
**СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ
(ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ)
BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS (TECHNICAL)**

УДК 621.793.5/.02+539.232
DOI 10.48612/ntp/k7n7-tv76-v88v

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ TiO₂ ПОКРЫТИЙ
НА КОНСТРУКЦИОННОЙ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ**

**Е. П. ГРИШИНА¹, В. Е. РУМЯНЦЕВА^{2,3}, Ю. С. ДУХОВА³, Н. С. КАСЬЯНЕНКО³,
И. В. КРАСИЛЬНИКОВ^{2,3}**

¹ Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
Российская Федерация, г. Иваново

² Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Иваново

³ ФГБОУ ВО Ивановский государственный политехнический университет,
Российская Федерация, г. Иваново

E-mail: epgrishina@yandex.ru, varrym@gmail.com, juliaduhova200@mail.ru,
kasiyanenko@gmail.com, korasb@mail.ru

В данной работе предложен способ получения защитного покрытия на основе наночастиц диоксида титана, синтезированного золь-гель методом, на конструкционной высококачественной низкоуглеродистой стали. Разработан и оптимизирован технологический процесс, включающий последовательные стадии подготовки поверхности металла, нанесения покрытия и фиксацию данного покрытия на металле. Изучены морфология поверхности оксидного покрытия методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, а также его защитные свойства в соответствии с ГОСТ 9.302-88¹.

Рассмотрены перспективы применения полученных наноструктурированных покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных конструкций.

Ключевые слова: оксидные покрытия, диоксид титана, золь-гель метод, коррозия металлов, защитные свойства.

**DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL PROCESS FOR PRODUCING TiO₂
COATINGS ON HIGH-QUALITY LOW-CARBON STRUCTURAL STEEL
FOR THE CONSTRUCTION INDUSTRY**

**E. P. GRISHINA¹, V. E. RUMYANTSEVA^{2,3}, Yu. S. DUKHOVA³, N. S. KASYANENKO³,
I. V. KRASILNIKOV^{2,3}**

¹ Federal State Budget Institution of Science «G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry»
of the Russian Academy of Sciences,
Russian Federation, Ivanovo

² Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education
«Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation
for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,
Russian Federation, Ivanovo

³ Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education
«Ivanovo State Polytechnic University»,
Russian Federation, Ivanovo

E-mail: epgrishina@yandex.ru, varrym@gmail.com, juliaduhova200@mail.ru,
kasiyanenko@gmail.com, korasb@mail.ru

This paper proposes a method for producing a protective coating based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by the sol-gel method on high-quality low-carbon structural steel. A process was developed and optimized, including sequential stages of metal surface preparation, coating application, and coating fixation. The surface morphology of the oxide coating was studied using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy, as well as its protective properties in accordance with GOST 9.302-881.

The potential applications of the resulting nanostructured coatings for improving the corrosion resistance of steel structures are discussed.

Keywords: oxide coatings, titanium dioxide, sol-gel method, metal corrosion, protective properties.

Введение

Конструкционная высококачественная низкоуглеродистая сталь марки 08кп, характеризующаяся оптимальным сочетанием технологичности, пластичности и экономической эффективности, находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Данная сталь активно используется в машиностроении для изготовления несущих элементов, в производстве промышленного оборудования, а также в строительной отрасли для возведения металлоконструкций различного функционального назначения. Основным фактором, определяющим её востребованность, является рациональное соотношение эксплуатационных характеристик и себестоимости. Однако, несмотря на указанные преимущества, эксплуатационная долговечность стали 08кп существенно ограничена вследствие её высокой коррозионной активности в агрессивных средах. Согласно статистическим данным Всемирной ассоциации сталелитейной промышленности (worldsteel), коррозионные процессы ежегодно приводят к безвозвратной потере 10–20 % глобального производства чёрных металлов, что эквивалентно приблизительно 20 млн тонн металлической продукции.

Для минимизации коррозионных потерь и обеспечения требуемого ресурса эксплуатации конструкций из низкоуглеродистых сталей в инженерной практике применяется комплекс методов защиты. К основным способам коррозионной защиты относятся: рациональный подбор коррозионностойких материалов с учётом условий эксплуатации, модификация агрессивности окружающей среды посредством ингибиторов коррозии, реализация электрохимических методов защиты (катодная и анодная), а также применение поверхностных технологий, включающих нанесение защитных покрытий и модификацию поверхностного слоя металла.

В современной инженерной практике для обеспечения коррозионной стойкости стальных конструкций все шире применяются инновационные защитные системы, в частности, композитные материалы на основе металлооксидной керамики и наноструктурированные покрытия. Особое внимание исследователей и промышленности привлекают титаносодержа-

щие системы, преимущественно диоксид титана (TiO_2), обладающий комплексом уникальных физико-химических свойств [1–12]. Ключевыми эксплуатационными характеристиками TiO_2 покрытий, определяющими их конкурентоспособность по сравнению с традиционными методами защиты, являются: высокая адгезионная прочность к стальным подложкам, обусловленная химической совместимостью и образованием прочных межфазных связей, что обеспечивает длительный срок службы защитного слоя при динамических и статических нагрузках; оптическая прозрачность в видимом спектре, сохраняющая декоративные и функциональные свойства защищаемых поверхностей без необходимости дополнительной финишной обработки; экологическая безопасность, подтвержденная отсутствием в составе токсичных летучих органических соединений и тяжелых металлов, что соответствует международным стандартам устойчивого развития и обеспечивает минимальное воздействие на окружающую среду на всех этапах жизненного цикла материала.

Получение оксидных покрытий может осуществляться посредством различных методов, например, таких как импульсное лазерное осаждение [13, 14], химическое осаждение из паровой фазы [15–17], реактивное магнетронное напыление [18, 19], золь-гель метод [1–12], лазерная молекулярно-лучевая эпитаксия [20] и т.д. Золь-гель метод зарекомендовал себя как эффективный способ получения оксидных покрытий для защиты металлических конструкций от коррозии, находящий широкое применение в материаловедении и промышленности [1–12]. Данная технология привлекает исследователей и инженеров благодаря ряду преимуществ: возможность проведения процесса, не требующего повышенных температур обработки, использование экологически чистых исходных материалов, позволяет получать однородные наноразмерные структуры с возможностью контроля их свойств. Кроме того, золь-гель процесс прост в исполнении и не является экономически затратным [21]. Эти факторы делают золь-гель технологию оптимальной для создания тонких наноструктурированных пленок с выдающимися диэлектрическими, абразивными, диффузион-

ными, антикоррозионными и другими функциональными свойствами.

Анализ научной литературы подтверждает актуальность исследований в области получения качественных наноструктурированных TiO_2 покрытий на металлах с помощью золь-гель технологии. Данные покрытия характеризуются улучшенными эксплуатационными свойствами, включая повышенную стойкость к коррозионным, эрозионным и абразивным воздействиям, а также прочностными и защитными характеристиками. Немаловажным фактором является также технологическая доступность и экологическая безопасность золь-гель метода. Эти соображения легли в основу определения цели настоящей работы.

Цель исследования

Настоящая работа направлена на создание и совершенствование процесса формирования наноструктурированного TiO_2 покрытия на конструкционной высококачественной низкоуглеродистой стали, который включает в себя этапы предварительной обработки

поверхности металла, нанесения защитного покрытия и его последующей фиксации.

Материалы

и методы исследования

Получение TiO_2 золь-гель системы

Коллоидный золь диоксида титана синтезирован методом кислотно-катализируемого гидролиза и конденсации тетраизопророксида титана (TTIP, $Ti(OC_3H_7)_4$, 97 %, Sigma-Aldrich) в водно-спиртовой среде. В качестве катализатора гидролитических реакций использован 0,1 М водный раствор азотной кислоты (HNO_3 , 65 %, Химмед). В стандартной методике 0,0405 М TTIP предварительно растворяли в безводном изопропиловом спирте (C_3H_7OH , 0,21 М) с последующим медленным капельным введением полученной смеси в избыток 0,1 М водного раствора HNO_3 при контролируемой температуре 70 ± 2 °С. Синтез проводили при интенсивном перемешивании и постоянной температуре 80 ± 1 °С в течение 8 часов, что обеспечило формирование стабильного, оптически прозрачного коллоидного раствора [22].

Таблица 1. Основные характеристики стали 08кп

Марка	Полное название	Химический состав, %	Назначение и применение
Сталь 08кп	Сталь нелегированная конструкционная качественная углеродистая	Железо ~ 98, углерод 0,05-0,11, кремний $\leq 0,03$, марганец 0,25-0,5, медь $\leq 0,3$, мышьяк $< 0,08$, никель $\leq 0,3$, сера $\leq 0,04$, фосфор $\leq 0,035$, хром $\leq 0,1$	Изготовление элементов, не несущих основной нагрузки, для строительной и машиностроительной индустрии

Подготовка образцов стали 08кп

В качестве объектов исследования были взяты металлические пластины стали 08кп (1,0 x 4,0 см). Характеристика конструкционной высококачественной низкоуглеродистой стали приведена в табл. 1.

Подготовка поверхности низкоуглеродистой стали марки 08кп к последующим технологическим операциям осуществлялась по многостадийной методике, включающей четыре последовательных этапа обработки. На начальной стадии проводилась предварительная очистка от органических загрязнений путем обезжиривания поверхности ацетоном. Второй этап предусматривал обезжиривание в щелочном растворе состава: $NaOH$ – 40 г/л, Na_2CO_3 – 40 г/л, Na_3PO_4 – 40 г/л. Процесс осуществлялся при интенсивном ультразвуковом воздействии (частота 37 кГц) при температуре 75 ± 2 °С в течение 15 минут, что обеспечивало эффективное удаление остаточных жировых пленок и стабилизацию поверхностной энергии металла в соответствии с требованиями ГОСТ 9.305-84. Третий этап включал двухстадийную промывку: первичное ополаскивание в горячей воде при температуре 60 ± 10 °С (1–3 минуты) и окончательное промывание в холодной проточной воде

комнатной температуры (18 ± 2 °С) в течение 1–3 минуты для полного удаления остатков щелочного раствора и продуктов коррозии. На четвертой стадии образцы подвергались сушке воздухом в сушильном шкафу при контролируемой температуре 75 ± 5 °С до полного высыхания.

Нанесение TiO_2 покрытия

Нанесение коллоидного золя диоксида титана (TiO_2) на предварительно подготовленные поверхности низкоуглеродистой стали марки 08кп осуществляли методом контролируемого кратковременного погружения (dip-coating) при стандартных условиях (23 ± 2 °С). Скорость погружения/извлечения образцов регулировалась в диапазоне 0,5–1,0 мм/с для обеспечения равномерного распределения золя и формирования монослоя с оптимальной толщиной. Непосредственно после нанесения покрытия проводили стадию нейтрализации остаточных кислотных компонентов золя парами 10 %-ного водного раствора аммиака ($NH_3 \cdot H_2O$) в течение 1–2 минут до достижения нейтрального значения pH (6,8–7,2) на поверхности образцов [23]. Данная процедура способствует стабилизации золь-гель системы и предотвращает неконтролируемую агрегацию частиц TiO_2 , а также исключает возникновение коррозионных процессов.

Для формирования многослойных функциональных покрытий с заданной толщиной и морфологией описанный цикл операций (нанесение → нейтрализация → сушка при 90 ± 5 °С в течение 5–7 минут) повторяли последовательно 2–5 раз.

В рамках экспериментальных исследований по оптимизации адгезионных характеристик покрытия, образцы подвергали заключительной термической обработке в муфельной печи при температуре 450 ± 5 °С в течение 15 минут. Данный режим термообработки обеспечивает декомпозицию органических компонентов, кристаллизацию аморфного TiO_2 в анатазную фазу и формирование прочных химических связей (Ti–O–Fe) на границе раздела «покрытие-металл», что существенно повышает механическую прочность сцепления и коррозионную стойкость композитной системы.

Методы исследования свойств TiO_2 покрытий

Для исследования структуры и строения сформированных оксидных слоев применялись методы рентгенофазового анализа (РФА) с использованием спектрометра D2 PHASER – ДРОН 2 (Bruker, Германия) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия). Объектами СЭМ-анализа были образцы стали 08кп с 1-м, 3-м и 5-ю слоями TiO_2 покрытия без термической обработки, а также образцы стали 08кп с 3-м и 5-ю слоями TiO_2 покрытия, подвергнутые термообработке. Толщина однослойного покрытия была измерена гравиметрическим методом по ГОСТ 9.302-88. Массу исследуемых образцов определяли с использованием аналитических весов ME 414S («Sartorius», Германия).

Оценка защитных свойств TiO_2 покрытий проводилась с применением методов, соответствующих требованиям ГОСТ 9.302-88: метод контроля внешнего вида, который дает

возможность визуально выявить дефекты покрытия; метод нанесения сетки царапин, позволяющий контролировать прочность сцепления покрытия с основным металлом; метод капли, основанный на исследовании проницаемости покрытия. После нанесения сетки царапин на TiO_2 покрытия образцы были визуализированы с помощью оптического монокулярного микроскопа «Микромед» (Россия) при 100-кратном увеличении. Для испытания защитной способности полученных покрытий на стали 08кп методом капли использовали 2 %-й раствор сернистой меди ($CuSO_4$). Согласно этому методу, покрытие можно считать выдержавшим испытание, если на его поверхности в течение 30 секунд не появятся пятна выделившейся контактной меди. Дополнительно методом капли были исследованы защитные свойства образцов стали 08кп с однослойным TiO_2 покрытием без термической обработки после сушки в сушильном шкафу (90 ± 5 °С, 5–7 мин) без дополнительного воздействия, а также выдержанных в различных агрессивных средах: холод (-18 ± 2 °С, 24 ч), горячие пары воды (100 ± 5 °С, 40 мин), кипящая вода (100 ± 5 °С, 20 мин). Кроме того, образец ст 08кп с 1-м слоем TiO_2 покрытия, высушенным на воздухе (23 ± 2 °С, 1 ч) без дополнительного воздействия.

Результаты исследования и их обсуждение

Морфология TiO_2 покрытий

Дифрактограмма диоксида титана, представленная на рис. 1, демонстрирует выраженные пики при углах 2θ : $25,326^\circ$, $37,877^\circ$, $48,092^\circ$, $53,940^\circ$ и $55,137^\circ$. Эти положения пиков характерны для диоксида титана. Согласно результатам РФА, полученный TiO_2 имеет анатазбрукитную модификацию, а средний размер его кристаллитов составляет 8,9 нм [24].

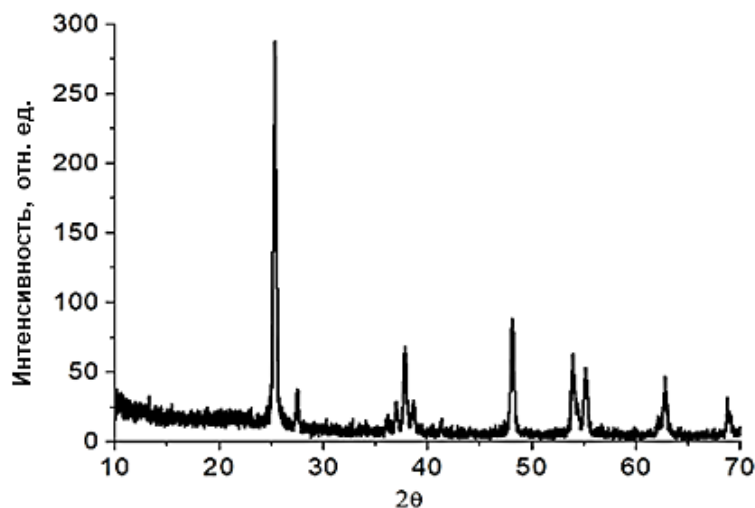


Рис. 1. Дифрактограмма диоксида титана [24]

Таблица 2. Состав золь-гель TiO_2 покрытий на стали 08кп [25]

Поверхность	Содержание элементов, %				
	Ti	C	O	Fe	Si
ст 08кп 1 слой TiO_2	30,7	5,8	63,0	0,0	0,5
ст 08кп 3 слоя TiO_2	24,1	6,1	56,7	12,6	0,5
ст 08кп 5 слоев TiO_2	29,5	4,0	62,2	4,2	0,0
термообработанная ст 08кп 3 слоя TiO_2	9,6	2,4	53,4	34,6	0,0
термообработанная ст 08кп 5 слоев TiO_2	34,7	3,8	59,9	1,6	0,0

Табл. 2 содержит данные элементного состава золь-гель TiO_2 покрытий на стали 08кп, полученные методом СЭМ.

Анализ элементного состава поверхности исследуемых образцов, представленный в табл. 2, выявил закономерность распределения титана и железа в зависимости от режимов обработки и количества нанесенных слоев. Максимальная концентрация титана (Ti) зафиксирована на поверхности термообработанных образцов низкоуглеродистой стали 08кп с пяти-слойным TiO_2 покрытием (30,7 %). Особого внимания заслуживает образец с однослойным TiO_2 покрытием без термической обработки, в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии которого не обнаружено сигналов

железа (Fe) в поверхностном слое. Данное наблюдение свидетельствует о формировании плотного, непроницаемого барьера, эффективно предотвращающего диффузию атомов железа из подложки в покрытие при кратковременном контакте с кислотным золев. Это позволяет сделать вывод об отсутствии начальных стадий коррозионного разрушения на границе раздела «металл-покрытие» в условиях стандартного процесса нанесения [25].

Методом сканирующей электронной микроскопии были получены изображения низкоуглеродистой стали с 3-мя и 5-ю слоями TiO_2 покрытия до применения термической обработки (рис. 2) и после (рис. 3).

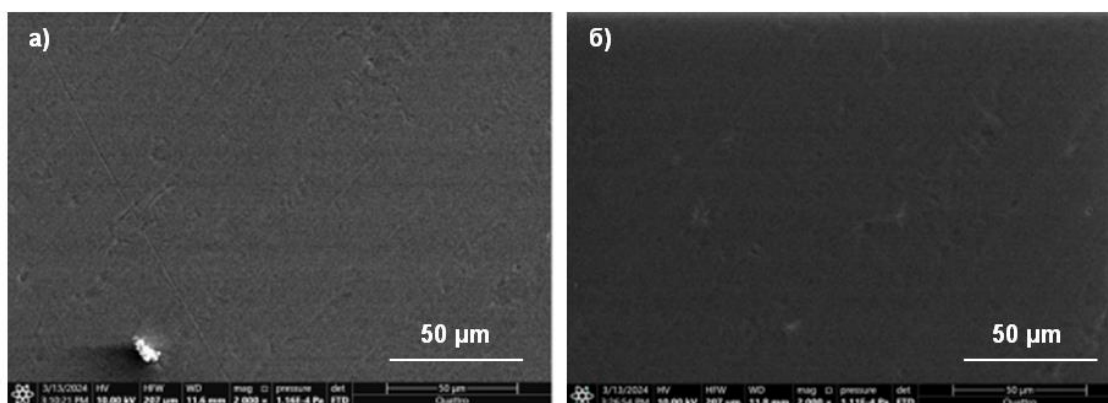


Рис. 2. Изображения СЭМ стали 08кп без термообработки: а) 3-мя слоями TiO_2 ; б) 5-ю слоями TiO_2 [25]

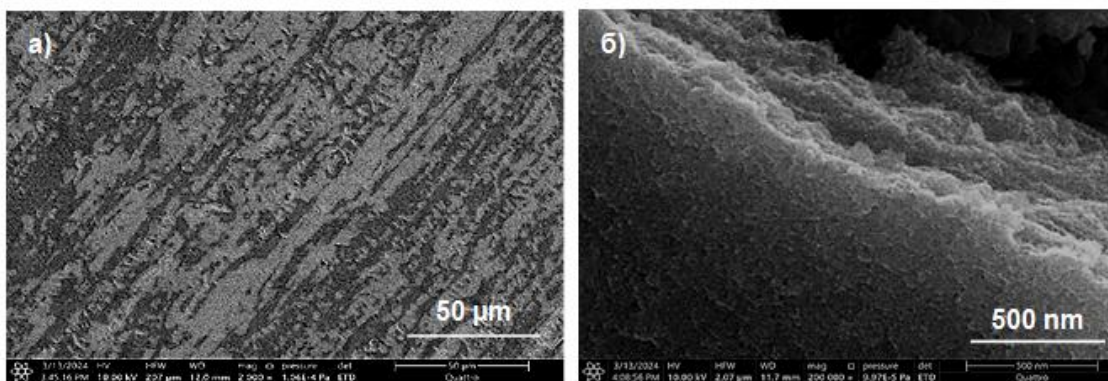


Рис. 3. Изображения СЭМ термообработанной стали 08кп: а) 3-мя слоями TiO_2 ; б) 5-ю слоями TiO_2 [25]

Анализ изображений СЭМ показал, что покрытие равномерно распределено по поверхности образцов, без видимых дефектов в виде трещин или пор. Тем не менее, на некоторых участках наблюдается беспорядочное скопление частиц (рис. 2а, б). На термообработанной стали с 3-мя слоями TiO_2 структура покрытия хорошо различима (рис. 3а). Увеличение числа слоев TiO_2 покрытия приводит к утолщению и повышению слоистости покрытия (рис. 3б) [25].

Защитные свойства TiO_2 покрытий

Полученные керамические покрытия отличаются не только эстетичным и прозрачным внешним видом, но и высокой адгезией к металлической подложке. Исследование прочности сцепления покрытий методом нанесения сетки царапин показало, что образцы с 1-м и 3-мя слоями TiO_2 демонстрируют наилучшее сцепление с основным металлом. Это подтверждается отсутствием отслоений покрытия между линиями и в сетке квадратов, как для образцов

без термической обработки (рис. 4а, б), так и для образцов, подвергшихся термической обработке (рис. 4в, г) [26].

Результаты испытаний методом капли показали, что образец стали без термической обработки с пятислойным TiO_2 покрытием, значительно превосходит образец без покрытия. Время его устойчивости в 2 %-м растворе сернокислой меди ($CuSO_4$) составило 11,5 минут, тогда как контрольный образец продержался лишь 2,5 минуты (табл. 3).

Исследование защитных свойств полученных оксидных покрытий с применением метода капли в различных экспериментальных условиях выявило, что наилучшую защиту демонстрируют однослойные TiO_2 покрытия после сушки при комнатной температуре (23 ± 2 °C, 1 ч) или при повышенной температуре (90 ± 5 °C, 5–7 мин), прошедшие стадию нейтрализации в парах 10 %-го раствора аммиака без каких-либо дополнительных воздействий (табл. 4).

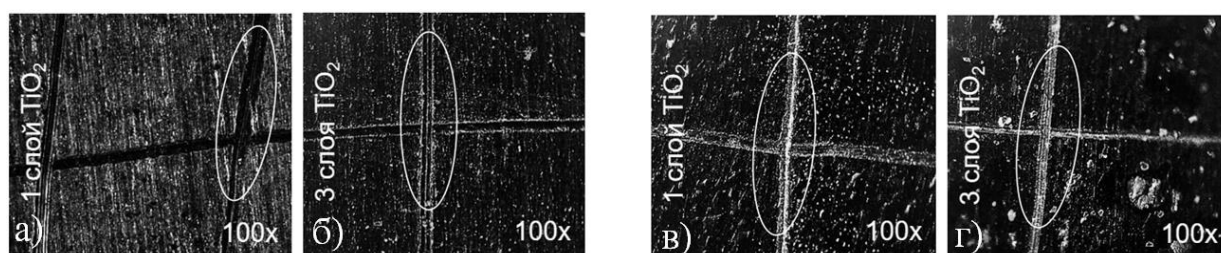


Рис. 4. Микрофотографии TiO_2 покрытия на стали 08кп после нанесения сетки царапин: а), б) без термообработки; в), г) с термообработкой [26]

Таблица 3. Зависимость времени появления контактной меди на поверхности ст 08кп от количества слоев TiO_2 покрытия при воздействии 2 %-го раствора $CuSO_4$

Образец	Количество слоев TiO_2 покрытия	Время появления контактной меди, мин
ст 08кп	0	2,5
	1	5
	2	4
	3	10
	4	10
	5	11,5
термообработанная ст 08кп	0	2,5
	1	0,5
	2	0,5
	3	0,5
	4	0,5
	5	0,5

Таблица 4. Зависимость времени появления контактной меди на поверхности ст 08кп с 1-м слоем TiO_2 покрытия от различных экспериментальных условий при воздействии 2 %-го раствора $CuSO_4$

Ст 08кп с 1-м слоем TiO_2 покрытия	Время появления контактной меди, мин
После сушки в сушильном шкафу ($90 \pm 5^\circ C$, 5-7 мин)	
Без дополнительного воздействия	5
Выдержка в морозильной камере ($-18 \pm 2^\circ C$, 24 ч)	2,5
Выдержка в горячих парах воды ($100 \pm 5^\circ C$, 40 мин)	2,5
Выдержка в кипящей воде ($100 \pm 5^\circ C$, 20 мин)	1
После сушки на воздухе ($23 \pm 2^\circ C$, 1 ч)	
Без дополнительного воздействия	3

Заключение

В данном исследовании разработана и экспериментально обоснована методика формирования функциональных керамических покрытий на основе диоксида титана на поверхности конструкционной низкоуглеродистой стали марки 08кп с применением золь-гель-технологии. Технологический цикл включает три ключевых этапа: предварительную подготовку металлической поверхности, нанесение наноструктурированного покрытия методом контролируемого погружения и стадию его фиксации. Проведен анализ морфологии поверхности полученных образцов и их оценка коррозионной стойкости.

Ключевой инновационной особенностью предложенной методики является введение стадии нейтрализации поверхности стали после нанесения золь TiO_2 в атмосфере паров 10 %-ного водного раствора аммиака. Данная процедура обеспечивает стабилизацию поверхностного состояния покрытия и предотвращает локальное кислотное коррозионное воздействие на низкоуглеродистую сталь при контакте с исходным зодем, имеющим низкое значение pH. Экспериментальные исследования показали, что реализация нейтрализации способствует формированию покрытий с высокой адгезионной прочностью, визуальной однородностью, отсутствием макроскопических дефектов (трещин, пор, включений) и возможностью послойного наращивания толщины. Установлено, что применение высокотемпературной обработки ($450 \pm 5^\circ C$) к многослойным TiO_2 покрытиям приводит к растрескиванию в результате его сжатия.

Керамическое покрытие продемонстрировало хорошие защитные свойства в

испытании методом капли по ГОСТ 9.302-88. Наибольшую коррозионную стойкость продемонстрировали образцы с пятислойным покрытием без термической обработки, что обусловлено формированием непрерывного барьерного слоя с минимальной проницаемостью для агрессивных сред.

Систематические исследования в различных эксплуатационных условиях выявили, что оптимальным соотношением защитных свойств и технологичности обладают однослойные TiO_2 покрытия толщиной 184 ± 15 нм. Максимальная эффективность достигается при условии предварительной нейтрализации поверхности в парах 10 %-ного аммиачного раствора с последующей сушкой на воздухе при комнатной ($23 \pm 2^\circ C$) или при повышенной температуре ($90 \pm 5^\circ C$) без дополнительного воздействия. Установлено, что эксплуатационная надежность покрытий существенно снижается при воздействии экстремальных факторов: низких температур, горячего водяного пара и кипящей воды, что связано с дестабилизацией структуры покрытия и нарушением адгезионного контакта [27–29].

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования золь-гель метода для создания защитных систем на конструкционных металлах. Разработанные наноструктурированные TiO_2 покрытия обеспечивают увеличение коррозионной стойкости низкоуглеродистой стали в агрессивных средах, что открывает возможности для практического применения в машиностроении, химической промышленности, а также в строительной индустрии при условии соблюдения оптимальных режимов эксплуатации.

Список литературы

1. Sajjadi S. A., Ahmadi N. P., Yazdani S. Corrosion behavior of sol-gel coated amorphous alumina at different calcination temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 405 (2), 33 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126546.
2. Balamurugan A., Kannan S., Rajeswari S. Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59 (24-25), pp. 3138–3143. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.05.036.
3. Jeeva J. K., Palanivelu K. Anticorrosion coatings on SS 304 by incorporation of Pr₆O₁₁-TiO₂ in siloxane network. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, vol. 51 (6), pp. 589–597. DOI: 10.3103/S1068375515060083.
4. Corrosion protection of mild steel by applying TiO₂ nanoparticle coating via sol-gel method / A. Shanaghi, A. R. Sabour, T. Shahrabi [et al.]. *Prot. Met.*, 2009, vol. 45 (3), pp. 305–311. DOI: 10.1134/s2070205109030071.
5. Shen G. X., Chen Y. C., Lin C. J. Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 489 (1-2), pp. 130–136. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.05.016.
6. Liu T. Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO₂ coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, vol. 205, issue 7, pp. 2335–2339. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.09.028.
7. An experimental investigation of corrosion resistance of mild steel by sol-gel process using TiO₂ nanostructure coating and prediction of optimal parameters / A. Shanaghi [et al.]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: J. Nanoeng. Nanosyst*, 2013, vol. 227, issue 2, pp. 105–111. DOI: 10.1177/1740349912464930.
8. Sol-gel synthesis, characterization and properties of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on titanium substrate / N. Cotoian [et al.]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, vol. 307, pp. 790–799. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.082.
9. Heshmati M., Amiri S., Hosseini-Zori M. Synthesis and characterization of superhydrophobic-superoleophobic and anti-corrosion coatings via sol-gel process. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2020, vol. 10, pp. 1–15. DOI: 10.4236/ojopm.2020.101001.
10. Bouzbib M., Marouani M., Sinkó K. Effect of various additives on aluminum oxide thin films prepared by dip coating, thermal behavior, kinetics and optical properties. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 2021, vol. 17 (1), 12 p. DOI: 10.1186/s41476-021-00170-x.
11. Karimi L. S., Amiri S., Zori M. H. Synthesis and characterization of anti-scratch and anti-corrosion hybrid nanocomposite coatings based on sol-gel process. *Silicon*, 2021, vol. 13 (2001), pp. 1–13. DOI: 10.1007/s12633-020-00721-w.
12. Castro Y., Özmen E., Durán A. Integrated self-healing coating system for outstanding corrosion protection of AA2024. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 387 (1), pp. 125521. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125521.
13. Titanium oxide nanostructured films by reactive pulsed laser deposition / M. Fusi [et al.]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, vol. 255 (10), pp. 5334–5337. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.06.206.
14. Thermoluminescence properties of aluminum oxide thin films obtained by pulsed laser deposition / J. E. Villarreal-Barajas [et al.]. *Radiation Measurements*, 2002, vol. 35 (4), pp. 355–359. DOI: 10.1016/s1350-4487(02)00062-8.
15. Structural and Photoelectrochemical Properties of DC Magnetron-Sputtered TiO₂ Layers on FTO / A. Kruth [et al.]. *J. Phys. Chem. C.*, 2014, vol. 118 (43), pp. 25234–25244. DOI: 10.1021/jp507487c.
16. Mechanical and Surface Properties of Chemical Vapor Deposited Protective Aluminium Oxide Films on TA6V Alloy / D. Samélor [et al.]. *Advances in Science and Technology*, 2010, vol. 66, pp. 66–73. DOI: 10.4028/www.scientific.net/as.
17. Corrosion of flame-assisted CVD silica-coated steel sheet / R. Hausbrand, B. Bolado-Escudero, A. Dhont [et al.]. *Corrosion Science*, 2012, vol. 61, pp. 28–34. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.04.007.
18. Reactive sputtered TiO₂ thin film humidity sensor with negative substrate bias / L. L. W. Chow, M. M. F. Yuen, P. C. H. Chan [et al.]. *Sens. Actuators B: Chemical*, 2001, vol. 76 (1-3), pp. 310–315. DOI: 10.1016/s0925-4005(01)00602-5.
19. Properties of aluminium oxide thin films deposited in high effective reactive pulsed magnetron sputtering process / K. Tadaszak, K. Nitsch, T. Piasecki [et al.]. *Materials Science-Poland*, 2012, vol. 30 (4), pp. 323–328. DOI: 10.2478/s13536-012-0058-4.
20. Epitaxial growth of bronze phase titanium dioxide by molecular beam epitaxy / W. Guo [et al.]. *AIP Advances*, 2019, vol. 9 (3), 035230 p. DOI: 10.1063/1.5089906.
21. Figueira R. B., Silva C. J. R., Pereira E. V. Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2014, vol. 12 (1), pp. 1–35. DOI: 10.1007/s11998-014-9595-6.
22. Development of the low-temperature sol-gel synthesis of TiO₂ to provide self-cleaning effect on the textile materials / O. L. Galkina, V. V. Vinogradov, A. V. Vinogradov [et al.]. *Nanotechnologies in Russia*,

2012, vol. 7, issue 11–12, pp. 604–614. DOI: 10.1134/S1995078012060031.

23. Grishina E. P., Kudryakova N. O., Ramenskaya L. M. Thin-film Al₂O₃ coating on low carbon steel obtained by the sol–gel method with different peptizing acids: Corrosion investigation. *Thin Solid Films*, 2022, vol. 746, pp. 125–139.

24. Духова Ю. С., Комарова Т. А. Изучение структуры диоксида титана методом рентгеновского фазового анализа // Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК – 2021): сборник материалов Национальной молодёжной научно-технической конференции. Иваново: ИВГПУ. 2021. С. 302–304.

25. Духова Ю. С. Золь-гель TiO₂ покрытия на нелегированной углеродистой стали // Надежность и долговечность машин и механизмов: сборник материалов XV Всероссийской научно-практической конференции. Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России. 2024. С. 446–450.

26. Духова Ю. С., Гришина Е. П., Румянцева В. Е. Изучение защитных свойств золь-гель TiO₂ покрытия на нелегированной углеродистой стали // Качество жизни: архитектура, строительство, транспорт, образование: сборник материалов III Международной научно-практической конференции. Иваново: ИВГПУ. 2025. С. 237–240.

27. Трансформация прочности бетона при эксплуатации конструкции в агрессивной воздушной среде с изменяющимися параметрами / В. Е. Румянцева, И. В. Красильников, У. А. Новикова [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. 2023. № 3 (48). С. 158–168.

28. Гетерогенные физико-химические процессы массопереноса агрессивных веществ в структуре бетона железобетонных конструкций, эксплуатируемых в газовой среде с изменяющимися параметрами / С. В. Федосов, В. Е. Румянцева, И. В. Красильников [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. № 4 (45). С. 142–152.

29. Research of physical and chemical processes in the system «cement concrete - liquid aggressive environment» / S. V. Fedosov, V. E. Rumyantseva, I. V. Krasilnikov [et al.]. *Chem-ChemTech*, 2022, vol. 65, issue 7, pp. 61–70.

References

1. Sajjadi S. A., Ahmadi N. P., Yazdani S. Corrosion behavior of sol-gel coated amorphous alumina at different calcination temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 405 (2), 33 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126546.

2. Balamurugan A., Kannan S., Rajeswari S. Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol–gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59 (24-25), pp. 3138–3143. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.05.036.

3. Jeeva J. K., Palanivelu K. Anticorrosion coatings on SS 304 by incorporation of Pr₆O₁₁–TiO₂ in siloxane network. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, vol. 51 (6), pp. 589–597. DOI: 10.3103/S1068375515060083.

4. Corrosion protection of mild steel by applying TiO₂ nanoparticle coating via sol-gel method / A. Shanaghi, A. R. Sabour, T. Shahrabi [et al.]. *Prot. Met.*, 2009, vol. 45 (3), pp. 305–311. DOI: 10.1134/s2070205109030071.

5. Shen G. X., Chen Y. C., Lin C. J. Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol–gel method. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 489 (1-2), pp. 130–136. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.05.016.

6. Liu T. Structure stability and corrosion resistance of nano-TiO₂ coatings on aluminum in seawater by a vacuum dip-coating method. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, vol. 205, issue 7, pp. 2335–2339. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.09.028.

7. An experimental investigation of corrosion resistance of mild steel by sol-gel process using TiO₂ nanostructure coating and prediction of optimal parameters / A. Shanaghi [et al.]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: J. Nanoeng. Nanosyst*, 2013, vol. 227, issue 2, pp. 105–111. DOI: 10.1177/1740349912464930.

8. Sol-gel synthesis, characterization and properties of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on titanium substrat / N. Cotelan [et al.]. *Surface & Coatings Technolog.*, 2016, vol. 307, pp. 790–799. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.082.

9. Heshmati M., Amiri S., Hosseini-Zori M. Synthesis and characterization of superhydrophobic-superoleophobic and anti-corrosion coatings via sol-gel process. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2020, vol. 10, pp. 1–15. DOI: 10.4236/ojopm.2020.101001.

10. Bouzbib M., Marouani M., Sinkó K. Effect of various additives on aluminum oxide thin films prepared by dip coating, thermal behavior, kinetics and optical properties. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 2021, vol. 17 (1), 12 p. DOI: 10.1186/s41476-021-00170-x.

11. Karimi L. S., Amiri S., Zori M. H. Synthesis and characterization of anti-scratch and anti-corrosion hybrid nanocomposite coatings based on sol-gel process. *Silicon*, 2021, vol. 13 (2001), pp. 1–13. DOI: 10.1007/s12633-020-00721-w.

12. Castro Y., Özmen E., Durán A. Integrated self-healing coating system for outstanding corrosion protection of AA2024. *Surface and*

Coatings Technology, 2020, vol. 387 (1), pp. 125521 DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125521.

13. Titanium oxide nanostructured films by reactive pulsed laser deposition / M. Fusi [et al.]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, vol. 255 (10), pp. 5334–5337. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.06.206.

14. Thermoluminescence properties of aluminum oxide thin films obtained by pulsed laser deposition / J. E. Villarreal-Barajas [et al.]. *Radiation Measurements*, 2002, vol. 35 (4), pp. 355–359. DOI: 10.1016/s1350-4487(02)00062-8.

15. Structural and Photoelectrochemical Properties of DC Magnetron-Sputtered TiO₂ Layers on FTO / A. Kruth [et al.]. *J. Phys. Chem. C.*, 2014, vol. 118 (43), pp. 25234–25244. DOI: 10.1021/jp507487c.

16. Mechanical and Surface Properties of Chemical Vapor Deposited Protective Aluminium Oxide Films on TA6V Alloy / D. Samélor [et al.]. *Advances in Science and Technology*, 2010, vol. 66, pp. 66–73. DOI: 10.4028/www.scientific.net/as.

17. Corrosion of flame-assisted CVD silica-coated steel sheet / R. Hausbrand, B. Bolado-Escudero, A. Dhont [et al.]. *Corrosion Science*, 2012, vol. 61, pp. 28–34. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.04.007.

18. Reactive sputtered TiO₂ thin film humidity sensor with negative substrate bias / L. L. W. Chow, M. M. F. Yuen, P. C. H. Chan [et al.]. *Sens. Actuators B: Chemical*, 2001, vol. 76 (1-3), pp. 310–315. DOI: 10.1016/s0925-4005(01)00602-5.

19. Properties of aluminium oxide thin films deposited in high effective reactive pulsed magnetron sputtering process / K. Tadaszak, K. Nitsch, T. Piasecki [et al.]. *Materials Science-Poland*, 2012, vol. 30 (4), pp. 323–328. DOI: 10.2478/s13536-012-0058-4.

20. Epitaxial growth of bronze phase titanium dioxide by molecular beam epitaxy / W. Guo [et al.]. *AIP Advances*, 2019, vol. 9 (3), 035230 p. DOI: 10.1063/1.5089906.

21. Figueira R. B., Silva C. J. R., Pereira E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2014, vol. 12 (1), pp. 1–35. DOI: 10.1007/s11998-014-9595-6.

22. Development of the low-temperature sol-gel synthesis of TiO₂ to provide self-cleaning effect on the textile materials / O. L. Galkina, V. V. Vinogradov, A. V. Vinogradov [et al.]. *Nanotechnologies in Russia*, 2012, vol. 7, issue 11–12, pp. 604–614. DOI: 10.1134/S1995078012060031.

23. Grishina E. P., Kudryakova N. O., Ramenskaya L. M. Thin-film Al₂O₃ coating on low

carbon steel obtained by the sol–gel method with different peptizing acids: Corrosion investigation. *Thin Solid Films*, 2022, vol. 746, pp. 125–139.

24. Dukhova Yu. S., Komarova T. A. Izuchenie struktury` dioksida titana metodom rentgenovskogo fazovogo analiza [Study of the structure of titanium dioxide by X-ray phase analysis]. *Molody'e ucheny'e – razvitiyu Nacional'noj tekhnologicheskoy iniciativy` (POISK – 2021): sbornik materialov Nacional'noj molodyozhnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii*. Ivanovo: IVGPU, 2021, pp. 302-304.

25. Dukhova Yu. S. Zol'-gel` TiO₂ pokry`tiya na nelegirovannoy uglerodistoj stali [Sol-gel TiO₂ coatings on unalloyed carbon steel]. *Nadezhnost` i dolgovechnost` mashin i mexanizmov: sbornik materialov XV Vserossijskoy nauchno-prakticheskoy konferencii*. Ivanovo: Ivanovskaya pozharno-spatatel'naya akademiya GPS MChS Rossii, 2024, pp. 446-450.

26. Dukhova Yu. S., Grishina E. P., Rummyantseva V. E. Izuchenie zashhitny`x svojstv zol'-gel` TiO₂ pokry`tiya na nelegirovannoy uglerodistoj stali [Study of protective properties of sol-gel TiO₂ coating on unalloyed carbon steel]. *Kachestvo zhizni: arhitektura, stroitel'stvo, transport, obrazovanie: sbornik materialov III Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii*. Ivanovo: IVGPU, 2025, pp. 237–240.

27. Transformatsiya prochnosti betona pri ekspluatatsii konstruksii v agressivnoi vozduшной srede s izmenyayushchimisya parametrami [Transformation of concrete strength during operation of a structure in an aggressive air environment with changing parameters] / V. Ye. Rummyantseva, I. V. Krasilnikov, U. A. Novikova [et al.]. *Sovremennye problemy grazhdanskoi zashchiti*, 2023, vol. 3 (48), pp. 158–168.

28. Geterogennye fiziko-khimicheskie protsessy massoperenosa agressivnykh veshchestv v strukture betona zhelezobetonnykh konstruksii, ekspluatiruemykh v gazovoi srede s izmenyayushchimisya parametrami [Heterogeneous physical and chemical processes of mass transfer of aggressive substances in the structure of concrete of reinforced concrete structures operated in a gas environment with changing parameters] / S. V. Fedosov, V. E. Rummyantseva, I. V. Krasilnikov [et al.]. *Sovremennye problemy grazhdanskoi zashchiti*, 2022, vol. 4 (45), pp. 142–152.

29. Research of physical and chemical processes in the system «cement concrete - liquid aggressive environment» / S. V. Fedosov, V. E. Rummyantseva, I. V. Krasilnikov [et al.]. *Chem-ChemTech*, 2022, vol. 65, issue 7, pp. 61–70.

Гришина Елена Павловна

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
Российская Федерация, г. Иваново

доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией
«Химические и электрохимические процессы в ионных жидкостях и композитах на их основе»

E-mail: epgrishina@yandex.ru

Grishina Elena Pavlovna

Federal State Budget Institution of Science «G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry» of the Russian
Academy of Sciences,

Russian Federation, Ivanovo

doctor of technical sciences, associate professor, chief researcher, head of the laboratory of «Chemical
and electrochemical processes in ionic liquids and composites based on them»

E-mail: epgrishina@yandex.ru

Румянцева Варвара Евгеньевна

доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РААСН, член-корреспондент РИА
Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

Российская Федерация, г. Иваново

профессор кафедры естественнонаучных дисциплин

ФГБОУ ВО Ивановский государственный политехнический университет,

Российская Федерация, г. Иваново

проректор по науке и инновациям

E-mail: varrym@gmail.com

Rumyantseva Varvara Evgenievna

doctor of technical sciences, professor, corresponding member of the RAACS, corresponding member
of RAE

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy
of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies
and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,

Russian Federation, Ivanovo

professor of the department of natural sciences

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo State Polytechnic
University»,

Russian Federation, Ivanovo

vice-rector for science and innovation

E-mail: varrym@gmail.com

Духова Юлия Сергеевна

ФГБОУ ВО Ивановский государственный политехнический университет,

Российская Федерация, г. Иваново

ассистент кафедры естественных наук и техносферной безопасности, аспирант очной формы
обучения кафедры естественных наук и техносферной безопасности

E-mail: juliaduhova200@mail.ru

Dukhova Yulia Sergeevna

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo State Polytechnic
University»,

Russian Federation, Ivanovo

assistant of the department of natural sciences and technosphere safety, postgraduate student

of the department of natural sciences and technosphere safety

E-mail: juliaduhova200@mail.ru

Касьяненко Наталья Сергеевна

ФГБОУ ВО Ивановский государственный политехнический университет,

Российская Федерация, г. Иваново

кандидат технических наук, доцент кафедры естественных наук и техносферной безопасности

E-mail: kasiyanenko@gmail.com

Kasyanenko Natalya Sergeevna

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo State Polytechnic University»,

Russian Federation, Ivanovo

candidate of technical sciences, associate professor of the department of natural sciences and technosphere safety

E-mail: kasiyanenko@gmail.com

Красильников Игорь Викторович

доктор технических наук, доцент, советник РААСН, академический советник РИА

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

Российская Федерация, г. Иваново

доктор технических наук, доцент, советник РААСН, академический советник РИА

и.о. заведующего кафедрой естественных наук и техносферной безопасности, профессор кафедры строительства и инженерных систем, руководитель центра научно-исследовательских работ и технической экспертизы

ФГБОУ ВО Ивановский государственный политехнический университет,

Российская Федерация, г. Иваново

E-mail: korasb@mail.ru

Krasilnikov Igor Viktorovich

doctor of technical sciences, associate professor, advisor to the RAACS, academic advisor to RAE

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy

of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies

and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,

Russian Federation, Ivanovo

doctor of technical sciences, associate professor, advisor to the RAACS, academic advisor to RAE

acting head of the department of natural sciences and technosphere safety, professor of the department

of construction and engineering systems, head of the center for research and technical expertise

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo State Polytechnic

University»,

Russian Federation, Ivanovo

E-mail: korasb@mail.ru