

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.