

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

КАНУННІКОВА НАДІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 621.35


**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ**  
**МЕТАЛОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА СТАЛІ 08X18N10**

161 – Хімічні технології та інженерія

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

  
\_\_\_\_\_ Н.О. Кануннікова

Науковий керівник  
Штефан Вікторія Володимирівна,  
доктор технічних наук, доцент

Харків – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Кануннікова Н.О.* Електрохімічні технології формування металоксидних композицій на сталі 08X18H10. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (16 – Хімічна та біоінженерія). – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, м. Харків, 2020.

Роботу виконано на кафедрі Технічної електрохімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

*Об'єктом дослідження* є процеси електрохімічного формування металоксидних композицій, що містять сполуку молібдену або цирконію або алюмінію або титану на сталі 08X18H10.

*Предметом дослідження* є кінетичні закономірності та технологічні параметри процесу формування металоксидних композицій, що містять сполуку молібдену або цирконію або алюмінію або титану на нержавіючій сталі у сульфатно-хлоридних та хромвмісних електролітах; фізико-хімічні властивості оксидних покриттів.

Дисертаційне дослідження присвячене розробці технологічних показників процесу формування металоксидних композицій на сталі 08X18H10 із протикорозійними, електроізоляційними властивостями. Розглянуто та проаналізовано світовий досвід щодо отримання композиційних оксидних покриттів на хромонікелевих сталях.

У вступі обґрунтовано науково-технічну актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, показано зв'язок роботи з науковими темами, надано наукову новизну та сформульовано практичне значення отриманих результатів.

Перший розділ присвячено комплексному аналізу науково-технічної інформації щодо сучасних методів отримання, поширених електролітів і режимів, механізму формування композиційних оксидних покриттів на хромонікелевих сталях та їх властивостей. Проаналізовано перспективи використання у сучасній промисловості металоксидних композицій на нержавіючих сталях. На підставі аналізу сформульовано задачі дослідження та шляхи їх вирішення.

У другому розділі подано опис матеріалів, методики досліджень та вимірювальної апаратури. Результати визначення складу та захисних властивостей оксидних покриттів отримані з використанням фізико-хімічних методів: електрохімічних, імпедансної спектроскопії, фазового та елементного складу. Кінетику корозійних процесів досліджували методом лінійної вольтамперометрії та поляризаційного опору. Електричний опір ізоляції вимірювали за допомогою тераметра Е6-13. Експериментальні дослідження проведені в лабораторії кафедри технічної електрохімії НТУ «ХП».

Третій розділ присвячений визначенню кінетичних закономірностей та механізму анодного та катодного формування оксидних покриттів на сталі в розчинах, що містять сполуку молібдену або цирконію або алюмінію або титану для встановлення складу електролітів та режимів процесу отримання металоксидних композицій із необхідним комплексом властивостей електрохімічним методом.

За виконанням даного розділу отримані наступні результати:

- сформовані кінетичні закономірності анодного та катодного формування композиційних матеріалів на нержавіючій сталі. Доведено, що збільшення концентрації оксоаніонів молібдену значно ускладнює пасивацію та розширює області розчинення сталі. При концентрації 15-20 г/л сполуки молібдену переходять в стан окисників;

- показано, що введення сполук цирконію до сульфатно-хлоридного розчину зсуває стаціонарний потенціал в електропозитивний бік, а

збільшення концентрації їх підвищує значення густини струму пасивації. Варіювання концентрації сполук цирконію практично не впливає на потенціал пасивації, потенціал повної пасивації та потенціал виділення кисню;

- проведено аналіз результатів дослідження анодної поведінки сталі в алюміній- або титанвмісних розчинах, який показав, що значення густини струму пасивації значно вище, ніж в сульфатно-хлоридному розчині, що підтверджується активною дією кисневмісних компонентів в електроліті. Збільшення області пасивності при концентрації 5, 15, 20 г/л та здвиг потенціалу виділення кисню в електропозитивну сторону значно вплинуть на поліпшення властивостей композиційних оксидних покриттів;

- визначено, що збільшення концентрації оксидів титану або алюмінію у хромвмісних електролітах при катодному формуванню металоксидних композицій викликає зміну лімітуючої стадії електрохімічного процесу;

- на підставі аналізу кінетичних закономірностей запропоновано механізми формування металоксидних композицій  $FeO_x \cdot MO_y$  ( $M = Al, Mo, Zr, Ti$ ) та  $Cr \cdot CrO_x \cdot MO_y$  ( $M = Ti, Al$ ).

В четвертому розділі представлені результати обґрунтування та оптимізації складів електролітів, матеріалів допоміжних електродів, режимів електрохімічного формування композиційних матеріалів на сталі 08X18H10 та досліджено морфологію, елементний та фазовий склад отриманих покриттів.

За дослідженням даного розділу отримані наступні результати:

- експериментально обґрунтовано вибір матеріалів допоміжних електродів, компонентів електролітів та режимів формування металоксидних композицій на сталі;

- отримані результати дослідження морфології показують, що структура має мікроглобулярний характер поверхні. Підтверджено результатами СЕМ наявність сполуки молібдену або цирконію або алюмінію або титану у складі оксидних покриттів;

- за допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що структура отриманих композицій кристалічна та оксидні покриття переважно складаються із оксидів заліза, хрому, нікелю та оксидів вентильних металів в різних ступенях окиснення.

П'ятий розділ містить результати експериментальних досліджень фізико-хімічних властивостей сформованих металоксидних композицій на сталі 08X18H10.

Результати дослідження дозволили отримати наступні дані:

- за допомогою поляризаційних вимірювань визначено, що введення до складу покриттів сполуки молібдену або цирконію або алюмінію або титану підвищують поляризаційний опір та зменшують швидкість корозії металоксидних композицій у хлоридному середовищі;

- отримані дані корозійних випробувань свідчать про те, що сформовані на поверхні сталі 08X18H10 КОП  $\text{FeO}_x \cdot \text{MoO}_y$ ,  $\text{FeO}_x \cdot \text{TiO}_y$ ,  $\text{FeO}_x \cdot \text{ZrO}_y$ ,  $\text{Cr} \cdot \text{CrO}_x \cdot \text{TiO}_y$  сприяють зниженню швидкості корозії нержавіючої сталі на 87-89 %, а застосування завершальної обробки покриттів на 88-94%;

- на підставі розрахованих електрохімічних параметрів пітінгостійкості нержавіючої сталі без та із оксидними покриттями та отриманими мікрознімками поверхні після випробувань встановлено, що більш високою пітінгостійкістю у хлоридному середовищі володіють покриття, які мають у своєму складі сполуки молібдену або цирконію або алюмінію або титану;

- експериментально доведено, що наявність у оксидних шарах сполук вентильних металів призводить до зменшення провідності покриттів та металоксидні композиції мають менш дефектну структуру, що також підтверджується одержаними результатами корозійних випробувань;

- встановлено, що додавання сполуки молібдену або цирконію або алюмінію або титану підвищують електроізоляційні властивості, які зростають у ряду:  $\text{Ti} < \text{Al} < \text{Zr} < \text{Mo}$  для  $\text{FeO}_x \cdot \text{MO}_y$  та  $\text{Al} < \text{Ti}$  для  $\text{Cr} \cdot \text{CrO}_x \cdot \text{TiO}_y$ .

У шостому розділі наведено технологічні схеми формування металоксидних композицій на сталі 08X18H10 із електролітів, які містять сполуку молібдену або цирконію або алюмінію або титану електрохімічним методом, які запропоновані та розроблені на підставі теоретичних і експериментальних досліджень попередніх розділів. Використання запропонованих технологічних показників передбачає отримання оксидних покриттів, що забезпечують захист поверхні сталі у хлоридних середовищах та володіють високими електроізоляційними властивостями за рахунок наявності у складі покриттів оксидів вентильних металів.

За виконанням даного розділу отримані наступні результати:

- розроблено та запатентовано спосіб отримання оксидних покриттів на сталі 08X18H10, що передбачає одержання композиційних матеріалів;

- на підставі експериментальних досліджень розроблено та запатентовано електроліт для отримання електроізоляційних оксидних покриттів на нержавіючій сталі;

- представлені запропоновані технології, у порівнянні з існуючими аналогами, які доведено позитивними результатами: лабораторно-промислових випробувань електроізоляційних оксидних композицій у ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут” (м. Харків); дослідно-промислових випробувань металоксидних оксидних композицій із підвищеними протикорозійними властивостями у ПАО “УКРНАФТОХІМПРОЕКТ” (м. Харків); випробування шарів оксидного покриття на сталі 08X18H10 в лабораторії Huawei Technologies Co., Ltd. (м. Київ);

- теоретичні та прикладні результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ “ХП” для навчання аспірантів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія”.

*Ключові слова:* сталь 08X18H10, композиційні оксидні покриття, молібден, алюміній, титан, цирконій, поляризація, потенціал, електроліз, корозійна стійкість, електроізоляція.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:*

1. Kanunnikova N.A. Oxidation of AISI 304 Steel in Al- and Ti-Containing Solutions / V. V. Shtefan, N.A. Kanunnikova] // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. - 2020. – Vol. 56, No. 2. – P. 379-384.

2. Kanunnikova N. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions / V. Shtefan, N. Kanunnikova, A. Pilipenko, H. Pancheva // *Materials Today: Proceeding* – 2019. Vol. 6. – P. 149-156.

3. Kanunnikova N.A. Anodic dissolution of stainless steel in acid solutions / V.V. Shtefan, N.A. Kanunnikova, S.A. Leshchenko, N.S. Balamut // *Записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сер.: Технічні науки*. – 2019. – Т. 30(69). – №2. Ч.2. – С.136-141.

4. Kanunnikova N. Anodic oxidation of AISI 304 steel in acidic solutions / V. Shtefan, N. Kanunnikova, N. Balamut // *Proceedings of Odessa Polytechnic University*. – 2018. – 56, № 3. – С. 89-94.

5. Kanunnikova N.A. Electrochemical formation of molybdenum-coating anode oxide coatings on AISI 304 steel / V.V. Shtefan, N.A. Kanunnikova // *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph* / Editor-in-chief V.S. Barsukov. – Kyiv: KNUTD, 2019. – P. 97-110.

*Опубліковані праці апробаційного характеру:*

6. Кануннікова Н.А. Анодное поведение стали 08X18H10 в хлоридных растворах / Н.С. Баламут, В.В. Штефан, Н.А. Кануннікова // *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVI Міжнар. наук.-практ. конф.*, 16-18 травня 2018р.: тези доп. – Харків: НТУ"ХПІ", 2018. – Ч. II. – 186с.

7. Кануннікова Н.О. Одержання та фізико-хімічні властивості композиційних оксидних покриттів на сталі 08X18H10 / В.В. Штефан, Н.О. Кануннікова, В.П. Підреза // *Problems of Materials Science and Surface*

*Engineering (MSSE-2019): Conference abstracts of Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 25-27 вересня 2019 р. – Львів: ФМІ НАН України, 2019. – С. 81-84.*

8. Канунникова Н.А. Структурно-фазовый состав молибден-титансодержащих покрытий / В.В. Штефан, А.С. Епифанова, Н.А. Канунникова // *Современные электрохимические технологии и оборудование: Международная научно-техническая конференция: матер. докл.* – Минск, 2019. – 286-290 с.

9. Kanunnikova N. Influence of chloride on the anode dissolution of AISI 304 steel / V. Shtefan, N. Kanunnikova, N. Balamut, M. Bofanova // *Science, research, development. Technics and technology: monografia pokonferencyjna*, 29.11 - 30.11.2018, Rotterdam. – Warszawa: Diamond trading tour, 2018. – N.11. – P. 62-64.

10. Канунникова Н.А. Вольтамперометрия  $d^4-d^{10}$  металлов / В.В. Штефан, А.С. Епифанова, А.М. Мануйлов, Ю.Ю. Кучма, Н.А. Канунникова // *Современные электрохимические технологии и оборудование: Международная научно-техническая конференция: матер. докл.* – Минск, 2016. – 275-278 с.

11. Кануннікова Н.О. Електросинтез композиційних оксидних покриттів на сталі 08X18N10 / Н.О. Кануннікова, В.П. Підреза, В.В. Штефан // *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій : міжнар. наук.-практ. конф., присвячена 80-річчю кафедри хімії ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 7–8 листопада 2019 р.: тез. доп.* – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – 153 с.

12. Кануннікова Н.О. Корозійна стійкість оксидованої сталі 08X18N10 у хлоридних розчинах / Н.О. Кануннікова., В.В. Штефан, В.П. Підреза // *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVII Міжнар. наук.-практ. конф., 15-17 травня 2019р.: тези доп.* – Харків: НТУ"ХПІ", 2019. – Ч. II. – 262с.



13. Канунникова Н.А. Противокоррозионные и изоляционные свойства оксидных покрытий на стали 08X18H10 / Н.А. Канунникова, В.В. Штефан, М.В. Бофанова // *Хімічні каразінські читання: збірник тез доп. XI Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів, 22-24 квітня 2019 р.* – Х.:ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2019. – С. 138.

14. Кануннікова Н.О. Оксидування сталі 08X18H10 в кислих розчинах / Н.С. Баламут, В.В. Штефан, Н.О. Кануннікова // *Підсумкова наук.- практи. конф. Всеукр. конкурсу студ. наук. робіт зі спец. «Хімічні технології та інженерія».*, 10-12 квітня 2019р.: тези доп. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2019. – 25-28с.

*Опубліковані праці які додатково відображають наукові результати дисертації:*

15. Патент на корисну модель 137165 Україна, МПК C25D 11/38. Електроліт для формування ізоляційних покриттів на нержавіючій сталі / В.В. Штефан, Н.О. Кануннікова, М.В. Бофанова; заявник та власник патенту НТУ «ХП». – № u2019 02705; заявл. 20.03.2019; опубл. 10.10.2019; Бюл. № 19.

16. Патент на винахід 119022 Україна, МПК C25D 11/34. Спосіб електрохімічного оксидування нержавіючої сталі / В.В. Штефан, Н.О. Кануннікова, Н.С. Баламут, О.В. Кобзев; заявник та власник патенту НТУ «ХП». № a2018 07699; заявл. 09.07.2018; опубл. 10.04.2019; Бюл. № 7.

## SUMMARY

*Kanunnikova N.O.* Electrochemical technologies for forming metal oxide compositions on AISI 304 stainless steel. – Manuscript.

The thesis is submitted to obtain a scientific degree of Doctor of Philosophy, specialty 161 – Chemical Technologies and Engineering (16 – Chemical and Bioengineering). – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2020.

The work was carried out at the Department of Technical Electrochemistry of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

The object of the study are the processes of electrochemical formation of metal oxide compositions containing a compound of molybdenum or zirconium or aluminum or titanium on AISI 304 steel.

The subject of the study is the kinetic patterns and technological parameters of the process of forming metal oxide compositions containing a compound of molybdenum or zirconium or aluminum or titanium on stainless steel in sulfate-chloride and chromium-containing electrolytes; physicochemical properties of oxide coatings.

The dissertation research is devoted to development of technological indicators of process of formation of metal oxide compositions on AISI 304 steel with anticorrosive, electroinsulating properties. The world experience in obtaining composite oxide coatings on chromium-nickel steels is considered and analyzed.

The introduction substantiates the scientific and technical relevance of the dissertation, formulates the purpose and objectives, defines the object, subject and methods of research, shows the relationship of work with scientific topics, provides scientific novelty and formulates the practical significance of the results.

The first chapter is devoted to a comprehensive analysis of scientific and technical information on modern production methods, common electrolytes and modes, the mechanism of formation of composite oxide coatings on chromium-nickel steels and their properties. Prospects for the use of metal oxide compositions

on stainless steels in modern industry are analyzed. Based on the analysis, the research tasks and ways to solve them are formulated.

The second chapter describes the materials, research methods and measuring equipment. The results of determining the composition and protective properties of oxide coatings were obtained using physicochemical methods: electrochemical, impedance spectroscopy, phase and elemental composition. The kinetics of corrosion processes were studied by linear voltammetry and polarization resistance. The electrical insulation resistance was measured using a E6-13 theraometer. Experimental studies were conducted in the laboratory of the Department of Technical Electrochemistry of NTU "KhPI".

The third chapter is devoted to determining the kinetic laws and mechanism of anodic and cathodic formation of oxide coatings on steel in solutions containing a compound of molybdenum or zirconium or aluminum or titanium to determine the composition of electrolytes and modes of the metal oxide compositions with the required electrochemical properties.

The following results were obtained by performing this section:

- the kinetic regularities of anodic and cathodic formation of composite materials on stainless steel are formed. It is proved that increasing the concentration of oxoanions of molybdenum significantly complicates passivation and expands the regions of steel dissolution. At a concentration of 15-20 g/L molybdenum compounds go into the state of oxidants;

- it is shown that the introduction of zirconium compounds into the sulfate-chloride solution shifts the stationary potential in the electropositive direction, and increasing their concentration increases the value of the passivation current density. Variation in the concentration of zirconium compounds has virtually no effect on the passivation potential, the potential for complete passivation and the potential for oxygen evolution;

- an analysis of the results of the study of the anodic behavior of steel in aluminum- or titanium-containing solutions, which showed that the value of the passivation current density is much higher than in sulfate-chloride solution, which

is confirmed by the active action of oxygen-containing components in the electrolyte. Increasing the region of passivity at a concentration of 5, 15, 20 g/L and shifting the potential for oxygen evolution in the electropositive direction will significantly improve the properties of composite oxide coatings;

- it is determined that the increase in the concentration of oxides of titanium or aluminum in chromium-containing electrolytes during the cathodic formation of metal oxide compositions causes a change in the limiting stage of the electrochemical process;

- on the basis of the analysis of kinetic regularities the mechanisms of formation of metal oxide compositions  $\text{FeO}_x \cdot \text{MO}_y$  ( $M = \text{Al}, \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Ti}$ ) and  $\text{Cr} \cdot \text{CrO}_x \cdot \text{MO}_y$  ( $M = \text{Ti}, \text{Al}$ ) are offered.

The fourth section presents the results of substantiation and optimization of electrolyte compositions, auxiliary electrode materials, modes of electrochemical formation of composite materials on AISI 304 steel and the morphology, elemental and phase compositions of the obtained coatings are investigated.

According to the study of this section, the following results were obtained:

- the choice of materials of auxiliary electrodes, components of electrolytes and modes of formation of metal oxide compositions on steel is experimentally substantiated;

- the obtained results of morphology study show that the structure has a microglobular character of the surface. The presence of a compound of molybdenum or zirconium or aluminum or titanium in the composition of oxide coatings was confirmed by SEM results;

- by means of X-ray phase analysis it was found that the structure of the obtained compositions is crystalline and oxide coatings mainly consist of oxides of iron, chromium, Nickel and oxides of valve metals in different degrees of oxidation.

The fifth chapter contains the results of experimental studies of physicochemical properties of the formed metal oxide compositions on AISI 304 steel.

The results of the study allowed to obtain the following data:

- by means of polarization measurements it is determined that the introduction of molybdenum or zirconium or aluminum or titanium compounds into the coatings increases the polarization resistance and reduces the corrosion rate of metal oxide compositions in a chloride medium;

- the obtained data of corrosion tests indicate that formed on the surface of AISI 304 steel composite oxide coatings  $\text{FeO}_x \cdot \text{MoO}_y$ ,  $\text{FeO}_x \cdot \text{TiO}_y$ ,  $\text{FeO}_x \cdot \text{ZrO}_y$ ,  $\text{Cr} \cdot \text{CrO}_x \cdot \text{TiO}_y$  help to reduce the corrosion rate of stainless steel by 87-89 %, and the use finishing of coatings – 88-89 %;

- on the basis of the calculated electrochemical parameters of pitting resistance of stainless steel without and with oxide coatings and the obtained surface micrographs after tests it is established that coatings containing molybdenum or zirconium or aluminum or titanium compounds have higher pitting resistance in chloride medium;

- it is experimentally proved that the presence of valve metal compounds in the oxide layers leads to a decrease in the conductivity of coatings and metal oxide compositions have a less defective structure, which is also confirmed by the obtained results of corrosion tests;

- it was found that the addition of a compound of molybdenum or zirconium or aluminum or titanium increases the electrical insulating properties, which increase in a number:  $\text{Ti} < \text{Al} < \text{Zr} < \text{Mo}$  for  $\text{FeO}_x \cdot \text{MO}_y$  and  $\text{Al} < \text{Ti}$  for  $\text{Cr} \cdot \text{CrO}_x \cdot \text{TiO}_y$ .

The sixth chapter presents technological schemes for forming metal oxide compositions on AISI 304 steel from electrolytes containing a compound of molybdenum or zirconium or aluminum or titanium by electrochemical method, which are proposed and developed on the basis of theoretical and experimental studies of previous sections. The use of the proposed technological indicators involves the production of oxide coatings that protect the surface of steel in chloride media and have high electrical insulating properties due to the presence of valve metal oxides in the coatings.

The following results were obtained by performing this section:

- developed and patented a method of obtaining oxide coatings on AISI 304 steel, which provides for the production of composite materials;
- on the basis of experimental researches the electrolyte for receiving electroinsulating oxide coverings on stainless steel is developed and patented;
- the offered technologies are presented, in comparison with existing analogues which are proved by positive results: laboratory-industrial tests of electroinsulating oxide compositions in NSC "Kharkiv Institute of Physics and Technology" (Kharkiv); experimental-industrial tests of metal oxide oxide compositions with high anti-corrosion properties in JSC "UKRNAFTOKHIMPROEKT" (Kharkiv); testing of oxide coating layers on AISI 304 steel in the laboratory Huawei Technologies Co., Ltd. (Kiev);
- theoretical and applied results of the dissertation work were used in the educational process of the Department of Technical Electrochemistry of NTU «KhPI» for training graduate students of specialty 161 «Chemical Technology and Engineering».

*Keywords:* AISI 304, composite oxide coating, molybdenum, aluminum, titanium, zirconium, polarization, potential, electrolysis, corrosion resistance, electrical insulation.

#### LIST OF PUBLICATIONS ON THE SUBJECT OF THE DISSERTATION

*Scientific papers, in which the main scientific results of the dissertation are published:*

1. Kanunnikova N.A. Oxidation of AISI 304 Steel in Al- and Ti-Containing Solutions / V. V. Shtefan, N.A. Kanunnikova // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. - 2020. – Vol. 56, No. 2. – P. 379-384.
2. Kanunnikova N. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions / V. Shtefan, N. Kanunnikova, A. Pilipenko, H. Pancheva // *Materials Today: Proceeding* – 2019. Vol. 6. – P. 149-156.

3. Kanunnikova N.A. Anodic dissolution of stainless steel in acid solutions / V.V. Shtefan, N.A. Kanunnikova, S.A. Leshchenko, N.S. Balamut // *Zapiski Tavriys'kogo natsional'nogo universitetu im. V.Í. Vernads'kogo. Ser.: Tekhnichni nauki.* – 2019. – T. 30(69). – №2. ch. 2. – S.136-141.

4. Kanunnikova N. Anodic oxidation of AISI 304 steel in acidic solutions / V. Shtefan, N. Kanunnikova, N. Balamut // *Proceedings of Odessa Polytechnic University.* – 2018. – 56, № 3. – C. 89-94.

5. Kanunnikova N.A. Electrochemical formation of molybdenum-coating anode oxide coatings on AISI 304 steel / V.V. Shtefan, N.A. Kanunnikova // *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph / Editor-in-chief V.S. Barsukov.* – Kyiv: KNUTD, 2019. – P. 97-110.

*Published works of approbatory character:*

6. Kanunnikova N.A. Anodnoye povedeniye stali 08KH18N10 v khloridnykh rastvorakh / N.S. Balamut, V.V. Shtefan, N.A. Kanunnikova // *Ínformatsiyni tekhnologii: nauka, tekhnika, tekhnologiya, osvita, zdorov'ya: KHXXVI Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 16-18 travnya 2018r.: tezi dop.* – Kharkiv: NTU"KHPÍ", 2018. – Ch. II. – S. 186.

7. Kanunnikova N.O. Oderzhannya ta fiziko-khimichni vlastivosti kompozitsiynikh oksidnykh pokryt'iv na stali 08KH18N10 / V.V. Shtefan, N.O. Kanunnikova, V.P. Pidreza // *Problems of Materials Science and Surface Engineering (MSSE-2019): Conference abstracts of Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 25-27 veresnya 2019 r.* – L'viv: FMÍ NAN Ukraïni, 2019. – S. 81-84.

8. Kanunnikova N.A. Strukturno-fazovyy sostav molibden-titansoderzhashchikh pokrytyy / V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, N.A. Kanunnikova // *Sovremennyye elektrokhimicheskiye tekhnologi i oborudovaniye: Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya: mater. dokl.* – Minsk, 2019. – S. 286-290.

9. Kanunnikova N. Influence of chloride on the anode dissolution of AISI 304 steel / V. Shtefan, N. Kanunnikova, N. Balamut, M. Bofanova // *Science, research, development. Technics and technology: monografia pokonferencyjna*, 29.11 - 30.11.2018, Rotterdam. – Warszawa: Diamond trading tour, 2018. – N.11. – P. 62-64.

10. Канунникова Н.А. Voltamperometryia  $d^4 - d^{10}$  metallo / V.V. Shtefan, A.S. Yepifanova, A.M. Manuilov, Yu.Iu. Kuchma, N.A. Kanunnikova // *Sovremennyye elektrokhimicheskiye tekhnolohy y oborudovanye: Mezhdunar. Nauch - tekhn. konf, 24-25 noiabria 2016 r.: mater. Konf. – Mynsk, 2016. – S. 275- 278.*

11. Kanunnikova N.O. Yelektrosintez kompozitsiynikh oksidnykh pokryt'iv na stali 08KH18N10 / N.O. Kanunnikova, V.P. Pidreza, V.V. Shtefan // *Aktual'noye pitaniye khimii i integrirovaniye tekhnolohiy: mizhnar. nauk.-prakt. konf., prisvyachena 80-richchyu kafedri khimii KHNUMG im. O. M. Beketova, 7–8 listopada 2019 r.: tez. dop. – Kharkiv: KHNUMG im. O. M. Beketova, 2019. – S. 153.*

12. Kanunnikova N.O. Korozivna stiykist' oksidovanoi stali 08KH18N10 u khloridnykh rozchinakh / N.O. Kanunnikova, V.V. Shtefan, V.P. Pidreza // *Informatsiyni tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiya, osvita, zdorov'ya: KHUVII Mizhnar. nauk.-prakt. konf., 15-17 travnya 2019 r.: tezi dop. – Kharkiv: NTU "KHPÍ", 2019. – Ch. II. – S. 262.*

13. Kanunnikova N.A. Protivokorroziionnyye i izolyatsionnyye svoystva oksidnykh pokrytyy na stali 08KH18H10 / N.A. Kanunnikova, V.V. Shtefan, M.V. Bofanova // *KHimichni karazins'ki chitannya: zbírník tez dop. KHÍ Vseukraïns'koï nauki konferentsii studentiv i aspirantiv, 22-24 kvitnya 2019 r. – KH.: KHNU im. V.N. Karazina, 2019. – S. 138.*

14. Kanunnikova N.O. Oksiduvannya stali 08KH18N10 v kislykh rozchinakh / N.S. Balamut, V.V. Shtefan, N.O. Kanunnikova // *Pidsumkova nauk.-prakt. konf. Vseukr. konkursu stud. nauk. robít z spets. «KHimichni tekhnolohii ta*



*ínzheneríya*», 10-12 kvítnya 2019 r.: tezi dop. – Dnípro: DVNZ UDKHTU, 2019. – S. 25-28.

*Published works that additionally reflect the scientific results of the dissertation:*

15. Patent na korisnu model' 137165 Ukraína, MPK S25D 11/38. Yeletrolít dlya formuvannya izolyatsíynikh pokrittív na nerzhavíyuchíy stalí / V.V. Shtefan, N. O. Kanunníkova, M.V. Bofanova; zayavnik ta vlasnik patentu NTU «KHPÍ». – № u2019 02705; zayavl. 20.03.2019; opubl. 10.10.2019; Byul. № 19.

16. Patent na vinakhíd 119022 Ukraina, MPK S25D 11/34. Sposib yelektrokhimicheskogo oksidirovaniya staley / V.V. Shtefan, N.O. Kanunníkova, N.S. Balamut, O.V. Kobzêv; zayavnik ta vlasnik patentu NTU «KHPÍ». № a2018 07699; zayavl. 09.07.2018; opubl. 10.04.2019; Byul. № 7.

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ....	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ТЕХНОГОЛІЙ ФОРМУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОП НА ХРОМОНІКЕЛЕВИХ СТАЛЯХ .....	12
1.1. Методи отримання КОП.....	13
1.2. Кінетика та механізм електрохімічного формування КОП.....	20
1.3. Вплив складу електроліту та параметрів електролізу на формування композиційних матеріалів.....	27
1.4. Области застосування композиційних матеріалів.....	38
1.5. Постановка задачі дослідження.....	43
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ....	45
2.1. Матеріали, реактиви та попередня підготовка зразків.....	45
2.2. Електросинтез КОП.....	45
2.2.1. Електросинтез КОП $FeO_x \cdot MO_y$ ( $M = Mo, Zr, Al, Ti$ ).....	45
2.2.2. Електросинтез КОП $Cr, CrO_x \cdot MO_y$ ( $M = Ti, Al$ ).....	46
2.3. Додаткова обробка зразків після електросинтезу.....	47
2.4. Методика поляризаційних вимірів .....	48
2.5. Корозійні випробування.....	48
2.5.1. Метод поляризаційного опору.....	48
2.5.2 Хімічний метод прискорених випробувань сталі із КОП на схильність до пітінгової корозії.....	49
2.5.3 Електрохімічний метод прискорених випробувань сталі із КОП на схильність до пітінгової корозії.....	50
2.5.4 Випробування на контактну корозію.....	50
2.6. Імпедансна спектроскопія.....	51
2.7. Рентгенофазовий аналіз.....	52
2.8. Скануюча електронна мікроскопія.....	52

2.9. Визначення мікротвердості.....	53
2.10. Вимірювання електричного опору ізоляції КОП.....	53
2.11 Визначення трибологічних властивостей КОП.....	54
РОЗДІЛ 3. КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ КОП НА СТАЛІ 08X18H10.....	56
3.1. Вплив хлоридів на формування КОП.....	56
3.2. Вплив $Al_2(SO_4)_3$ на кінетичні закономірності формування КОП.....	59
3.3. Вплив $Na_2MoO_4$ на кінетичні закономірності формування КОП.....	62
3.4. Вплив $Zr(SO_4)_2$ на кінетичні закономірності формування КОП.....	64
3.5. Вплив $TiOSO_4$ на кінетичні закономірності формування КОП.....	66
3.6. Вплив $TiO_2$ на кінетичні закономірності формування КОП.....	68
3.7. Вплив $Al_2O_3$ на кінетичні закономірності формування КОП.....	70
3.8. Механізми анодного та катодного формування КОП.....	72
3.9. Висновки до розділу.....	73
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ КОП НА СТАЛІ 08X18H10 .....	76
4.1. Вибір матеріалів допоміжного електрода для проведення досліджень.....	76
4.2. Обґрунтування компонентів електроліту та параметрів отримання КОП.....	78
4.2.1 Формування КОП $FeO_x \cdot MO_y$ ( $M = Mo, Zr, Al, Ti$ ).....	78
4.2.2 Формування КОП $Cr \cdot CrO_x \cdot MO_y$ ( $M = Ti, Al$ ).....	80
4.3. Склад та структура одержаних оксидних систем.....	82
4.3.1 Склад та структура КОП $FeO_x \cdot MO_y$ ( $M = Mo, Zr, Al, Ti$ ).....	82
4.3.2 Склад та структура КОП $Cr \cdot CrO_x \cdot MO_y$ ( $M = Ti, Al$ ).....	84
4.4. Фазовий склад одержаних композиційних матеріалів.....	86
4.5. Склади електролітів для подальшого дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих КОП.....	89
4.6. Висновки до розділу.....	90

РОЗДІЛ 5. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОТРИМАНИХ КОП НА СТАЛІ 08X18H10.....	91
5.1. Протикорозійні властивості КОП.....	91
5.1.1. Результати досліджень протикорозійних властивостей методами ЛВА та поляризаціного опору .....	91
5.1.2. Результати досліджень контактної корозії пари сталі без та із КОП – Zn.....	102
5.1.3. Дослідження пітінгової корозії.....	109
5.2. Структура та електропровідність КОП.....	118
5.2.1 Результати дослідження структури та електропровідності КОП $FeO_x \cdot MO_y$ (M = Mo, Zr, Al, Ti).....	118
5.2.2 Результати дослідження структури та електропровідності КОП $Cr \cdot CrO_x \cdot MO_y$ (M = Ti, Al).....	124
5.3. Мікротвердість .....	126
5.4. Електроізоляційні властивості оксидних композицій .....	126
5.5. Трибологічні властивості сформованих покриттів.....	127
5.6. Висновки до розділу.....	128
РОЗДІЛ 6. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ФОРМУВАННЯ КОП НА СТАЛІ 08X18H10.....	130
6.1. Характеристика технологічного процесу формування КОП $FeO_x \cdot MO_y$ (M = Mo, Zr, Al, Ti).....	131
6.2. Характеристика технологічного процесу формування КОП Cr, $CrO_x \cdot MO_y$ (M = Ti, Al).....	138
6.3. Висновки до розділу.....	144
ВИСНОВКИ .....	146
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	148
ДОДАТКИ .....	172