

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2527>

Поступила в редакцию 31.01.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 677.633:620.193

Характеристика свойств тонких пленок Al_2O_3 , сформированных на конструкционной стали золь-гель методом

© 2020 Е. П. Гришина^{а,б}, Н. О. Кудрякова^а, Л. М. Раменская^а

^аИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново 153045, Российская Федерация

^бИвановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, пр. Строителей, 33, Иваново 153040, Российская Федерация

Аннотация

Золь-гель метод применен для получения одно- и двойнослойных оксидно-алюминиевых пленок на поверхности конструкционной стали 08кп для защиты от коррозии. Золь-гель систему готовили по методу Йолдаса путем гидролитической поликонденсации изопророксида алюминия в присутствии уксусной кислоты при температуре 85-90 °С. Измерены рН, размер и дзета-потенциал частиц бемита, а также изучено коррозионное поведение стали в полученных коллоидах. При комнатной температуре слой гидрогеля бемита наносили путем погружения образцов стали в гель, выдержки в нем и последующей сушки в присутствии паров аммиака с целью подавления коррозии. Термообработку при 500 °С в атмосфере воздуха применяли для разложения бемита с образованием оксида алюминия и закрепления пленки на поверхности субстрата. Второй слой пленки наносили аналогичным образом поверх полностью сформированного первого слоя. Морфология поверхности полученных пленок изучена методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Электрохимические методы исследования – потенциометрия, вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия были применены для сопоставительного исследования противокоррозионных свойств одно-и двойнослойных оксидно-алюминиевых покрытий на стали в 3.5 %-ном растворе хлорида натрия.

Показано, что покрытия, полученные по описанной схеме, обладают хорошей адгезией к поверхности стали. По сравнению с контрольным образцом для стальных электродов с покрытием характерно смещение стационарного потенциала более чем на 0.6 В, а начало активного электрохимического окисления – более чем на 1 В в положительном направлении. Происходит изменение кинетики анодных и катодных процессов, что в совокупности приводит к снижению коррозионного тока более чем на 2 порядка.

Применение метода электрохимической импедансной спектроскопии позволило установить 2.5 часовую высокую противокоррозионную эффективность двойнослойного оксидно-алюминиевого покрытия на стали в растворе хлорида натрия.

Ключевые слова: золь-гель метод, оксид алюминия, пленки, нанесение, конструкционная сталь, коррозия.

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Администрации Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370030_p_a.

Для цитирования: Гришина Е. П., Кудрякова Н. О., Раменская Л. М. Характеристика свойств тонких пленок Al_2O_3 , сформированных на конструкционной стали золь-гель методом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 39–47. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2527>

✉ Гришина Елена Павловна, e-mail: epg@isc-ras.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Конструкционные стали, в том числе низкоуглеродистые, как известно, одни из наиболее востребованных конструкционных металлов. Вместе с тем они характеризуются низкой коррозионной стойкостью, поэтому изделия требуют эффективной противокоррозионной защиты, которую могут обеспечить, в частности, оксидные (керамические) покрытия. Керамические покрытия (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и другие) обладают высокой химико-термической устойчивостью, поэтому представляют большой практический интерес, обычно наносятся на металлы для улучшения их характеристик в высокотемпературных агрессивных средах [1–5]. В водных растворах они, как правило, имеют высокие электрохимические потенциалы и относятся к катодным покрытиям, поэтому могут выполнять свои задачи при условии, что не будут иметь пор, трещин и образуют физический барьер для проникновения раствора к стальной подложке [6].

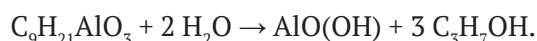
Для нанесения оксидных покрытий на металлическую основу могут быть применены различные методы – химическое или физическое осаждение из газовой фазы, плазменное напыление, электрофорез, золь-гель осаждение [7–12]. Большой интерес представляет золь-гель метод получения оксидных пленок на металлах, основанный на регулируемой гидролитической поликонденсации органических, либо неорганических соединений металлов и/или кремния [2, 13–15]. При этом свойства нанесенных слоев определяются как размерами и формой синтезируемых частиц, так и их химической природой. Перспективными являются тонкие пленки оксида алюминия Al_2O_3 , так как они характеризуются отличными диэлектрическими свойствами и высокой термической и химической устойчивостью [16]. Однако при нанесении покрытия, например, на низколегированную сталь, возникают проблемы, связанные с коррозионным воздействием золь-гель системы на субстрат при формировании пленки (стадии погружения в коллоидный раствор и сушки слоя), усадкой пленки при сушке и термофиксации [17]. Это приводит к ухудшению адгезии покрытия к субстрату, проникновению растворов через сквозные поры покрытия к границе раздела фаз металл/пленка. Более надежными защитными свойствами характеризуются многослойные пленки Al_2O_3 [6]. Способы нанесения слоев и, соответственно, защитные эффекты могут существенно различаться. В данной работе приводятся результаты сопоставительных исследований свойств защитных однослойных и двой-

нослойных Al_2O_3 покрытий, полученных на низколегированной стали 08кп золь-гель методом с применением процедуры Йолдаса.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение золь-гель системы

Дисперсию бемита готовили из изопропоксида алюминия (АИПО), Acros organics, 98 %, в соответствии с процедурой Йолдаса [18]. АИПО растворяли в горячей (85–90 °С) дистиллированной воде при непрерывном перемешивании. При этом протекала реакция гидролиза АИПО с образованием золя бемита $AlO(OH)$:



Пептизацию полученных частиц проводили в течение примерно 24 ч при температуре 85–90 °С с применением уксусной кислоты (х.ч.). Молярное соотношение компонентов реакционной смеси АИПО/ H_2O /кислота составляло 1/100/0.15. Золь-гель переход с образованием полупрозрачного геля наблюдался через ~ 12 ч выдержки раствора при указанной температуре. Физико-химические характеристики коллоидных систем определяли с помощью рН-метра Kellymeter pH-009(I) (Kelly Union Electronics, Гонконг) и анализатора размера частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

2.2. Подготовка образцов стали 08кп

Покрытие наносили на сталь конструкционную углеродистую 08кп (состав, %: Fe ~98 %, С 0.05–0.11; Si до 0.03; P до 0.035; As до 0.08; S до 0.04; Mn 0.25–0.5; Ni до 0.25; Cr до 0.1; Cu до 0.25 [19]). Образцы обезжиривали в ацетоне, затем в щелочном растворе при температуре 70–75 °С в течение 30 минут, промывали горячей водой, высушивали.

2.3. Нанесение покрытия

Образцы погружали в гель бемита, выдерживали в нем в течение 3 минут, затем извлекали. Слой гидрогеля бемита высушивали в воздушно-аммиачной среде при комнатной температуре [17]. Далее проводили термообработку образца с высушенной пленкой в атмосфере воздуха при температуре 500 °С в течение 1 часа. При получении двойнослойного покрытия второй слой наносили поверх термофиксированного первого слоя, сушили и термообработывали, как и первый. Как следует из литературных данных [7, 13, 20, 21], в результате термических обработок при указанной температуре бемит разлагается с образованием $\gamma-Al_2O_3$. Привнесенные органические анионы также разлагаются до CO_2 и H_2O .

2.4. Исследование свойств Al_2O_3 покрытий

Морфология Al_2O_3 покрытий была изучена методами электронной сканирующей микроскопии, SEM (сканирующий электронный микроскоп Vega 3 SBH, Tescan, Чехия) и атомно-силовой микроскопии, AFM (сканирующий атомно-силовой микроскоп SOLVER 47 PRO, «NT-MDT», Россия).

Коррозионные свойства системы металл/оксид (Al_2O_3) были изучены в 3.5 %-ном водном растворе NaCl при температуре 25 ± 1 °C. Потенциометрические и вольтамперометрические исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием импульсного потенциостата PI 50-Pro-3 с автоматической регистрацией данных и программным обеспечением PS Pack2, (ООО «Элинс», Россия). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, контурный электрод – Pt. Метод электрохимической импедансной спектроскопии был использован для оценки защитных свойств покрытия при потенциале разомкнутой цепи, напряжение на ячейке 10 мВ, интервал частот переменного тока 10^{-2} – 10^6 Гц, противэлектрод – Pt/Pt-чернь. Исследования проводили с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A («Solartron Analytical», Великобритания), программное обеспечение ZPlot и ZView2.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Коррозионное поведение стали в гидрогеле бемита

В результате гидролиза изопропоксид алюминия дисперсия бемита имеет следующие характеристики: pH = 8, средний размер частиц

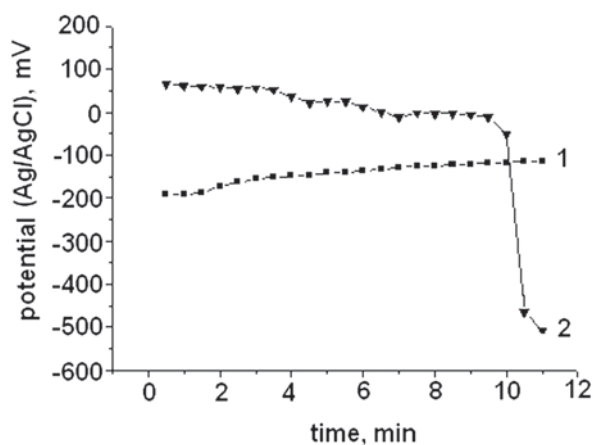


Рис. 1. Изменение потенциала образцов стали 08кп в коллоидных системах без пептизатора (1) и с CH_3COOH (2). Температура 23 °C

1234 нм, дзета-потенциал 0.4–0.6 мВ. Согласно процедуре Йолдаса, для пептизации частиц бемита и осуществления золь-гель перехода была введена уксусная кислота. В результате этого полученный коллоидный раствор имеет значение pH = 5, средний размер частиц 300 нм, дзета-потенциал 32–35 мВ. Если при pH = 8 сплавы с высоким содержанием железа достаточно коррозионно-устойчивы, то по мере повышения кислотности возрастает риск развития коррозионного процесса. На рис. 1 показано изменение потенциала образцов стали в исходной дисперсии и гидрогеле $AlO(OH)$. Наблюдается разнонаправленное изменение стационарного потенциала E_{st} , обусловленное различием водородного показателя коллоидных систем. В слабощелочном растворе происходит постепенное облагораживание потенциала, в то время как в слабокислом – постепенное снижение величины E_{st} в течение первых 10 мин и скачкообразное – на 11–12 минутах погружения. По-видимому, такие изменения потенциала стали происходят и в тонком влажном слое бемита даже после извлечения образца из коллоида, вследствие чего появляются признаки развития коррозионного процесса – окрашивание слоя, характерное для соединений Fe(III). Было установлено, что этот процесс негативно влияет на адгезию покрытия к субстрату, и его удалось устранить путем осуществления высушивания слоя гидрогеля в воздушно-аммиачной среде [17].

3.2. Морфология Al_2O_3 -покрытий

На рис. 2 отображена морфология исходной и термообработанной поверхности стали, а также однослойного Al_2O_3 покрытия, нанесенного на сталь. На SEM-изображениях видно, что покрытие тонкое, просматривается исходная структура субстрата. Пленка непроницаема для кислорода воздуха, и продукты окисления железа не образуются. На AFM-изображении покрытия (рис. 2г) видно, что частицы оксида алюминия однородны по размеру и форме, причем их размер не превышает 200 нм.

Различия между одно- и двойнослойным покрытиями как по внешнему виду, так и по отношению к царапанью показаны на рис. 3. Как видно, второй слой покрытия ложится на предыдущий неравномерно. Однако очевидны более высокие адгезия к подложке и пластичность покрытия.

3.3. Коррозионное поведение стали в растворе хлорида натрия

Высокоинформативными методами исследования коррозионного поведения металлов в

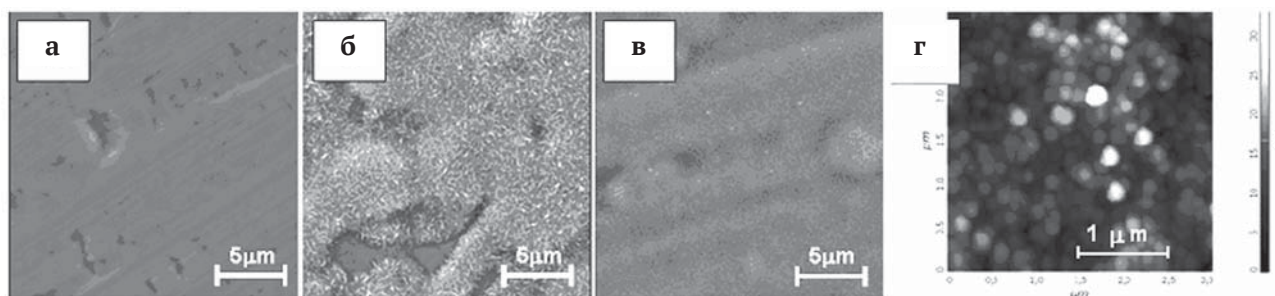


Рис. 2. SEM –изображения исходной (а) и термоокисленной (б) поверхности стали, а также стали с оксидно-алюминиевым покрытием (в); AFM – изображение покрытия (г)

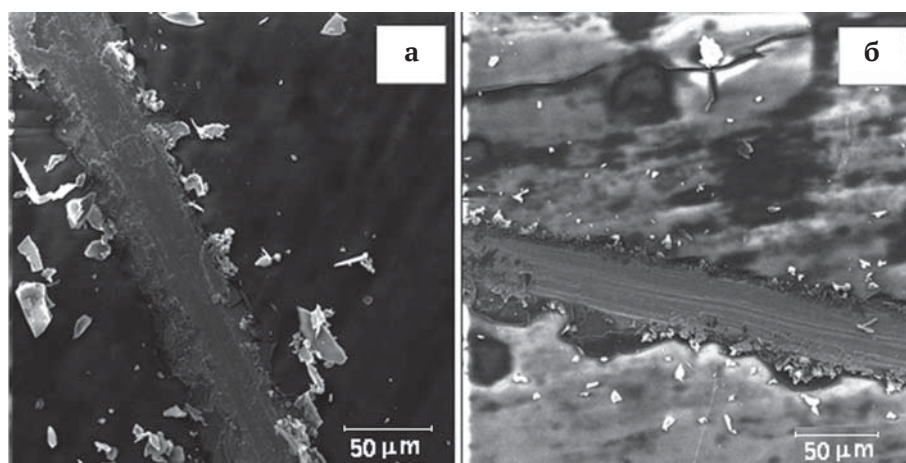


Рис. 3. SEM- изображение царапины, нанесенной на однослойное (а) и двойнойное (б) оксидно-алюминиевое покрытие на стали

электропроводных средах являются электрохимические методы – вольтперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия [22,23]. На рис. 4 показаны коррозионные диаграммы (диаграммы Эванса) исходного образца стали 08кп и образцов с одно- и двойнойной покрытием. Сформированные на поверхности стали оксидно-алюминиевые пленки изменяют коррозионно-электрохимическое поведение металла, которое было изучено в 3.5 %-ном растворе NaCl. Как видно, покрытие способствует смещению стационарного потенциала электрода в положительном направлении более чем на 600 мВ, изменяет характер анодного и катодного процессов, протекающих на границе раздела электрод/электролит. Анализ диаграммы Эванса для стального электрода без покрытия показал, что коррозионный процесс протекает с катодным контролем скорости (вследствие возникновения предельного диффузионного тока кислорода, восстановление которого обеспечивает катодную деполаризацию электрода).

Оксид алюминия обладает диэлектрическими свойствами, а пленка может изолировать поверхность металла от электролита. Благодаря

этому активное электрохимическое окисление стали с пленочным покрытием смещено более чем на 1 В в положительном направлении по сравнению с контрольным образцом. Изменение кинетики анодных и катодных процессов в совокупности приводит к снижению коррозионного тока более чем на 2 порядка. Электрод с двойнойной покрытием имеет немного более положительный стационарный потенциал, но характер поляризационных кривых электродов с одно- и двойнойной покрытиями схожий.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии был применен для изучения состояния границы раздела электрод/электролит и изменений, возникающих при проникновении электролита сквозь поры пленки к поверхности металла. На рис. 5 показаны частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла (диаграммы Боде) образцов стали 08кп после 0.5 ч выдержки в 3.5 %-ном растворе NaCl. Как видно, электроды с покрытием характеризуются более высокими значениями импеданса и фазового угла по сравнению с контрольным образцом. Анализ низкочастотной части спектра им-

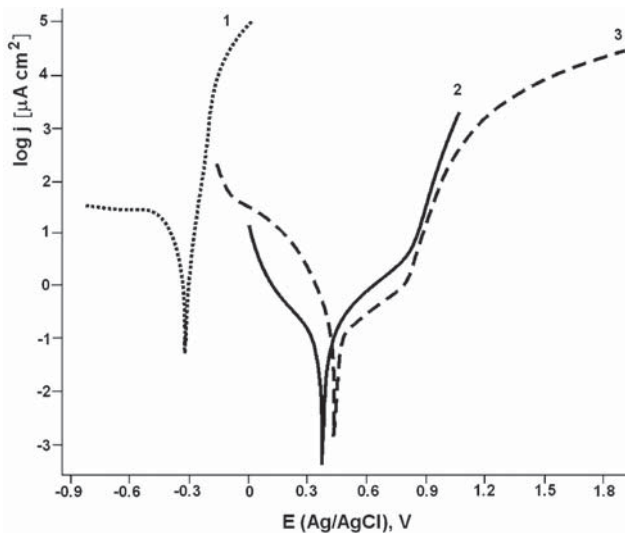


Рис. 4. Коррозионные диаграммы стального электрода без защитного покрытия (1) и с оксидно-алюминиевым однослойным (2) и двойнослойным (3) покрытиями

педанса показывает значительно более эффективную защиту поверхности стали двойнослойным покрытием: при $f = 0.01$ Гц $|Z| > 10^6$ Ohm cm², в то время как для электродов с однослойным покрытием и без покрытия $|Z| < 10^4$ Ohm cm². Кроме того, электрод с двойнослойным покрытием показывает переменноточковое поведение, близкое к чисто емкостному (в широком диапазоне частот значение фазового угла приближается к -90° , а зависимость $\log |Z| - \log f$ имеет линейный вид).

Однослойное покрытие, по-видимому, имеет некоторое количество сквозных пор. Поэтому по характеру изменения частотные зависимости импеданса и фазового угла такого электрода и исходного образца аналогичны. Полученные зависимости (рис. 5а,б, кривые 1 и 2) моделируются стандартной эквивалентной электрической цепью (ЭЭЦ) для корродирующего металла с дефектным (пористым) пассивным покрытием [7], показанной на рис. 6а. Вместе с тем, для стали с двойнослойным покрытием (рис. 5а,б, кривые 3) применима ЭЭЦ для металла с беспористым покрытием [24], рис. 6б. В этих эквивалентных электрических цепях: R_{el} – сопротивление электролита, CPE – элемент постоянной фазы, отражающий неидеальную емкость покрытия, R_{po} – сопротивление покрытия/слоя продуктов коррозии, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя на границе раздела фаз металл|электролит, R_{ct} – сопротивление переноса заряда, R_p – резистивный компонент Al_2O_3 -покрытия. Импеданс Z_{CPE} представлен выражением [25,26]:

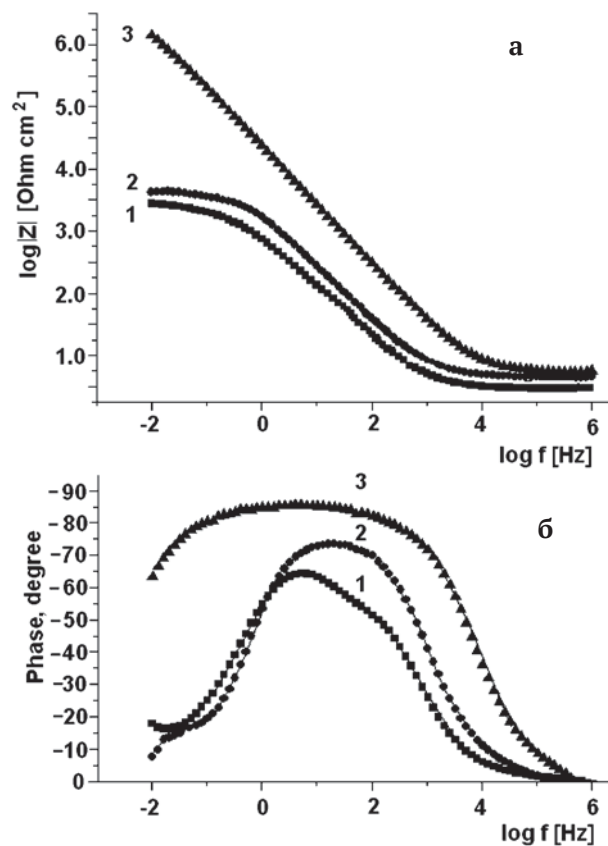


Рис. 5. Частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла (б) образцов стали 08кп после 0.5 ч выдержки в 3.5 %-ном растворе NaCl: без покрытия (1), с Al_2O_3 -покрытием – однослойным (2) и двойнослойным (3)

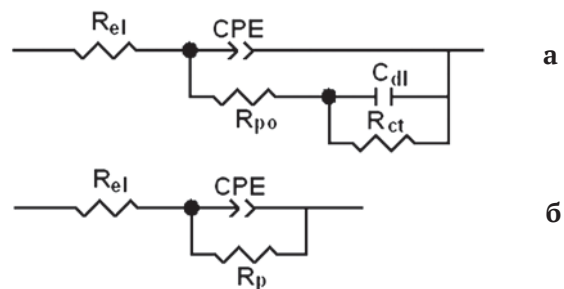


Рис. 6. Модели эквивалентных электрических цепей корродирующего металла с непроводящим покрытием (а) и металла с изолирующим покрытием (б). Обозначения элементов ЭЭЦ приведены в тексте

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

где Q – константа элемента CPE ($F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-n)}$); ω – круговая частота, $\omega = 2\pi f$ (rad s^{-1}); $j^2 = -1$ и n – показатель степени элемента CPE (показывает угол депрессии, который характеризует

деформацию емкостной петли на диаграмме Найквиста). В случае, когда $n = 1$, элемент CPE преобразуется в емкость.

Рассчитанные параметры ЭЭЦ для корродирующего стального электрода без покрытия и для электродов с покрытием приведены в таблице. Из этих данных следует, что тонкая оксидно-алюминиевая пленка препятствует активному развитию коррозионного процесса и образованию рыхлого слоя продуктов коррозии. Однако, по-видимому, из-за наличия сквозных пор, через 0.5 ч после начала коррозионных испытаний раствор уже проникает к границе раздела металл/электролит. К окончанию испытаний величины C_{dl} и R_{ct} у контрольного образца и образца с однослойным покрытием имеют близкие значения.

Двойнослойное покрытие характеризуется низкими более чем на порядок значениями емкости по сравнению с однослойным покрытием и очень высоким значением резистивной компоненты покрытия, что связано с большей толщиной оксидного слоя. При этом значение показателя степени $n > 0.9$. В работе [27] показано,

что при $1 > n > 0.9$, значение Q ($F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{(1-n)}$) может быть приравнено к емкости пленки (покрытия) C_f ($F \text{ cm}^{-2}$). Как видно из табл. и на рис. 7, после 2.5 ч контакта с коррозионной средой у образца с двойнослойным покрытием происходит увеличение емкости более чем на порядок, что свидетельствует о заполнении порового пространства пленки электролитом и фактическом прекращении защитного действия покрытия. При этом переменноточковое поведение такого электрода напоминает поведение электрода с однослойным покрытием.

4. Выводы

Проведенные исследования показали, что на низколегированной конструкционной стали с применением золь-гель метода возможно получить пленки оксида алюминия с удовлетворительной адгезией к субстрату. Двойнослойная пленка создает физический барьер для проникновения коррозионно-активного раствора к поверхности металла, эффективность которого превышает 2.5 часа. Вместе с тем, полученные

Таблица. Параметры эквивалентной электрической цепи исследуемых электродов в 3.5 % растворе хлорида натрия в зависимости от времени погружения

Время, ч	R_{el} , Ohm cm ²	Q , $\mu F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-n)}$	n	R_{po} , kOhm cm ²	C_{dl} , mF cm ⁻²	R_{ct} , kOhm cm ²	R_p , kOhm cm ²
Сталь без покрытия							
0.5	7,2	311,7	0.75	2,80	21.9	3.7	–
1.0	7,3	353,7	0.76	2,52	16.6	1.9	–
1.5	7,2	387,4	0.76	2,28	13.2	1.5	–
2.0	7,2	418,2	0.76	2,14	12.9	1.6	–
2.5	7,2	457,6	0.76	2,06	13.2	1.7	–
3.0	7,2	492,1	0.76	2,06	13.7	1.7	–
Сталь с однослойным Al ₂ O ₃ покрытием							
0.5	4.5	105.9	0.86	3.96	8.1	1.1	–
1.0	4.5	125.7	0.85	2.86	8.5	1.5	–
1.5	4.4	143.6	0.85	2.42	9.4	1.6	–
2.0	4.4	162.4	0.86	2.18	10.3	1.5	–
2.5	4.5	173.6	0.86	1.86	12.2	1.3	–
3.0	4.6	197.0	0.85	1.87	14.0	1.5	–
Сталь с двухслойным Al ₂ O ₃ покрытием							
0.08	8.5	6.10	0.92				7333
0.5	5.8	7.87	0.93	–	–	–	3994
1.0	5.7	9.29	0.92	–	–	–	3291
1.5	5.7	10.16	0.91	–	–	–	2829
2.0	5.7	11.12	0.90	–	–	–	2514
2.5*	5.6	12.33	0.89	–	–	–	2083
3.0	5.5	146.6	0.78	10.8	2.3	3.5	–

* данное время ограничивает устойчивость покрытия к проникающему воздействию электролита

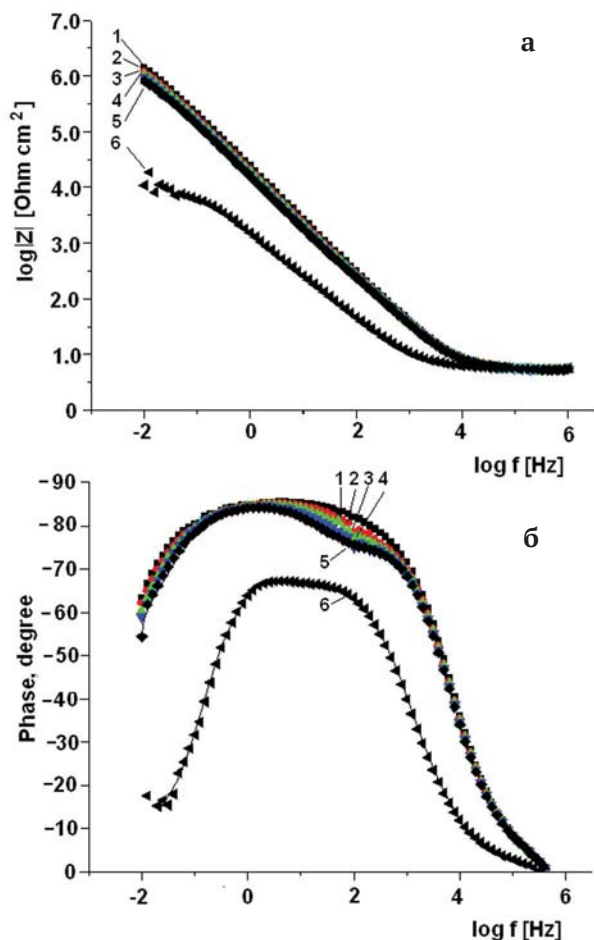


Рис. 7. Частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла (б) образцов стали 08кп с двойнослойным покрытием после выдержки в 3.5 %-ном растворе NaCl в течение 0.5 ч (1); 1.0 ч (2); 1.5 ч (3); 2.0 ч (4); 2.5 ч (5) и 3.0 ч (6)

покрытия обладают большей или меньшей проницаемостью по отношению к компонентам раствора. Это связано с термическим разложением и удалением продуктов разложения органических анионов, привнесенных в пленку на стадии приготовления гидрогелей бемита. Так как критический диаметр молекулы уксусной кислоты равен 5.1 \AA (радиус, соответственно, 2.55 \AA) [28], образующийся при термообработке слоя гидрогеля размер пор превышает таковой у молекулы воды (1.9 \AA [29]) и гидратированных ионов Cl^- (2.28 \AA [30]). Это способствует проникновению последних к поверхности металла. Частичное перекрытие пор первого слоя оксида алюминия путем нанесения второго слоя приводит к получению эффективной защитной пленки.

Благодарности

Электрохимическая импедансная спектроскопия и определение размера частиц и дзета-

потенциала проведены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Vert R., Carles P., Laborde E., Mariaux G., Meillo E., Vardelle A. Adhesion of ceramic coating on thin and smooth metal substrate: A novel approach with a nanostructured ceramic interlayer. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2012;21(6): 1128–1134. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11666-012-9798-2>
2. Guglielmi M. Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1997;8(1–3): 443–449. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02436880>
3. Bahuguna G., Mishra N. K., Chaudhary P., Kumar A., Singh R. Thin film coating through sol-gel technique. *Research Journal Chemical Sciences*. 2016;6(7): 65–72. E-ISSN 2231-606X
4. Kobayashi Y., Ishizaka T., Kurokawa Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. *Journal of Materials Science*. 2005;40: 263–283. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-005-6080-8>
5. 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 of Sol-Gel Science and Technology*. 2015;74: 685–691. DOI: <https://DOI.10.1007/s10971-015-3649-9>
6. Masalski J., Gluszek J., Zabrzanski J., Nitsch K., Gluszek P. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*. 1999;349: 186–190. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00230-8)
7. Tiwari S. K., Sahu R. K., Pramanick A. K., Singh R. Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al_2O_3 coating for enhancement in corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205: 4960–4967. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.087>
8. Oks M. E., Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G., Zolotukhin D. B. Ceramic coating deposition by electron beam evaporation. *Surface and Coatings Technology*. 2017;325: 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.042>
9. Xu P., Coyle T.W., Pershin L., Mostaghimi J. Superhydrophobic ceramic coating: Fabrication by solution precursor plasma spray and investigation of wetting behavior. *Journal Colloid Interface Science*. 2018;1(523): 35–44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.018>

10. Shu-Wei Y., Guan-Jun Y., Cheng-Xin L., Chang-Jiu L. Improving erosion resistance of plasma-sprayed ceramic coatings by elevating the deposition temperature based on the critical bonding temperature. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2018;27(1–2): 25–34. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0633-7>
11. Katagiri K., Tanaka Y., Uemura K., Inumaru K., Seki T., Takeoka Y. Structural color coating films composed of an amorphous array of colloidal particles via electrophoretic deposition. *NPG Asia Materials*. 2017;9(e355): 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1038/am.2017.13>
12. Alan G., Sajin G., Tinu T., Vibhath K., Sreejith M. Corrosion behaviour of sol-gel derived nano-alumina film. *International Journal. Scientific & Engineering Research*. 2016;7(3): 130–139. ISSN 2229-5518
13. Wang D., Bierwagen G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009;64(4): 327–338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
14. Stambolova I., Yordanov S., Lakov L., Blaskov V., Vassilev S., Alexandrova M., Jivov B., Kostova Y., Simeonova S., Balashev K. Development of new nanosized sol gel coatings on steel with enhanced corrosion resistance. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. 2018;4(1): 18–20. Режим доступа: <https://stumejournals.com/journals/ms/2018/1/18.full.pdf>
15. Kiele E., Senvaitiene J., Grigucevičienė A., Ramanauskas R., Raudonis R., Kareiva A. Sol-gel derived coatings for the conservation of steel. *Processing and Application of Ceramics*. 2015;9(2): 81–89. DOI: <https://doi.org/10.2298/PAC1502081K>
16. Nofz M. Alumina Thin Films. In: Klein L., Aparicio M., Jitianu A. (eds.) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Switzerland: Springer International Publishing, Inc.; 2016. 765–808 pp. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1_133
17. Grishina E. P., Kudryakova N. O., Ramenskaya L. M. Применение золь-гель метода для нанесения оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированную сталь *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2019;27(2): 59–68. Режим доступа: <http://www.galvanotekhnika.info/articles.php?y=2019&n=2&a=6>
18. Yoldas B. E., Transparent activated nonparticulate alumina and method of preparing same *Patent United States No. 3,944,658*. 1976.
19. ГОСТ 1050-88. *Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия*. М.: Стандартинформ.
20. Yang Q. I. Synthesis of $\gamma-Al_2O_3$ nanowires through a boehmite precursor route. *Bulletin of Materials Science*. 2011;34(2): 239–244. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0062-z>
21. Boumaza A., Favaro L., Ledion J., Sattonnay G., Brubach J. B., Berthet P., Huntz A. M., Roy P., Tetot R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182: 1171–1176. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.006>.
22. Aparicio M., Mosa J. Electrochemical characterization of sol-gel coatings for corrosion protection of metal substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88: 77–89. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4785-9>
23. Lazar A.-M., Wolfgang W. P., Marcelin S., Pébère N., Samélor D., Tendero C., Vahlas C. Corrosion protection of 304L stainless steel by chemical vapour deposited alumina coatings. *Corrosion Science*. 2014;81: 125–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.012>
24. Gaberšček M., Pejovnik S. Impedance spectroscopy as a technique for studying the spontaneous passivation of metals in electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1996;41(7/8): 1137–1142. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00464-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00464-5)
25. Yuan X.-Z.R., Song C., Wang H., Zhang J. Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications. London: Springer, Inc.; 2010. 420 p.
26. Pyun S.-I., Shin H.-C., Lee J.-W., Go J.-Y. Electrochemistry of insertion materials for hydrogen and lithium. Berlin: Springer, Inc.; 2012. 250 p.
27. Orazem M. E., Frateur I., Tribollet B., Vivier V., Marcelin S., Рйбире N., Bunge A. L., White E. A., Riemer D. P., Musiani M.. Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013;160(6): C215–C225. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.033306jes>
28. KNT group. *Production of sorbents and catalysts*. Режим доступа: <https://www.kntgroup.ru/ru/information/adsorptive>
29. Фок М. В. Геометрическая форма молекул воды. Краткие сообщения по физике ФИАН. 2002;3: 28–32. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/geometricheskaya-forma-molekul-vody/viewer>
30. Танганов Б. Б. О размерах гидратированных ионов (к проблеме опреснения морской воды). *Успехи современного естествознания*. 2009;12: 25–26. Режим доступа: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=14059>

Информация об авторах

Гришина Елена Павловна, д. т. н., доцент, главный научный сотрудник лаборатории 1–8 Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук; профес-

сор кафедры естественнонаучных дисциплин, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Российская Федерация; e-mail: epg@isc-ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8693-2930>.

Кудрякова Надежда Олеговна, к. т. н., н. с. лаборатории 1–8 Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Российская Федерация; e-mail:

kno@isc-ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1721-4422>.

Раменская Людмила Михайловна, к. х. н., доцент, с. н. с. лаборатории Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Российская Федерация; e-mail: lmr@isc-ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1492-8195>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.