на химико-технологические процессы и, таким образом, на финальные свойства покрытия. При этом полученные оксидные материалы представляют собой структуры в диапазоне от золей в виде наночастиц до непрерывных полимерных гелей в зависимости от скорости каждой из этих реакций и последующих стадий сушки и обработки. Также достоинством золь-гель технологии нанесения покрытий является ее экологическая чистота.

Одним из методов получения тонких золь-гель пленок на различных субстратах является метод, предложенный Йолдасом [6-8] и основанный на регулируемой гидролитической поликонденсации органических соединений металлов или кремния с участием регуляторов скорости процесса (катализаторов/пептизаторов) – кислот или щелочей. Применительно к проблеме нанесения керамических диэлектрических пленок на поверхность сплавов железа наибольший интерес представляют оксиды алюминия и кремния. Такие покрытия обладают высокой химико-термической стойкостью, могут образовывать физический барьер для проникновения компонентов коррозионной среды к поверхности металла и, таким образом, улучшать его коррозионные характеристики. Так, в работах [9-14] показано, что противокоррозионные  $Al_2O_3$ -покрытия на сталях способствуют существенному смещению потенциала в положительном направлении и снижению тока коррозии, повышают устойчивость к питтинговой коррозии. Менее оптимистичные результаты получены для  $SiO_2$  золь-гель покрытий на стали, хотя наблюдалось улучшение коррозионных характеристик по сравнению с необработанными образцами [15-18]. Такие результаты авторы объясняют применением коллоидных растворов с низкими значениями pH, к которым чувствительны сплавы на основе железа, а также отжигом, приводящим к растрескиванию формируемого оксидного слоя. Однако исследования в этом направлении требуют развития с целью поиска условий получения покрытий с более высокой противокоррозионной защитой.

В данной работе приводятся результаты изучения влияния кислотной и щелочной пептизации гидролизатов органических соединений алюминия и кремния на свойства соответствующих гидрогелей, получаемых по методу Йолдаса, а также на противокоррозионные свойства покрытий, сформированных на низколегированной стали 08кп.



## Экспериментальная часть

### 1. Материалы и реактивы

Оксидные покрытия наносили на образцы углеродистой конструкционной стали 08кп (полоса, ГОСТ 1577-93) размером 1×5 см. Состав, %: Fe ~98, С 0.05-0.11, Si до 0.03, Р до 0.035, As до 0.08, S до 0.04, Mn 0.25-0.5, Ni до 0.25, Cr 0.1-0.25. Предварительно образцы без признаков коррозии обезжиривали ацетоном, затем дополнительно в растворе состава NaOH (40 г/л) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (40 г/л) + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (40 г/л) при температуре 75–85 °С в течение 15 минут, промывали в горячей, затем в холодной проточной воде, высушивали на воздухе при комнатной температуре. Кроме того, в ряде случаев проводили активацию поверхности образцов путем обработки в растворе HNO<sub>3</sub> (1:1) в течение 15 с.

Для приготовления золь/гелей гидратированных оксидов алюминия и кремния использовали изопропоксид алюминия C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>3</sub> (Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>, где -*i*-Pr = (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Acros organics, 98%, CAS №555-31-7) и тетраэтоксисилан C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si (Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>, Экос-1, ос.ч., CAS №78-10-4) соответственно и дистиллированную воду. Структурные формулы данных соединений приведены на рис. 1.

Для пептизации полученных зольей применяли уксусную кислоту (х.ч.), либо 10%-ный раствор аммиака (х.ч.).

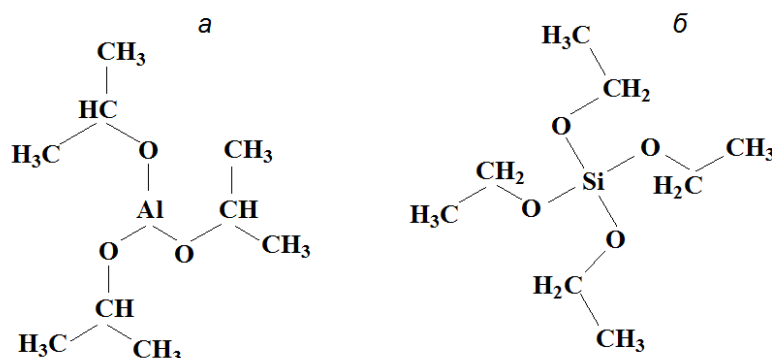
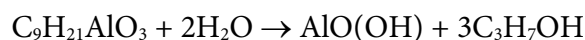


Рис. 1. Структурные формулы изопропоксида алюминия (а) и тетраэтоксисилана (б)

### 2. Приготовление золь-гель систем

**Приготовление зольей бемита.** Алюминия изопропоксид (АИПО) растворяли в горячей (85–90 °С) дистиллированной воде при непрерывном перемешивании. Молярное соотношение компонентов АИПО:Н<sub>2</sub>О = 1:100. В этих условиях АИПО подвергается гидролизу с образованием бемита:

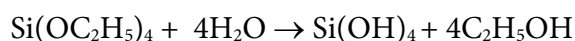


После завершения процесса образования AlO(OH) при той же температуре проводили пептизацию гидрозоля бемита с применением растворов уксусной кислоты либо аммиака. При кислотной пептизации молярное соотношение компонентов реакционной смеси АИПО:Н<sub>2</sub>О:кислота, в соответствии с процедурой Йолдаса, составляло 1:100:0.15,



при щелочной пептизации поддерживали значение pH ~11. В обоих случаях наблюдалось просветление коллоидного раствора после непрерывного перемешивания при указанной температуре в течение ~2 часов. В течение суток в коллоидной системе происходил золь-гель переход. Характеристика приготовленных гелей с кислотной и щелочной пептизацией соответственно: pH, равным 5 и 9.5, средний размер частиц бемита 300 и 100 нм. Концентрация алюминия в полученных системах составляла 1.25 г-ат/л.

**Приготовление кремнезоля.** Кремнезоль готовили путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в смеси H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (объемное соотношение 5:1) при соотношении реагирующих веществ ТЭОС:(H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) = 1:100, при комнатной температуре. В этих условиях ТЭОС гидролизует по реакции



Параллельно с реакциями гидролиза ТЭОС протекают реакции поликонденсации продуктов гидролиза. Процесс поликонденсации кремнезоля проводили как в кислой (раствор уксусной кислоты), так и в щелочной (раствор аммиака) среде при pH соответственно ~5 и ~9.5. Размер частиц кремнезоля находится в диапазоне 10–140 нм. Концентрация кремния в полученных системах составляла 1.26 г-ат/л.

Для всех приготовленных коллоидов золь-гель переход сопровождался образованием полупрозрачного геля (рис. 2).

**Приготовление смешанных гелей AlO(OH)-Si(OH)<sub>4</sub>.** Для изучения взаимовлияния гелей на свойства получаемых покрытий были приготовлены гели состава AlO(OH)-Si(OH)<sub>4</sub> (pH = 9)

путем прямого смешивания компонентов при их объемном соотношении 1:4 и 4:1.

### 3. Нанесение покрытия

Для нанесения покрытий применяли как индивидуальные алюмогель и кремнегель, так и их смеси в указанных выше объемных соотношениях. Образец стали 08кп с предварительно обезжиренной подготовленной сухой поверхностью погружали в гель, выдерживали в нем в течение трех минут, затем быстро извлекали. Образцы высушивали на воздухе (для щелочных гелей) либо в воздушно-аммиачной атмосфере (для гелей с pH < 7) при комнатной температуре, затем проводили термообработку в атмосфере воздуха при 500 °C в течение часа.

Следует отметить, подготовка поверхности образцов при нанесении гелей с pH > 7 включала стадию активации поверхности в растворе HNO<sub>3</sub> (1:1) в течение 15 секунд с последующей промывкой образца холодной водой.

Второй слой наносили на полностью сформированный первый с полным соблюдением процедуры, за исключением стадии активации (для щелочных коллоидов).



Рис. 2. Золь (а) и гель (б), получаемые с применением растворов пептизаторов



#### 4. Методы исследования

Физико-химические характеристики приготовленных гелей определяли с помощью рН-метра Kellymeter pH-009(I) (Kelly Union Electronics, Гонконг), анализатора размера частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

Морфологию полученных покрытий изучали методами электронной сканирующей микроскопии (SEM, сканирующий электронный микроскоп Vega 3 SBH, Tescan, Чехия).

Противокоррозионные свойства покрытий в 3.5%-ном водном растворе NaCl при  $(23 \pm 1)$  °C изучали с применением электрохимических методов – потенциометрии, вольтамперометрии (электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, контурный электрод – Pt; импульсный потенциостат PI 50-Pro-3 с автоматической регистрацией данных и программным обеспечением PS Pack2, ООО «Элинс», Россия) и электрохимической импедансной спектроскопии (при потенциале разомкнутой цепи, противоэлектрод – Pt/Pt-чернь, диапазон частот переменного тока  $10^{-1}$ – $10^6$  Гц, анализатор импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A, программное обеспечение ZPlot и ZView2; «Solartron Analytical», Великобритания).

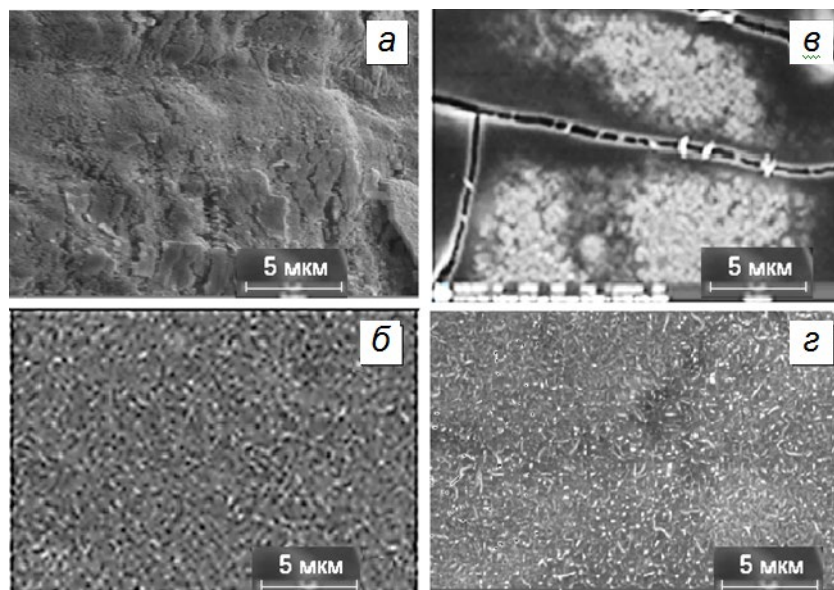
#### Результаты экспериментов и их обсуждение

##### 1. Морфология оксидных покрытий на стали

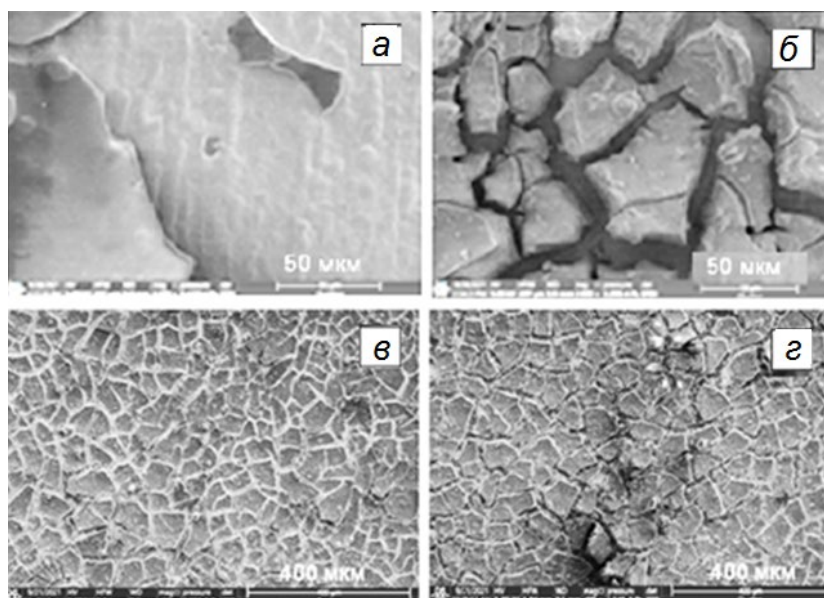
Различный химический состав гелей и условия их получения влияют на морфологию получаемых покрытий. На рис. 3 представлены SEM-изображения двуслойных оксидно-алюминиевых и оксидно-кремниевых покрытий в сравнении с поверхностью термообработанного образца стали без покрытия. Видно, что слои  $Al_2O_3$  сплошные, не имеют трещин и крупных пор (см. рис. 3 а, б), но их морфология зависит от условий получения геля бемита. Иначе выглядит кремний-оксидное покрытие. Оно более однородное по структуре, однако на нем при сушке и отжиге формируются крупные трещины, делая поверхность покрываемого металла доступной для компонентов коррозионной среды. Даже нанесение второго слоя не способствует повышению сплошности (см. рис. 3, в).

На рис. 4 показаны однослойные и двуслойные  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -покрытия, полученные при различном соотношении алюмогеля и кремнегеля. Очевидно, что такие пленки имеют большое количество трещин, нарушающих сплошность покрытия. Такие свойства покрытиям сообщает компонент гелей  $SiO_2$ , что согласуется с литературными данными [15, 16], где отмечается большая усадка оксидно-кремниевых пленок при высушивании и отжиге, сопровождающаяся растрескиванием слоя.





**Рис. 3.** SEM-изображения образцов стали с двуслойными покрытиями: *a* -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (из геля с  $\text{pH} = 5$ ); *б* -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (из геля с  $\text{pH} = 9.5$ ); *в* -  $\text{SiO}_2$  (из геля с  $\text{pH} = 9.5$ ); *г* - образец без покрытия, отожжённый при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха



**Рис. 4.** SEM-изображения однослойных (*a*, *б*) и двуслойных (*в*, *г*) покрытий, полученных из геля  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при соотношении компонентов: 4:1 (*a*, *в*) и 1:4 (*б*, *г*)

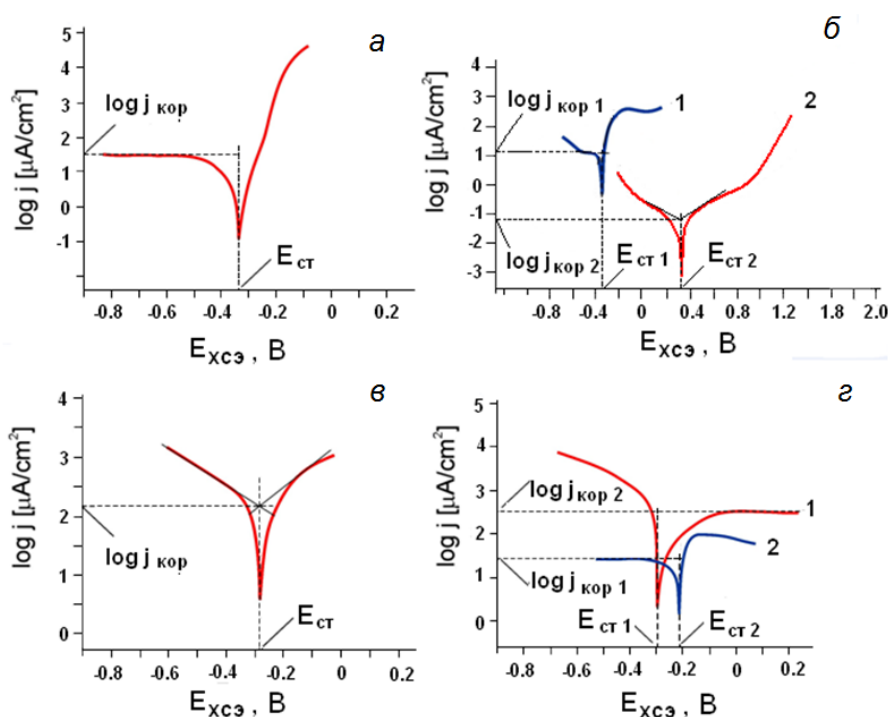
## 2. Оценка качества покрытий на основе коррозионных диаграмм

На рис. 5 приведены коррозионные диаграммы образцов стали без покрытия и с керамическими покрытиями в естественно аэрированном 3.5%-ном растворе хлорида натрия. Видно, что значения стационарных потенциалов ( $E_{\text{ст}}$ ) исследуемых образцов с покрытиями, полученными из щелочных гелей (см. рис. 5, *б* (кривая 1), *в*, *г*), близки по своим значениям к  $E_{\text{ст}}$  стали без покрытия (см. рис. 5, *а*). На этих образцах покрытия в той или иной степени дефектны. В случае образца со слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученным из геля с кислотной пептизацией дисперсии бемита (см. рис. 5, *б*, кривая 2), сдвиг стационарного потенциала образца превышает  $0.7\text{ В}$  в положительном направлении (по сравнению с  $E_{\text{ст}}$



исходного образца). Это характеризует сформированный слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как эффективный (бездефектный) физический барьер, предотвращающий контакт металла с коррозионной средой.

Следует также отметить, что коррозия стали без покрытия протекает с катодным контролем скорости процесса – лимитируется скоростью подвода растворенного кислорода (катодного деполяризатора) к корродирующей поверхности металла. Покрытия, как видно, изменяют характер анодной и катодной ветвей коррозионной диаграммы, и коррозионный процесс может протекать как с катодным, так и с анодным контролем скорости. Расчет плотности тока коррозии ( $\log j_{\text{кор}}$ ) показал, что в рамках данного исследования только однокомпонентные пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и двухкомпонентные пленки с высоким содержанием оксида алюминия обладают более или менее хорошо выраженными защитными свойствами по отношению к основе.  $j_{\text{кор}}$  имеют значения,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ : 35.5 (без покрытия), 11.2 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , щелочной гель), 0.11 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кислый гель) и 28.2 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , 4:1).



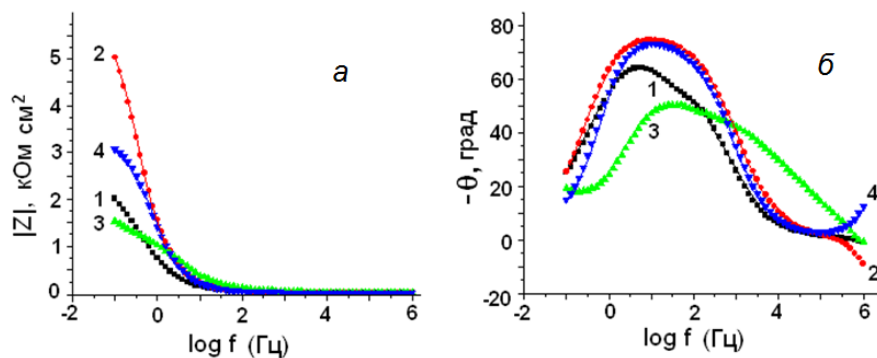
**Рис. 5.** Коррозионные диаграммы образцов стали 08кп: *а* – в исходном состоянии ( $E_{\text{ст}} = -335$  мВ) и с двухслойными покрытиями: *б* – с оксидно-алюминиевым, полученным из гелей со щелочной (кривая 1,  $E_{\text{ст}} = -350$  мВ) и кислотной (кривая 2,  $E_{\text{ст}} = 410$  мВ) пептизацией; *в* – с оксидно-кремниевым покрытием, полученным из геля со щелочной пептизацией ( $E_{\text{ст}} = -280$  мВ); *г* – с двухкомпонентным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -покрытием, полученным из смеси гелей со щелочной пептизацией при соотношении компонентов 1:4 (кривая 1,  $E_{\text{ст}} = -295$  мВ) и 4:1 (кривая 2,  $E_{\text{ст}} = -215$  мВ). Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Температура  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$

### 3. Оценка качества покрытий на основе данных электрохимической импедансной спектроскопии

Кинетику коррозии образцов стали без покрытия и с покрытиями изучали методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в достаточно жестких условиях – в естественно аэрированном 3.5%-ном растворе хлорида натрия при потенциале разомкнутой цепи. На рис. 6 показаны диаграммы Боде (модуль импеданса  $|Z|$  и фазовый угол



$\theta$  как функция частоты переменного тока) для образцов с двуслойными покрытиями, показавшими значения плотности тока коррозии менее высокие, чем у контрольного образца. Из рисунка видно, что наилучшие параметры (наибольшие значения  $|Z|$  и  $\theta$ ) имеют образцы с оксидно-алюминиевым покрытием, полученным из кислого геля (кривые 2) и двухкомпонентные  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -покрытия.



**Рис. 6.** Зависимости модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от частоты переменного тока для образцов стали: 1 – без покрытия; 2 – с двуслойным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытием (из геля с  $\text{pH} = 5$ ); 3 – с двуслойным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытием (из геля с  $\text{pH} = 9$ ), 4 – с двуслойным двухкомпонентным  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -покрытием (соотношение компонентов 4:1). Параметры импеданса измерены после 0.5 ч погружения образцов в 3.5%-ный NaCl, температура  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$

Моделирование системы металл-оксид-раствор проводили при помощи эквивалентной электрической цепи (ЭЭЦ), показанной на рис. 7. В данной ЭЭЦ  $R_{el}$  – сопротивление электролита между исследуемым и вспомогательным электродами;  $R_p$  – резистивный компонент покрытия;  $CPE$  – элемент постоянной фазы (показатель неидеальности емкости покрытия), Импеданс  $Z_{CPE}$  может быть представлен выражением [12, 19]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n},$$

где  $Q$  – константа элемента  $CPE$  ( $\text{F cm}^{-2}\text{s}^{-(1-n)}$ );  $\omega$  – круговая частота,  $\omega = 2\pi f$  ( $\text{рад s}^{-1}$ );  $j^2 = -1$  и  $n$  – показатель степени элемента  $CPE$  (показывает угол депрессии, который характеризует деформацию емкостной петли на диаграмме Найквиста).  $CPE$  можно определить как емкость, когда  $n = 1$ , как сопротивление, когда  $n = 0$ , и как сопротивление Варбурга, когда  $n = 0,5$ .

Были рассчитаны значения параметров ЭЭЦ для стали с покрытиями в зависимости от времени контакта образцов с коррозионной средой, результаты расчета представлены в таблице. Как видно, для всех покрытий характерно увеличение значений параметра  $Q$ . Такое поведение связано с возрастанием емкости покрытия, обусловленным проникновением раствора в поры и увеличением площади контакта оксидного слоя с раствором, что сопровождается также снижением величин  $R_p$  и  $n$ .



**Рис. 7.** ЭЭЦ для интерпретации данных электрохимической импедансной спектроскопии металла с покрытиями барьерного типа



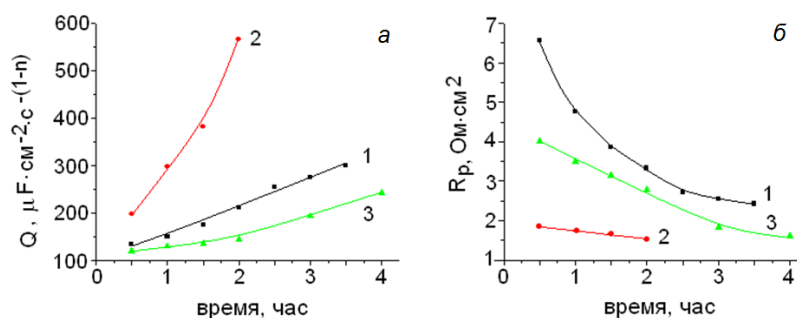


Необходимо отметить, что начальные значения параметра  $CPE$  ( $Q$  и  $n$ ) слоев  $Al_2O_3$ , полученного из геля с  $pH = 5$ , и двухкомпонентного  $Al_2O_3-SiO_2$  имеют соизмеримые значения. При этом скорость снижения величины  $n$  в обоих случаях составляет  $0.026 \text{ ч}^{-1}$  ( $R^2 = -0.99$ ), но скорость увеличения параметра  $Q$  и снижения  $R_p$  однокомпонентного покрытия почти в два раза выше, чем двухкомпонентного (рис. 8). Достаточно высокие значения параметра  $n$  свидетельствует об удовлетворительном качестве сформированного слоя, но однако их нельзя отнести к чисто емкостным вследствие наличия пор, постепенно вовлекаемых в контакт с электролитом.

Покрытие  $Al_2O_3$ , полученное из геля с  $pH = 9$ , коррозионных испытаний не выдерживает вследствие существенно более высокой дефектности и проницаемости покрытия, что согласуется с данными, полученными другими методами.

**Таблица.** Значения параметров ЭЭЦ для образцов с покрытиями в условиях контакта с 3.5%-ным раствором хлорида натрия

Покрытие	Время, ч	Параметры ЭЭЦ		
		CPE		$R_p, \text{ Ом см}^{-2}$
		$Q, \mu\text{F см}^{-2} \text{ с}^{-(1-n)}$	$n$	
$Al_2O_3$ – получено из геля с $pH = 5$	0.5	132.6	0.84	6.57
	1.0	149.3	0.84	4.76
	1.5	174.9	0.82	3.86
	2.0	211.4	0.81	3.33
	2.5	253.3	0.79	2.71
	3.0	274.3	0.78	2.55
	3.5	299.1	0.77	2.43
$Al_2O_3$ – получено из геля с $pH = 9$	0.5	197.8	0.59	1.85
	1.0	297.6	0.55	1.71
	1.5	381.5	0.53	1.68
	2.0	566.2	0.49	1.53
	3.0	Резкое возрастание		Резкое снижение
	4.0			
$Al_2O_3 - SiO_2$	0.5	119.7	0.86	4.02
	1.0	129.5	0.85	3.49
	1.5	134.8	0.85	3.15
	2.0	144.7	0.83	2.78
	3.0	193.2	0.80	1.83
	4.0	242.4	0.77	1.61



**Рис. 8.** Параметры ЭЭЦ  $Q$  (а) и  $R_p$  (б) в зависимости от времени контакта с 3.5%-ным раствором  $NaCl$  при температуре  $(23 \pm 1) \text{ } ^\circ\text{C}$  стали: 1 – с двуслойным  $Al_2O_3$ -покрытием (из геля с  $pH = 5$ ); 2 – с двуслойным  $Al_2O_3$ -покрытием (из геля с  $pH = 9$ ); 3 – с двуслойным двухкомпонентным  $Al_2O_3-SiO_2$ -покрытием (соотношение компонентов 4:1)



## Выводы

В данной работе изучено влияние рН на характеристики алюминий- и кремний-содержащих золь-гель систем, а также на свойства оксидных покрытий, сформированных на низколегированной стали 08кп из этих коллоидов.

Гели, полученные с применением пептизатора – уксусной кислоты, проявляют высокую коррозионную активность, которая в наибольшей степени проявляется при высушивании слоя геля на металле. Применительно к алюмогелю эта проблема была решена нами ранее путем высушивания слоя в парах аммиака [13, 14], применительно к кремнегелю этот прием оказался неэффективен. Применение гелей с пептизацией частиц гидратированных оксидов с помощью раствора аммиака (рН = 9-11) позволяет предотвратить развитие коррозии стали в процессе нанесения и сушки покрытия. Вместе с тем, при щелочной пептизации формируются более крупные частицы гидратированных оксидов алюминия и кремния.

Покрытия были сформированы из кислых и щелочных алюмогелей и щелочного кремнегеля, а также смеси щелочных алюмо- и кремнегелей при различном соотношении компонентов. Установлено, что однокомпонентное SiO<sub>2</sub>-покрытие и присутствие SiO<sub>2</sub> в двухкомпонентных покрытиях приводит к образованию микротрещин, что негативно сказывается на противокоррозионных свойствах пленок.

С применением вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии изучены защитные свойства покрытий в 3.5%-ном растворе хлорида натрия при температуре (23±1) °С. На основании коррозионных диаграмм рассчитаны плотности тока коррозии и показано, что только однокомпонентные Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-пленки и двухкомпонентные пленки с высоким содержанием оксида алюминия обладают защитным эффектом. Данные электрохимической импедансной спектроскопии использованы для моделирования границы раздела фаз металл-пленка-электролит с помощью эквивалентной электрической цепи. Рассчитаны значения параметров цепи и их изменение в зависимости от времени экспозиции образца в коррозионной среде. Лучшие результаты показали оксидно-алюминиевые пленки, полученные из алюмогеля с рН = 5, и двухкомпонентные Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-пленки состава 4:1.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370030\_р\_а.*

## Литература

1. Коррозия: Справочник / под ред. Л.Л. Шрайера. М.: Металлургия, 1981. 632 с.
2. Bahuguna G., Kumar Mishra N., Chaudhary P., Kumar A., Singh R. Thin Film Coating through Sol-Gel Technique. *Research Journal of Chemical Sciences*. 2016. V. 6(7). P. 65-72.
3. Durán A., Castro Y., Conde A., Damborenea J.J. Sol-Gel Protective Coatings for Metals. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Sol-Gel Protective Coatings for Metals*. Berlin: Springer, 2018. P. 2369–2433. DOI: 10.1007/978-3-319-32101-1\_70.
4. Zheludkevich M.L., Miranda Salvado I., Ferreira M.G.S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry*. 2005. V. 15. P. 5099-5111. DOI: 10.1039/b419153f.
5. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009. V. 64. P. 327-338. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.010.
6. Yoldas B.E. Alumina sol preparation from alkoxides. *Ceramic Society Bull.* 1975. V. 54. P. 289-290.



7. **Yoldas B.E.** Patent US №: 3,944,658. 1976.
8. **Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А.** Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа», Изд-во «Элмор», 2008. 255 с.
9. **Doodman P., Faghihi-Sani M.A., Barati N., Afshar A.** Alumina nanostructured coating for corrosion protection of 316L stainless steel. *International Journal Nano Dimens.* 2014. V. 5(1). P. 27-33. DOI: 10.7508/ijnd.2014.01.004.
10. **Tiwari S.K., Sahu R.K., Pramanick A.K., Singh R.** Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating for enhancement of corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology.* 2011. V. 205. P. 4960-4967. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.087.
11. **Alan G., Sajin G., Tinu T., Vibhath K., Sreejith M.** Corrosion Behavior of Sol-Gel Derived Nano-Alumina Film. *International Journal of Scientific & Engineering Research.* 2016. V. 7. N 3. P. 130-139.
12. **Ruhi G., Modi O.P., Singh I.B.** Corrosion behaviour of nano structured sol-gel alumina coated 9Cr-1Mo ferritic steel in chloride bearing environments. *Surface and Coatings Technology.* 2009. V. 204. P. 359-365. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.07.044.
13. **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M.** Characterization of the properties of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films formed on structural steel by the sol-gel method. *Condensed Matter and Interphases.* 2020. V. 22. N 1. P. 39-47. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2527.
14. **Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М.** Применение золь-гель метода для нанесения оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированную сталь. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2019. Т. 27. № 2. С. 59-68. DOI: 10.47188/0869-5326\_2019\_27\_2\_59.
15. **Mora L.V., Naik S., Paul S., Dawson R., Neville A., Barker R.** Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology.* 2017. V. 324. P. 368-375. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.063.
16. **Mora L.V., Taylor A., Paul S., Dawson R., Wang C., Taleb W., Owen J., Neville A., Barker R.** Impact of silica nanoparticles on the morphology and mechanical properties of sol-gel derived coatings. *Surface and Coatings Technology.* 2018. V. 342. P. 48-56. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.080.
17. **Gasiorek J., Szczurek A., Babiarczuk B., Kaleta J., Jones W., Krzak J.** Functionalizable Sol-Gel Silica Coatings for Corrosion Mitigation. *Materials.* 2018. V. 11. P. 197. DOI:10.3390/ma11020197.
18. **Phanasgaonkar A., Raja V.S.** Influence of curing temperature, silica nanoparticles and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology.* 2009. V. 203. P. 2260-2271. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.020.
19. **Singh I.B., Modi O.P., Ruhi G.** Development of sol-gel alumina coating on 9Cr-1Mo ferritic steel and their oxidation behavior at high temperature. *Journal Sol-Gel Science and Technology.* 2015. V. 74. P. 685-691. DOI:10.1007/s10971-015-3649-9.

Поступила в редакцию 01.12.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021