



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT FOR
CORROSION PROTECTION**

Тип статьи: научная, оригинальная

Articale type: original

doi:10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-1

**Противокоррозионные Zr-содержащие золь-гель покрытия на
алюминиевом сплаве АМг6**

**О.А. Шлома, А.А. Абрашов✉, Н.Н. Гаврилова,
О. В. Жилина, Н.С. Григорян, Е.В. Новиков**

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Аннотация. Из-за высокой токсичности растворов хроматирования, в состав которых входят высокотоксичные соединения шестивалентного хрома, и формирующихся в них конверсионных покрытий, в большинстве стран приняты законы, ограничивающие или полностью запрещающие использование соединений $Cr(VI)$ в продукции машиностроения и электроники.

Настоящая публикация посвящена разработке процесса нанесения защитного золь-гель цирконийсодержащего покрытия на поверхность алюминиевого сплава АМг6.

Проведена оптимизация параметров процесса для осаждения функционального золь-гель покрытия, исследованы физико-химические и механические свойства покрытия, которое могло бы стать альтернативой токсичным хроматным покрытиям.

В процессе работы было установлено, что Zr-содержащее золь-гель покрытие сопоставимо по стойкости к истиранию с хроматными пленками. Результаты поляризационных измерений показали, что нанесение многослойного золь-гель покрытия улучшает его защитную способность. Увеличение защитной способности также подтверждено экспозицией в камере соляного тумана. Время до появления первых признаков коррозии составляет 435 ч.

Ключевые слова: золь-гель покрытия, износостойкость, Zr-содержащие покрытия, защита от коррозии, метод погружения

Для цитирования: Шлома О.А., Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Григорян Н.С., Новиков Е.В. Противокоррозионные Zr-содержащие золь-гель покрытия на алюминиевом сплаве АМг6 // Практика противокоррозионной защиты. – 2024. – Т. 29, № 4. – С. 6-17. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-1>

Статья получена 11.08.2024. Принята к публикации 06.11.2024. Опубликовано 01.12.2024.

Конфликт интересов. Абрашов А.А. является членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты» с 2018 г., но не имеет отношения к решению опубликовать данную статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Anticorrosive Zr-containing Sol-gel Coatings on AA5056 Aluminum Alloy

**Oksana A. Shloma, Alexey A. Abrashov✉, Natalia N. Gavrilova,
Olga V. Zhilina, Nelya S. Grigoryan, Egor V. Novikov**

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russian Federation

e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Abstract. Due to the high toxicity of chromating solutions, which include highly toxic hexavalent chromium compounds, and the conversion coatings formed in them, laws have been adopted in most countries restricting or completely prohibiting the use of $Cr(VI)$ compounds in mechanical engineering and electronics products.

This publication is devoted to the development of the process of applying a protective sol-gel zirconium-containing coating to the surface of the aluminum alloy AA5056.

The optimization of the process parameters for the deposition of a functional sol-gel coating was carried out, the

physicochemical and mechanical properties of the coating, which could become an alternative to toxic chromate coatings, were investigated.

During the work, it was found that the Zr-containing sol-gel coating is comparable in abrasion resistance to chromate films. The results of polarization measurements showed that the application of a multilayer sol-gel coating improves its protective ability. The increase in protective ability is also confirmed by exposure in the salt mist chamber. The time until the first signs of corrosion appear is 435 hours.

Keywords: sol-gel coatings, wear resistance, Zr-containing coatings, corrosion protection, dip-coating

For citation: Shloma, O. A., Abrashov, A. A., Gavrilova, N. N., Zhilina, O. V., Grigoryan, N. S., Novikov, E. V. (2024). Anticorrosive Zr-containing Sol-gel Coatings on AA5056 Aluminum Alloy. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 29(4), 6-17. <https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2024.114.4-1>

Received August 11, 2024. Accepted for publication November 06, 2024. Published December 12, 2024.

Conflict of interest. Alexey A. Abrashov has been a member of the editorial board of the journal "Theory and Practice of Corrosion Protection" since 2018, but was not involved in the decision to publish this article. The article passed the journal's peer review procedure. The authors declared no other conflicts of interest.

Введение

Алюминиевые сплавы широко используются в качестве конструкционного материала в различных областях техники и быта, в промышленном и гражданском строительстве для изготовления каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц, в автомобилестроении, в судостроении, авиационной и космической технике, в электротехнике, в ядерном реакторостроении и др. Благодаря наличию на поверхности тонкой естественной оксидной пленки, поверхность алюминия и его сплавов достаточно устойчива против коррозии, поэтому в ряде случаев их применяют без специальной антикоррозионной защиты. Однако из-за малой толщины естественная пленка на поверхности алюминия зачастую не обеспечивает его надежную защиту от коррозии, например, во влажной промышленной атмосфере или в морской воде.

До настоящего времени широко применяемым способом повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов остается их пассивирование в растворах на основе соединений шестивалентного хрома, несмотря на серьезный недостаток этого процесса – высокую токсичность используемых растворов [1-3].

В настоящее время в большинстве развитых стран приняты законы, нормирующие ПДК $Cr(VI)$ в питьевой воде, водоемах и стоках, ограничивающие или полностью запрещающие использование соединений $Cr(VI)$ в машиностроении и электронике [4, 5].

Еще одним недостатком хроматных покрытий является их низкая термостойкость: при нагревании (до температур 160 °C и

выше) их защитная способность (ЗС) резко снижается.

Пассивация в растворах на основе соединений менее токсичного трехвалентного хрома не нашла широкого практического применения, поскольку формирующиеся пассивирующие пленки не удовлетворяют требованиям по механической прочности и защитной способности [6, 7].

Для защиты от коррозии, в зависимости от марки сплава, конструкции изделия, его назначения, условий работы и других факторов, применяют и защитно-декоративное электрохимическое оксидирование (анодирование). Однако для деталей, подвергающихся нагрузкам, например, периодическим изгибающим нагрузкам, во многих случаях анодное оксидирование неприменимо, поскольку в покрытиях появляются трещины. Так, по имеющимся данным, на поверхности образцов, анодированных в сернокислом электролите на толщину 10 мкм, трещины в покрытии появляются уже при изгибе на 4°; при уменьшении толщины оксидной пленки до 5 мкм трещины образуются при угле изгиба 30°. В условиях изгибающих нагрузок возникают трещины и в анодно-оксидных пленках, осажденных в хромовокислом электролите, хотя их количество меньше [8, 9].

Одним из востребованных в последнее время способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на их поверхности сплошных плёнок с водоотталкивающими свойствами и способностью к самоочищению (т.н. СГП). Однако известным недостатком супергидрофобных по-

крытий, полученных химическим способом, является их низкая износостойкость. В данной работе исследована возможность повышения износостойкости СГП за счет предварительного анодного окисления алюминия и его сплавов [10-12].

В настоящее время интенсивно развивается новое направление в технологии получения функциональных покрытий – формирование материалов из растворов на базе золь-гель процессов, сущность которых заключается в применении золей – коллоидных растворов различных оксидов и оксигидратов металлов.

Существенным преимуществом золь-гель метода нанесения покрытий является его экологичность по сравнению с процессами хроматирования. Среди металлоксидных покрытий наибольший интерес представляют покрытия Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , которые существенно повышают коррозионную стойкость черных и цветных металлов, увеличивая срок службы машин и конструкций. Особое место отводится оксидам циркония и церия, так как эти химические соединения обладают высокой химико-термической стойкостью, электроизоляционными свойствами и идеально подходят в качестве защитных покрытий [13-22].

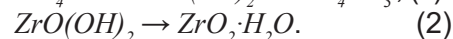
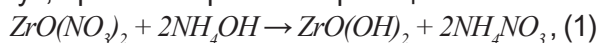
Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических свойств противокоррозионных Zr -содержащих золь-гель покрытий на поверхности алюминиевого сплава АМгб.

Методики экспериментов

В качестве образцов использовали пластины алюминиевого сплава АМгб размером 2,5×3 см.

Приготовление золя диоксида циркония проводилось путем химического осаждения

с последующей пептизацией. В разбавленный раствор $ZrO(NO_3)_2$ добавляли раствор NH_4OH (2 моль/л) в соотношении $[Men^+]:[OH^-]=[1]:[4]$ (1). Затем осадок подвергали перемешиванию в течение 10 минут, при этом протекает реакция 2.



Полученный осадок промывали дистиллированной водой с помощью воронки Бюхнера до значения электропроводности не более 50 мкСм/см. В качестве пептизатора использовали раствор азотной кислоты (1,5:1). Схема процесса представлена на рис. 1 [23].

Выбор солей азотной кислоты обусловлен тем, что наличие сульфат- или хлорид-ионов недопустимо, так как они имеют значительное влияние на стабильность образующихся высокодисперсных систем. Для сохранения чистоты раствора в качестве пептизатора выбрана азотная кислота.

Размер частиц определялся методом динамического рассеяния света (DLS) [24]. Метод основан на анализе быстро меняющихся временных флуктуаций интенсивности рассеянного света, которые происходят из-за случайного броуновского движения или диффузии частиц, находящихся в жидкости во взвешенном состоянии. Для определения размеров частиц суспензии, сквозь исследуемый образец пропускают пучок лазерного света ($\lambda=660$ нм), который частично рассеивается на поверхности твердых частиц. Быстро меняющуюся интенсивность рассеянного света, создаваемую движущимися взвешенными частицами, измеряют под углом 90°. Полученные данные о рассеянной интенсивности используют для вычисления автокорреляционной функции интенсивности, которая представляет со-

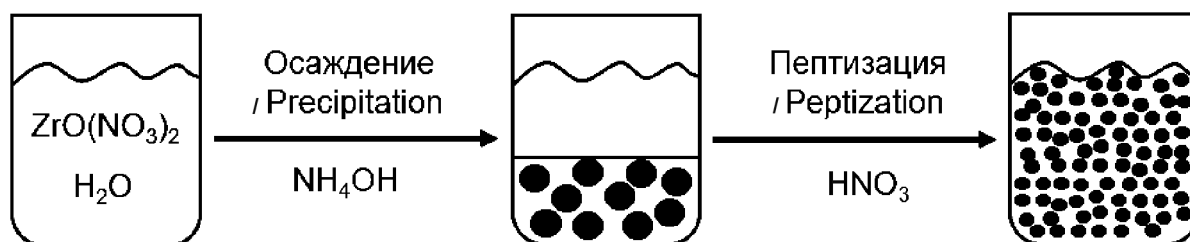


Рис. 1. Этапы синтеза золя диоксида циркония [23]

Fig. 1. Stages of synthesis of zirconium dioxide sol [23]

бой простую экспоненциальную функцию затухания во времени для частиц одного размера. При суммировании экспоненциальных функций затухания во времени представителей каждого из установленных размеров частиц можно (с использованием уравнения Стокса-Эйнштейна и правил классического рассеяния света) получить данные о распределении гидродинамических диаметров частиц.

Для проведения исследований методом использовались поликарбонатные одноразовые кюветы размерами 10×10×45 мм. В кювету помещалось 1...3 мл образца, после чего кювета закрывалась защитной крышкой и помещалась в анализатор размеров частиц (Anton Paar Litesizer 500) с регулируемой температурой среды, после чего устанавливали угол рассеивания прибора на 90° и выполняли измерения.

Нанесение Zr-содержащих золь-гель покрытий осуществлялось методом вытягивания. Образцы АМг6 обезжиривались венской известью, промывались и погружались на 1...20 мин при комнатной температуре в приготовленный золь. После этого вытягивали со скоростью от 50 до 450 мм/мин на установке Xdip-SV1 H (Индия). Затем образцы сушили в течение 30 мин при 80 °С. Для улучшения физико-химических характеристик покрытий образцы дополнительно подвергались термообработке при температуре 100...400 °С.

Защитную способность Zr-содержащих золь-гель покрытий определяли методом капли с применением раствора состава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 82 г/л; NaCl 33 г/л; 0,1N HCl 13 мл/л (т.н. реактив Акимова). Критерием оценки качества покрытий являлось время до появления продуктов коррозии алюминиевого сплава, что проявлялось в почернении контрольного участка под каплей [25]. Расчет защитной способности проводился путем нахождения среднего значения между пятью сходящимися точками.

Толщину формирующихся пленок определяли эллипсометрическим методом на эллипсометре SENreasech 4.0 (SENTECH, Германия) [26-28].

Механическую стойкость поверхности золь-гель покрытий проверяли в соответствии с международным стандартом ASTM F735

[29]. Образец закреплялся на дне емкости, засыпался слоем калиброванного песка (фракция от 500 до 800 мкм) высотой 20 мм. Емкость с песком помещали на платформу орбитального шейкера SHO-1D (Daihan, Южная Корея), которая совершала возвратно-поступательные движения со скоростью 300 колеб/мин (частотой 300 мин⁻¹). Силы инерции заставляют всю массу песка перемещаться внутри емкости и оказывать значительное абразивное воздействие на поверхность закрепленного на дне емкости образца.

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата Autolab PGT302N в потенциодинамическом режиме в 3 %-м растворе NaCl при скорости развертки 0,5 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали образцы сплава АМг6 с разрабатываемыми покрытиями. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали значения относительно н.в.э. В качестве вспомогательного использовался графитовый электрод.

Для определения значений коррозионного потенциала $E_{\text{корр}}$ и плотности коррозионного тока $i_{\text{корр}}$ использовали метод тафелевской экстраполяции [30, 31]. Значения $E_{\text{корр}}$ и $i_{\text{корр}}$ определяли координатами точек пересечения экстраполированных анодных и катодных тафелевских участков вольтамперограмм.

Для исследования поверхности золь-гель покрытий, сформированных на сплаве АМг6, проводили съемку изображений на сканирующем электронном микроскопе (Thermo Fisher Scientific Quattro C) в высоком вакууме с помощью SE-детектора вторичных электронов R580 Эверхарта – Торнли при ускоряющем напряжении 7 кВ, зондовом токе 0,14...0,32 нА, размере диафрагмы 20 мкм, фокусном расстоянии 10 мм.

Коррозионные испытания производили в камере соляного тумана Ascott S450iP (Великобритания) в соответствии со стандартом ASTM B117 [32]. В качестве солевого раствора использовали 5% NaCl (pH 6,5...7,2), который распыляли внутри камеры с испытуемыми образцами. Температура в камере составляла 35 °С, а влажность 95...100%. Осмотр образцов производили 3 раза в сутки для фиксации

появления первых очагов коррозии.

Результаты и их обсуждение

Для определения среднего размера частиц и ζ -потенциала полученного золя диоксида циркония были проведены исследования методом DLS.

На основе статистической обработки данных была построена гистограмма распределения частиц диоксида циркония по размерам (рис. 2), из которой видно, что пик распределения частиц приходится на 9...12 нм.

Величина ζ -потенциала исследуемого Zr -содержащего золя составляет 31,6 мВ, это свидетельствует о том, что данная высокодисперсная система является стабильной.

На основании литературных данных существует несколько методов нанесения Zr -содержащих золь-гель покрытий: на подложку под углом 45° , на вращающуюся подложку, и вытягивание с определенной скоростью. Первые два метода технически сложны и сопровождаются высоким расходом золя. В результате был выбран метод вытягивания с определенной скоростью.

Образцы АМг6 выдерживали в 1% Zr -содержащем золе при $pH=1,7$ в течение 1...20 мин и вытягивали со скоростью 50...450 мм/мин. Затем образцы сушили в течение 30 мин при температуре $80^\circ C$. Для улучшения качества покрытий проводилась термообработка в диапазоне от $100^\circ C$ до $400^\circ C$ (рис. 3). Установлено, что пленки с лучшей защитной способностью формируются при температуре термообработки $300^\circ C$, скорости вытягивания 400...450 мм/мин, длительности обра-

ботки в золе 10 мин. Увеличение температуры термообработки благоприятно влияет на защитную способность, однако после $300^\circ C$ наблюдается резкое ухудшение защитных характеристик, это может быть вызвано внутренними напряжениями пленки в результате воздействия высоких температур, в частности, разложением нитратов алюминия и циркония. Увеличение продолжительности обработки до 10 мин способствует росту защитной способности, но при большей длительности процесса наблюдается ее снижение, возможно, что формируется более толстая пленка, которая на стадии термообработки подвергается растрескиванию.

Толщину полученных покрытий определяли эллипсометрическим методом. Установлено, что при оптимальных параметрах нанесения образуются покрытия толщиной 100...120 нм.

Испытания на механическую стойкость поверхности Zr - и $Cr(VI)$ -содержащих покрытий в соответствии с международным стандартом ASTM F735 показали, что износостойкость Zr -содержащих пленок сопоставима с хроматными, так как спустя 5 ч испытаний скорость коррозии практически не изменяется (табл. 1).

В литературных данных упоминается, что золь-гель покрытия, нанесенные в один слой, довольно пористые, и для запечатывания пор пленки наносятся многослойно [33, 34]. Вследствие этого, был проведен анализ диаграмм коррозии многослойных покрытий, сформированных из золя ZrO_2 . Из полученных данных видно, что с увеличением количества слоев растет защитная способность Zr -содержащих покрытий (рис. 4, табл. 2).

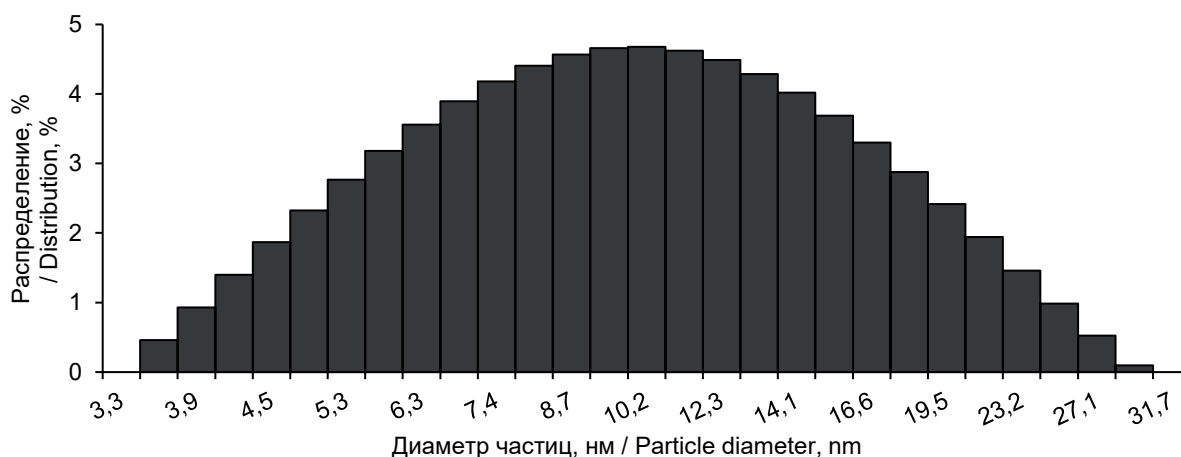


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц золя ZrO_2
Fig. 2. Histogram of the distribution of ZrO_2 sol particles

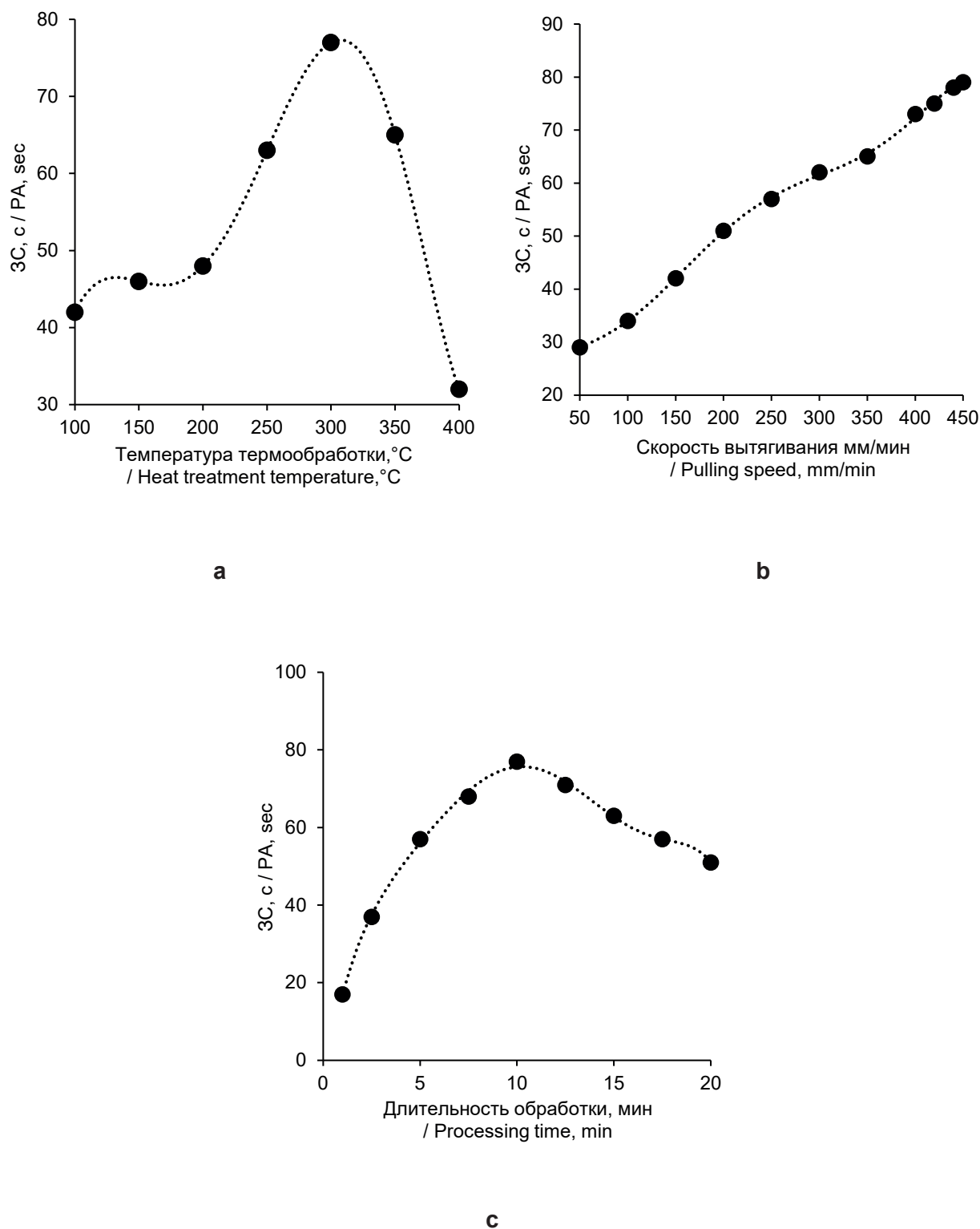


Рис. 3. Защитная способность в зависимости от температуры термообработки (а), скорости вытягивания (б), длительности обработки в золе (с) *Zr*-содержащих покрытий

Fig. 3. Protective ability depending on the temperature of heat treatment (a), the pulling speed (b), the duration of treatment in ash (c) of *Zr*-containing coatings

Таблица 1. Скорость коррозии *Zr*- и *Cr(VI)*-содержащих покрытий после испытаний на износостойкость

Table 1. Corrosion rate of *Zr*- and *Cr*-containing coatings after wear resistance tests

Продолжительность испытаний, ч / Test duration, h	0	1	2	3	5
$i_{корр}$ <i>Zr</i> -содержащее, мкА/см ² $i_{корр}$ <i>Zr</i> -containing, μA/cm ²	0,19	0,23	0,61	0,85	0,87
$i_{корр}$ <i>Cr(IV)</i> -содержащее, мкА/см ² $i_{корр}$ <i>Cr(IV)</i> -containing, μA/cm ²	0,44	0,53	0,56	0,62	0,66

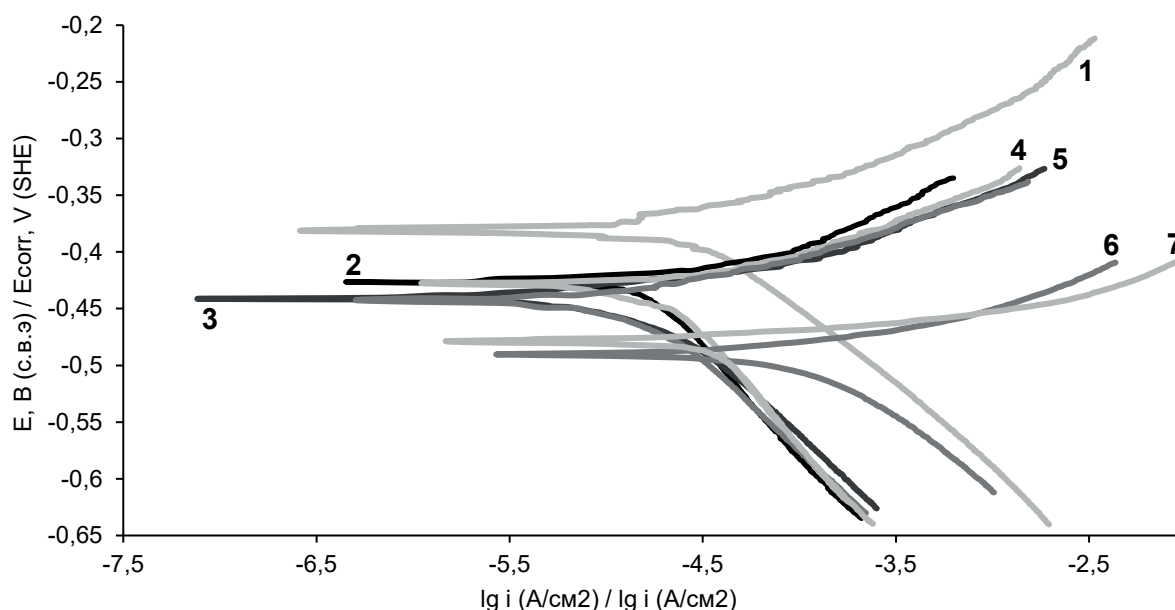


Рис. 4. Диаграммы коррозии *Cr*- и многослойных *Zr*-содержащих покрытий
1 – один слой, 2 – два слоя, 3 – три слоя, 4 – четыре слоя, 5 – пять слоев,
6 – AMr6, 7 – хроматное

Fig. 4. Corrosion diagrams of *Cr*- and multiplayer *Zr*-containing coatings
1 – one layer, 2 – two layers, 3 – three layers, 4 – four layers, 5 – five layers,
6 – AMr6, 7 – chrome

Таблица 2. Токи и потенциалы коррозии многослойных *Zr*-содержащих и хроматного покрытий на AMr6

Table 2. Currents and potentials corrosion of multilayer *Zr*-containing and chromate coatings on AA5056

	AMr6	1 слой / 1 layer	2 слоя / 2 layers	3 слоя / 3 layer	4 слоя / 4 layers	5 слоев / 5 layers	<i>Cr(IV)</i> -содер. / <i>Cr(IV)</i> -cont.
i , A/см ² / i , A/cm ²	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
$E_{корр}$, мВ / $E_{корр}$, mV	-0,71	-0,68	-0,64	-0,64	-0,64	-0,65	-0,7

Исследована поверхность многослойных Zr-содержащих покрытий (рис. 5). Установлено, что однослойные оксидно-циркониевые золь-гель покрытия имеют трещиноватую структуру. Царапин на двухслойных покрытиях становится заметно меньше, а после нанесения третьего слоя поверхность становится равномерной, царапины на поверхности отсутствуют. Следует обратить внимание, что после нанесения пятого слоя покрытие начинает трескаться, по-видимому,

это связано с возросшей толщиной золь-гель покрытия.

Коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соленого тумана позволили определить время до появления первых очагов коррозии AMg6 (рис. 6).

Уставлено, что время до появления первых продуктов коррозии на исследованных Zr-содержащих покрытиях, нанесенных в один слой – 335 ч., в три слоя – 435 ч., в пять слоев – 405 ч., хроматного покрытия

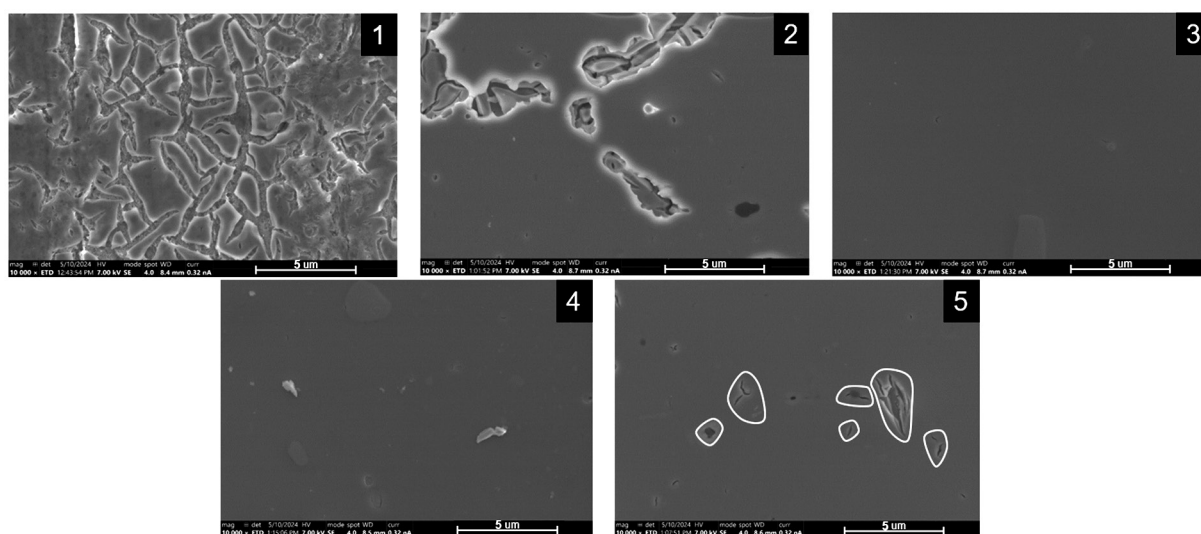


Рис. 5. СЭМ-фотографии многослойных Zr-содержащих покрытий
1 – один слой, 2 – два слоя, 3 – три слоя, 4 – четыре слоя, 5 – пять слоев

Fig. 5. SEM photos of multilayer Zr-containing coatings
1 – one layer, 2 – two layers, 3 – three layers, 4 – four layers, 5 – five layers

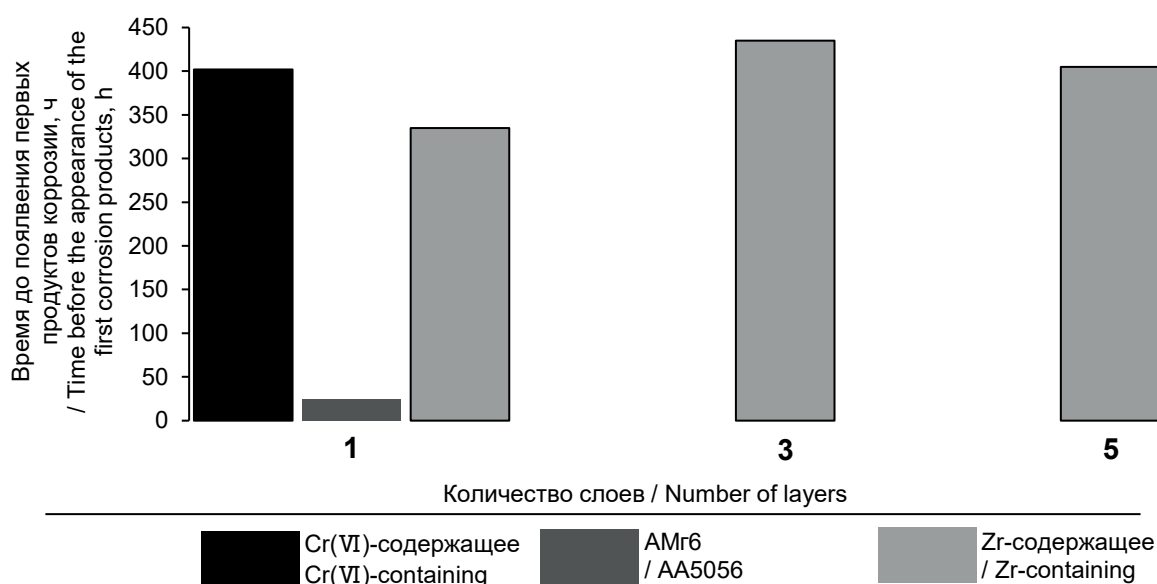


Рис. 6. Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана
Fig. 6. Results of corrosion tests in the salt mist chamber

– 402 ч. Таким образом, Zr-содержащие покрытия, нанесенные в 3 слоя, превосходят хроматные по защитной способности.

Выводы

1. Разработана технология нанесения противокоррозионного цирконийсодержащего золь-гель покрытия методом вытягивания на поверхности алюминиевого сплава АМг6.

2. Установлены оптимальные параметры нанесения: температура термообработки 300 °С, скорость вытягивания образца из золя 400...450 мм/мин, длительность обработки в золе 10 мин, позволяющие получать Zr-содержащее золь-гель покрытие, не уступающее по защитной способности и износостойкости хроматным пленкам.

3. Установлено оптимальное количество нанесённых слоев покрытия – 3.

4. С учетом полученных результатов разработанная технология может быть использована для получения на поверхности алюминиевых сплавов функциональных покрытий, обладающих защитными свойствами, и может быть использована в качестве функциональных покрытий, в автомобиле-, машино-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности, как альтернатива токсичным хроматным покрытиям.

Литература

1. Kendig M.W., Buchheit R.G. Corrosion Inhibition of Aluminium and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings // Corrosion. – 2003. – Vol. 59, No 5. – P. 379-399. doi:10.5006/1.3277570

2. Gheytni S., Liang Y., Jing Y., Xu J. Q., et al. Chromate conversion coated aluminium as a light-weight and corrosion-resistant current collector for aqueous lithium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4, No 2 – P. 395-399.

3. Илларионова А.А. Алюминиевые сплавы и их термообработка при использовании в строительных конструкциях // XVIII международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых. – Екатеринбург, 2017. – № 18. – С. 302-305.

4. Zhao J., Xia L., Sehgal A., Lu D. Effects of chromate conversion coatings on corrosion of aluminium alloy 2024-T3 // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 140, No 1 – P. 51-57. doi:10.1016/S0257-8972(01)01003-9

5. Hughes A.E., Taylor R.J. Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy // Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 1997. – Vol. 25, No 4. – P. 223-234. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199704)25:4<223::AID-SIA225>3.0.CO;2-D

6. Gralak E., Szczepańska J., Winiarska K., Tylus W., Winiarski J. The effect of hexafluoro-zirconic acid concentration on the formation and corrosion resistance of trivalent chromium conversion coatings on $AlSi_{12}Cu_1(Fe)$ cast alloy // Journal home page for Materials Today Communications. – 2024. – Vol. 38. – P. 108409. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108409>

7. Verdalet-Guardiola X., Saillard R., Fori B., Duluard S., Blanc C. Comparative analysis of the anticorrosive properties of trivalent chromium conversion coatings formed on 2024-T3 and 2024-T351 aluminium alloys // Corrosion Science. – 2020. – Vol. 167. – P. 108508. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108508>

8. Лушина М.В., Паршин С.Г. Инновационные технологии антикоррозионной защиты изделий из алюминиевых сплавов // Морской вестник. – 2011. – № 1(37). – С. 113-115.

9. Kendig M.W., Buchheit R.G. Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings // Corrosion. – 2003. – Vol. 59, No 5. – P. 379-399. doi:10.5006/1.3277570

10. Jeevahan J., Chandrasekaran M., Joseph B.G., Durairaj R.B., Mageshwaran G. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges // Journal of Coatings Technology and Research. – 2018. – Vol. 15. – P. 231-250. doi:10.1007/s11998-017-0011-x

11. Kuznetsov Y.I., Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Arkhipushkin I.A., Kazanskii L.P. Protecting aluminum from atmospheric corrosion via surface hydrophobization with stearic acid and trialkoxysilanes // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 92, No 4.

– P. 621-629.

12. Abrashov A., Grigoryan N., Korshak Y., Vagramyan T., Grafov O., Mezhuiev Y. Regularities of the Formation of a Green Superhydrophobic Protective Coating on an Aluminum Alloy after Surface Modification with Stearic Acid Solutions // *Metals*. – 2021. – Vol. 11, No 11. – P. 1718. <https://doi.org/10.3390/met11111718>

13. Dehghanghadikolaei A., Ansary J., Ghoreishi R. Sol-gel process applications: A mini-review // *Proceedings of the Nature Research Society*. – 2018. – Vol. 2, No 1. – P. 02008-02029.

14. Zand R. Z., Verbeken K., Flexer V., Adriaens A. Effects of ceria nanoparticle concentrations on the morphology and corrosion resistance of cerium–silane hybrid coatings on electro-galvanized steel substrates // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 145, No 3. – P. 450-460.

15. Васьевич В. В., Гайшун В. Е., Коваленко Д. Л., Сидский В. В. Защитные золь-гель покрытия с гидрофобными свойствами // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2011. – № 3(8). – С. 15-19.

16. 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.

17. Guglielmi M. Sol-Gel Coatings on Metals // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1997. – Vol. 8. – P. 443-449.

18. Nofz M. Alumina Thin Films // *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – P. 765-808.

19. Dervin S., Pillai S.C. An Introduction to Sol-Gel Processing for Aerogels // *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*. – 2017. – P. 1-22.

20. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – Vol. 64 – P. 327-338.

21. Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO_2 with ultrasound treatment // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2009. – Vol. 49, No 2. – P. 180-185.

22. Xia W., Li N., Deng B., Zheng R. et al. Corrosion behavior of a sol-gel ZrO_2 pore-sealing film prepared on a micro-arc oxidized alu-

minum alloy // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No 8. – P. 11062-11067.

23. Abrashov A.A., Sundukova A.V., Zhilina O.V., Gavrilova N.N., Shloma O.A. Protective cerium-containing sol-gel coatings on hot-dip galvanized steel // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2023. – Vol. 12, No. 3. – P. 878-887.

24. Kaszuba M., McKnight D., Connah M., McNeil-Watson F. Measurement of particle sizes in the subnanometer range using dynamic light scattering. Springer Science, 2007.

25. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – Москва: Издательство стандартов, 1990. – 40 с.

26. Roeseler A., Korte E. Infrared Spectroscopic Ellipsometry // *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. – 2006. – P. 1065-1090.

27. Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4, № 3-4. – С. 72-84.

28. Laha P., Schram T., Terryn H. Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al // *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*. – 2002. – Vol. 34, No 1. – P. 677-680.

29. ASTM F735-2022 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method, 2022.

30. Шалдаев В.С., Малофеева А.Н., Давыдов А.Д. Определение скорости коррозии молибдена, рения и их сплавов в растворе хлорида натрия методом тафелевской экстраполяции // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50, № 10. – С. 1106-1110.

31. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method // *Corrosion Science*. – 2005. – Vol. 47. – P. 3202-3215. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>

32. ASTM B117-19 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, 2019.

33. Checmanowski J. G., Szczygieł B. Effect of a ZrO_2 coating deposited by the sol-

gel method on the resistance of FeCrAl alloy in high-temperature oxidation conditions // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – Vol. 139, No 2-3. – P. 944-952.

34. Евстропьев С. К., Никоноров Н. В. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учеб. пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2018.

References

1. Kendig, M. W., Buchheit, R. G. (2003). Corrosion Inhibition of Aluminium and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. *Corrosion*, 59(5), 379-399. doi:10.5006/1.3277570

2. Gheyhani, S., Liang, Y., Jing, Y., Xu, J. Q., et al. (2016). Chromate conversion coated aluminium as a light-weight and corrosion-resistant current collector for aqueous lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(2), 395-399.

3. Ilarionova, A. A. (2017). Aluminum alloys and their heat treatment when used in building structures. XVIII International scientific and technical Ural School-seminar of metallologists-young scientists, Yekaterinburg, 18, 302-305. (in Russ.)

4. Zhao, J., Xia, L., Sehgal, A., Lu, D. (2001). Effects of chromate conversion coatings on corrosion of aluminium alloy 2024-T3. *Surface and Coatings Technology*, 140(1), 51-57. doi:10.1016/S0257-8972(01)01003-9

5. Hughes, A. E., Taylor, R. J. (1997). Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy, Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 25(4), 223-234. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199704)25:4<223::AID-SIA225>3.0.CO;2-D

6. Gralak, E., Szczepańska, J., Winiarska, K., Tylus, W., Winiarski, J. (2024). The effect of hexafluorozirconic acid concentration on the formation and corrosion resistance of trivalent chromium conversion coatings on $\text{AlSi}_{12}\text{Cu}_1(\text{Fe})$ cast alloy. *Journal home page for Materials Today Communications*, 38, 108409. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108409>

7. Verdalet-Guardiola, X., Saillard, R., Fori, B., Duluard, S., Blanc C. (2020). Comparative analysis of the anticorrosive properties of tri-

valent chromium conversion coatings formed on 2024-T3 and 2024-T351 aluminium alloys. *Corrosion Science*, 167, 108508. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108508>

8. Lushina, M. V., Parshin, S. G. (2011). Innovative technologies for anti-corrosion protection of aluminum alloy products. *Marine Bulletin*, 1(37), 113-115. (in Russ.)

9. Kendig, M. W., Buchheit, R. G. (2003). Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coating. *Corrosion*, 59(5), 379-399. doi:10.5006/1.3277570

10. Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Joseph, B.G., Durairaj, R.B., Mageshwaran, G. (2018). Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15, 231-250. doi:10.1007/s11998-017-0011-x

11. Kuznetsov, Y. I., Semiletov, A. M., Chirkunov, A. A., Arkhipushkin, I. A., Kazanskii, L. P. (2018). Protecting aluminum from atmospheric corrosion via surface hydrophobization with stearic acid and trialkoxysilanes. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 92(4), 621-629.

12. Abrashov, A., Grigoryan, N., Korshak, Y., Vagramyan, T., Grafov, O., Mezhuev, Y. (2021). Regularities of the Formation of a Green Superhydrophobic Protective Coating on an Aluminum Alloy after Surface Modification with Stearic Acid Solutions. *Metals*, 11, 1718. <https://doi.org/10.3390/met11111718>

13. Dehghanghadikolaei, A., Ansary J., Ghoreishi R. (2018). Sol-gel process applications: A mini-review. *Proceedings of the Nature Research Society*, 2(1), 02008-02029.

14. Zand, R. Z., Verbeken, K., Flexer, V., Adriaens, A. (2014). Effects of ceria nanoparticle concentrations on the morphology and corrosion resistance of cerium-silane hybrid coatings on electro-galvanized steel substrates. *Materials Chemistry and Physics*, 145(3), 450-460.

15. Vaskevich, V. V., Gaishun, V. E., Kovalenko, D. L., Sidsky, V. V. (2011). Protective sol-gel coatings with hydrophobic properties. *Problems of physics, mathematics and technology*, 3(8), 15-19. (in Russ.)

16. Grishina, E. P., Kudryakova, N. O., Ramenskaya, L. M. (2019). Application of the sol-gel method for applying an aluminum oxide coating to low-alloy steel. *Electroplating and surface treatment*, 27(2), 59-68. (in Russ.)

17. Guglielmi, M. (1997). Sol-Gel Coatings on Metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, 443-449.
18. Nofz, M. (2018). Alumina Thin Films. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 765-808.
19. Dervin, S., Pillai, S. C. (2017). An Introduction to Sol-Gel Processing for Aerogel. *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, 1-22.
20. Wang, D., Bierwagen, G. P. (2009). Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64, 327-338.
21. Agafonov, A. V., Vinogradov, A. V. (2009). Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO_2 with ultrasound treatment. *Journal of sol-gel science and technology*, 49(2), 180-185.
22. Xia, W., Li, N., Deng, B., Zheng, R. et al. (2019). Corrosion behavior of a sol-gel ZrO_2 pore-sealing film prepared on a micro-arc oxidized aluminum alloy. *Ceramics International*, 45(8), 11062-11067.
23. Abrashov, A. A., Sundukova, A. V., Zhilina, O. V., Gavrilova, N. N., Shloma, O. A. (2023). Protective cerium-containing sol-gel coatings on hot-dip galvanized steel. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 12(3), 878-887.
24. Kaszuba, M., McKnight, D., Connah, M., McNeil-Watson, F. (2007). Measurement of particle sizes in the subnanometer range by dynamic light scattering. Springer Science.
25. GOST 9.302-88. (1990). Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods. (in Russ.)
26. Roeseler, A., Korte, E. (2006). Infrared Spectroscopic Ellipsometry. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 1065-1090.
27. Shvets, V. A., Spesivtsev, E. V., Rykhlit-sky, S. V., Mikhailov, N. N. (2009). Ellipsometry is a precision method for monitoring thin-film structures with subnanometer resolution. *Russian nanotechnology*, 4(3-4), 72-84. (in Russ.)
28. Laha, P., Schram, T., Terryn, H. (2002). Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 34(1), 677-680.
29. ASTM F735-2022. Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method. 2022.
30. Shaldaev, V. S., Malofeeva, A. N., Davydov, A. D. (2014). Determination of the corrosion rate of molybdenum, rhenium and their alloys in sodium chloride solution by Tafel extrapolation. *Electrochemistry*, 50(10), 1106-1110. (in Russ.)
31. McCafferty, E. (2005). Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, 47, 3202-3215.
32. ASTM B117-19. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. 2019.
33. Checmanowski, J. G., Szczygieł, B. (2013). Effect of a ZrO_2 coating deposited by the sol-gel method on the resistance of FeCrAl alloy in high-temperature oxidation conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 139(2-3), 944-952.
34. Evstropyev, S. K., Nikonov, N. V. (2018). *Liquid methods for obtaining optical nanomaterials*. Study guide. Saint Petersburg: ITMO University. (in Russ.)

Информация об авторах

Шлома Оксана Александровна, аспирант, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва, Российская Федерация
Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация
Гаврилова Наталья Николаевна, д.х.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация
Жилина Ольга Викторовна, к.х.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация
Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., доцент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация
Новиков Егор Владимирович, студент, РХТУ, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Oksana A. Shloma, graduate student, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation
Alexey A. Abrashov, Ph.D. in Technical Sciences, associate Professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation
Natalia N. Gavrilova, Doctor of Chemistry, associate Professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation
Olga V. Zhilina, Ph.D. in Chemistry, associate Professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation
Nelya S. Grigoryan, Ph.D. in Chemistry, associate Professor, MUCTR, Moscow, Russian Federation
Egor V. Novikov, student, MUCTR, Moscow, Russian Federation