TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки – 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
Отделение школы (НОЦ) – Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

УДК 620.197.3:546.3-022.532:66.063.62

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ92	Шевченко Иван Николаевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОМ ИШНПТ	Лямина Г.В.	к.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Кащук И.В.	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Скачкова Л.А	–		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Хасанов О.Л.	д-р.техн.наук, профессор		

Томск – 2021 г.

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

Код компетенции	**Наименование компетенции**
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном языке, для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1.	Способен решать производственные и/или исследовательские задачи, на основе фундаментальных знаний в области материаловедения и технологии материалов
ОПК(У)-2	Способен разрабатывать научно-техническую, проектную и служебную документацию, оформлять научно-технические отчеты, обзоры, публикации, рецензии
ОПК(У)-3	Способен участвовать в управлении профессиональной деятельностью, используя знания в области системы менеджмента качества
ОПК(У)-4	Способен находить и перерабатывать информацию, требуемую для принятия решений в научных исследованиях и в практической технической деятельности
ОПК(У)-5	Способен оценивать результаты научно-технических разработок, научных исследований и обосновывать собственный выбор, систематизируя и обобщая достижения в области материаловедения и технологии материалов, смежных областях
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способен реализовывать на производстве технологии сухого компактирования порошковых материалов, используя методы горячего и холодного прессования, ультразвукового и коллекторного компактирования
ПК(У)-2	Способен диагностировать и модернизировать эксплуатационные свойства материалов с учетом наноразмерной составляющей, используя традиционное и современное оборудование и программное обеспечение приборов
ПК(У)-3	Способен исследовать состав и структуру веществ, с учетом специфики наноразмерных материалов, используя современное оборудование и программное обеспечение приборов
ПК(У)-4	Способен прогнозировать влияние микро- и нано- масштаба на механические, физические, поверхностные и другие свойства материалов при выборе и реализации технологии получения объемных наноматериалов
ПК(У)-5	Способен реализовывать технологии получения наноматериалов с учетом ресурсоэффективности и экологической безопасности

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки – 22.04.01. «Материаловедение и технологии материалов»
Отделение школы (НОЦ) – Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
________ ________ О.Л. Хасанов
(Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ92	Шевченко Иван Николаевич

Тема работы:

РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА	
Утверждена приказом директора ИШНПТ	Приказ № 57-54/С от 26.02.2021

Срок сдачи студентом выполненной работы:	14.06.21

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исследовать возможность использования ингибитора на основе водного раствора тиомочевины с добавлениям наночастиц оксида цинка для защиты поверхности низко-легированной стали.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Задачи работы: 1) Провести литературный обзор, включающий получение, применение наночастиц и ингибиторов; 2) Получить растворы ингибиторов на основе тиомочевины с добавлениям наночастиц оксида цинка; 3) Оценить защитные свойства ингибиторов в процессе травления стали в растворе сильных кислот (азотной и соляной) методом гравиме-трии; 4) Сравнить эффективность используемых ингибиторов; 5) Изучить морфологию поверхности стали до и после травления; 6) Оценить защитные свойства ингибиторов в процессе нахождения в разбавленных растворов сильных электролитов методом потенциометрии.
Перечень графического материала	Электронно-микроскопические изображения (РЭМ) подготовленных образцов стали У8А, график РФА, гравиметрии, потенциометрии, потенциодинамических испытаний

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Кащук И.В., доцент ОСГН ШБИП
Социальная ответственность	Скачкова Л.А, доцент ООД ШБИП
Приложение А (английская часть)	Демьяненко Н.В., ст. преп. ОИЯ ШБИП

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

На русском языке: литературный обзор, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, социальная ответственность. На ангийском языке: отдельные пункты литературного обзора

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы	

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Лямина Г.В.	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ92	Шевченко Иван Николаевич		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа – Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки – 22.04.01. «Материаловедение и технологии материалов»
Уровень образования – магистратура
Отделение школы (НОЦ) – Отделение материаловедения
Период выполнения весенний семестр 2021 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	

Дата Контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
11.03.2021	Литературный обзор	15
20.03.2021	Методика эксперимента и ресчета	30
01.04.2021	Результаты и их обсуждение	15
30.04.2021	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
30.04.2021	Социальная ответственность	15
27.05.2021	Раздел ВКР, выполненный на иностранном языке	10

СОСТАВИЛ:
Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Лямина Г.В.	к.х.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОМ ИШНПТ	Хасанов О.Л.	д-р.техн.наук, профессор		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ
И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ92	Шевченко Иван Николаевич

Школа	ИШНПТ	**Отделение Школа**	**Материаловедения**
Уровень образования	Магистр	**Направление/специальность**	22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	*Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска. Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ*
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	*Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование*
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	*Отчисления во внебюджетные фонды 30 %*
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Анализ конкурентных технических решений (НИ)	*Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ*
2. Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)	*Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования*
3. Составление бюджета инженерного проекта (НИ)	*Расчет бюджетной стоимости НИ*
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	*Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности*
Перечень графического материала	
1. Оценка конкуретноспособности НИР 2. Матрица SWOT 3. Диаграмма Ганта 4. Бюджет НТИ 5. Основные показатели эффективности НТИ	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.02.2021

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Кащук Ирина Вадимовна	к.т.н доцент		08.02.21

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ92	Шевченко Иван Николаевич		08.02.21

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ92	Шевченко Иван Николаевич

Школа	ИШНПТ	Отделение (НОЦ)	Материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

Тема ВКР:

Разработка ингибитора коррозии металлов на основе суспензий наночастиц оксида цинка	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	*Объект исследования – оценка возможности использования наночастиц ZnO в смеси с тиомочевиной в качестве ингибитора коррозии для инструментальной стали У8А.* *Рабочая зона – лаборатория научно-образовательный инновационный центр «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета. Лаборатория НОИЦ НМНТ ТПУ расположена в здании корпуса №15 ТПУ на втором этаже. Размеры помещения составляет 3×4×3 м, при общей площади 12 м^2, что удовлетворяет требованиям к лабораторному помещению. Пол лаборатории покрыт линолеумом, стены покрыты кафельной плиткой, потолок побелен. Используется естественное (имеется 2 окна, выходящих на восток) и искусственное освещение. Используемые приборы для получения и приготовления ингибиторного суспензий – нанораспылительная сушилка Nano Spray Dryer B-90. Аналитические весы, ультразвуковая ванна и сканирующий (растровый) электронный микроскоп.* *Области применения – машиностроения, нефтехимическая промышленность и инструментальная промышленность.*
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: 1.1 Правовые нормы трудового законодательства: • режим рабочего времени • защита персональных данных работника • оплата и нормирование труда • виды компенсаций при работе во вредных условиях	*"Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197ФЗ (ред. от* 09.03.2021). *ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения);* *ГОСТ Р 12.0.001-2013 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Основные положения.* *ГОСТ Р 56748.1-2015/ISO/TS 12901-1:2012 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Общие положения* *ГОСТ 22269-76. Система «человек-машина». Рабочее место оператора. Взаимное расположение элементов рабочего места. Общие эргономические требования.* *СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;* *СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов;* *ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1);* *ГОСТ 12.4.113-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Работы учебные лабораторные. Общие требования*

труда, и т.д. 1.2. Эргономические требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны	*безопасности;* *ГОСТ 12.1.006-84 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электромагнитные поля радиочастот;* *СН 2.2.4/2.1.8.566-96 Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий;* *СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий;* *Инструкция о мерах пожарной безопасности в лабораториях и других помещениях университета (для сотрудников, преподавателей и студентов);* *СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение;* *ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности;* *СП 51.13330.2011 Защита от шума.* *ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности;* *ГОСТ Р 22.8.01-96 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Ликвидация чрезвычайных ситуаций;* *ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.*
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	*Вредные проявления факторов производственной среды: Отклонение показателей микроклимата, электромагнитное излучение, превышение уровня шума, ультразвук, вибрации, электромагнитное излучение недостаточная освещенность рабочей зоны, потенциальные риски при работе с вредными веществами, токсические и раздражающие компоненты растворов;* *Влияние психофизиологических факторов: монотонность труда, физические и эмоциональные перегрузки, умственное перенапряжение;* *Опасные проявления факторов производственной среды: термические и химические ожоги, электротравмы при неправильной работе с электроприборами.*
3. Экологическая безопасность:	*Негативное воздействие на окружающую среду: контакт наночастиц с организмом человека и естественной биотой вследствие попадания в атмо-, гидро- и литосферу при превышении ПДК.* *Утилизация люминесцентных ламп и макулатура.*
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	*При работе в лаборатории наиболее вероятными ЧС являются пожары.* *1. использование огнетушителя, песка, асбестового одеяла, пожарного крана и пожарного щита;* *2. обеспечение средствами индивидуальной защиты;* *3. организационная эвакуация работников*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	09.03.2021

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
старший преподаватель	Скачкова Лариса Александровна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ92	Шевченко Иван Николаевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа

Ключевые слова: наночастиц оксида цинка, ингибитор коррозии, низколегированная сталь, тиомочевина, «зеленый ингибитор» коррозии, экстракт пихты, масло пихты.

Объектом исследования являются суспензии на основе наночастиц оксида цинка и органических добавок синтетического и природного происхождения использующиеся в качестве ингибитора коррозии.

Цель работы – разработать ингибитор коррозии на основе суспензии наночастиц оксида цинка.

В процессе исследования проводились обзор литературы, посвященный современному состоянию применения наночастиц в качестве ингибиторов; оценка защитных свойств ингибиторов на основе НЧ оксида цинка в смеси с тиомочевиной, экстрактом и маслом пихты, акриловым лаком в растворах сильных и слабых электролитов.

В результате исследования установлено, что использование наночастиц эффективно во всех исследуемых системах; ингибитор позволяет снизить скорость коррозии в 1.5 – 7 раз в зависимости от среды и условий испытаний.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: разработанные ингибиторы представляют собой 0,05 – 0,2 %-ые суспензии НЧ ZnO в различных средах (раствор тиомочевины, экстракт пихты, масло пихты, акриловый лак).

Степень внедрения: НИР

Область применения: решение актуально как для производителей деталей из низколегированной стали, так и для предприятий, эксплуатирующих металлическое оборудование, машиностроения, нефтехимическая промышленность и инструментальная промышленность.

Экономическая эффективность/значимость работы: разработанный ингибитор готовится из дешевого и доступного сырья, производимого на территории РФ; обработка поверхности металла ингибитором не требует специальной квалификации.

В будущем планируется разработать технологию полупромышленного получения ингибиторов.

Сокращения

НЧ – наночастица (ы)
СОМ – смеси оксидов металлов
ФАС – фторалкилсилан
СЭМ – сканирующий электронный микроскоп
АСМ – атомно-силовой микроскоп
ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп
РЭМ – растровый электронный микроскоп
ПДП – потенциодинамическая поляризация
ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия
УФ – ультрафиолет
РФА – рентгенофазовый анализ
МФ – метод фильтрации
НРС – нанораспылительная сушка
УЗ – ультразвук
ПЭГ – полиэтиленгликоль
E_{corr} – потенциал коррозии
I_{corr} – ток коррозии
$b_{катод}$ – коэффициент Тафеля на катодной ветке
$b_{анод}$ – коэффициент Тафеля на анодной ветке
$E_{о}$ – потенциал окисления
$E_{в}$ – потенциал восстановления
ЭДС – электродвижущая сила

Измерение электрохимического импеданса (EIS), (ЭИС) – это изменение сопротивления поляризации (коррозии), которое отражает способность сопротивляться окислению поверхности в процессе коррозии.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ

Низкая коррозионная стойкость часто ограничивает продолжительное использование изделий из стали. Коррозия сталей является одной из основных проблем в промышленности, поскольку она причиняет серьезный ущерб промышленному оборудованию и окружающей среде. Коррозия углеродистой стали – это неизбежный, но контролируемый процесс.

В последнее десятилетие использование органических и неорганических соединений в качестве ингибитора коррозии с течением времени стало неактуальным, поскольку их токсичность для окружающей среды вызывала опасения по поводу их использования. Контроль скорости коррозии металла наноматериалами – это способ подчеркнуть новое открытие в области нанотехнологий. Наноматериалы обладают более высокими антикоррозионными свойствами, а их добавки являются хорошими ингибиторами коррозии благодаря большой пропорции поверхности к объему по сравнению с их обычными макроскопическими материалами. Многие процессы были использованы для приготовления наночастиц и различные исследователи успешно продемонстрировали применимость наноматериалов в качестве ингибиторов коррозии [1,2].

Одним из наиболее эффективных, экономичных и экологически чистых средств контроля коррозии является использование полифункциональных органических ингибиторов, среди которых тиомочевина является одним из самых распространенных [3]. Однако на дефектных поверхностях адсорбция ингибитора протекает хуже. Решить эту проблему можно добавляя в растворы наночастицы с уникальными барьерными свойствами, обусловленными большей площадью поверхности к объему. Размещаясь преимущественно в щелях и трещинах, наночастицы способны увеличить эффективность использования ингибиторов.

Считается, что наночастицы ZnO нетоксичны, биосовместимы и используются во многих областях применения благодаря своим каталитическим, антикоррозионным, оптическим, магнитным и механическим свойствам. Это физически и химически стабильный, простой в синтезе, многофункциональный неорганический материал с широким потенциалом применения во многих областях исследований и в химической промышленности, поскольку он эффективно используется в флуоресцентных, фотоэлектрических, газочувствительных, биомаркировочных и коррозионных испытаниях.

В последнее время ингибирующие покрытия с использованием наночастиц привлекли значительное внимание и интерес исследователей, ввиду уникальности их свойств. В покрытиях этого типа ингибиторы могут использоваться в виде пигментов, капсул и в составе пленок [4,5].

Однако работа с наночастицами может быть осложнена их необычными свойствами в сравнении с традиционными материалами, например, агломерацией. Поэтому в современных разработках ингибиторов коррозии на основе наночастиц используются разные технологии для создания и нанесения эффективного защитного слоя на поверхности металла.

Цель работы – разработать ингибитор коррозии на основе суспензии наночастиц оксида цинка.

Задачи:

1. Провести обзор современных исследований в области использования наночастиц в качестве ингибиторов коррозии
2. На основе литературных источников составить методологию эксперимента, включающую получение и испытание ингибитора коррозии на основе суспензий наночастиц оксида цинка.
3. Провести коррозионные испытания полученного ингибитора разными методами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Производство новых типов ингибиторов коррозии на основе суспензии наночастиц оксида цинка, для российского рынка.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Согласно выбранной теме исследований для литературного обзора выбрано три основных направления:

– описать состав и механизмы действия традиционных ингибиторов;

– рассмотреть современные тенденции, связанные с применением наноматериалов и зеленых технологий, для предотвращения процессов коррозии металлов;

– провести анализ научных публикаций, посвященных выявлению механизма коррозии металлов в наноразмерном состоянии.

1.1 Ингибиторы коррозии

В работе [6] дана полная характеристика существующих ингибиторов. Их защитное действие обусловлено уменьшением площади активной поверхности металла вследствие адсорбции или образования с ионами металла труднорастворимых соединений, образующих на поверхности пленку, которая существенно тоньше наносимых защитных покрытий. Ингибиторы коррозии также могут изменять энергию активации электродных реакций, лимитирующих сложный коррозионный процесс.

Ингибиторы коррозии могут различаться по характеру и механизму своего действия, по химической природе типа сред, степени блокировки поверхности металла. По характеру защитного действия различают ингибиторы анодные, катодные, смешанные. Как правило, неорганические ингибиторы оказывают катодное или анодное действие, в то время как органические ингибиторы оказывают как катодное, так и анодное действие [7].

Классификация ингибиторов коррозии по механизму действия:

– пассивирующие ингибиторы, обычно представляющие собой окислители, которые пассивируют поверхность металла и сдвигают коррозионный потенциал в положительную сторону; они понижают скорость коррозии до очень малых значений, будучи в этом отношении более эффективными, чем большинство адсорбционных;

– адсорбционные ингибиторы (ПАВ, органические соединения), сорбируются на поверхности изделия, образуя пленку, и тормозят электрохимические реакции.

По химической природе ингибиторы разделяют на:

– неорганические, которые чаще всего применяются в основном в системах водооборотного снабжения. Их применение объясняется низкой себестоимостью и достаточно высокой защитной способностью в водных средах по отношению к стали и цветным металлам. К неорганическим ингибиторам коррозии относятся фосфаты, бихроматы, молибдаты, хроматы, нитриты, полифосфаты, силикаты;

– органические, являются, как правило, веществами смешанного действия: они замедляют и катодную, и анодную реакции коррозионного процесса;

– газообразные, представляющие собой продукт реакции слабого основания (амины и их производные) и слабой органической кислоты, в результате которой получаются различные аминокарбоксилаты.

Ингибиторы коррозии различают по типу среды:

– кислая коррозионная среда, где чаще используются органические поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые тормозят процесс за счет адсорбции;

– сероводородные среды;

– нефтяные среды;

– атмосферная коррозия нейтральных коррозионных сред в отсутствии специфических деполяризаторов протекает с участием воды.

Анодные ингибиторы (также называемые ингибиторами пассивации), как правило, реагируют с первоначально образующимся продуктом коррозии (Me^{n+}), что приводит к образованию когезионной и нерастворимой пленки на поверхности металла (обычно гидроксиды).

Катодные ингибиторы образуют барьер из нерастворимых веществ на металле. Таким образом, ограничивается контакт металла с окружающей средой. За счет этого эффективность катодного ингибитора не зависит от концентрации, поэтому он значительно более безопасен, чем анодный.

1.2 Наноразмерные ингибиторы

Наночастицы зачастую применяют в составе традиционных ингибиторов, в том числе «зеленых» ингибиторов.

1.2.1 «Зеленые» ингибиторы коррозии

«Зеленые» ингибиторы коррозии – это соединения, полученные из сырья природного происхождения, имеющие минимальное негативное воздействие на человека или окружающую среду и обладающие антикоррозионными свойствами.

В соответствии с современными тенденциями все больше исследований направлено на поиск «зеленых» аналогов ингибирующих соединений способных замедлять или прекращать коррозионные процессы.

В законодательных органах оценка, разрешение и ограничение химических веществ (REACH) и Парижской комиссии (PARCOM), четко прописаны требования к веществу, которое должно быть принято в качестве ингибитора коррозии металлов. Данные соединения не должны быть биоаккумулятивный, напротив они должны быть биоразлагаемым, и должны иметь нулевой или очень низкий уровень токсичности. Согласно законодательным органам токсичность должна определяться как LC_{50} и EC_{50}. EC_{50} подразумевает концентрацию химического вещества, оказывающую неблагоприятного воздействия на 50% населения. LC_{50} представляет собой количество химического вещества, необходимое для нанесения вреда 50% населения. PARCOM требует проведения экологической оценки для определения продолжительности времени, в течение которого химическое вещество может сохраняться в естественной среде, допустимым пределом является то, что 60% вещества должно разлагаться через 28 дней [8].

Натуральные продукты, включая растительные экстракты, помимо удовлетворения вышеперечисленных требований, легко доступны и экономически выгодны (таблица 1.1) [9].

В таблице 1.1 представлен ряд природных ингибиторов коррозии испытанных в соляной кислоте с показанием их эффективности.

Таблица 1.1 – Ингибиторы коррозии металлов на основе растительных экстрактов.

Название растения	Часть растения	Образец	$C_{кислоты}$, моль/л	Эффективность ингибирования, (%)	$C_{экстракта}$	Экстрагирующий растворитель
Пуника гранатум Линне	Шелуха	Сталь Q235A	1,0	95,0	1000 мг / л	Вода; спирт
Муса райская (банан)	Корка	Мягкая сталь	1,0	90,0 для сырья; 80 для спелых; 78 для более спелых	300 мг / л	Водно-ацетон
Силибум Марианум	Лист	Нержавеющая сталь 304	1,0	96,4	1,0 г / л	Петролейный эфир
Гель алоэ вера	-	Мягкая сталь	1,0	92,6	200 промилле	-
Тимус обыкновенный	Лист	Нержавеющая сталь 304	1,0	62,2	2%	-
Longan	Семя и кожура	Мягкая сталь	0,5	92,4	600 мг / л	Вода
Нефелиум	Семя и кожура	Мягкая сталь	0,5	98,0	600 мг / л	Спирт этиловый; вода
Молочай Фальката	Фрукты	Углеродистая сталь	1,0	93,2	3,0 г / л	Метанол
Аниба росаеодора	Дерево	Сталь C38	1,0	95,3	200 мг / л	Кислотно-щелочной
Rollinia occidentalis	Фрукты	Мягкая сталь	1,0	85,7	1,0 г / л	Метанол
Oryza Sativa L.	Корка	Мягкая сталь	1,0	88,0	1000 промилле	Метанол
Египетская солодка	Порошок	Медь	0,1	86,8	8,0 об. %	Этанол / вода
Апельсин (*Citrus sinensis*)	Корка	Углеродистая сталь	0,1	95,0	10,0%	Этанол / вода
Капселла Бурса-Пасторис	Фрукты	Углеродистая сталь Q235	1,0	97,0	60 мг / л	Этиловый спирт
Pisum Sativum	Корка	Мягкая сталь	1,0	91,0	400 мг / л	Вода
Элевсин эгипитака и кротон роттлери	Лист	Чугун	1,0	91,3	2400 промилле	Метанол
Ретама моносперма (L.) Буас	Семя	Углеродистая сталь	1,0	94,4	400 мг / л	-
Pimenta dioica	Лист	Мягкая сталь	0,5 и 1,0	97,4 в 0,5 М и 95,0 в 1,0 М	4% (по объему)	Спирт этиловый
Argan	Масло	Сталь C38	1,0	81,0	3 г / л	-
Арбуз	Кожура	Мягкая сталь	1,0	90,2	1000 промилле	HCl

В работе [10] использовали наночастицы аморфной фитиновой кислоты (ФК) в составе TEOS (тетраметоксисилан) и GPTMS (глицидоксипропилтриметоксисилан).

Раствор силана, содержащий наночастицы ФК, готовили ультразвуковым диспергированием определенного количества НЧ ФК в вышеуказанном растворе силана. Силановое покрытие было изготовлено погружением очищенного стального образца в раствор силана на 5 минут.

По сравнению с нелегированным, покрытие содержащее НЧ ФК демонстрирует отличные показатели и устойчивость к коррозии. Причина заключается в том, что НЧ ФК могут действовать не только как традиционные наночастицы, но и как хелатирующий агент для восстановления поврежденного покрытия путем хелатирования ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, образующимися в процессе коррозии.

В данном исследовании было достигнуто изменение потенциала коррозии от -600 до -450 мВ, тока коррозии от 10^{-7} до 10^{-10} мА·см$^{-2}$ и импеданса от $45 \cdot 10^3$ до $53 \cdot 10^3$ Ом·см^2 (рисунок 1.1).

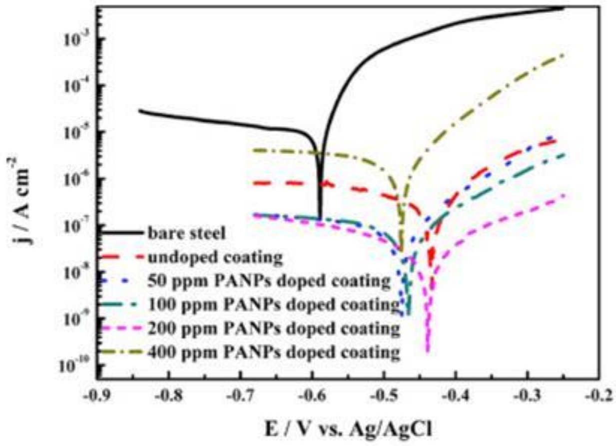

Рисунок 1.1 – Поляризационные кривые образцов прокатной стали, не покрытых и покрытых нелегированными и легированными НЧ силановыми покрытиями [10].

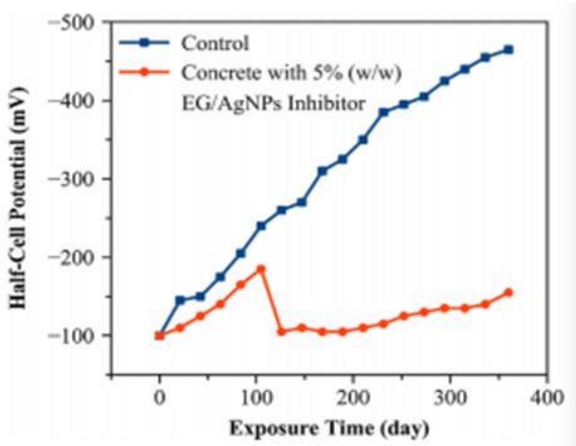

Рисунок 1.2 – Потенциал коррозии стального железобетона, погруженного в морскую воду на 365 дней [11].

В работе [11] использовали экстракты листьев пальмового масла (Elaeis guineensis / EG), легированные серебряными наночастицами (Ag НЧ), (EG/Ag НЧ). Полученный ингибитор коррозии является полностью нетоксичным и экологически чистым. Его добавляли в цементный композит и исследовали на предмет коррозии арматурной стали в естественной морской воде.

Измерение потенциала полуволны показало, что модифицированный ингибитором EG / Ag НЧ стальной железобетон имеет лучшую коррозионную стойкость при воздействии морской среды (рисунок 1.2). Исследования линейной поляризации подтвердили, что присутствие ингибитора EG / НЧ Ag в бетоне может снизить скорость коррозии стальной арматуры за счет улучшения целостности бетона. Повышение эффективности ингибирования до 95% было связано с адсорбцией ингибитора на поверхности стальной арматуры.

Похожие результаты были получены в работе [12]. НЧ EG/Ag были синтезированы из экстрактов листьев пальмового масла (рисунок 1.3). Было обнаружено, что поверхность из мягкой стали хорошо адсорбирует НЧ EG/Ag и образует защитную пленку, предотвращающую кислотное воздействие. Стальной образец с 10 % НЧ EG/Ag, показал максимальную эффективность ингибирования – 94,1%.

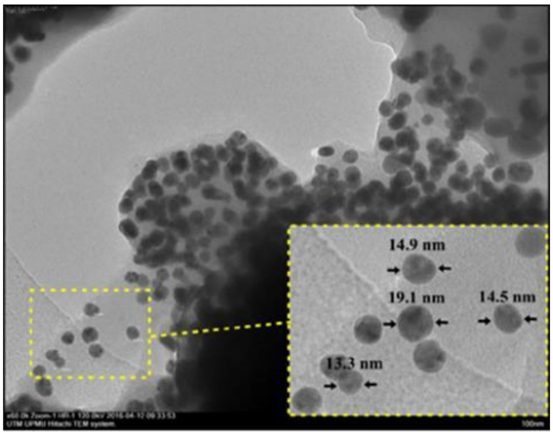

Рисунок 1.3 – РЭМ изображение наночастиц EG / Ag, на поверхности стали [12].

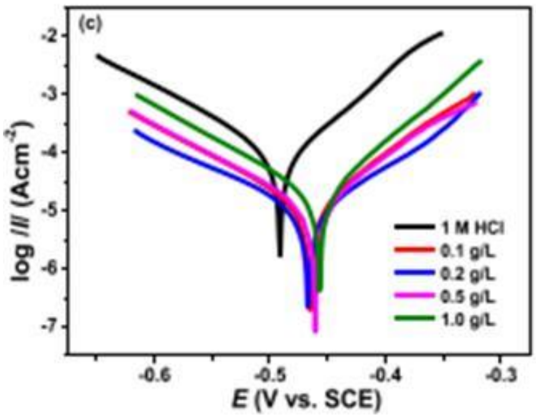

Рисунок 1.4 – Потенциодинамические кривые поляризации для коррозии стали X80 в 1 M HCl в отсутствие и в присутствии различных концентраций ETP-CuNP [13].

В работе [13] экстракт кожуры цитрусовых ретикулатных (мандариновых) использовали для синтеза наночастиц меди, которые были применен в качестве ингибитора коррозии стали в 1 M HCl и в среде *Desulfovibrio sp* (биокоррозия).

НЧ Cu вызывали снижение популяции *Desulfovibio sp* при 1,96 мг/л с эффективностью ингибирования биокоррозии 79,8% и 68,4% при 303 K и 333 K соответственно. При этих температурах 1,0 г/л НЧ ингибировали кислотную коррозию с эффективностью 95,3% и 84,6% соответственно (рисунок 1.4).

Благодаря маленьким размерам наночастицы легче проникают через клеточную стенку бактерий, изменяя их метаболическую активность и рост, чем экстракт. В кислотном растворе НЧ Cu самопроизвольно адсорбируются на поверхности стали.

1.2.2 Наночастицы металлов в составе защитных покрытий

Для предотвращения коррозии металла можно изолировать его поверхность от агрессивной среды с помощью защитного покрытия. Считается, что нанесение покрытий контролирует коррозию посредством одного или комбинации трех основных механизмов, включая барьерный эффект, который предотвращает контакт между металлом и агрессивной средой, катодную защиту, когда материалы покрытия ведут себя как анод и использование ингибиторов, которые останавливают действие агрессивных агентов [14].

В работе [15] сравнивали эффективности защиты от коррозии бездефектных золь-гель гибридных покрытий из оксида алюминия и кремния, синтезированных из 3-глицидоксипропилтриметоксисилана и три-втор-бутоксида алюминия, и содержащих наночастицы церия, и ионы нитрата церия.

Покрытия, легированные нитратом церия, были худшими по защите поверхности по сравнению с покрытиями, легированными НЧ CeO_2 (рисунок 1.5). Это объясняется двумя основными факторами. Во-первых, это проблема выщелачивания ионов церия в случае покрытия, легированного нитратом церия, которого не наблюдается в случае покрытий, легированных CeO_2 НЧ. Потеря ионов церия может приводить к плохой защите. Во-вторых, повышенная целостность покрытия, достигаемая добавлением НЧ, может помочь в предотвращении проникновения электролита через покрытие, что приводит к улучшению защиты.

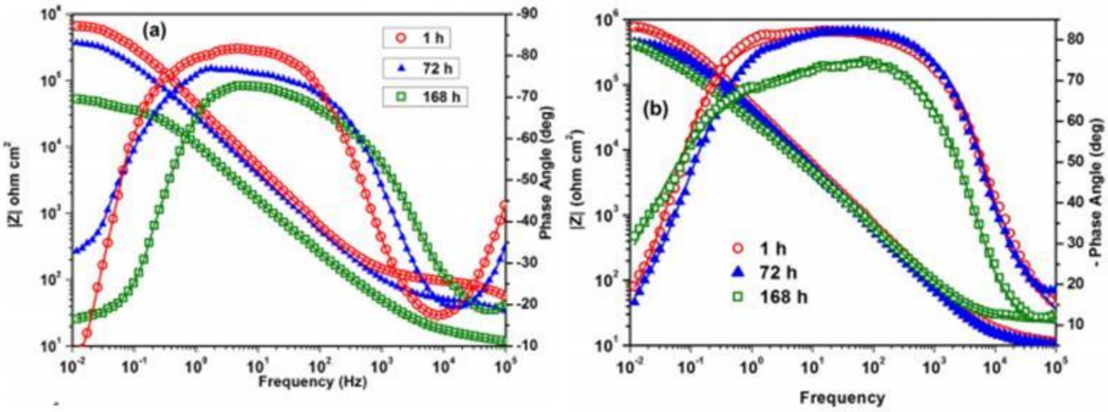

Рисунок 1.5 – СЭИ (спектроскопия электрохимического импеданса) золь-гелевых покрытий в условиях дифференциального погружения в 3,5% -ном растворе NaCl, легированном наночастицами церия (а) нитратом церия (b) [15].

Работа [16] посвящена изучению золь-гелевых гибридных пленок, легированных 0,5% наночастицами ZnO и нанесенных на коммерческую жесть. Золь-гель матрица была приготовлена из двух прекурсоров: тетра-n-пропоксициркония (TPOZ) и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (GPTMS).

Сопротивление как функция от времени погружения показана на рисунке 1.6. Первоначальные измерения уже выявили влияние добавления ZnO в золь-гель пленку, в основном в диапазоне средних частот.

Наблюдаемое на этом интервале плато можно отнести к сопротивлению пленки, его значения сильно различаются в зависимости от системы.

Таким образом, более высокие значения соответствуют золь-гель пленкам, легированным ZnO (F). Однако при низкочастотном пределе модуль импеданса достигает одинаковых значений независимо от системы. Такое поведение указывает на то, что ZnO улучшает барьерные свойства пленки.

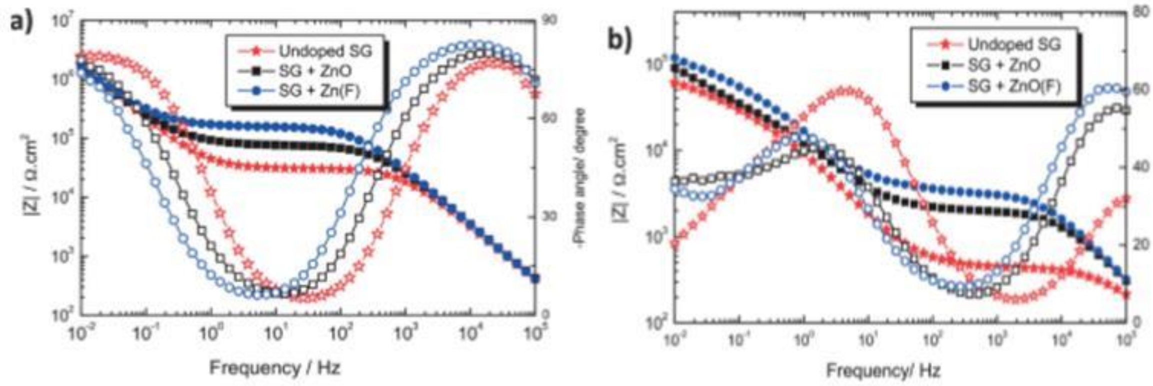

Рисунок 1.6 – Диаграммы Боде для трех типов образцов после 1 ч (a) и 400 ч погружения в 0,1 М раствор NaCl [16].

В работе [17] исследовали покрытия, полученные из частиц полипиррол-нанометаллического оксида. Антикоррозионные свойства полипиррольных пленок в различных состояниях и составах с наличием наночастиц TiO_2, Mn_2O_3 и ZnO, синтезированных методом электрополимеризации на алюминиевых электродах, исследовали в коррозионных растворах с использованием потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 1.7).

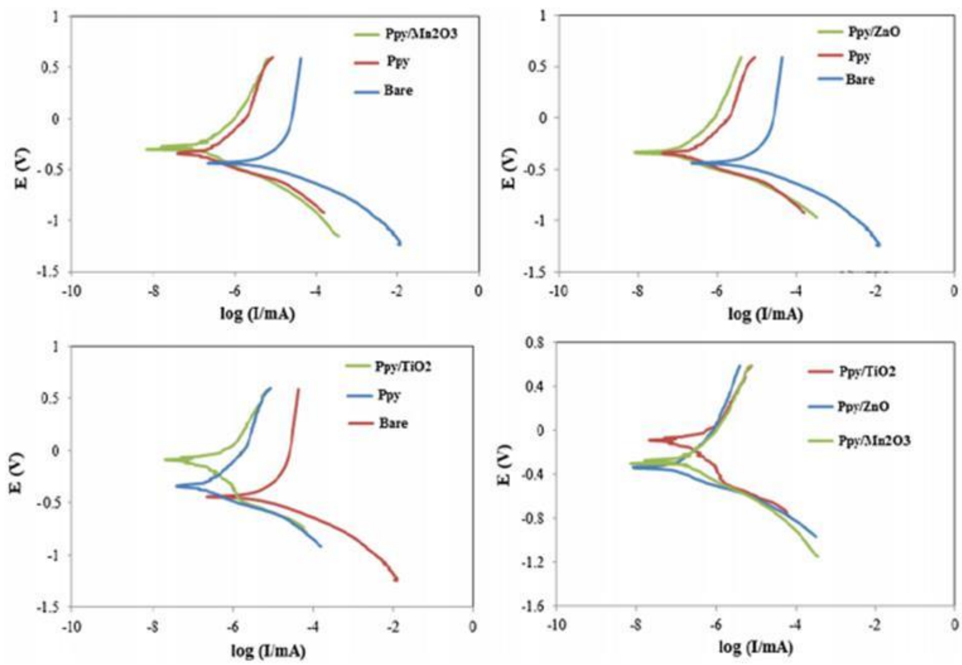

Рисунок 1.7 – Кривые Тафеля для неизолированного Al, полимерных и нанокомпозитных электродов с покрытием в 0,5 М H_2SO_4 [17].

В результате было выявлено улучшение антикоррозионных свойств при добавлении нано-ZnO, Mn_2O_3 и TiO_2. Использование наночастиц TiO_2 показало наиболее эффективное улучшение антикоррозионных характеристик полипиррольных пленок для защиты от коррозии образцов Al (94%).

Исключительное улучшение характеристик этих покрытий было связано с увеличением барьера для диффузии, предотвращение переноса заряда наноразмерным

TiO_2, окислительно-восстановительными свойствами полипиррола, а также очень большой площадью поверхности, доступной для высвобождения легирующей примеси.

В работе [18] оксид цинка (ZnO) и оксид цинка/багдадит ($ZnO/Ca_3ZrSi_2O_9$) были получены на поверхности сплава магния с использованием физического осаждения из паровой фазы в сочетании с электрофоретическим осаждением.

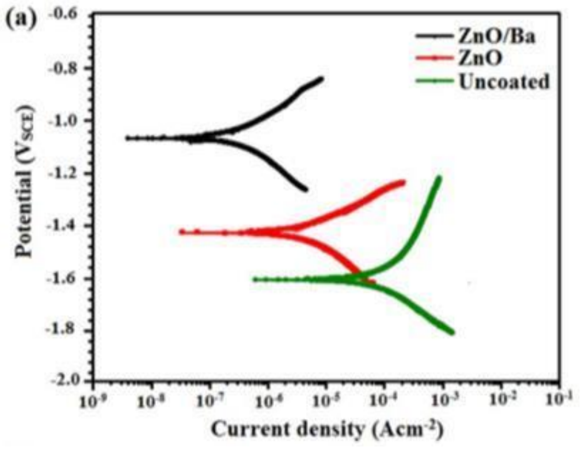

Рисунок 1.8 – Потенциодинамические кривые поляризации для образцов без покрытия, покрытых ZnO и багдадитом [18].

Кривые потенциодинамических измерений (рисунок 1.8), очевидно, показывают, что потенциал коррозии (E_{corr}) ювенильной поверхности сплава Mg (1603 мВ) сдвинут в положительную сторону после осаждения ZnO и $ZnO/Ca_3ZrSi_2O_9$, достигая –1436 мВ и –1073 мВ, соответственно.

В работе [19] наночастицы хитозана/ZnO наносили на мягкую сталь золь-гель методом. Из подложки с нанесенными (хитозан)/нано-ZnO были получены композиты, которые промывали деионизированной водой и сушили в термошкафу.

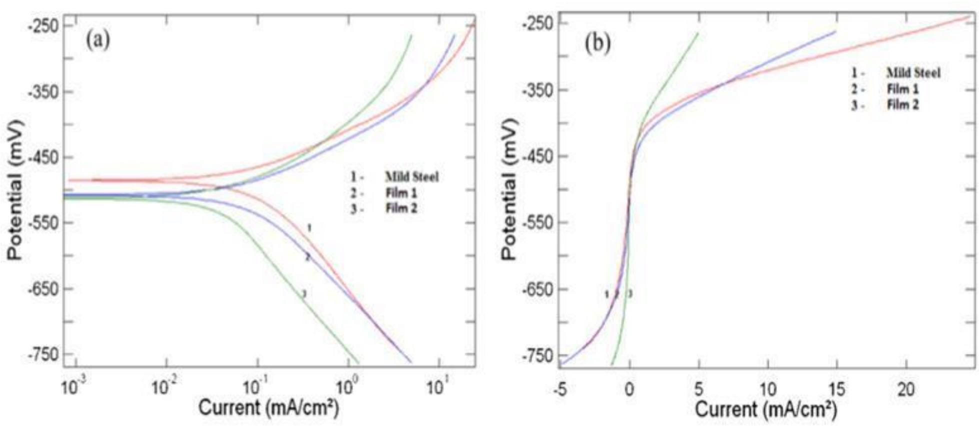

Рисунок 1.9 – (а) Потенциодинамические и (б) Линейные поляризационные кривые, полученные в 0,1 N HCl для мягкой стали с и без пленок хитозан/нано-ZnO [19].

В результате были получены массовые соотношения оксида цинка к хитозану (мас. %) 0%, 1% и 10%. Графики Тафеля (рисунок 1.9) для различных образцов регистрировали путем перемещения потенциала от равновесного потенциала к положительному и отрицательному потенциалу относительно насыщенного каломельного электрода в 0,1 М HCl. Наиболее эффективным проявило себя покрытие хитозана с добавлением НЧ ZnO.

В работе [20] получали эпоксидное покрытие, легированное наночастицами церия (CeO_2) и / или диоксида циркония (ZrO_2), в одностадийном процессе электрофоретического осаждения. Осаждение проводили на катоде АА6060 из суспензии эпоксидной смолы, содержащей синтезированные стабильные водные золи CeO_2 и ZrO_2.

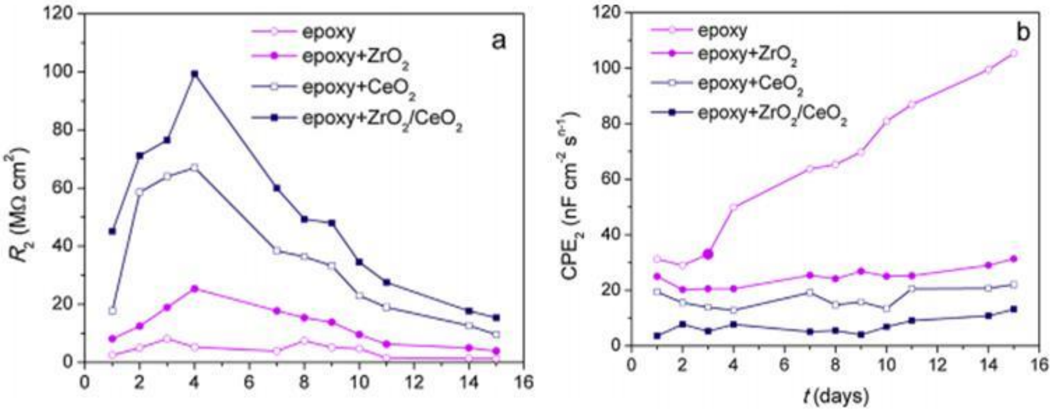

Рисунок 1.10 – Временная зависимость сопротивления (а) и (b) для эпоксидного покрытия и эпоксидных покрытий с наночастицами ZrO_2, CeO_2 и ZrO_2 / CeO_2 на АА6060 с искусственным дефектом при воздействии 0,5 М раствора NaCl [20].

Все покрытия на основе оксида церия и / или диоксида циркония показали лучшую коррозионную стабильность и адгезию, чем чистые эпоксидные покрытия, в то время как между легированными эпоксидными покрытиями, одно из которых было покрыто CeO_2 / ZrO_2, демонстрировалось наибольшее значение сопротивления переносу заряда из-за синергетического эффекта обоих типов добавленных наночастиц (рисунок 1.10).

В работе [21] использовали поверхностно-модифицированные наночастицы диоксида кремния синтезированы с использованием 2-меркаптобензимидазола (MBI) и полиэтиленгликоля (PEG) в качестве органических ингибиторов коррозии.

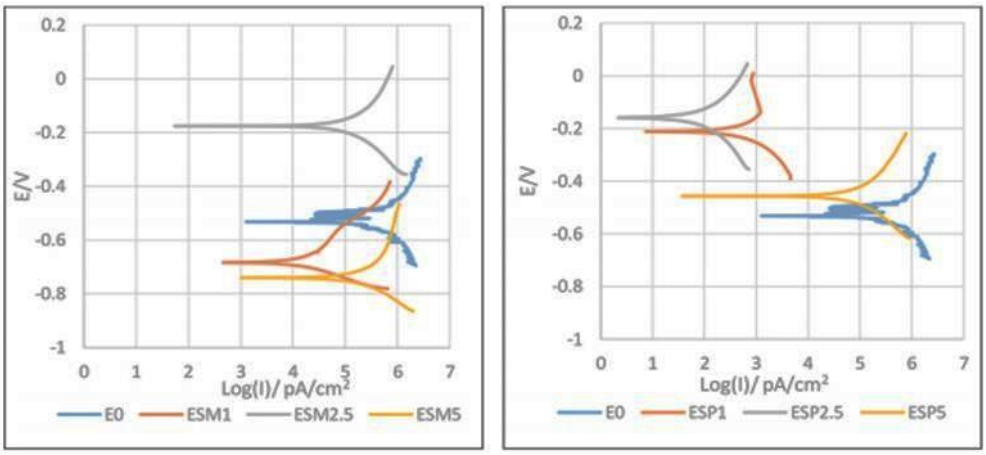

Рисунок 1.11 – Поляризационные кривые серии образцов покрытий ESM (MBI) и ESP (PEG) после 42-дневного погружения в электролит [21].

Разные концентрации наночастиц SiO_2-MBI и SiO_2-PEG включали в эпоксидную смолу для исследования антикоррозионных свойств стальных панелей.

В данном исследовании было достигнуто изменение потенциала коррозии от –540 до –676 мВ, тока коррозии от 0.48 до 0.01 мА·см$^{-2}$ с эффективностью ингибирования 97.92 % для покрытия на основе 2-меркаптобензимидазола (рисунок 1.11). И изменение потенциала коррозии от - 540 до - 162 мВ, тока коррозии от 0.48 до 0.0001 мА•см$^{-2}$ с эффективностью ингибирования 99.98 % для покрытия на основе полиэтиленгликоля.

В работе [22] исследовали эффективность НЧ цеолита NaX ($AlCaNaO_9Si_3$) в качестве матрицы для Zn^{2+} и меркаптобензимидазола (MBI). Цеолиты были включены в золь-гель покрытие на основе силана. Было обнаружено, что в растворе ингибирование коррозии зависит от последовательности легирования. Высвобождаемые ингибиторы снижают коррозию стали за счет образования защитного слоя на поверхности. В лучшем случае слой уменьшил плотность тока коррозии с 13,9 мА/см^2 до 1,5 мА/см^2 после воздействия в течение 24 часов.

В работе [23] исследовали антикоррозионные свойства нанокомпозита ZnO / эпоксидная смола с размерами 22 нм методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) как в нейтральной, так и в кислой среде.

Добавление ZnO в обычное эпоксидное покрытие существенно увеличило сопротивление R_{ct} переноса заряда в 32 раза в 3% -ном растворе NaCl и в 11 раз в 3% -ном растворе щавелевой кислоты по сравнению с голой мягкой сталью.

При добавлении наночастиц металлов в защитные покрытия на основе многомолекулярных соединений удается создавать более прочный и равномерный слой на поверхности металла и увеличить его антикоррозионные свойства.

В работе [24] исследовали защиту коммерческого магниевого сплава AZ91 от коррозии в 0,05 М растворе NaCl с использованием гибридного золь-гель покрытия, приготовленного из смеси тетраэтилортосиликата (TEOS) и триэтоксивинилсилана (TEVS). Для улучшения защитных свойств покрытия так же был использован ряд аминокислот: цистеин, серин, аланин и аргинин, вводимые в покрытие в качестве зеленых ингибиторов. Наночастицы TiO_2 добавляли в покрытие в качестве модификатора поверхности для достижения более высокой однородности поверхности покрытия.

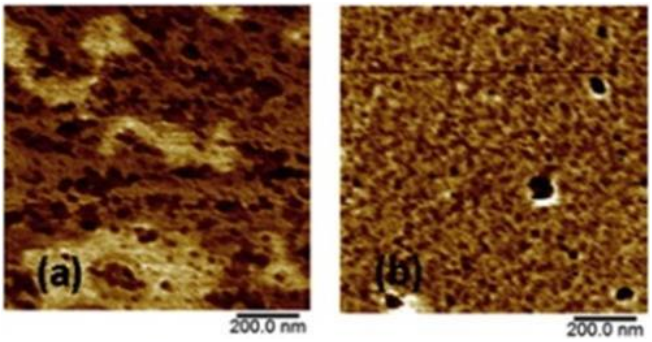

Рисунок 1.12 – АСМ-изображения покрытий: (а) покрытие без НЧ (б) матрица с 10 мас.% НЧ SiO_2 [25].

Данные электрохимической импедансной спектроскопии показывают, что присутствие цистеина, серина и аланина в покрытии приводит к значительному увеличению коррозионной стойкости, тогда как аргинин не проявляет эффективных ингибирующих эффектов. Было обнаружено, что добавление наночастиц TiO_2 к аминокислотному покрытию приводит к гораздо большему повышению коррозионной стойкости, например, от R_{ct} = 52,56 кОм·см^2 в присутствии 0,5 мас.% цистеина до 224,09 кОм·см^2 в присутствии 0,5 мас.% цистеина и 1,0 мас.% TiO_2 после 2 ч погружения в агрессивный раствор.

В работе [25] исследовали наночастицы кремнезема SiO_2 в составе покрытий на основе тетраэтилортосиликата (TES40) / GPTMS. Введение НЧ SiO_2 привело к улучшению барьерных свойств, что может быть связано с предотвращением растрескивания и снижением пористости. Изображения АСМ подтвердили увеличение гомогенности покрытия (рисунок 1.12). Результаты электрохимической импедансной спектроскопии также согласуются с этим, демонстрируя увеличение $R_{пор}$, что означает, что ионопроводящие пути / поры в покрытиях ниже, что соответствует хорошему покрытию. При введении НЧ наблюдается улучшение в защите от коррозии в нейтральной солевой среде. Было достигнуто изменение потенциала коррозии от –645 до –600 мВ и импеданса от $7 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^7$ Ом·см^2.

В работе [26] изучали антикоррозионные свойства золь-гелевых покрытий на основе тетраэтилортосиликата (TEOS) и метилтриэтоксисилана (MTES) с различными солями.

Результаты показывают, что добавление глюконата натрия, гипофосфита калия и ацетата марганца (II) в качестве ингибиторов с концентрацией 0,1, 0,5 и 0,1 мас.% могут повысить коррозионную стойкость. Было обнаружено, что эффективность ингибирования солесодержащих покрытий значительно улучшается, когда к покрытию добавляют 0,5 мас.% наночастиц клоизита 20А в качестве модификатора поверхности.

Значения шероховатости чистого золь-гель покрытия 1,7 и 2,0 нм. Эти значения изменились до 3,3 и 3,7 нм, соответственно путем встраивания в покрытие клоизита 20А и гипофосфита калия. Кроме того, топографические особенности чистого покрытия слегка улучшаются при добавлении ингибитора и наночастиц клоазита 20А. Роль наночастиц заключается в увеличении шероховатости поверхности покрытия и, следовательно, уменьшении количества пор и трещин на поверхности (рисунок 1.13).

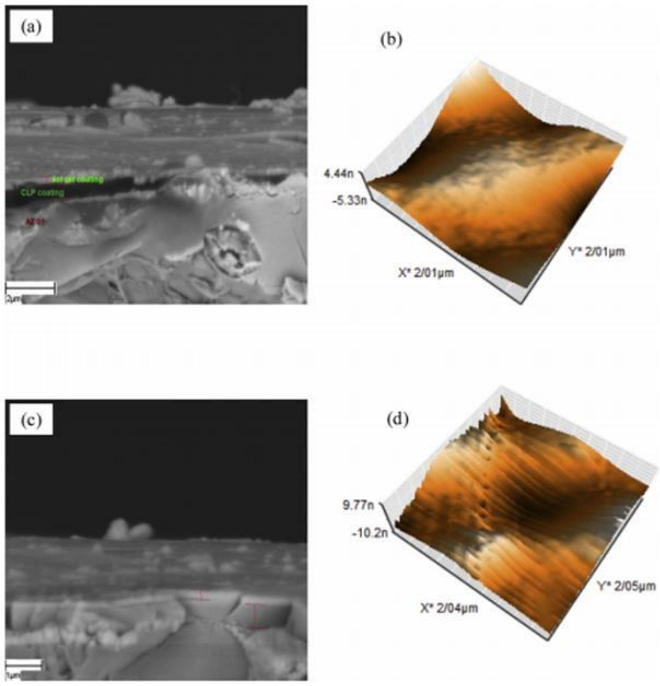

Рисунок 1.13 – Поперечные и АСМ-изображения чистых золь-гель (a и b) и с добавлением НЧ клоизита (c и d) покрытий [26].

В работе [27] синтезировали различные неионогенные поверхностно-активные вещества, полученные из гидроксифенилпропионовой кислоты, (HTOPD, HTOPT и HTOPH), для получения наночастиц серебра с дальнейшим исследованием их антикоррозионной активности.

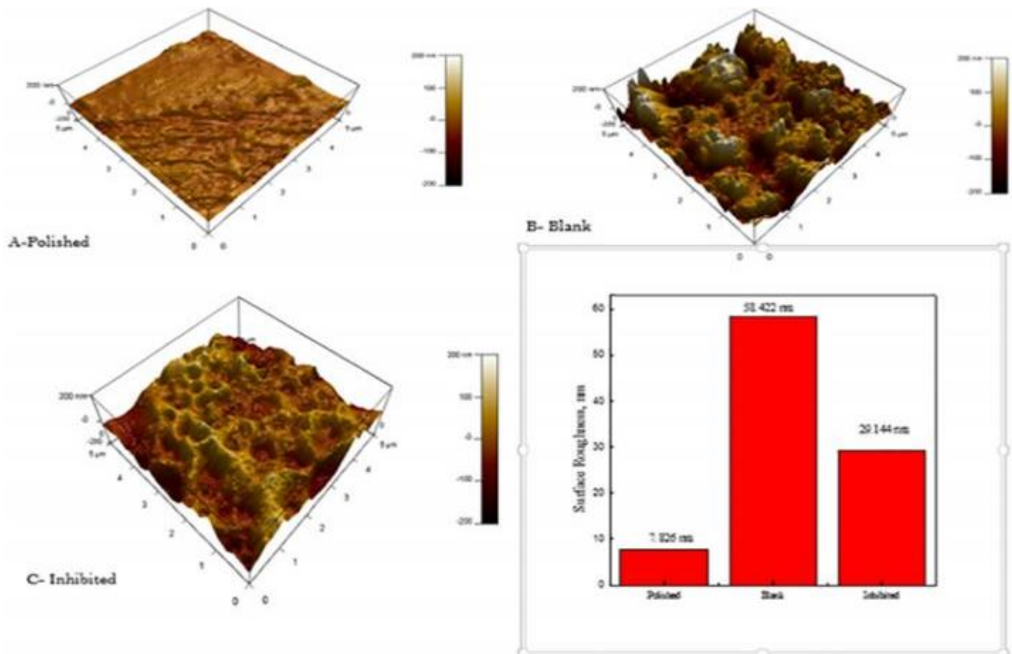

Рисунок 1.14 – АСМ-изображения поверхности из мягкой стали (а) полированный образец, (б) чистый, (в) в присутствии ингибитора [27].

Коррозионная защита при оптимальной концентрации неионогенных ингибиторов составила: HTOPD (89,38%), HTOPT (93,1%), HTOPH (94,38%). Наблюдается, что максимальный сдвиг потенциала коррозии составил около 18 мВ. Это подразумевает, что приготовленные ингибиторы действуют как ингибитор смешанного типа, а эффективность ингибирования наступает по механизму геометрического блокирующего эффекта.

На рисунке 1.14 представлена топография поверхности мягкой стали до (а) и после погружения в 0,5 М HCl (б). Средняя шероховатость полированной мягкой стали до и после погружения в агрессивные среды составляла 7,8 и 58,4 нм соответственно.

Увеличение шероховатости поверхности указывает на коррозионное действие HCl на сталь, что делает поверхность стали полной трещин и выбоин. Однако после добавления 0.0035% HTOPH, как показано на рис. 1.14 (с) средняя шероховатость поверхности уменьшилась до 29,1 нм. Это, в свою очередь, отражает активность ингибирования коррозии синтезированных неионогенных поверхностно-активных веществ.

1.2.3 Ингибиторы на основе золей наночастиц металлов

Одним из наиболее часто используемых методов ингибирования коррозии является добавка активного вещества в коррозионную среду с целью предотвращения протекания коррозионных процессов.

В работе [28] в качестве ингибитора коррозии выступали наночастицы магнетита полученные методом химического осаждения с использованием молярного соотношения (1:2) Fe (II): Fe (III) 1%-ым раствором поливинилпиролидона (ПВП) в качестве стабилизирующей среды.

Измерения поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии показали, что стабилизированные наночастицы магнетита являются превосходными ингибиторами смешанного типа для углеродистой стали в 1 М растворе HCl (рисунок 1.15).

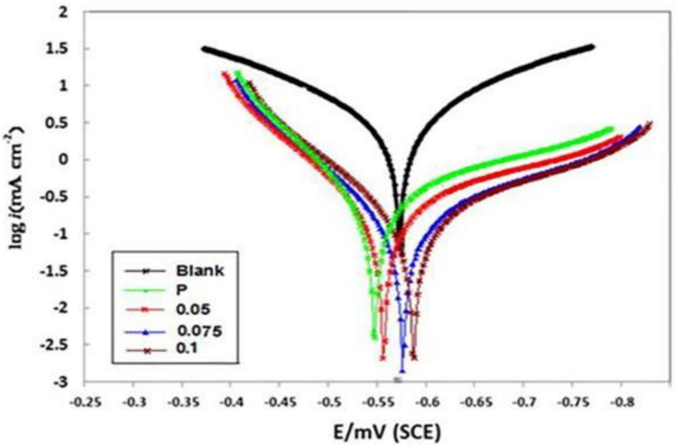

Рисунок 1.15 – Поляризационные кривые коррозии углеродистой стали при отсутствии и наличии различных концентраций наночастиц магнетита [28].

Уменьшение емкостного двойного слоя (C_{dl}) при уменьшении концентрации, указывало на то, что исследуемые соединения адсорбируются на поверхности металла, создавая физический барьер для заряда и массообмена при растворении металла.

Результаты, полученные из измерений спектроскопии динамического рассеяние света, показывают, что с увеличением концентрации магнетита средний размер агрегата увеличивается, обеспечивая более плотное покрытие поверхности, и, кроме того, дзета-потенциал увеличивается, и заряд поверхности становится менее отрицательной, что способствует адсорбции ингибитора на поверхности металла. Было достигнуто изменение потенциала коррозии от -558,2 до -588,6 мВ, тока коррозии от 1,31 до 0,021 мА·см$^{-2}$ и импеданса от 35 до 982 Ом·см^2.

В работе [29] использовали наночастицы CeO_2 в составе пектина. Пектин, извлеченный из кожуры цитрусовых, действует как хороший ингибитор коррозии для мягкой стали в 1 М HCl.

Пектин и CeO_2 действуют как умеренные ингибиторы коррозии для стали X60 в 0,5 М HCl. Эффективность ингибирования увеличивалась с увеличением концентраций пектина и CeO_2. Добавление CeO_2 к пектину оказывает как антагонистическое действие – ухудшая антикоррозионные свойства ингибитора, так и синергическое действие – усиливая антикоррозионные свойства, в зависимости от времени погружения и концентрации CeO_2.

Синергетический эффект проявляется при более длительном времени погружения и более высокой концентрации CeO_2, в то время как антагонистическое поведение наблюдается при коротком времени погружения и более низкой концентрации CeO_2.

Было достигнуто изменение потенциала коррозии от -487 до -495 мВ, тока коррозии от 0,27 до 0,083 мА·см$^{-2}$ и импеданса от 114,9 до 235,7 Ом·см^2.

В работе [30] в качестве ингибитора коррозии использовали НЧ золота из экстракта листьев черного картофеля. Полученные в виде таблеток НЧ золота, диспергировали в деионизированной воде для дальнейших исследований.

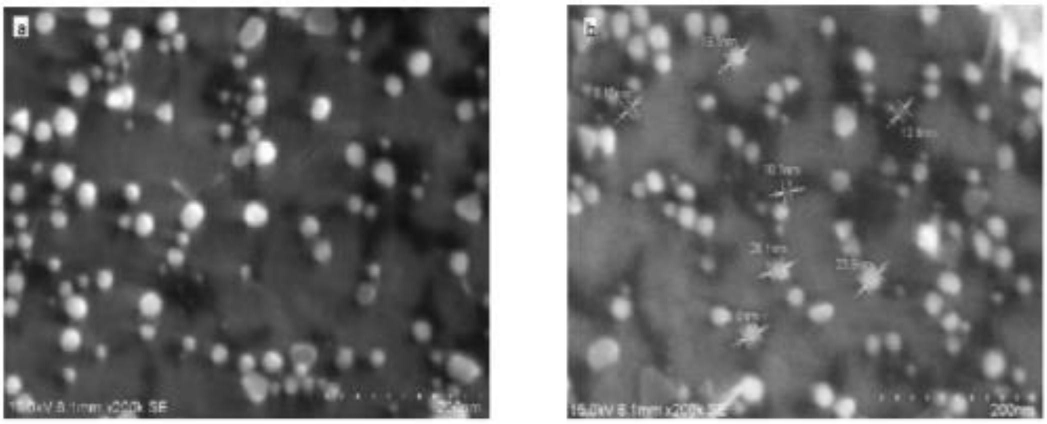

Рисунок 1.16 – СЭМ изображение НЧ золота [30].

Поляризационное исследование показывает, что данный ингибитор функционирует преимущественно как анодный. Спектры импеданса переменного тока показывают, что на поверхности металла образуется защитная пленка. Изображение СЭМ демонстрирует увеличение покрытия поверхности, что, в свою очередь, приводит к образованию нерастворимого комплекса на поверхности металла (рисунок 1.16).

Было достигнуто изменение потенциала коррозии от –575,5 до –517,8 мВ, тока коррозии от 0,028 до 0,024 мА·см$^{-2}$ и импеданса от 125 от 301 Ом·см^{2}.

В работе [31] использовали коллоидные наночастицы ZrO_2 синтезированы методом гидротермальной обработки. Результаты показывают, что наночастицы оксида циркония могут действовать как катодный ингибитор. Электрохимическое испытание выявило уменьшение катодной поляризации и увеличение импеданса в аэрированном 3,5%-ном агрессивном растворе NaCl.

Уникальным свойством наночастиц оксида циркония является подавление реакции восстановления кислорода на интерметаллических частицах. Такое поведение было подтверждено с помощью анализа SEM-EDX, который показал образование пленки, обогащенной Zr, над интерметаллическими частицами.

В данном исследовании было достигнуто изменение потенциала коррозии от –614 до -635 мВ, тока коррозии от 0,052 до 0,0033 мА·см$^{-2}$ и импеданса от 415 до 3928 Ом·см^{2}.

В работе [32] исследовали влияние наночастиц золота (НЧ Au) на коррозионное поведение мягкой стали, алюминия и нержавеющей стали в 1,0 M HCl. После 2000 ч воздействия гравиметрическое исследование показало, что потеря веса была снижена на 75%, что привело к снижению скорости коррозии на 85% для раствора, содержащего 20 мг / мл Au НЧ. Эквивалентная эффективность ингибирования составила 88%, 98% и 96% для алюминия, мягкой стали и нержавеющей стали, соответственно (рисунок 1.17).

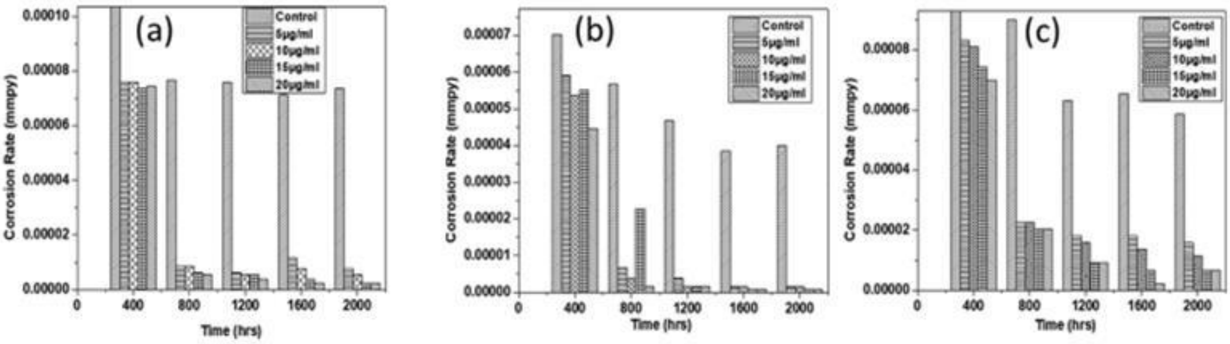

Рисунок 1.17 – Скорость коррозии (a) образцов мягкой стали (b) нержавеющей стали и (c) алюминия в зависимости от времени выдержки в кислой среде с Au НЧ и без них [32].

Кроме того, результаты потенциодинамической поляризации показали, что присутствие Au НЧ приводит к анодному растворению путем образования адсорбционного слоя на поверхности металлических образцов.

1.2.4 Наночастицы в качестве контейнеров для ингибиторов

В отличие от обычного антикоррозионного покрытия появляющийся ингибитор коррозии, встроенный в самовосстанавливающееся покрытие, может действовать в ответ на коррозионное воздействие, снижая скорость коррозии, тем самым обеспечивая меньшие эксплуатационные расходы и долговечность покрытия. Для достижения этой цели покрытия должны обеспечивать быстрое высвобождение активного и восстанавливающего материала после изменения целостности покрытия. Основная идея состоит в том, чтобы загружать активные агенты (например, ингибиторы коррозии) в наноконтейнеры, окруженные оболочкой, которая контролирует проницаемость (рисунок 1.18), а затем вводить их в матрицу покрытия [33].

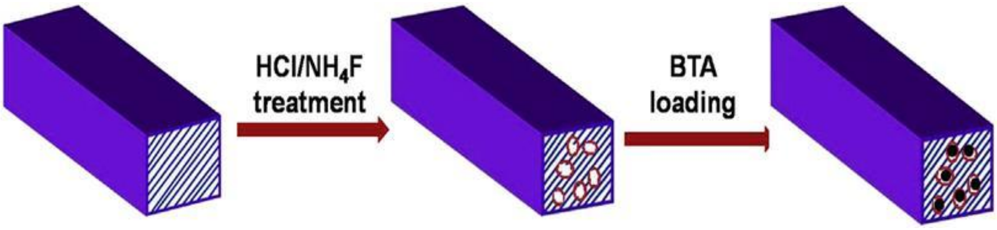

Рисунок 1.18– Схема приготовления загруженных ингибитором (бензотриазоль) наночастиц [33].

Следовательно, наноконтейнеры удерживают ингибитор коррозии в «захваченном» состоянии и равномерно распределяются в пассивной матрице. Таким образом, нежелательное взаимодействие между ингибитором коррозии (активным материалом) и пассивной матрицей, которое приводит к самопроизвольной утечке, может быть предотвращено. Когда среда претерпевает изменения или если внешняя поверхность воздействует на активную поверхность, наноконтейнеры реагируют на этот сигнал и высвобождают инкапсулированный ингибитор.

Существуют различные химические подходы для синтеза микрокапсул, такие как межфазная полимеризация, коацервация, полимеризация in situ, экструзия и золь-гель методы. Самым быстрым и удобным методом среди них является полимеризация. В этом подходе микрокапсулы, содержащие заживляющий агент (ингибитор) в захваченном состоянии, равномерно диспергируются в матрице, содержащей катализатор, способный полимеризовать заживляющий агент и разрушаться при загрузке покрытия, высвобождая низковязкие самовосстанавливающиеся реагенты в поврежденную область для отверждения и заполнение микротрещин [34].

В работе [35] исследовали полиакриламидные наночастицы размером 20 нм, которые были получены методом эмульсионной полимеризации. Нанокомпозиты состоят из функционального ядра наночастиц оксида цинка, окруженные оболочкой из полиакриламида, также были приготовлены методом эмульсионной полимеризации in situ.

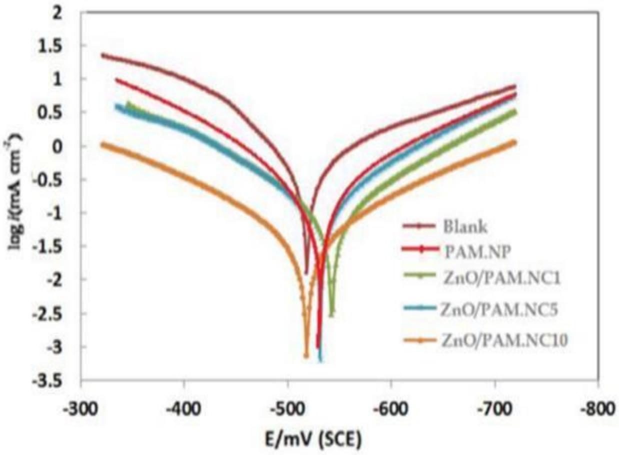

Рисунок 1.19 – Поляризационные кривые для углеродистой стали в 1M HCl в отсутствие и в присутствии различных концентрациях НЧ ZnO/ПАМ [35].

Кривые анодной и катодной поляризации были построены в отсутствие и в присутствии синтезированных ПАМ (полиакриламид), НЧ ZnO/ПАМ (рисунок 1.19).

Соотношения ZnO составили 2,73%, 4,23% и 11,07% для ZnO/PAM.NC1, ZnO/PAM.NC5 и ZnO/PAM.NC10 соответственно. Потенциодинамические параметры поляризации и электрохимического импеданса для коррозии углеродистой стали в отсутствие и в присутствии НЧ ZnO/ПАМ показали, что с увеличением соотношения наночастиц ZnO эффективность ингибирования коррозии возрастала; 50%, 80% и 94% для 1, 5 и 10% ZnO; соответственно.

В работе [36] использовали молекулы бензотриазола (БТА), загруженные в функционализированные мезопористые кремниевые наночастицы для сохранения ингибирующих свойств БТА.

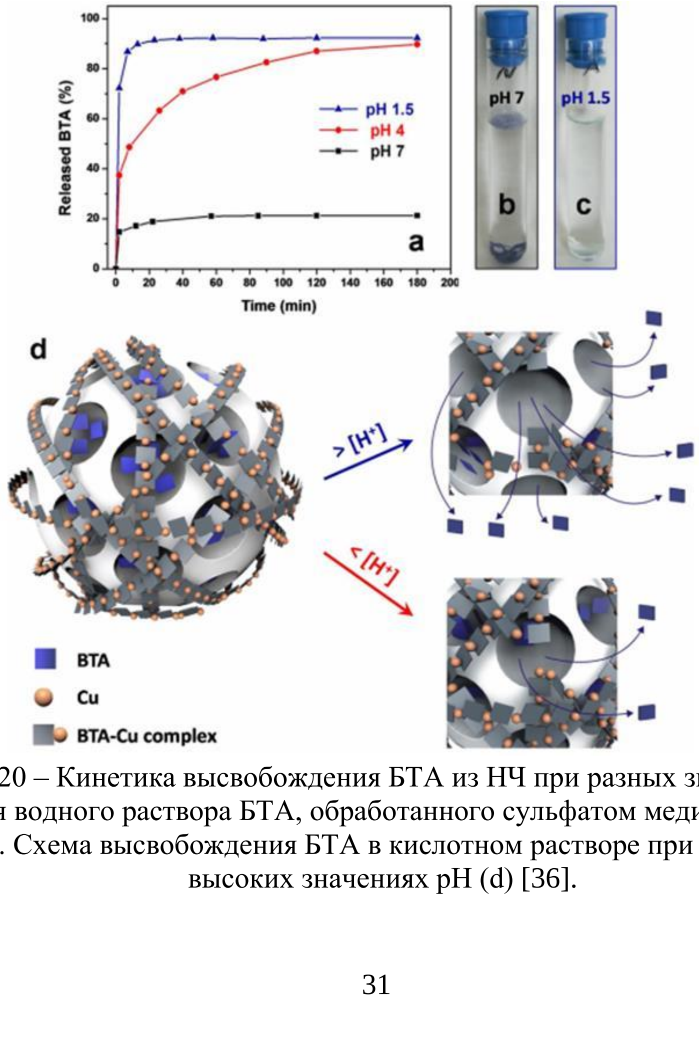

Рисунок 1.20 – Кинетика высвобождения БТА из НЧ при разных значениях pH (a). Изображения водного раствора БТА, обработанного сульфатом меди до (б) и после (в) добавления HCl. Схема высвобождения БТА в кислотном растворе при более низких и более высоких значениях pH (d) [36].

Такие наноносители были сконструированы и функционализированы для того, чтобы демонстрировать контролируемое высвобождение молекул ингибитора в кислой среде (рисунок 1.20). Кроме того, молекулы бензотриазола, загруженные в наноносители, защищены от фотодеградации и, таким образом, сохраняют свою антикоррозионную способность.

Ускоренные коррозионные испытания, проведенные на покрытых дисках из сплавов на основе меди, под воздействием паров водных растворов соляной кислоты, показали, что полимерные нанокомпозитные покрытия, содержащие наноносители, загруженные БТА, показывают улучшенные свойства по сравнению с покрытиями, содержащими только свободный БТА. Предлагаемый подход, основанный на использовании мезопористых наночастиц в качестве носителей для антикоррозионных агентов, очень перспективен для повышения устойчивости к коррозии артефактов культурного наследия, образованных сплавами на основе меди.

В работе [37] Композитные наночастицы нового типа были получены путем загрузки ингибитора 1-гидроксибензотриазола (HOBT) для защиты от коррозии медного сплава в наноконтейнеры из мезопористого диоксида кремния.

Анализ изменений потенциала, наблюдение за морфологией и измерение с помощью сканирующего датчика Кельвина для сплава Cu-Zn в 3,5%-ном растворе NaCl показали, что на поверхности образовалась равномерно защитная пленка. Потенциал разомкнутой цепи медного сплава увеличился с -200 мВ до -60 мВ.

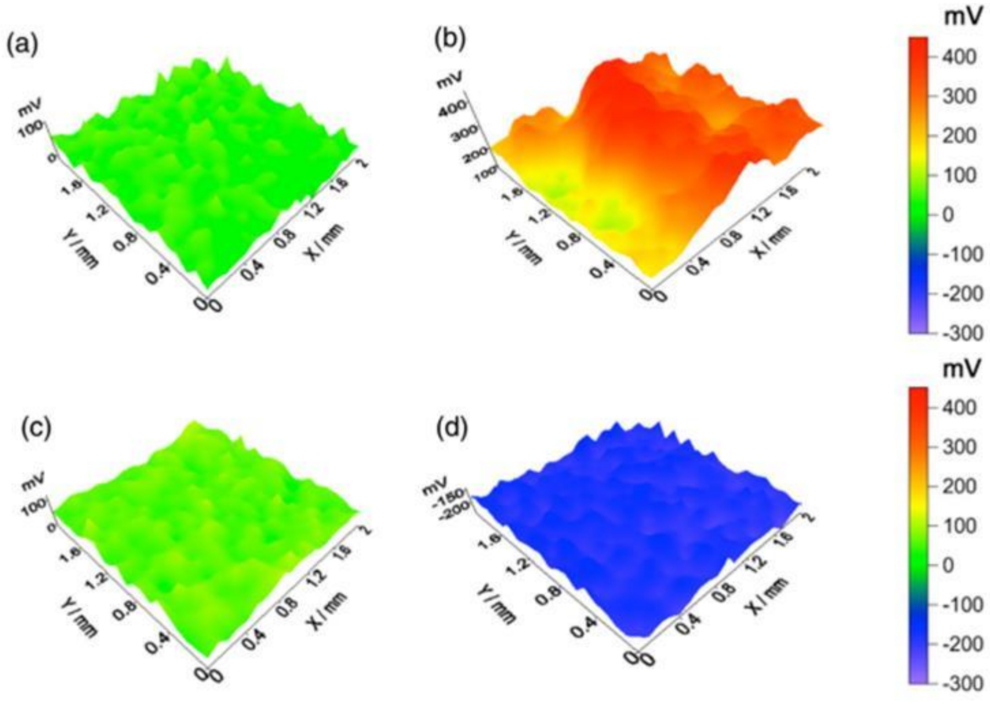

Рисунок 1.21 – Карты потенциала медного сплава до (a, c) и после (b, d) погружения в различные коррозионные среды (3,5% -ный раствор NaCl (b), 3,5% -ный раствор NaCl, содержащий CNPs (5,0 г / л) (d)) [37].

Результаты электрохимической импедансной спектроскопии показали, что с высвобождением НОВТ из композитных наночастиц в раствор сопротивление пленки и сопротивление переноса заряда увеличивались, тогда как емкость пленки и емкость двойного слоя уменьшались (рисунок 1.21). Что указывало на то, что защитная пленка формировалась постепенно и коррозия медного сплава эффективно ингибировалась с помощью композитных наночастиц.

Полученные в разных работах результаты позволяют сделать вывод об эффективности как покрытий на основе НЧ металлов, так и их добавки в коррозионную среду с последующей адсорбцией.

Исходя из проведенного обзора и анализа литературы, посвященной изучению коррозии металлов можно сделать следующие заключение о наиболее часто используемых НЧ металлов и их оксидов в качестве ингибиторов, ими оказались – Au, Ag, ZnO, SiO_2, CeO_2, ZrO_2. В качестве матричной пленки обычно используют органические высокомолекулярные соединения, как правило, экологически безопасные.

Использование НЧ металлов в качестве ингибиторов коррозии остается актуальным и перспективным направлением для дальнейшего изучения и совершенствования, особенно в направлении НЧ инкапсулированных ингибиторами.

Для сравнения методов ингибирования коррозии с помощью рассмотренных методов был выполнен критериальный анализ наиболее эффективных методик использования наночастиц, представленный в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Критериальный анализ ингибиторов коррозии на основе НЧ.

Технология	Получение НЧ		Ингибитор		Среда	Коррозионные характеристики			
	Метод	Сложность	Матрица	НЧ		E, мВ	I, мА·см$^{-2}$	Импеданс, Ом•см^2	η, %
«Зеленые» ингибиторы [11]	Экстракция	1	Экстракт листьев пальмового масла (Elaeis guineensis)	Ag	Морская вода	-558,2 – -588,6	1,31 – 0,021	35 – 982	95
НЧ в составе покрытий [21]	Коммерческие		Эпоксидная смола	SiO_2–ПЭГ	3,5% NaCl	-540 – -162	0,48 – 0,0001	–	99,9
Золи НЧ металлов [32]	Биосинтез	3	–	Au	1M HCl	-478 – -494	16,9 – 3,12	–	98
НЧ металлов в качестве контейнеров для ингибиторов коррозии [35]	Эмульсионная полимеризация	2	ПАМ	ZnO	1 M HCl	-533 – -520	0,526 – 0,0312	110 – 1110	94

Из полученных данных можно сделать вывод о наиболее эффективном методе ингибирования коррозии с использованием НЧ металлов – это добавление НЧ в состав покрытий. Использование технологий «зеленных» ингибиторов и наноконтейнеров пока что требует доработки, для улучшения их эффективности.

1.2.5 «Нанокраски» в качестве ингибиторов коррозии

В работе [38] серия экологически чистых антикоррозийных нанокомпозитных пигментов была синтезирована путем осаждения различных массовых долей $CoAl_2O_4$ на поверхности наночастиц TiO_2 с последующим процессом прокаливания. Ярко-синий окрашенный пигмент был получен с использованием только 10 мас.% $CoAl_2O_4$. Покрытие, состоящее из эпоксидного и нанокомпозитного легированного слоя, наносили на подложку из мягкой стали для анализа коррозии.

0,3 г НЧ TiO_2 диспергировали в 10 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. В этой суспензии растворяли нонагидрат нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) и pH доводили до 6-7 с помощью раствора аммиака. Затем к суспензии добавляли тетрагидрат хлорида кобальта ($CoCl_2 \cdot 4H_2O$) и pH суспензии доводили до 9-10. Полученный осадок несколько раз промывали и высушивали при 100 °C. Цветной продукт был получен путем прокаливания порошка внутри программируемой печи при 1100 °C в течение 2 часов. Скорость нагрева составляла 5 °C·мин, Этот пигмент описан в виде 10-CoAl / Ti. Те же процедуры были использованы для приготовления 20 и 30 мас.% $CoAl_2O_4$ / TiO_2. Эти пигменты разработаны как 20-CoAl / Ti и 30-CoAl / Ti соответственно.

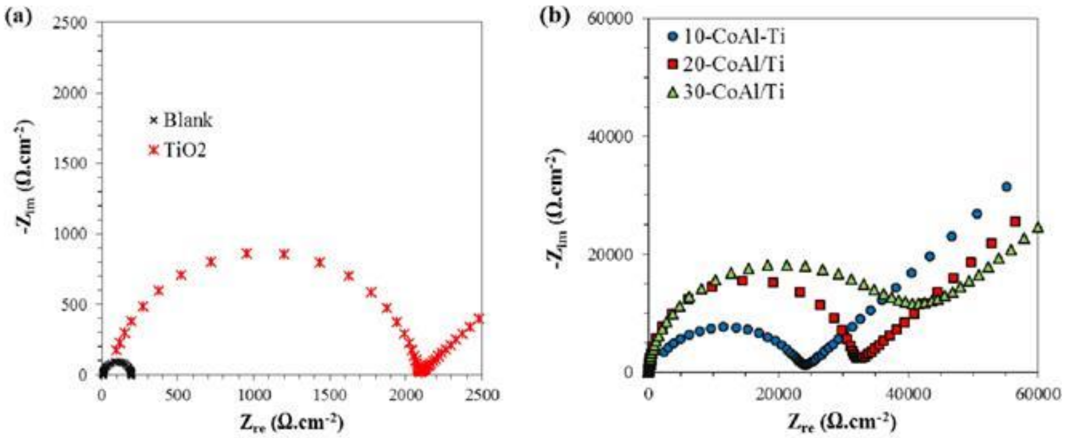

Рисунок 1.22 – Графики Найквиста образцов в эпоксидном покрытии [38].

Антикоррозионные свойства эпоксидно-нанокомпозитных покрытий исследовали методом электрохимической импеданс-спектроскопии в 3,5%-ном растворе NaCl (рисунок 1.22). Композитный пигмент, содержащий около 70 мас.% TiO_2, покрытый тонким слоем $CoAl_2O_4$, показал лучшие антикоррозионные свойства. Защита от коррозии 99,99%.

В работе [39] были подготовлены и оценены новые типы антикоррозийных красок на водной основе, содержащих наночастицы проводящих полимеров, такие как полианизидин, политолуидин и их сополимер. Полимеры и сополимеры были синтезированы посредством миниэмульсионной полимеризации.

О-толуидин и додецил бензол сульфокислоты в соотношении (1:1) смешивали в смеси воды и изопропанола (C_3H_8O) в соотношении (3:1) соответственно при непрерывном интенсивном перемешивании с использованием гомогенизатора при 10000 об / мин в течение 5 минут для образования миниэмульсии. 25 мл (1%) раствора персульфата аммония по каплям добавляли к предыдущей миниэмульсии при непрерывном интенсивном перемешивании при 10000 об / мин в течение еще 10 минут при комнатной температуре. Наблюдалось изменение цвета от белого до коричневато-красного и затем до темно-розового. На заключительной стадии полимеризации была получена темно-розовая стабильная дисперсия политолуидин / додецил бензол сульфокислоты (рисунок 1.28 (а)). Полученную стабильную дисперсию политолуидина охлаждали до температуры ниже 25 °C и затем хранили для дальнейшего использования.

Для приготовления стабильной темно-зеленой коллоидной дисперсии полианизидина была проведена та же процедура, что и ранее. Наблюдается изменение цвета с белого на бледно-зеленый, затем на темно-зеленый (рисунок 1.27 (б)). Полученная стабильная дисперсия полианизидина была охлаждена ниже 25 °C и затем сохранена для дальнейшего использования.

О-толуидин и О-анизидин мономеры композиции (1:1) смешивали в 1% поверхностно-активном веществе додецил бензол сульфокислоты, растворенном в воде, и смеси изопропанола соотношения (3:1) при непрерывном интенсивном перемешивании при 10000 об / мин в течение 5 минут с использованием гомогенизатора для образования миниэмульсии. 25 мл (1%) раствора персульфат аммония по каплям добавляли к предыдущей миниэмульсии при непрерывном интенсивном перемешивании при 10000 об / мин в течение еще 10 минут при комнатной температуре. Наблюдается изменение цвета от белого до бледно-коричневого, затем к темно-коричневому. На заключительной стадии сополимеризации была получена коричневая стабильная дисперсия политолуидин-со-О-анизидин / додецил бензол сульфокислоты (рисунок 1.23 в).

На основании данных, было установлено, что антикоррозионные свойства окрашенных пленок, содержащих политолуидин-со-О-анизидин, дали лучшие результаты благодаря их усиленному барьерному эффекту и большему участию в оксидной пленкеобразование, которое является результатом двойного окислительно-восстановительного каталитического эффекта политолуидин-со-О-анизидин.

Рисунок 1.23 – Стабильные коллоидные дисперсии: а – политолуидин / додецил бензол сульфокислоты, б – полианизидин / додецил бензол сульфокислоты, в – политолуидин-со-О-анизидин / додецил бензол сульфокислоты [39].

В работе [40] использовали чистые антикоррозийные нанокомпозитные пигменты, состоящие из $CoWO_4$ в качестве красителя и различные источники кремнезема, включая $CaSiO_3$, рисовую шелуху ясеня и нанооксид кремния в качестве недорогой матрицы.

Наночастицы стабилизированной олеиновой кислоты (N – Si) были синтезированы с использованием зеленого метода. 5 мл раствора силиката натрия (27,6 мас.% SiO_2, 14,2 мас.% Na_2O) добавляли к 150 мл деионизированной воды при постоянном перемешивании. Олеиновую кислоту добавляли по каплям до тех пор, пока pH раствора не становился равным 9,5. Полученную суспензию непрерывно перемешивали в течение 30 минут. Затем наночастицы диоксида кремния очищали с помощью четырехкратного повторного цикла центрифугирования, декантации и повторного диспергирования до получения стабильной дисперсии (0,2 г / мл).

Нанопорошок $CaSiO_3$ синтезировали методом осаждения. Водные растворы тетрагидрата нитрата кальция и силиката натрия готовили в стехиометрических пропорциях. Концентрации обоих растворов доводили до 0,5 М. Затем 0,5 мас.% ПЭГ 1000 добавляли к 100 мл раствора $Ca(NO_3)_2$ и перемешивали в течение 30 мин. Этот раствор по каплям добавляли к 100 мл раствора Na_2SiO_3. Полученный осадок промывали деионизированной водой и этанолом и сушили при 80 °C.

Рисовую шелуху тщательно промывали водой и кислым раствором HNO_3 (1,0 М) для удаления растворимых частиц, пыли и других присутствующих загрязнений. Затем его многократно промывали деионизированной водой, чтобы сделать его бескислотным. Его сушили в печи при температуре около 110 °C в течение 24 часов. Высушенный образец сжигали в программируемой печи при 900 °C (скорость 20 ° C / мин) в течение 3 ч.

Среди различных источников кремнезема $CaSiO_3$ показал лучшую коррозионную стойкость, и, таким образом, коррозионная стойкость $CoWO_4$ / $CaSiO_3$ связана с синергетическим эффектом $CoWO_4$ и $CaSiO_3$ в этом композиционном пигменте (рисунок

1.24). Этот пигмент считается экономически целесообразным и показал высокую эффективность в защите металлических подложек.

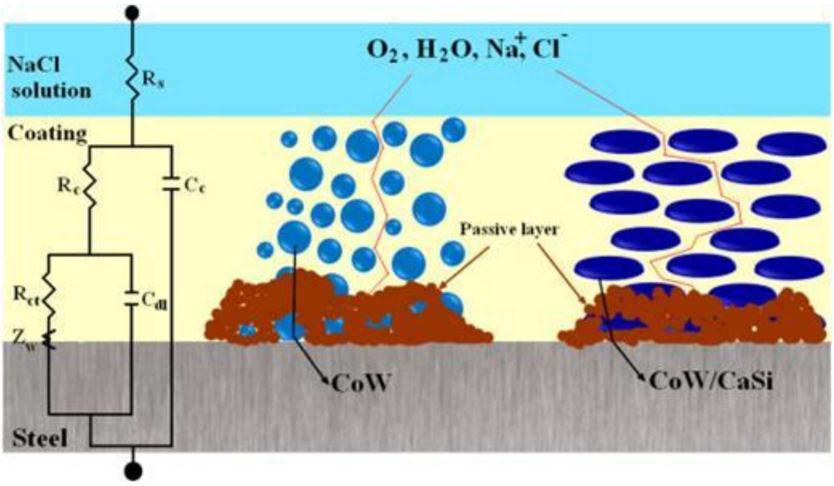

Рисунок 1.24 – Эффекты ингибирования коррозии пигментов $CoWO_4$ и $CoWO_4$ / $CaSiO_3$в эпоксидной матрице [40].

В работе [41] описывается получение и характеристика алкидного покрытия, пропитанного наноксидом железа, обладающего превосходной антикоррозионной способностью. Fe_2O_3 наночастицы, полученные методом сжигания в геле, использовали в качестве пигментов и диспергировали в алкидной смоле с использованием высокоэнергетического метода измельчения в шаровой мельнице.

Наночастицы Fe_2O_3, полученные методом сжигания геля с последующим прокаливанием при 700 ° С в большом количестве, используются в качестве пигмента для изготовления алкидной краски с помощью высокоэнергетического шарового помола. Различные соединения, а именно наночастицы Fe_2O_3, 20 мас. % (пигмент), алкидная смола 60 мас.% (связующее), нафтенат кобальта ($C_{12}H_{18}(CH_2)_2nO_4Co$, $2(C_{11}H_7O_2)\cdot Co$) 0,6 мас.%, наноразмерный ZrO_2 0,6 мас.%, наноразмерный ZnO 0,2 мас.% (стабилизатор), стеарат алюминия 0,8 мас.% (антиосадочный агент) и соевый лецитин 0,6 мас.% (смачивающий агент) используются для приготовления краски. Эти соединения измельчают в течение 6 ч с шариками из карбида вольфрама (соотношение шарика к порошку, 10:1) со скоростью 300 об / мин. Затем добавляется разбавитель 17 мас.% (минеральное скипидарное масло) для сохранения консистенции краски. Наконец, получают красно-коричневую краску с дисперсными частицами Fe_2O_3, которую можно наносить на такие подложки, как стекло, мягкая сталь, конструкционные элементы, поверхность древесины и т. д.

Из рисунка 1.25 видно, что уменьшение значения полного сопротивления переменного тока стали с покрытием наноксидом железа подтверждает коррозионную стойкость окрашенной пленки.

В работе [42] синтезированное раннее катионное поверхностно-активное вещество N-(2-(2-меркаптоацетокси)этил)-N,N-диметилдодекан-1-бромид аминия [43] использовали для получения коллоидных наночастиц меди (НЧ Cu) в воде методом химического восстановления для модификации краски.

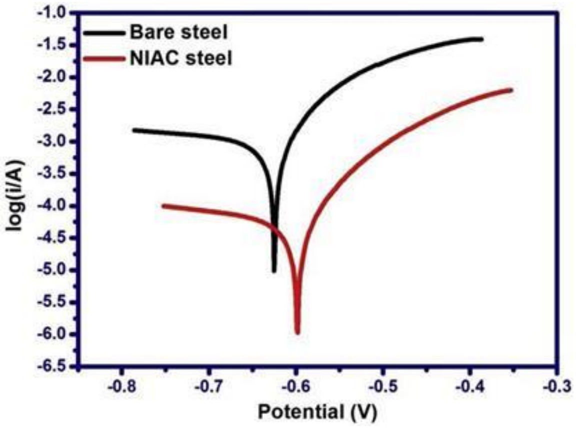

Рисунок 1.25 – Потенциодинамическая поляризационная кривая [41].

Сначала готовили раствор $CuCl_2$ (0,01 М) и добавляли к аскорбиновой кислоте (0,1 М) (в качестве антиоксиданта коллоидной меди) при перемешивании в течение получаса. Затем к предыдущей смеси добавляли высушенное количество поверхностно-активного вещества в качестве укупорочного средства. По каплям добавляли раствор NaOH (0,1 М) для доведения pH этой смеси до 12. После перемешивания в течение примерно 1 часа при комнатной температуре добавляли раствор $NaBH_4$ (0,1 М) (основной восстановитель) к смеси при непрерывном сильном перемешивании в течение примерно 10 минимум. Первоначальный синий цвет реакционной смеси стал желтым и в конечном итоге светло-красным, что указывало на образование покрытых оболочкой наночастиц меди. Наночастицы меди, покрытые синтезированным катионным поверхностно-активным веществом, отделяли и промывали деионизированной водой центрифугированием, используя ацетон в качестве нерастворителя для удаления избытка катионного поверхностно-активного вещества. Полученные осадки сушили в вакууме в течение 3-4 ч.

Химический состав краски приведен в таблице 1.3 [42]. Краску готовили путем добавления нитроцеллюлозы в разбавитель и перемешивали в течение 30 минут. Затем добавляли короткую масляную алкидную смолу в качестве пластификатора при перемешивании в течение 20 минут. Затем следует добавление НЧ Cu, покрытых синтезированным катионным поверхностно-активным веществом, с различными количествами (0,5, 1, 2, 4 мас.%) к бутанолу, где к тальку добавляли дибутилфталат и TiO_2. Испытанная краска была основана на алкидной смоле кокосового масла (короткого масла).

Таблица 1.3 – Химический состав краски.

Материал	Формула или состав	С, % масс.
Смола	Короткая масляная алкидная смола	19
Неорганический пигмент	TiO_2	2
Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	15
Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	15
Бутанол	C_4H_9OH	2
Нитроцеллюлоза (НК)	$C_6H_7(NO_2)_3O_5$	4
Растворитель	разбавитель	15

Образцы для испытаний представляли собой листы из углеродистой стали с площадью поверхности 2 см^2. Металлическую подложку предварительно обрабатывали механической полировкой, очищали погружением в сильный раствор HCl с органическим ингибитором коррозии на 10 с, промывали водой, обезжиривали в течение 3 мин в ультразвуковой ванне смесью 1:1 этанола, ацетона, а затем модифицированное покрытие было окрашено. Отверждение проводили при 40 °С в течение 72 ч, чтобы сделать покрытие полностью сухим (рисунок 1.26).

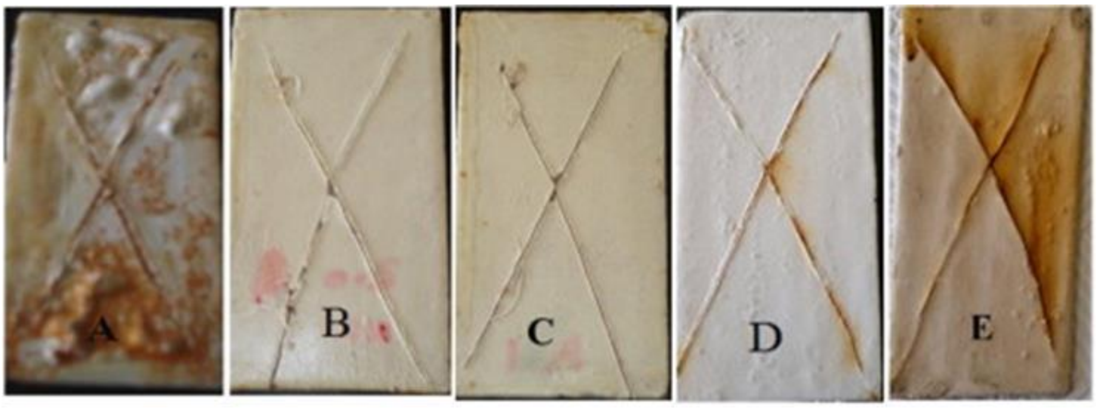

Рисунок 1.26 – Испытание в солевом тумане стали, окрашенной различными красками (A – E) с НЧ Cu, покрытыми синтезированным катионным поверхностно-активным веществом. (A) без НЧ Cu, (B) составляет 0,5 мас.% НЧ Cu, (C) составляет 1 мас.% НЧ Cu, (D) составляет 2 мас.% НЧ Cu и (E) составляет 4 мас.% НЧ Cu [42].

В работе [44] коммерческая краска была модифицирована путям добавления НЧ SiO_2. Краска получила супергидрофобные и антибактериальные свойства и улучшение коррозионных характеристик при испытаниях на старение.

Краска представляет собой двухкомпонентную эпоксидно-аминную систему на основе растворителя на основе бисфенол-А-эпоксидной смолы (Carboguard-A, связующее) с изофорондиамином и модифицированной мочевино-формальдегидной смолой (Carboguard-B, отвердитель) в качестве основных компонентов смолы. Основными наполнителями краски являются диоксид титана в количестве 25-50 об.%., микрокристаллический диоксид кремния в количестве 10-25 об. % и 50–75 об.% Разбавитель на основе ксилола также использовали в соответствии с рекомендациями производителя для окраски распылением. Наночастицы были включены в краску после диспергации в разбавителе. Полученная краска была желтого цвета.

Для гидрофобности использовали наночастицы диоксида кремния. Чтобы обеспечить стабильность НЧ после добавления в систему окраски, в предварительной дисперсии использовали поверхностно-активное вещество Hypermer. Оптимальные концентрации НЧ SiO_2 и поверхностно-активного вещества Hypermer-KD3 были выбраны

25 мас.% и 5 мас.% соответственно для достижения супергидрофобных свойств. Предварительную дисперсию готовили путем механического перемешивания раствора

В работе [45] использовали наноразмерные смешанные оксиды металлов (Ca_2CuO_3, $Ca_3Co_2O_6$) в качестве пигментных покрытий. Полученные результаты показали, что приготовленные пигменты на основе кальция обладают превосходной термостойкостью и коррозионной стойкостью, а в связке с оксидом меди является лучшим по характеристике среди других.

В синтезе смешанных оксидов металлов был использован метод соосаждения. Сначала готовили раствор карбоната кальция ($CaCO_3$), карбоната меди ($CuCO_3$) и карбоната кобальта ($CoCO_3$) в рассчитанном молярном соотношении. Капли разбавленной азотной кислоты (HNO_3) были добавлены для достижения полного растворения и прозрачного раствора. Небольшое количество остаточных загрязнений удаляли фильтрацией. Затем фильтраты медленно добавляли к магнитно-перемешиваемому раствору карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3$). Высушенный осадок карбонатов смешанной фазы затем обжигали при 900 ° C с получением Cu_2CuO_3 и $Ca_3Co_2O_6$.

Таблица 1.4 – Химический состав краски.

Материал	С, % масс.
Силиконовая смола	58
Дым кремнезема	2
Смешанные оксиды	25
Бутилгликоль	2
Ксилол	13
Общее количество	100

Краски готовили с использованием смесителя с высоким перемешиванием, а затем их наносили на холоднокатаные панели из мягкой стали с помощью распылителя в закрытом шкафу, чтобы получить сухую пленку краски толщиной 40 ± 5 мкм. Пигмент составлен по формуле термостойкой краски с использованием силиконовой смолы в качестве связующего в соответствии с условиями, указанными в таблице 1.4.

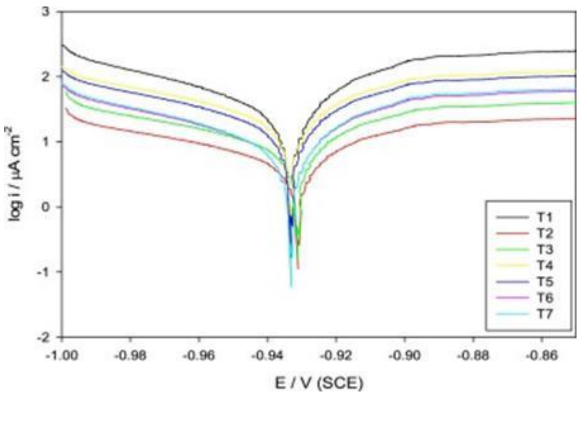

Рисунок 1.27 – Сканирование поляризации для электродов обработанных разными композитами после погружения в 3,5% -ный раствор NaCl [46].

В работе [46] исследовали высокоэффективные антикоррозионные покрытия на основе полимерных композитов для защиты стали (толуидин и фенилендиамин) / $BaSO_4$.

Стальные панели с покрытием из композиций порошкового покрытия Т2-Т7, содержащие композит ингибитора коррозии $BaSO_4$ / поли (толуидин и фенилендиамин) по сравнению с покрытой стальной панелью без композита с ингибитором коррозии, показали лучшие свойства защиты от коррозии и меньшую степень ржавления и точечной коррозии (рисунок 1.27).

1.2.6 Наночастицы без растворителя

В работе [47] разработали послойную наноструктуру Fe_3O_4 / полианилин, заполненную экстрактом крапивы в качестве зеленного ингибитора коррозии.

В работе были использованы: анилиновый мономер и миристиновая кислота ($CH_3(CH2)_{12}COOH$. Ацетат цинка ($Zn(O_2CCH_3)_2$), гидроксид натрия ($NaOH$), додецилсульфат натрия (SDS, $NaC_{12}H)_{.25}SO_4$) и персульфат аммония (APS, $(NH_4)_2S_2O_8$). Образцы мягкой стали СК10, имеющие номинальный состав (мас.%) 0,1 C, 0,45 Mn, 0,4 Si, а остальное - Fe, размеры 30 × 20 × 1 мм были использованы для электрохимического анализа. Листья крапивы были собраны у растений, которые растут в северных предгорьях горы Альборз, Иран.

Высушенные листья измельчали и нагревали в дистиллированной воде в течение 4 ч при 70 °C. Супернатант отделяли фильтровальной бумагой и нагревали при 60 °C до превращения в пастообразный материал. Полученную зеленую пасту высушивали при комнатной температуре и хранили при 4 °C в холодильнике.

Синтез НЧ Fe_3O_4: отдельно готовили два раствора (0,62 г $FeCl_3$ в 10 мл деионизированной воды и 0,22 г $FeCl_2$ в 10 мл деионизированной воды) и затем объединяли. На следующем этапе другой раствор готовили путем добавления 1,4 г NaOH к 15 мл деионизированной воды и добавляли к раствору, содержащему ионы железа в атмосфере азота. По каплям добавляли раствор NaOH в течение 30 минут. Полученный раствор выливали в автоклав на 2 ч при 150 °C. Конечный раствор промывали деионизированной водой для удаления непрореагировавших материалов и примесей. Наконец, Fe_3O_4 собирали магнитом. Полученные наночастицы добавляли в деионизированную воду (2 г / л) и гомогенизировали в течение 15 мин для получения стабильной суспензии.

Синтез наноструктуры Fe_3O_4: была использована многостадийная процедура, состоящая из двух последовательных осаждений слоев. Сначала НЧ Fe_3O_4 тщательно гомогенизировали в воде в течение 15 минут. Затем раствор миристиновой кислоты в метаноле (2 г / л) добавляли к суспензии НЧ Fe_3O_4 (10 г / л) в деионизированной воде. Полученную суспензию переносили в ультразвуковую баню. Посредством ультразвуковой процедуры НЧ Fe_3O_4 функционализировали и стабилизировали в воде при 60 ° C в течение 45 минут. Сформированные продукты были отделены центрифугированием при

10000 об / мин в течение 15 минут, далее их промывали деионизированной водой и сушили при 50 °C в течение 5 часов. На следующем этапе функционализированные НЧ Fe_3O_4 были покрыты полианилином. Адсорбированные молекулы миристиновой кислоты создают отрицательные заряды на частицах Fe_3O_4, обеспечивая подходящие условия для нанесения положительно заряженного слоя полианилина Кроме того, стерическая стабилизация, создаваемая адсорбцией миристиновой кислоты, улучшает стабильность суспензии. Осаждение слоя полианилина на НЧ Fe_3O_4 проводилось в два этапа. На первом этапе к Fe_3O_4 добавляли додецилсульфат натрия (2 г / л в деионизированной воде) в качестве стабилизатора получалась суспензия (5 г / л в деионизированной воде). Затем другой раствор, состоящий из персульфата аммония в деионизированной воде (5 г / л), добавляли к первой суспензии в качестве инициатора полимеризации полианилина. На следующем этапе полученную суспензию переносили в реактор, оборудованный ультразвуковой системой (Topsonic, 400 Вт, 20 кГц). Осаждение полианилина проводили путем добавления по каплям 10 мл анилина к суспензии в течение 60 минут при 4 °C. Суспензию выдерживали при 4 °C под воздействием ультразвука в течение следующих 60 мин (после добавления анилина). Покрытые НЧ Fe_3O_4 были отделены центрифугированием при 10000 об / мин и промыты деионизированной водой. Стадия промывки была повторена три раза для удаления всех примесей и непрореагировавших материалов. Отделенный продукт сушили в печи при 50 °C в течение 5 часов.

Загрузку ингибитора осуществляли путем добавления 3 г НЧ Fe_3O_4, покрытого полианилина, к 5 г / л NE в деионизированной воде при ультразвуковом облучении в течение 2 часов. Загруженные НЧ Fe_3O_4 отделяли центрифугированием при 10000 об / мин и трижды промывали для удаления непрореагировавших материалов. Промытые продукты сушили в печи при 50 °C в течение 5 часов. Процесс проиллюстрирован на рисунке 1.28.

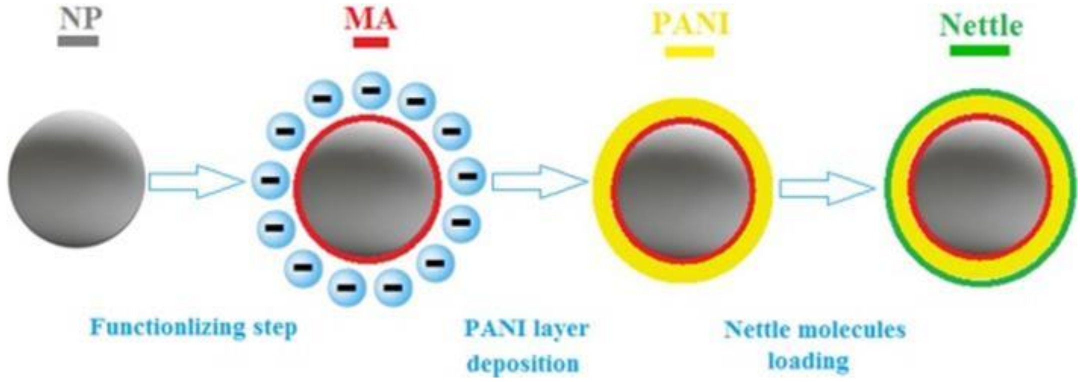

Рисунок 1.28 – Схематическое изображение процедуры синтеза НЧ Fe_3O_4 [47].

Электрохимический анализ и визуальные наблюдения показали эффективное антикоррозийное действие НЧ Fe_3O_4. Характер ингибирования коррозии смешанного типа в нанорезервуарах с доминирующим анодным ингибированием был подтвержден измерениями поляризации.

В работе [48] исследовали НЧ диоксида титана, легированные ванадием и оценивали их эффективности ингибирования в отношении предотвращения коррозии армированного стержня (арматуры) в загрязненном хлоридом поровом растворе.

Легирование ванадием в размере позволяет достичь эффективности ингибирования около 90%. Формирование защитного нанометрического адсорбционного слоя на арматуре до оптимального содержания ингибитора обеспечивает антикоррозионную защиту от хлоридной среды.

В работе [49] использовали коллоидные частицы ZrO_2 в качестве ингибитора коррозии в искусственной морской воде.

Коллоидные наночастицы ZrO_2 были синтезированы методом гидротермальной обработки. Этот метод включал прямое смешивание соли металла со сверхкритической водой. Наночастицы были сформированы на границе раздела двух потоков внутри реактора.

Результаты электрохимического и СЭМ испытаний показывают, что наночастицы оксида циркония могут действовать как катодный ингибитор.

В работе [50] наноразмерный никель получали при помощи этанольных экстрактов Allium cepa (мезокарпа красного лука). Наночастицы использовались для одновременного регулирования скорости образования газообразного водорода и коррозии стали X80 в 1 М растворе HCl.

Мезокарп красного лука собирали, промывали в дважды дистиллированной воде, высушивали при комнатной температуре без попадания прямых солнечных лучей и измельчали в порошок. 10 г порошка замачивали в 100 мл абсолютного этанола в течение 6 ч при регулярном перемешивании при 298–303 K, фильтровали, концентрировали с помощью роторного испарителя и сушили до порошка в печи при 50 °C. 1,0 г экстракта готовили в 1 л дважды дистиллированной воды.

Синтез нанокомпозита Ni: этанольный экстракт мезокарпа лука 1 г / л смешивали с 1 мМ $Ni(NO_3)_2$ в соотношении 1:1 и нагревали при 318–323 K на водяной бане с постоянной скоростью, пока не наблюдалось устойчивое изменение цвета, что указывает на образование наночастиц. В результате был получен коллоидный раствор НЧ Ni.

Этанол использовали для обезжиривания стальных образцов X80 с последующей полировкой с использованием абразивов из карбида кремния различных марок, очисткой абсолютным этанолом, промывкой в ацетоне до воздушной сушки. Подготовленные образцы хранили в эксикаторе. Для электрохимического испытания образцы были припаяны к медной проволоке, 1 см^2 полированной поверхности был открыт, другие поверхности изолированы с помощью эпоксидных клеев.

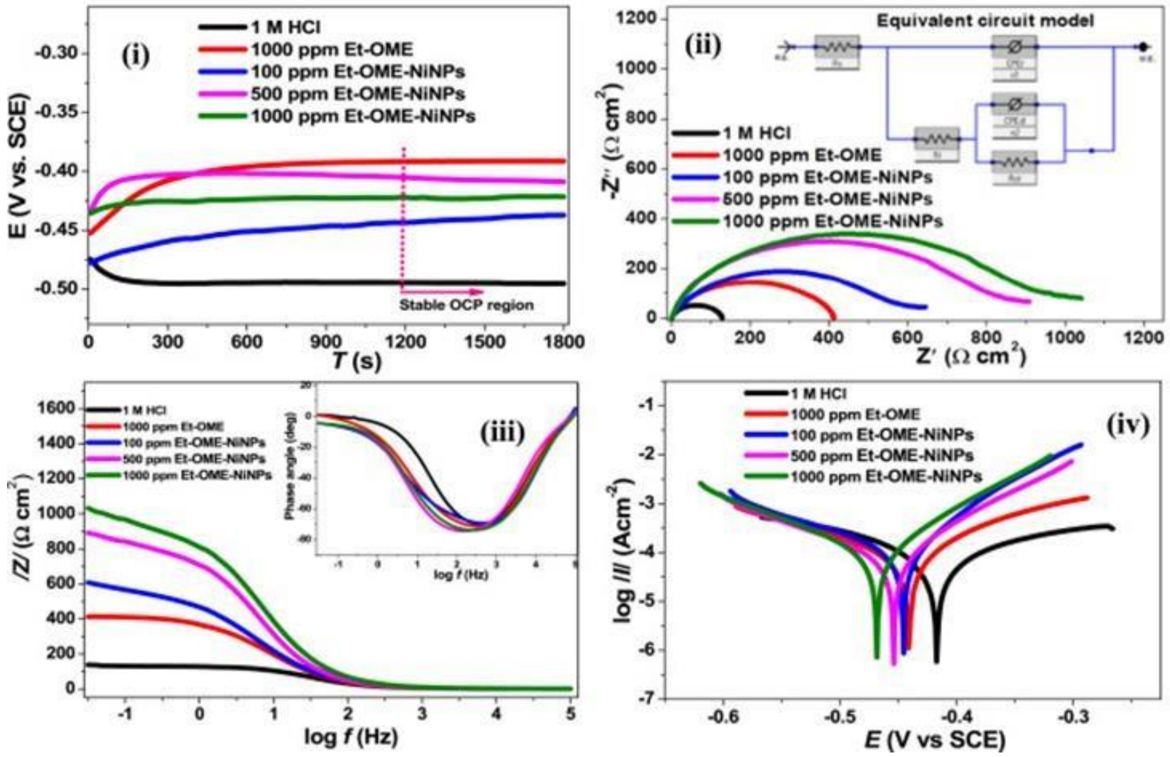

Рисунок 1.29 – (i) График зависимости потенциала от времени (ii) График Найквиста со встроенной эквивалентной электрической цепью (iii) График модуля Боде со встроенным графиком фазового угла и (iv) Кривые потенциодинамической поляризации для коррозии стали X80 в 1 M HCl [50].

При добавлении к 1 M раствору HCl, наночастицы Ni снижали скорость коррозии стального образца X80, который контактировал с раствором, а также снижали скорость выделения газообразного водорода (рисунок 1.29).

В работе [51] исследовались магнитные наночастицы Fe_3O_4 (МНЧ) и Fe_3O_4/SiO_2, модифицированные гиперразветвленным полиглицерином в 1,0 M растворе соляной кислоты (HCl). Полученные наночастицы могут быть легко извлечены из раствора с помощью магнита, нетоксичны, очень активны благодаря гидроксильными группами и могут легко диспергироваться в матрице.

В этом исследовании образцы мягкой стали, использовались для исследования эффекта ингибирования МНЧ Fe_3O_4/SiO_2 / гиперразветвленный полиглицерин в тестах на потерю веса на образцах. Перед погружением подложки из мягкой стали полировали наждачной бумагой SiC от 120 до 2000. Затем их хорошо промывают дистиллированной водой, очищают этанолом и сушат перед взвешиванием горячим воздухом. Измерение потери веса проводилось при 25 °C в 50 мл 1,0 M раствора кислоты HCl с чистотой 37% в отсутствие и в присутствии различных концентраций МНЧ Fe_3O_4/SiO_2/гиперразветвленный полиглицерин.

1.2.7 Наночастицы в неводных растворах

В работе [52] исследовали нанокомпозитное органическое покрытие на основе глиняных нанотрубок, заполненных зеленым ингибитором коррозии на основе базилика

Гомогенизированную суспензию ГНТ добавляли в раствор экстракта базилика (20 г / л), который готовили способом, полностью описанным в [53]. В условиях вакуума захваченный воздух во внутреннем просвете ГНТ был удален и заменен молекулами компонентов базилика. Затем суспензию центрифугировали (6000 об / мин) и промывали деионизированной водой, чтобы обеспечить удаление непрореагировавших материалов. Загруженные ГНТ сушили при 60 ° C в течение 4 часов. Процедуру вакуумирования повторяли три раза, чтобы гарантировать, что внутренняя часть ГНТ была заполнен молекулами базилика. Окончательно загруженные ГНТ высушивали при 50 ° C в течение 12 часов, чтобы удалить все физически поглощенные молекулы воды в структуре наноконтейнеров или на них.

Стальные панели обрабатывали абразивной бумагой, обезжиривали в ацетоне с помощью ультразвуковой ванны и затем промывали деионизированной водой и этанолом. ГНТ были диспергированы в разбавителе с помощью ультразвуковой процедуры (400 Вт, 20 кГц). Разбавитель использовали для снижения вязкости смеси для покрытия. Полученную суспензию добавляют к алкидной смоле и перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре. Конечную смесь затем транспортировали в сосуд для нанесения покрытия погружением. Стальные панели покрывали методом погружения (5 см / мин) и сушили в эксикаторе при комнатной температуре в течение 48 часов. Толщина сухого нанокомпозитного покрытия составляла около 25 мкм.

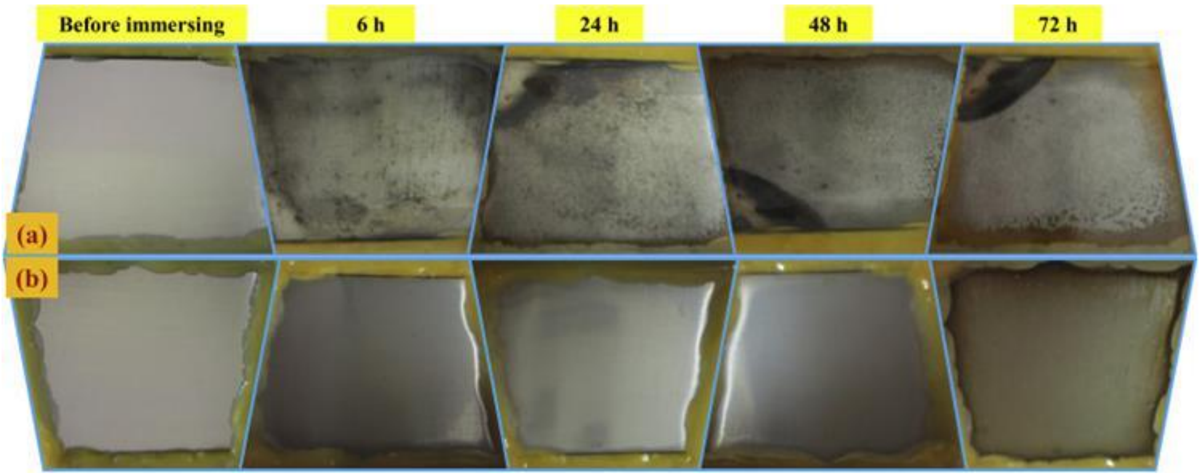

Рисунок 1.30 – Визуальные изменения поверхностей образцов, погруженных в раствор NaCl (3,5 мас.%): (а) без добавок и (б) содержащие нанотрубки галлуазитового наполнителя с базиликом (ГНТ).

Значительные антикоррозионные характеристики УНТ были подтверждены электрохимическими и визуальными испытаниями. Кроме того, наблюдаемая тенденция к увеличению значений R_{ct} в образцах УНТ подтверждает активное ингибирование коррозии в солевом растворе.

В работе [54] получали защитные супергидрофобные покрытия SiO_2 на электропроводящих металлических поверхностях методом одностадийного электрофоретического осаждения из ванны, содержащей супергидрофобные наночастицы SiO_2 (SH-SiO_2) и смолы на основе клея. Полученные супергидрофобные покрытия демонстрируют хорошие антикоррозионные свойства в 3,5 мас.% Растворе NaCl. Кроме того, дополнительное ингибирование коррозии достигается после включения ингибиторов в вышеуказанные супергидрофобные покрытия путем осаждения нагруженных ингибитором наночастиц SH-SiO_2.

Коммерчески доступные пластины из алюминиевого сплава AA2024-T3 толщиной 0,1 см были выбраны в качестве типичной металлической подложки. Их полировали и ультразвуком очищали в абсолютном этаноле в течение 10 минут.

В работе использовались: частицы SiO_2 размером 20 ± 5 нм Сначала готовили два вида раствора: суспензию SiO_2 получали путем добавления 2 г SiO_2 в 25 мл раствора аммония (pH 8-9). Разбавитель додецилтриметоксисилана готовили путем смешивания 5 мл додецилтриметоксисилана с 50 мл абсолютного этанола. Затем два вышеуказанных раствора отдельно перемешивали в течение 10 минут с магнитной мешалкой, затем суспензию SiO_2 по каплям добавляли в раствор с низкой поверхностной энергией и дополнительно перемешивали в течение 12 часов и выдерживали в течение 6 часов. Наконец, супергидрофобные наночастицы SiO_2 (СГ-SiO_2) были получены после центрифугирования вышеуказанной смеси и высушивания в печи при 60 ° C в течение 6 часов.

БТА был выбран в этой работе для дальнейших исследований по улучшению антикоррозийных свойств. Процесс приготовления супергидрофобных частиц SiO_2, загруженных БТА, аналогичен процессу получения наночастиц СГ-SiO_2, за исключением одновременного добавления 4 г БТА и 5 мл додецилтриметоксисилана к 50 мл этанольного растворителя, и полученные частицы были названы СГ-SiO_2 / БТА.

Различные массовые процентные содержания приготовленных наночастиц СГ-SiO_2 (или СГ-SiO_2 / БТА) и адгезива на основе акриловой смолы добавляли в ацетон после магнитного перемешивания в течение 30 минут для получения окончательного раствора для электрофоретического осаждения, в котором графитовая пластина и пластины из алюминиевого сплава были использованы в качестве противоэлектрода и рабочего электрода соответственно. Расстояние между двумя вышеуказанными электродами сохранялось на расстоянии 2 см друг от друга. После осаждения покрытия затвердевали в печи при 170 °C в течение 1 часа.

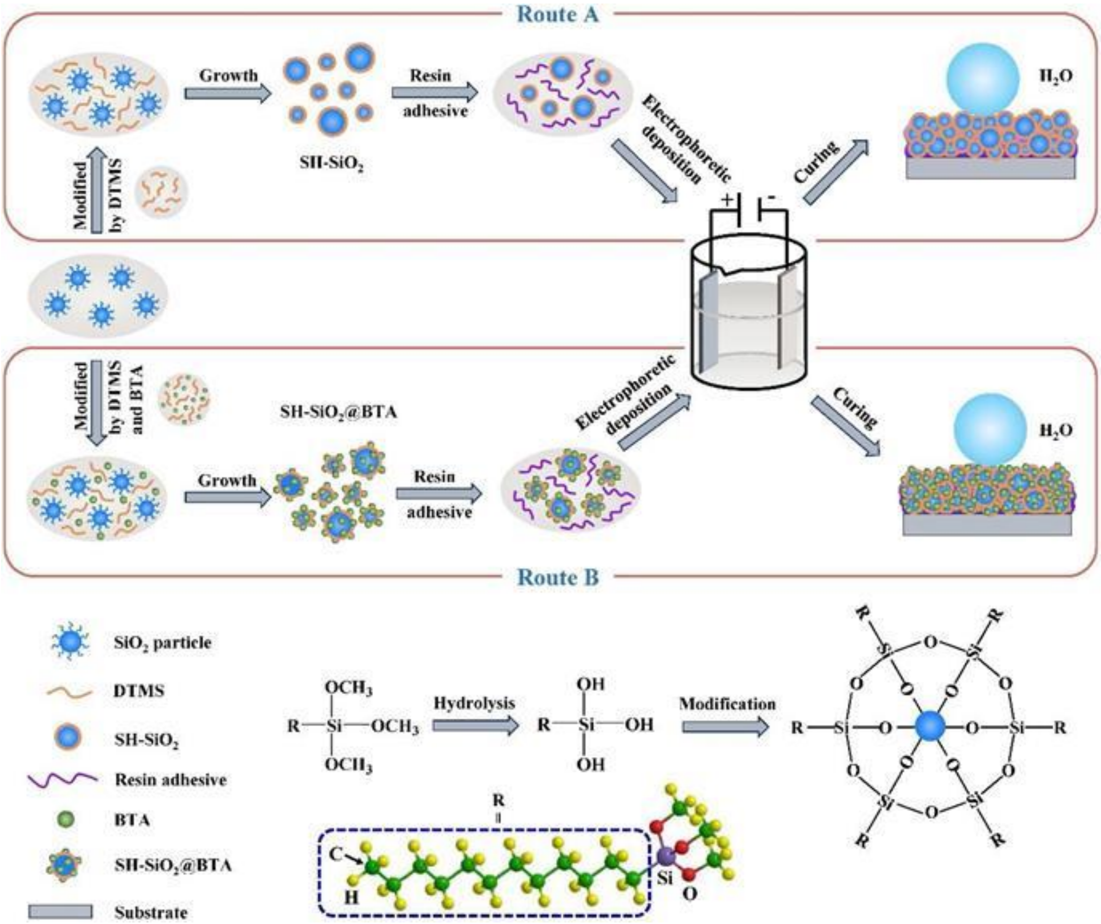

Рисунок 1.31 – Принципиальная схема процесса приготовления прочных супергидрофобных покрытий на основе наночастиц СГ-SiO_2 (A) и СГ-SiO_2 / БТА (B) [54].

Процесс приготовления наночастиц СГ-SiO_2 и СГ-SiO_2 @ БТА и соответствующих супергидрофобных покрытий показан на рисунке 1.31.

В работе [55] использовали нанокомпозит TiO_2-CuO в качестве нанонаполнителя эпоксидных покрытий для защиты поверхности стали от коррозии. Электрохимическая коррозия в 3,5% -ном растворе NaCl подтвердила улучшение антикоррозионных свойств эпоксидных покрытий с включением нанокомпозитов.

В работе [56] исследовались гибридные наночастицы (ГНЧ) оксида цинка и полиметилметакрилат, синтезированые с помощью ультразвукового метода.

Для изучения свойств ингибирования коррозии синтезированных ГНЧ были проведены электрохимические испытания. Коррозионные испытания разработанных покрытий оценивались в солевых растворах.

1.3 Влияние размерности на коррозионные свойства материалов

Немаловажную роли при коррозионных процессах играют морфология материала, его размерные характеристики. В работе [57] нанокристаллический поверхностный слой на нержавеющей стали 316L был изготовлен методом кавитации с последующим низкотемпературным отжигом. Электрохимические измерения исследовали коррозионные характеристики наноструктурированной поверхности в 0,9 мас.% растворе NaCl при 25 °C.

Таблица 1.5 - Условия обработки и средний размер зерна различных образцов.

Образец №	Условия	Размер зерна (мкм)
NG-316	Кавитация + отжиг при 275 ° C в течение 1 ч	0,091
FG-316	Кавитация + отжиг при 350 ° C в течение 1 ч	0,185
AR-316	Исходный	42
CG-316-2	Отожженный при 1050 ° C в течение 2 ч.	100
CG-316-4	Отожженный при 1050 ° C в течение 4 ч.	167

Все образцы показали точечную коррозию после поляризации (рисунок 1.32). Нанозернистый образец (NG-316) обладает самым высоким сопротивлением питтингу среди образцов, что отражается сдвигом потенциала питтинга (E_{pit}) в благородном направлении от 240 до 390 мВ, более широким пассивным диапазоном и уменьшением плотность тока коррозии ($I_{корр}$) по сравнению с AR-316 (рисунок 1.32). Это указывает на то, что возникновение точечной коррозии на наноструктурированной поверхности 316L протекает более затруднительно. Мощность репассивации, то есть способность преобразовывать пассивную пленку, измеряется потенциалом защиты (E_{prot}).

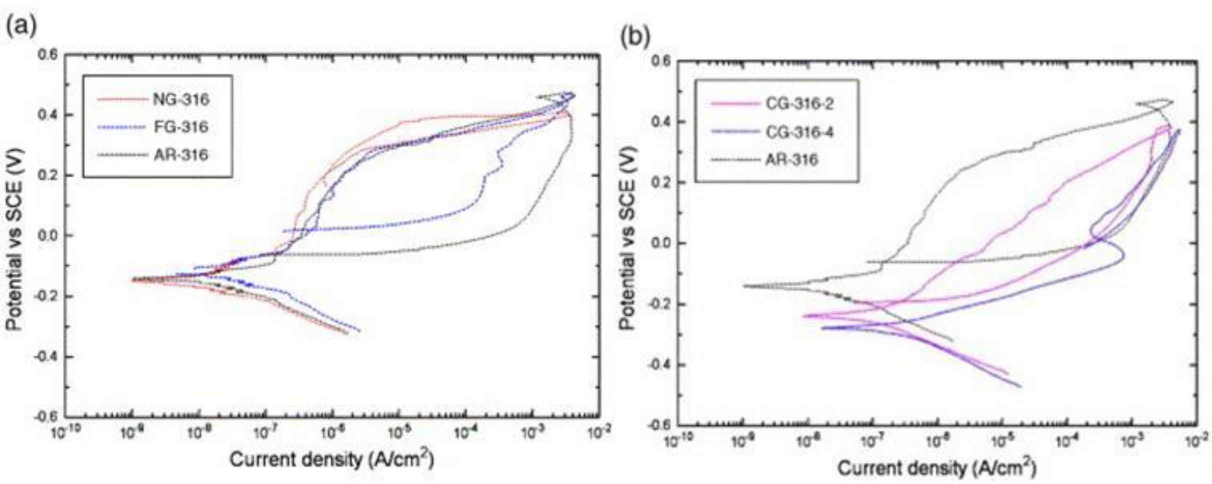

Рисунок 1.32 - Потенциодинамические поляризационные кривые различных образцов с мелкими зернами (a) и крупными (b) в 0,9% NaCl при 25 °C [57].

Таблица 1.6 - Параметры коррозии различных образцов.

Образец	OCP (мВ)	$E_{пит}$ (мВ)	$E_{прот}$ (мВ)	$I_{корр}$ (нА / см ^{2})
NG-316	- 126	390	220	5.0
FG-316	- 117	275	25	8,4
AR-316	- 120	240	-66	6,7
CG-316-2	- 222	Активный	Активный	79,8
CG-316-4	- 273	Активный	Активный	138,7

В работе [58] было исследовано влияние размера зерен и дефектов на механические свойства и коррозионную стойкость нержавеющей стали 316. Наноструктурированные образцы были получены методом интенсивной пластической деформации с использованием кручения под высоким давлением. Как крупнозернистые, так и наноструктурированные образцы облучали 10 МэВ Fe^{5+}·ионами.

Таблица 1.7 - Электрохимические параметры, полученные в результате поляризационных испытаний.

Состояние	Образец	E_{oc} (мВ / SCE)	$E_{корр}$ (мВ / SCE)	$I_{корр}$ (мкА / см^2)	$R_{пол}$ (кОм · см^2)
Необлученный	Микро	- 120	- 73	0,34	37.01
	Нано	−145	- 135	0,19	69,43
Облученный	Микро	- 120	- 47	0,55	22,95
	Нано	- 145	- 158	0,17	73,38

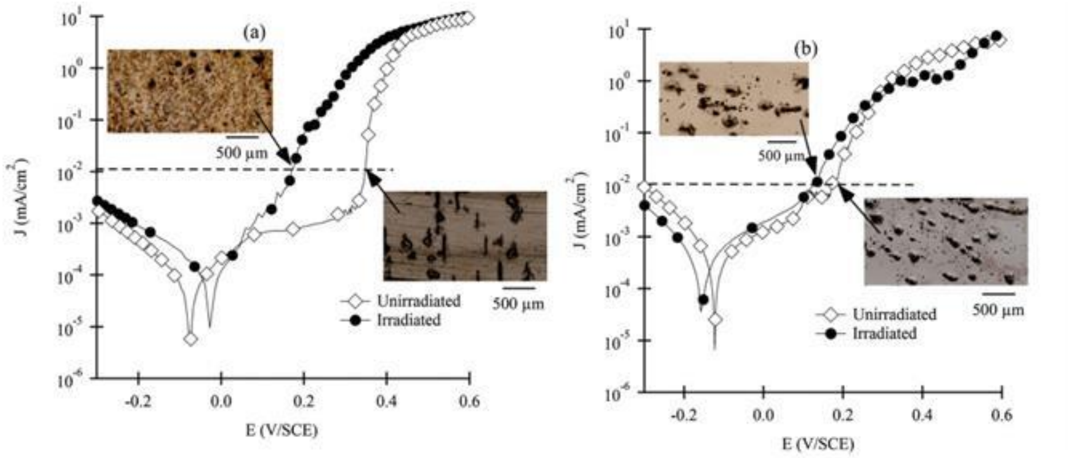

Рисунок 1.33 - Влияние облучения на потенциодинамические поляризационные кривые нержавеющих сталей 316. (a) Крупнозернистые образцы. (b) Наноструктурированные образцы. На фотографиях показаны наблюдения питтинга после воздействия плотности тока 10^{-2} мА / см^2 в течение 2 часов в электролите с 3 мас.% NaCl [58].

Наноструктурирование нержавеющей стали приводит к смещению всех значений потенциала в сторону меньших значений (рисунок 1.33). Однако сопротивление поляризации было уменьшено, как и ток коррозии. В данной работе не было дано конкретного ответа по изменению коррозионных свойств, потому что наряду с недостатками были обнаружены и положительные тенденции. Уменьшение потенциала было связано с затруднительной пассивацией металла в наноструктурированном состоянии.

В работе [59] исследовали сопротивление коррозии и пассивацию аустенитных сталей 316L, полученных методом порошковой металлургии (П/М), применяя газовое распыления и последущее горячее изостатическое прессование (ГИП). Полученные результатами сравнивали с таковыми у их традиционных литых аналогов.

В данной работе был сделан вывод о том, что стойкость к точечной коррозии стали П/М 316L была значительно выше, чем у обычной стали 316L, из-за наличия более толстого и эффективного пассивного слоя. Это ясно показывает, что стали полученные ГИП и П/М могут иметь значительно лучшую коррозионную стойкость, чем соответствующие литые стали в результате их однородного состава и мелкозернистой структуры, при условии, что пористость сталей П/М может быть минимизирована, как это можно сделать процессом ГИП.

В работе [60] исследуемый материал представлял собой коммерчески доступную нержавеющую сталь 316LVM с исходным размером зерна 30 мкм. Чтобы довести микроструктуру до наномасштаба, была применена гидростатическая экструзия при горячей (1000 °C) и комнатной температуре с полной истинной деформацией 1,4. В качестве образца сравнения использовался отожженный образец с крупными зернами диаметром 35 мкм.

Таблица 1.8 - Параметры коррозии отожженных образцов RT_HE, HOT_HE, полученные из кривых циклической поляризации.

Среда	**Образец**	$E_{корр}$, **В**	$i_{корр}$, **мкА / см^2**	i_{pass}, **мкА / см^2**	E_b, **В**	E_{rep}, **В**
0,1 М H_2SO_4	Отожженный	- 0,24	0,3	4.3	-	-
	RT_HE	- 0,24	2.0	3.9	-	-
	HOT_HE	- 0,25	1.4	4.0	-	-
0,1 М H_2SO_4 + 0,5 М NaCl	Отожженный	- 0,30	15,1	4.0	0,96	0,34
	RT_HE	- 0,31	14,6	4.3	0,59	- 0,10
	HOT_HE	- 0,32	11,6	3.9	0,96	0,38

В растворе 0,1 М H_2SO_4 оба образца, подвергнутые гидростатической экструзии, демонстрируют сходное электрохимическое поведение, которое немного отличается от поведения отожженного образца. Через 30 мин наибольший OCP (потенциал холостого хода) наблюдался для отожженного образца, тогда как для обоих экструдированных образцов он была ниже на ~ 50–60 мВ. Основными отличиями сканирования являются более низкая плотность тока в катодной ветви и в активно-пассивной области для отожженного образца. Это может указывать на то, что пассивные пленки, сформированные воздухом, легче восстанавливаются на экструдированных образцах, чем на отожженных. Это привело к уменьшению тока в активно-пассивной области отожженного образца. В пассивной области плотности тока для экструдированных образцов немного ниже, и до 0,9 В Ag / AgCl все три образца демонстрируют очень похожее поведение. Выше 0,9 В плотность тока в транспассивной области у образца RT_HE немного ниже.

В работе [61] субстраты из биомедицинских сплавов, обработанные электрическим разрядом (EDT), такие как кобальт-хром (F90), нержавеющая сталь (316L) и титан, были исследованы на их биосовместимость in vitro, коррозионную стойкость и трибологические характеристики. Подложки из сплавов обрабатывались медно-вольфрамовым инструментальным электродом в резервуаре с деионизированной водой при токе 10 А, длительности импульса 200 мкс, длительности импульса 60 мкс.

Результаты показали, что образцы обработанные EDT имели значительно более высокую коррозионную стойкость по сравнению с необработанными подложками, что указывает на потенциал процесса EDT для повышения коррозионной стойкости поверхностей сплава.

Таблица 1.9 - Параметры коррозии, рассчитанные методом экстраполяции Тафеля.

Параметры коррозии	Нержавеющая сталь (316L)	
	Необработанная	EDT
Потенциал коррозии (E_{corr}) (мВ)	-164,31	-124,15
Плотность тока коррозии ($I_{корр}$) (нА / см^2)	234,86	102,86
Скорость коррозии (мм / год)	$2,45 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-3}$
Сопротивление поляризации (кОм)	88,47	178,33

В работе [62] Коррозионная стойкость нанокристаллической нержавеющей стали 316L сравнивалась с крупнозернистой (КЗ) с использованием методов потенциодинамической поляризации, спектроскопии электрохимического импеданса и электронной микроскопии.

Результаты показали, что коррозионная стойкость нанокристаллической нержавеющей стали 316L выше, чем у нержавеющей стали КЗ. Это объясняется нестабильным пассивным слоем на нержавеющей стали КЗ 316L, который можно удалить в агрессивной среде. Меньший размер зерна способствовал быстрой диффузии Cr и образованию пассивного слоя. Нанокристаллическая нержавеющая сталь 316L показала относительно стабильную плотность тока при анодных потенциалах, что было связано с более высокой коррозионной стойкостью нанокристаллической нержавеющей стали 316L.

Таблица 1.10 - Потенциал коррозии ($E_{корр}$), ток коррозии ($I_{корр}$) в 3,5% растворе NaCl.

Образец	$E_{корр}$, (mV/SCE)	$I_{корр}$, мА / см$^{-2}$
КЗ сталь	- 210	0,12
НС сталь	- 184	0,009

В работе [63] исследовали коррозионное поведение наноструктурированной нержавеющей стали 316 посредством поляризационных испытаний в 0,6 М водном растворе NaCl при комнатной температуре. Наноструктурированные слои сначала были получены методом поверхностной механической обработки истиранием (SMAT), а затем была собрана информация о коррозионных свойствах наноструктурированного слоя для необработанных, обработанных, обработанных и отожженных образцов 316 при погружении в 0,6 М водный раствор NaCl.

Согласно выводам, представленным в работе в виде аппроксимации методом наименьших квадратов, не было обнаружено ярко выраженного положительного эффекта наноструктурирования стали, хоть и обработанные образцы показали гораздо больший диаметр полукругов по сравнению с необработанными.

В работе [64] проанализировали структуру и тенденцию к коррозии деформированного образца нержавеющей стали 316L, имеющего крупнокристалическую структуру с его наноструктурным аналогом (НС), полученного методом селективного лазерного плавления и аддитивного производства. Сыворотка человека, фосфатно-солевой буферный раствор (PBS) и 0,9 М NaCl использовались отдельно в качестве электролитов для изучения коррозионного поведения.

Поскольку оксидная пленка может самопроизвольно образовываться на поверхности деформированных образцов и НС образцов из нержавеющей стали 316L при воздействии воздуха, анализ ЭИС был проведен путем помещения двух образцов в разные электролиты (сыворотка, PBS и 0,9 М NaCl). На графиках Найквиста для обоих образцов во всех электролитах обнаружен один углубленный полукруг. Больший диаметр графика Найквиста представляет лучшую стабильность пассивной пленки и более высокую устойчивость к электрохимическому растворению. Для моделирования электрохимических процессов на границе раздела электрод / электролит и количественного определения. Для сопротивления переносу заряда и распределения заряда в двойном электрическом слое была использована модель эквивалентной электрической цепи (EEC) (схема Рэндла).

Эти результаты предполагают, что образование менее дефектной и более компактной оксидной пленки на поверхности НС образца 316L было связано с его мелкозернистой структурой. По сравнению с сывороткой и PBS, относительно более высокое Q_o, зарегистрированный образцом AM 316L в 0,9 М растворе NaCl, отражает увеличение количества дефектных участков внутри оксидной пленки и объясняется взаимодействие с ионами Cl^{-}. Однако даже в присутствии ионов Cl^{-} более высокое значение R_{ct} и более низкое значение Q_o НС образца 316L, превосходили значения, зарегистрированные с использованием деформированного образца и дополнительно подтвердили улучшенную коррозионную стойкость.

Более высокая коррозионная стойкость НС нержавеющей стали является результатом улучшенной зернистой структуры. Мелкозернистая структура позволяет значительно улучшить диффузию катионных частиц к границе раздела оксид / электролит и быстро сформировать плотную и наименее дефектную оксидную пленку.

В работе [65] нержавеющая сталь 316LN с градиентно-наноструктурированным поверхностным слоем была изготовлена методом дробеструйной обработки с ускоренным вращением (ДОУР). Толщина этого градиентного слоя составляла около 210 мкм. Послойные электрохимические эксперименты подтвердили, что слой градиентной стали с лучшей коррозионной стойкостью находится на расстоянии 110 мкм от поверхности. Наноструктуры и ямки, созданные ДОУР, оказали два противоположных эффекта на его коррозионную стойкость: нанокристаллы и нанодвойники способствуют образованию толстой компактной пассивной пленки, которая сопротивляется коррозии, тогда как ямки имеют тенденцию разрушать ее. Пассивные пленки, сформированные на ямках и на гладких наноструктурных участках, имели толщину 5,5 нм и 13,9 нм соответственно.

Значения донорной плотности и акцепторной плотности для пассивной пленки, сформированной на слое 110 мкм, самые низкие, что указывает на то, что микроструктура слоя 110 мкм обеспечивает максимальное повышение электрохимической стабильности пассивной пленки. Наивысшие значения плотностей пассивной пленки находятся на слое 0 мкм, что указывает на то, что этот слой не дает никаких преимуществ для роста неповрежденной пассивной пленки.

В работе [66] технология вращательно-ускоренного дробеструйного упрочнения (ВУДУ) использовалась для получения нанокристаллов и двойников на поверхности нержавеющей стали 316LN. Эксперименты по электрохимической коррозии проводились на образцах нержавеющей стали 316LN, обработанных методом РАСП, в 3,5 мас.% растворе NaCl. Результаты доказывают, что процесс ВУДУ улучшает коррозионные свойства нержавеющей стали 316LN, что согласуется с результатами ЭИС представленными в этой же работе.

В работе [67] В качестве объектов исследования были взяты образцы стали 08Х18Н10Т (российский аналог стали 316Ti) в исходном крупнозернистом (КЗ) состоянии и в ультрамелкозернистом (УМЗ) состоянии, полученном методом РКУП. Исследования коррозионной стойкости проводили гравиметрическим методом. Исследования проводили на образцах стали 08Х18Н10Т в КЗ и УМЗ состояниях в следующих электролитах: 3% NaCl, HCl различной концентрации.

Было установлено, что при растворении образцов в растворе находятся ионы железа (III) и никеля (II), ионов хрома не обнаружено.

Таким образом, в хлориде натрия данные образцы не подвержены коррозии, их коррозионная стойкость остается на приемлемом уровне. В соляной кислоте КЗ сталь растворяется с большими скоростями коррозии по сравнению с УМЗ сталью. При увеличении концентраций кислоты до 5 – молярного раствора УМЗ состояние показывает немного большую склонность к коррозионному повреждению, однако разница в плотности токов коррозии составляет 10 %.

1.3.1 Корреляция результатов

В данной главе были представлены исследования коррозионной стойкости наноструктиророванной стали 316 и её крупнокристаллических аналогов. Достаточно сложно провести корреляцию полученных различными исследователями данных, так как разняться не только условия проведения экспериментов (разные процентные содержания NaCl), но и в некоторых случаях используемые методы. В таблице 6 представлены сравнительные характеристики, полученные в различных исследованиях, для крупнокристаллических и наноструктурированных образцов стали 316.

Таблица 1.11 – Корреляция коррозионного поведения наноструктурированной стали 316 по параметрам плотности тока коррозии ($I_{кор.}$), потенциалу коррозии ($E_{кор.}$) и потенциалу питтинговой коррозии ($E_{пит.}$).

Работа	Метод получения	Среда	Размер зерен, нм	$I_{кор}$, А/см^2	$E_{кор}$, В	$E_{пит}$, В
[66]	Дробеструйная обработка	3,5 % NaCl	~ 50	$6{,}29\times10^{-6}$ – $5{,}03\times10^{-6}$	(-0,176) – (-0,136)	(0,19) – (0,567)
[57]		0,9 % NaCl	91	$6{,}7\times10^{-9}$ – $5{,}0\times10^{-9}$	(-0,120) – (-0,126)	(0,24) – (0,39)
[63]	Механическая обработка истиранием	2,5 % NaCl	~ 100	$1{,}08\times10^{-3}$ – $0{,}53\times10^{-3}$	(-0.063) – (0,026)	–
[58]	Пластическая деформация	3 % NaCl	172	$0{,}96\times10^{-6}$ – $1{,}23\times10^{-6}$	(-0,073) – (-0,135)	(0,28) – (0,79)
[60]	Гидростатическая экструзия	0,1 М H_2SO_4 + 0,5 М NaCl	~ 400	$15{,}1\times10^{-6}$ – $11{,}6\times10^{-6}$	(-0,30) – (-0,32)	(0,34) – (0,38)
[64]	Аддитивное производство	3,5 % NaCl	~ 500	$0{,}269\times10^{-6}$ – 0.212×10^{-6}	(-0,203) – (-0,179)	(0,4) – (1,099)

Из представленных в рассмотренных работах значений можно сделать следующие выводы:

- не во всех случаях наноструктурирование стали сказывалось положительно на общий ход коррозии, так в работе [63] наблюдалось ухудшение коррозионных характеристик, что авторы связали с ухудшенным формированием пассивационной пленки.

- величина $E_{пит}$ во многих работах считалась более показательной, нежели общий потенциал коррозии, поэтому наряду с увеличением потенциала питтинговой коррозии, наблюдалось и уменьшение общего потенциала коррозии [57, 60].

- наиболее эффективные защитные свойства были продемонстрировали наноструктурами представленными в работах [64], [66].

- наиболее полный коррозионный анализ был проведен в работах [61], [63], [64], [66] в которых представлены измерения не только потенциалов коррозии, но и сопротивления, в то время как в работах [57], [58], [59] и [60] представлена лишь некоторая часть методов.

Трудность в сравнении результатов исследований связана не только с разными средами для исследований, но и в расхождении результатов измерения по крупнокристаллическим образцам, а также с различными методами получения наноструктурированных покрытий, что сказывается на различии, как морфологии поверхностей, так и на средних размерах зерен, а значит и коррозионные процессы на них развиваются по-разному.

Исходя из проведенного обзора и анализа литературы, посвященной изучению коррозии наноструктурированных покрытий можно сделать следующие выводы:

- в большинстве случаев наноструктурирование положительно сказывается на коррозионных свойствах стали, особенно ярко это было показано на примере питтинговой коррозии;

- наноструктурирование покрытия зачастую приводит к облегчению формирования пассивационной пленки на поверхности металла и как следствие повышает сопротивление покрытия металла, однако в работе [63], был обнаружен противоположный эффект;

- обработка поверхностей образцов приводит к появлению дефектов и к изменению морфологии покрытий, что может негативно сказываться на коррозионных процессах [59].

Использование наноструктурирования остается актуальным, особенно в областях, где для применения стали 316 необходимо повышение эксплуатационных характеристик, а наноструктурирование в общем случае положительно сказывается не только на физико-механических свойствах металла, но и на его коррозионных свойствах.

2 МЕТОДОЛОГИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В рамках данной работы был рассмотрен ряд исследований направленных на разработки коррозионной защиты металла без использования наночастиц в водных растворах. Данные исследования были разделены по трем технологиям использования наночастиц в качестве ингибиторов коррозии: антикоррозионные краски с добавлением наночастиц, наночастицы без жидкого растворителя, наночастицы в неводных растворах (рисунок 2.1).

Коррозионная защита металла без использования наночастиц в водных растворах

Антикоррозионные краски с добавлением наночастиц:

Нанокомпозит $CoAl_2O_4$ / TiO_2 в качестве антикоррозионного пигмента [38].

Покрытия, содержащие наночастицы полимеров в качестве ингибиторов коррозии. [39].

Синтез и характеристика новых нанокомпозитных пигментов с использованием $CoWO_4$ из различных источников кремнезема: сравнительное исследование [40].

Алкидное дисперсное покрытие на основе нанодисперсного оксида железа как эффективное антикоррозионное покрытие промышленных конструкций [41].

Влияние наночастиц меди, покрытых катионным поверхностно-активным веществом, в качестве модификатора для стальных антикоррозионных красок [42].

Разработка супергидрофобного и бактерицидного органического покрытия для нанесения на термически напыляемые алюминиевые покрытия [44].

Синтез, характеристика и применение некоторых наноразмерных смешанных оксидов металлов в качестве высокотермостойких пигментов: Ca_2CuO_3, $Ca_3Co_2O_6$ и $NiSb_2O$. [45].

Полиэфирно-эпоксидная смола / проводящий полимер / безопасное антикоррозионное порошковое покрытие [46].

Наночастицы без жидкого растворителя:

Синтез и характеристика усовершенствованного послойно собранного нанорезервуара Fe_3O_4 / полианилин, заполненного экстрактом крапивы, в качестве «зеленого» ингибитора от коррозии. [47].

Легирование V-TiO_2 для использования в качестве ингибитора коррозии [48].

Значительная роль стабилизированных коллоидных наночастиц ZrO_2 для защиты от коррозии AA2024 [49].

Ингибирующее действие композита экстракт лукового мезокарпа и наночастиц никеля на коррозию трубопроводов в 1 M HCl [50]

Разработка и антикоррозионные свойства функционализированного полиглицерином Fe_3O_4/SiO_2 на мягкой стали в 1,0 M HCl [51].

Наночастицы в неводных растворах:

Электрохимическое поведение нанокомпозитного органического покрытия на основе глиняных нанотрубок, заполненных зеленым ингибитором коррозии, с помощью процедуры с использованием вакуума. [52].

Прочные супергидрофобные покрытия, полученные электрофорезом гидрофобных наночастиц диоксида кремния с катионной смолой в качестве клея для защиты от коррозии [53].

Бифункциональный нанокомпозит CuO / TiO_2 в качестве нанонаполнителя для повышения коррозионной стойкости и антибактериальной защиты [54]

Сонохимический синтез гибридных наночастиц оксида цинка и его применение для ингибирования коррозии [55].

Рисунок 2.1 – Технологии использования наночастиц в качестве ингибиторов коррозии.

В таблице 2.1 представлено сравнение рассмотренных работ по следующим критериям: вид ингибитора, его получение, нанесение, среда для проверки эффективности и матрица, в которую он был включен.

Таблица 2.1 – Сравнение используемых ингибиторов

Работа, ингибитор	**Получение**	**Нанесение**	**Среда**	**Матрица**
[47] НЧ Fe_3O_4 / полианилин	Химическое осаждение, функционализация миристиновой кислотой и полианилином	Добавка к агрессивной среде	3,5 % NaCl	–
[52] Галлуазитовые нанотрубки / базилик	Функционализация комерческих НЧ молекулами базилика	Погружение		Алкидная смола
[53] НЧ SiO_2 / БТА	Функционализация додецилтриметоксисиланом и БТА	Электрофоретическое осаждение		Акриловая смола
[38] НЧ $CoAl_2O_4$ / TiO_2	Химическое осаждение	Пленочный аппликатор		Эпоксидное покрытие
[39] НЧ полианизидина, политолуидина и их сополимера / додецил бензол сульфокислоты	Миниэмульсионная полимеризация	Погружение		Лакокрасочное покрытие
[40] НЧ $CoWO_4$ / $CaSiO_3$	Химическое осаждение	Пленочный аппликатор		Эпоксидное покрытие
[48] НЧ TiO_2 / V	Химическое соосаждение	Добавка к агрессивной среде	Хлоридная среда	–
[41] НЧ Fe_2O_3	Сжигание в геле	Погружение	3,5 % NaCl	Алкидная смола
[42] НЧ Cu	Химическое восстановление	Окрашивание	Солевой туман	
[44] НЧ SiO_2	Коммерческие НЧ	Распыление		Эпоксидно-аминное покрытие
[49] НЧ ZrO_2	Гидротермальный синтез	Добавка к агрессивной среде	3,5 % NaCl	–
[45] НЧ Ca_2CuO_3, НЧ $Ca_3Co_2O_6$	Химическое соосаждение	Распыление	Солевой туман	Силиконовая смола
[46] НЧ политолуидин / $BaSO_4$, НЧ полифенилендиамин / $BaSO_4$			3,5 % NaCl	Эпоксидная смола
[54] Нанокомпозит TiO_2-CuO	Термический синтез в атмосфере O_2	Устройство для нанесения покрытия		
[50] НЧ Ni	Химическое осаждение	Добавка к агрессивной среде	1 M HCl	–
[55] НЧ ZnO / полиметилметакрилат	Сонохимическим метод, функционализация миристиновой кислотой, полимеризация	Цилиндрическое стержневое устройство для нанесения покрытий	3,5 % NaCl	Эпоксидное покрытие
[51] НЧ Fe_3O_4@SiO_2 / полиглицерин	Химическое осаждение, функционализация полиглицерином	Добавка к агрессивной среде	1 M HCl	–

Методология работы основана на утверждении, что использование водных растворов наночастиц металлов в качестве ингибиторов коррозии оказывается менее эффективным в сравнении с полимерными соединениями, ввиду наличия свободного кислорода в воде, вызывающего коррозионные процессы (рисунок 2.2).

Рисунок 2.2 – Схема получения ингибиторов коррозии на основе НЧ оксидов металлов в полимерных растворах.

На основании проведенного анализа литературных источников мы предлагаем использовать три разных пути выделенных на схеме.

В первом случае получение ингибитора коррозии на основе наночастиц оксида цинка будет производится по средством использования коммерчески приобретенных наночастиц и их дальнейшего смешивания с органическими растворителями, такими как: тиомочевина, экстракт пихты, масло пихты.

Во втором случае наночастицы цинка производятся из водного раствора солей металла по методике прямого осаждения из $ZnOCl_2$ с добавлением 1M NH_4OH. Далее производится выделение оксидов металла посредством микроволновой обработки полученной суспензии. В результате получаются наночастицы ZnO которые добавляются в органический растворитель – тиомочевину, масло пихты, экстракт пихты и используются в виде суспензий, как ингибиторы коррозии.

В третьем случае синтез наночастиц ZnO проводится так же из водного раствора солей металла, только по обратного осаждения из $Zn(NO_3)_2$ с добавлением 1M NaOH, после получения НЧ производится их смешение с полимером, в качестве которого была выбран акриловый лак. Полученная дисперсия НЧ в полимере наносится на образцы низколегированной стали.

3 МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В качестве объектов исследования коррозионной устойчивости была выбрана инструментальная сталь марки У8А.

Таблица 3.1 – Содержание элементов стали У8А, %, масс.

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
0,75-0,84	0,17-0,33	0,17-0,28	≤0,25	≤0,018	≤0,025	≤0,2	≤0,25

В работе были использованы приборы и реактивы, состав которых представлен в таблице 3.2

Таблица 3.1 – Оборудование и реактивы

Оборудование	Реактивы
• Nano Spray Dryer B-90, (Швейцария); • Весы электронные лабораторные ALC-110d4; • Мультиметр VC98 0CA+; • Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7500F • Сушильный шкаф (ШС-80-01 СПУ) • Потенциостат CorrTest CS310 • Микроволновая печь • Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 7000 • Эксикатор лабораторный	• Оксихлорид цинка $ZnOCl_2$ • Оксинитрат цинка $ZnO(NO_3)_2$ • Аммиак (NH_4OH) • Наночастицы ZnO (хч); • Тиомочевина NH_2CSNH_2 (хч); • Кислота азотная HNO_3 (хч); • Кислота соляная HCl (хч); • Гидроксид натрия NaOH (хч); • Гидроксид калия KOH (хч); • Раствор Рингера (хч) • Экстракт пихты сибирской (БИОЛИТ) • Эфирное масло пихты 100 % (РФ ООО «Эфирные масла» • Акриловый лак для дерева Husku, (РФ ЗАО «Декарт») • Морская соль

3.1 Методика подготовки образцов и ингибиторов

Подготовка поверхности осуществлялась посредством химического травления в смеси азотной и соляной кислот с объемной концентрацией 200 об.ч.(HNO_3):300 об.ч.(HCl):500 об.ч.(H_2O) и последующей шлифовки образцов наждачной бумагой, для удаления продуктов коррозии и прочих адсорбированных соединений.

Для приготовления первого ингибитора коррозии использовали коммерческие нанопорошки ZnO в разных концентрациях (C = 0,05 %, 0,1 %, 0,15 %, 0,2 % масс), которые добавлялись в органические ингибиторы коррозии: тиомочеивину (C = 0,5 %, масс), экстракт пихты, масло пихты, акриловый лак.

Перед испытанием образцы протирали тканью, пропитанной раствором ингибитора, затем высушивали при комнатной температуре. Для нанесения ингибитора на основе акрилового лака образцы были обработанны кистью.

Для приготовления других порошков суспензии гидроксидов цинка получали из растворов $ZrO(NO_3)_2$ и $ZrOCl_2$. Одна часть порошков на основе $ZrOCl_2$ была получена по методу химического осаждения с последущей сушкой при помощи микроволновой печи и дробления в керамической ступке. А другая часть на основе $ZrO(NO_3)_2$ была получена с помощью установки Nanospray Drying B-90 (рисунок 3.1-3.2 [68])

Рисунок 3.1 – Установка – Nano Spray Dryer B-90 [68]

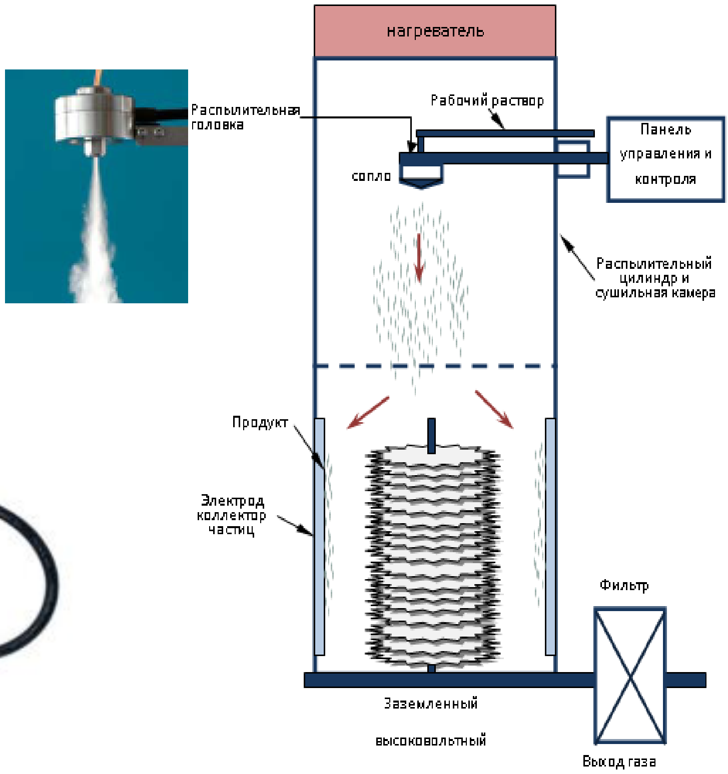

Рисунок 3.2 – Схема установки – Nano Spray Dryer B-90 [68]

Первая суспензия, содержащая наночастицы ZnO, была получена методом прямого осаждения из раствора $ZnOCl_2$ с добавлением водного раствора аммиака (NH_4OH). Полученный осадок промывали дистиллированной водой до удаления побочных продуктов (аммиака) и установления нейтрального pH среды 7.

Приготовление наночастиц ZnO осуществляли посредством микроволновой сушки до полного удаления воды. В дальнейшем полученный порошок был размельчен посредством механического помола в керамисчекой ступке.

После получения наночастицы добавлялись в 0,5 % раствор тиомочевины в разных концентрациях и использовались в качестве ингибитора коррозии.

Для приготовления второго ингибитора использовался нанопорошок ZnO, полученный методом распылительной сушки. Нано-распылительная сушилка B-90 была разработана для получения частиц размером от 300 нм до 10 мкм из растворов или суспензий, путем высушивания или инкапсулирования с выходом до 90 %. Размер частиц на выходе зависит в основном от выбранного распылительного колпачка.

Процесс сушки происходит внутри распылительного цилиндра. После установления стабильного газового потока, через распылительную головку в распылительный цилиндр поступают мельчайшие капельки рабочего раствора. Капли образца высыхают в атмосфере горячего воздуха. Из-за небольшого размера высушенных частиц, требуется достаточно сильное электрическое поле, чтобы вывести их из потока осушающего газа. На рисунке 3.2 представлена детальная схема процесса распылительной сушки.

Осушающий газ проходит через нагреватель и поступает на вертикально (или под углом) закрепленную распылительную головку. Капли образца высыхают в потоке нагретого воздуха по мере движения по распылительному цилиндру. Электрическое поле генерируется благодаря высокому напряжению между электродом-коллектором и электродом высокого напряжения. В то время как высоковольтный электрод изменяет траекторию частиц (сдвигает в сторону стенок), электрод-коллектор притягивает их. Таким образом, частицы собираются на внутренней стороне электрода-коллектора частиц. По завершении работы установки частицы снимают со стенки колбы с помощью специальной лопатки, получая тем самым нанопорошок. В ходе эксперимента использовали следующие параметры распылительной сушки: скорость газового потока 140 л/мин, относительная интенсивность распыления – 35 – 56 %, Т = 60 - 80 °С, Р = 120 Па, время работы установки – 5-15 минут.

Для приготовления последнего ингибитора был закуплен акриловый лак (Husku), в который были добавлены наночастицы, полученные по методу нано распылительной сушки. В дальнейшем этот ингибитор кистью наносился на образцы из с стали.

3.2 Гравиметрический метод

Измерение потери массы стальных образцов в среде смеси кислот и соляной кислоты проводили гравиметрическим методом. При измерениях использовали электронные лабораторные весы ALC-110d4

Подготовленные образцы погружали в среду смеси азотной и соляной кислот. Затем измеряли потерю массы стальных образцов, через равные промежутки времени (5 минут).

3.3 Потенциометрический метод

В качестве электрохимической оценки эффективности ингибиторов был проведен потенциометрический метод, основанный на измерении равновесного потенциала (ЭДС). Исследования проводили в двух средах: кислой и щелочной. Перед измерением электрод протирали тканью, пропитанной раствором ингибитора. Анодом являлись электроды на основе испытуемой стали У8А, в качестве катода был использован хлорид серебра. Растворы электролитов (0,1 М): NaOH, HCl. При измерениях был использован мультиметр VC98 0CA+ (рисунок 3.4-3.5).

Рисунок 3.3 – Изолированные электроды стали У8А

Рисунок 3.4 – Схема электродной ячейки

Стальные электроды представляли собой пластины размерам 5×5 мм (1 x 1 см) с припаянными контактами на одной из сторон. Пластины были помещены в стеклянные трубки. Контакты были изолированы парафином.

3.4 Электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) – метод исследования материала, при котором для построения изображения используются пучок не фотонов, как в оптических микроскопах, а электронов.

Электронный зонд, формируемый электронной пушкой, фокусируется электронными линзами и перемещаются по поверхности анализируемого образца по образующей растр траектории. В результате их взаимодействия возникают ответные сигналы – отражённые, вторичные электроны, рентгеновское излучение, свет и т.д. – которые и формируют итоговое изображение. Перемещение зонда по поверхности образца должно происходить с очень высокой точностью и будет, в конечном счете, наряду с размером зонда, определять величину разрешения прибора. В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца возникает ответная реакция, которая регистрируется соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал используется в дальнейшем для модуляции яркости электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности образца, отображающее топографию соответствующего физического свойства исследуемого образца [69].

3.5 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) используется для установления фазового состава исследуемых материалов. Рентгенофазовый анализ проводится на рентгеновском дифрактометре/

В основе данного метода анализа лежит явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке, то есть сильное рассеяние волн на периодической кристаллической решётке рассеивателя (им может быть любой материал) при определённых углах падения волн. Простейший пример такого явления – рассеяние света на дифракционной решётке.

Каждая фаза обладает своей кристаллической решёткой и характеризуется уникальным набором расстояний между соседними кристаллографическими плоскостями d, определяемых по формуле Вульфа Брэггов:

$$2d \cdot \sin\theta = n$$

где θ – угол, под которым наблюдается дифракция, n – порядок дифракции, λ – длина волны падающих на кристалл рентгеновских лучей, и показывается на дифрактограмме отдельными пиками.

После получения дифрактограммы, фазовый состав исследованного вещества определяется путём сравнения экспериментальных значений 2θ, d и I/I0 с табличными. Начальную же информацию об исследуемом веществе можно получить уже из внешнего вида спектров на дифрактограмме. Так, узкие и высокие пики показывают хорошо кристаллизованный и однородный по параметрам решётки материал, широкие и низкие же пики говорят о неоднородном и плохо кристаллизованном, аморфном материал

3.6 Вольтамперометрические коррозионные испытания

Для изучения потенциала коррозионной защиты разных ингибиторов использовали метод вольтамперометрии с трехэлектродной ячейкой на потенциостате CorrTest CS310 (рисунок 3.5). В качестве фонового электролита использовали раствор Рингера. В качетве рабочего электрода использовали подготовленные стальные образцы (S = 0.25см^2); в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – насыщенные хлоридсеребряные электроды.

Регистрацию кривых в режиме циклической вольтамперометрии от -0.5 до -0.25 В, скорость разверстки потенциала 10 мВ/с.

Рисунок 3.5 – Потенциостат CorrTest CS310

3.7 Испытания во влажной камере

Испытание образцов покрытых ингибитором на основе акрилового лака и НЧ оксида цинка проводили при влажности 75%. Такая атмосфера создавалась в эксикаторе над раствором насыщенного NaCl в эксикаторе (рисунок 3.6)

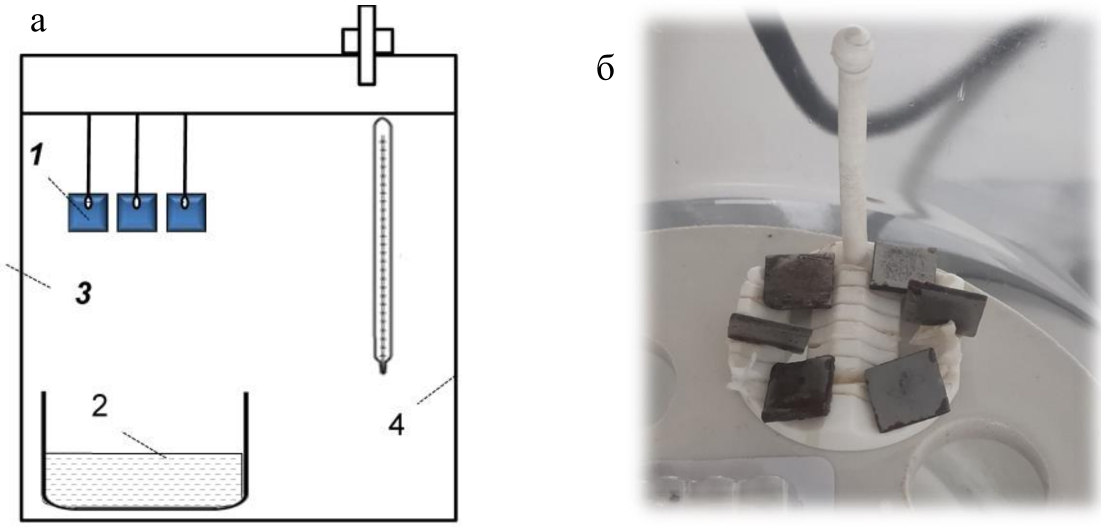

Рисунок 3.6 – Принципиальная схема испытаний во влажной камере (а), размещение образцов в эксикаторе (б)

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Перед проведением коррозионных измерений со сталью У8А был проведен рентгенофаозывай анализ стали (рисунок 4.1).

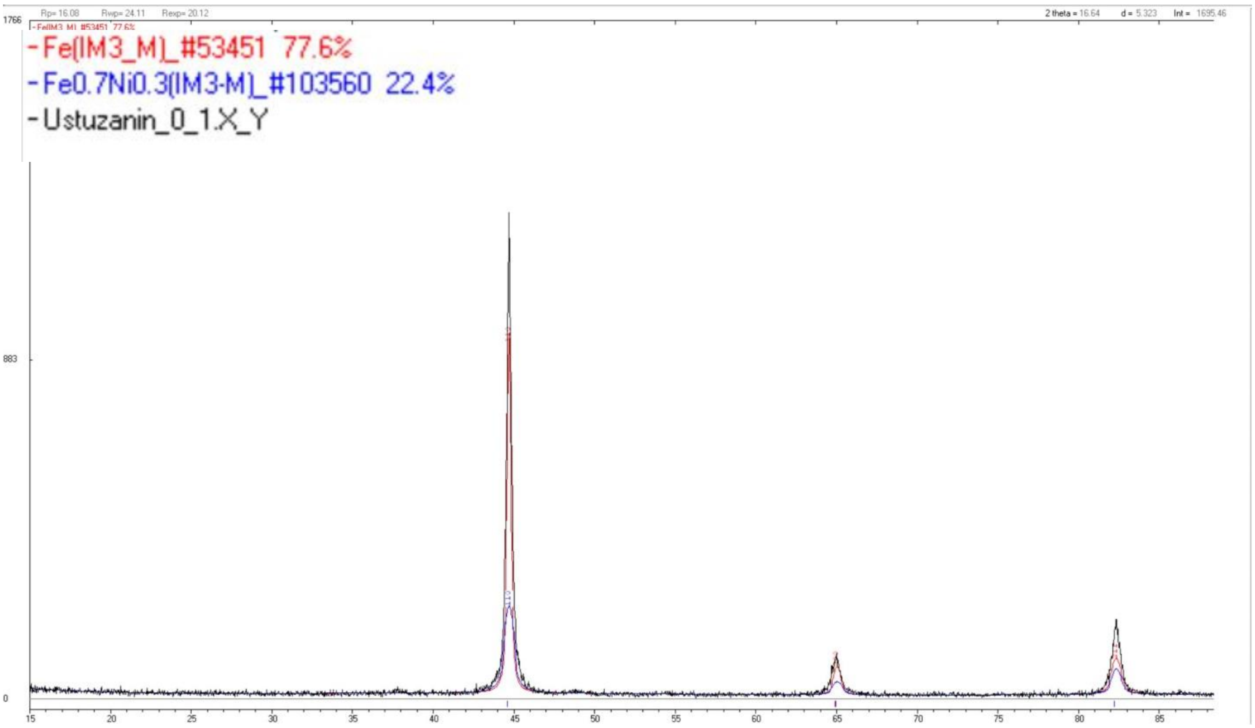

Рисунок 4.1 – Рентгенофазовый анализ чистой стали У8А.

На основе полученных рентгенограмм можно говорить о небольшой количестве никеля в составе сплава стали и большой части железа, что соответствует с табличными значения для данной стали (таблица 3.1). Так же отсутствие большого числа легирующих и указывает на её низкие коррозионностойкие свойства.

4.1 Гравиметрические испытания

4.1.1 Ингибитор коррозии на основе тиомочевины и наночастиц ZnO

На рисунке 4.1 представлены результаты гравиметрических испытаний образцов обработанных и необработанных ингибитором с добавлением коммерческих наночастиц оксида цинка.

Данный график демонстрирует эффективность ингибитора во всех используемых концентрациях в сравнении с чистым образцом и образцом обработанным только тиомочевиной. При этом добавление наночастиц к традиционному ингибитору позволяет существенно улучшить защиту на всем этапе травления.

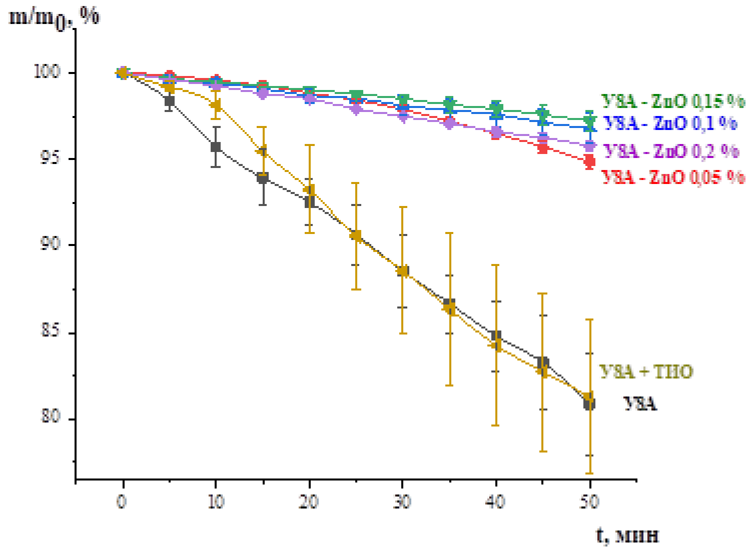

Рисунок 4.1 – Результаты гравиметрических испытаний в агрессивной коррозионной среде смеси азотной и соляной кислот.

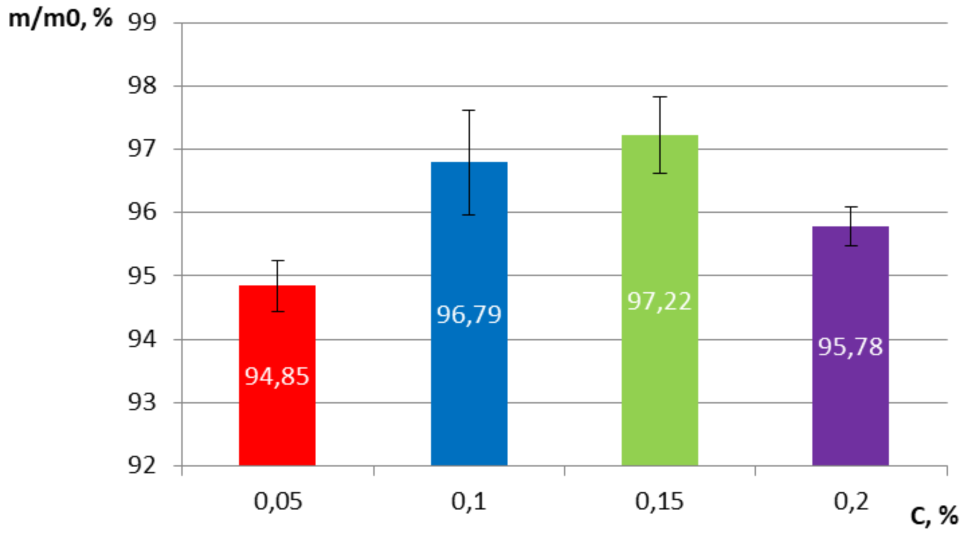

Рисунок 4.2 – Гистограмма остаточной массы образцов, обработанных ингибиторами с разными концентрациями НЧ оксида цинка после 50-ти минутного погружения в раствор смеси азотной и соляной кислот.

Для наглядного определения наиболее эффективной концентрации наночастиц оксида цинка в составе ингибитора была построена гистограмма остаточных масс образцов после 50 минут эксперимента (рис. 4.2). Видно, что повышение концентрации частиц более 0,15 % не целесообразно. Видимо, на границе раздела начинает более активно протекать процесс растворения молекул и /или частиц ингибитора с поверхности, что приводит к ускорению потери массы.

Таким образом, в рамках начальных гравиметрических испытаний была показана эффективность применяемого ингибитора и определена наиболее оптимальная концентрация наночастиц оксида цинка – 0,15 % масс.

Для сравнения эффективности ингибиторов коррозии с наночастицами оксида цинка, полученными разными методами (рисунок 2.2) были проведены дополнительные ускоренные коррозионные испытания в агрессивной среде смеси азотной и соляной кислот, где для разных частиц была выбрана концентрация 0,15 % масс. (рисунок 4.3.)

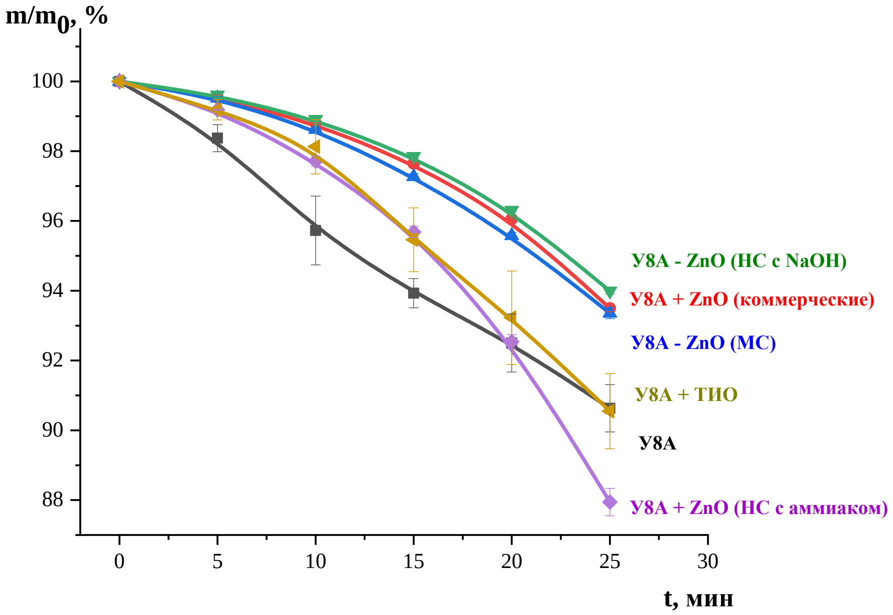

Рисунок 4.3 – Результаты гравиметрических испытаний в агрессивной коррозионной среде смеси азотной и соляной кислот.

Видно, что коммерческие наночастицы оксида цинка, наночастицы синтезированные при помощи химического осаждения (аммиак) с последующей микроволновой обработкой и частицы, полученные с помощью установки Nano Spray Dryer B-90, обладают высоким антикоррозионным потенциалом, примерного одного порядка.

Меньшая антикоррозионная активность полученных нами наночастиц на Nano Spray Dryer B-90, где в качестве осадителя использовался аммиак. Это связано с крайне высокой адгезией данных частиц и, как следствие, высокой агрегацией на стадии получения суспензии ингибитора. В результате чего при их использовании не удалось получить качественную дисперсию тиомочевины с наночастицами для нанесения ее на образцы стали. Самую высокую эффективность демонстрируют частицы выделенные нанораспылительной сушкой из суспензий, где осаждение проводили с помощью гидроксида натрия.

Таким образом, было продемонстрировано положительное влияние добавки наночастиц цинка на антикоррозионные свойства ингибитора на основе тиомочевины.

Для подтверждения этого факта были получены РЭМ изображения подготовленных образцов стали, которые будут представлены ниже.

Для оценки влияния наночастиц оксида цинка на морфологию стали были получены РЭМ изображения образцов (рисунок 4.4), где представлена чистая сталь до (а) и после (б) травления и сталь, покрытая ингибитором, с добавлением наночастиц оксида цинка, так же до (б) и (г) после травления.

На исходной поверхности видна «пластинчатая структура» стали (а), после обработки ингибитором частицы оксида цинка полностью меняют морфологию поверхности, встраиваясь между «пластинами» и формируя поверхностный слой (б). После травления на поверхности чистой стали формируются глубокие дефекты и «исходная» структура становится более явной. Образец, обработанный ингибитором, частично «теряет» поверхностный слой. Остатки агломератов частиц и органического ингибитора видны на поверхности (г), при этом «пластинчатая» структура стали практически не видна, что означает, что травление в агрессивной среде за данный промежуток времени не удаляет поверхностный слой полностью.

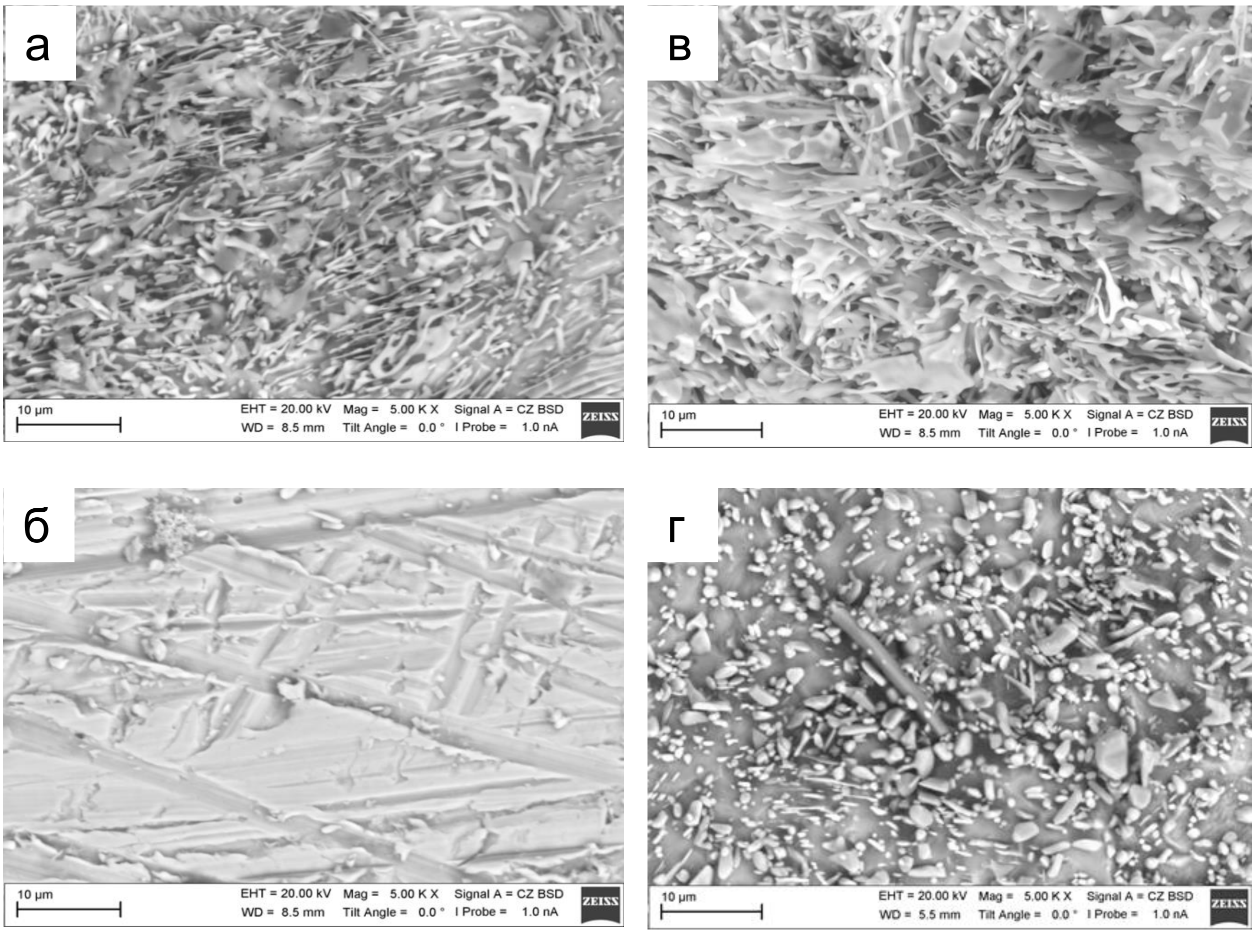

Рисунок 4.4 – РЭМ изображения стали:
а – без обработки, до травления;
б – обработанная тиомочевиной с добавлением НЧ ZnO, до травления
в – без обработки, после травления
а – обработанная тиомочевиной с добавлением НЧ ZnO, после травления

4.1.2 Ингибитор коррозии на основе экстракта пихты (масла пихты) и наночастиц ZnO

В этом разделе представлены результаты, полученные при использовании органической основы для наночастиц оксида цинка в виде экстракта и масла пихты.

На рисунке 4.5 показано, что экстракт пихты как ингибитор использовать не целесообразно, так как при использовании его без добавки наночастиц оксида цинка ингибирующего эффекта не наблюдается. При добавлении НЧ ZnO в раствор видно, что образец меньше теряет массу, причем с увеличением концентрации наночастиц коррозионная стойкость металла увеличивается. Это говорит, о том, что в данном случае только наночастицы оксида цинка, заполняя поры на поверхности металла, препятствует образованию коррозии.

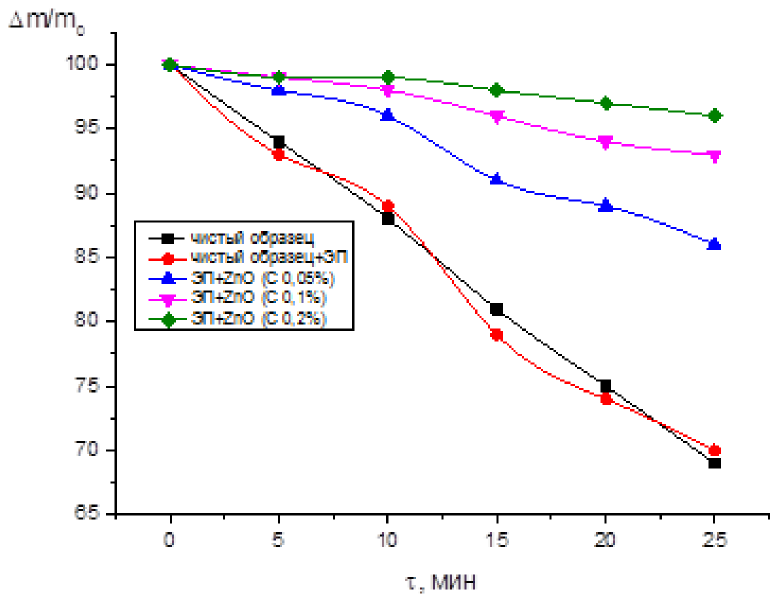

Рисунок 4.5 – Кривые травления для стали У8А обработанной ингибитором на основе экстракта пихты при травлении в ($HCl – HNO_3$)

На рисунке 4.6 представлен образец стали У8А обработанный ингибитором коррозии на основе наночастиц оксида цинка и масла пихты. В данном случае видно, что сам ингибитор позволяет защитить поверхность от коррозии, благодаря образованию пассивационной пленки на поверхности.

Добавление в раствор ингибитора наночастиц позволяет улучшить коррозионную стойкость стали. Кривая с концентрацией НЧ С (0,1% масс.) показала хорошие результаты, позволяя снизить потерю массу на 10% в течение 25 минут по сравнению с концентрацей НЧ С (0,05% масс.).

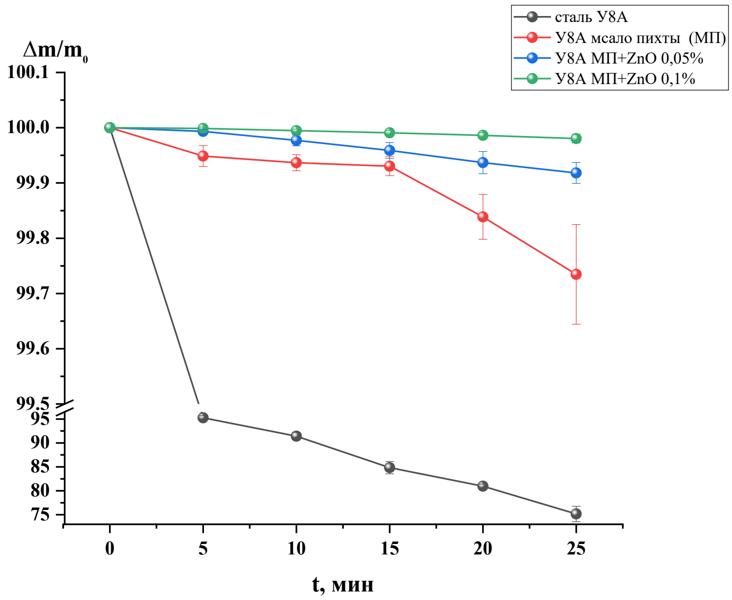

Рисунок 4.6 – Кривые травления для стали У8А обработанной ингибитором на основе масла пихты при травлении в ($HCl – HNO_3$)

4.2 Потенциометрические испытания

4.2.1 Ингибитор коррозии на основе тиомочевины и наночастиц ZnO

На рисунках 4.7 и 4.8 представлены результаты электрохимических испытаний образцов обработанных и необработанных ингибитором с добавлением наночастиц оксида цинка в щелочной и кислой средах, соответственно.

Как в щелочной (рисунок 4.7), так и в кислой (рисунок 4.8) среде добавление наночастиц приводит к увеличению значения электродного потенциала. Это свидетельствует об увеличении коррозионной устойчивости стали, обработанной ингибитором, содержащим наночастицы для всего диапазона исследуемых концентраций.

В щелочной среде в диапазоне концентраций ZnO в суспензии от 0,05 %, 0,1 %, 0,15 %, масс. наблюдается четкая закономерность: чем больше содержание наночастиц, тем выше коррозионная устойчивость. При концентрации ZnO 0,2 %, масс., значение электродного потенциала снижается. Это может быть связано с тем, что поверхность стали пересыщена молекулами и частицами ингибитора, их адгезия на поверхности ухудшается и часть защитного слоя отщелкивается от поверхности. Нельзя также исключать взаимодействие амфотерного оксида цинка с гидроксидом натрия. Таким образом, оптимальная концентрация НЧ в суспензии ингибитора составляет 0,15 %, масс. для данной среды.

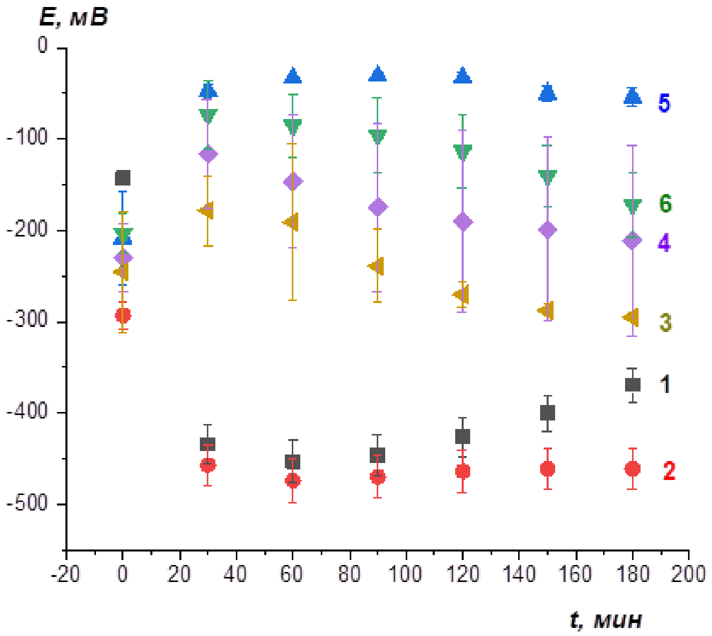

Рисунок 4.7 – Результаты электрохимических испытаний в щелочной среде (NaOH):
1 – чистая сталь У8А.
2 – У8А + тиомочевина
3 – У8А + тиомочевина + ZnO 0.05% масс.
4 – У8А + тиомочевина + ZnO 0.1% масс.
5 – У8А + тиомочевина + ZnO 0.15% масс.
6 – У8А + тиомочевина + ZnO 0.2% масс.

На основании полученных зависимостей можно также отметить различный механизм формирования ДЭС на поверхности чистой стали, стали, обработанной раствором тиомочевины, с оной стороны (красные и черные маркеры), и образцов, обработанных суспензией частиц оксида цинка (закономерности 3 - 6), с другой стороны. Видно, что значение электродного потенциала существенно уменьшается на первоначальном этапе выдержки электрода в растворе для чистой стали и стали, обработанной раствором тиомочевины. В случае использования наночастиц оксида цинка напротив, наблюдается увеличение электродного потенциала на начальном этапе. Это однозначно свидетельствует о наличие химических взаимодействий на границе раздела металл – раствор электролита.

В кислой среде (рисунок 4.8) добавление наночастиц ZnO также демонстрирует выраженную тенденцию улучшения коррозионных свойств стали (зависимости 4 – 6). Однако, в данном случае, при максимальном содержании НЧ в суспензии не наблюдается отклонений, как в щелочной среде. Четкая закономерность наблюдается во всем диапазоне исследуемых концентраций, и максимальная коррозионная устойчивость наблюдается для образцов стали обработанных в суспензии с С (ZnO) = 0,2 % масс.

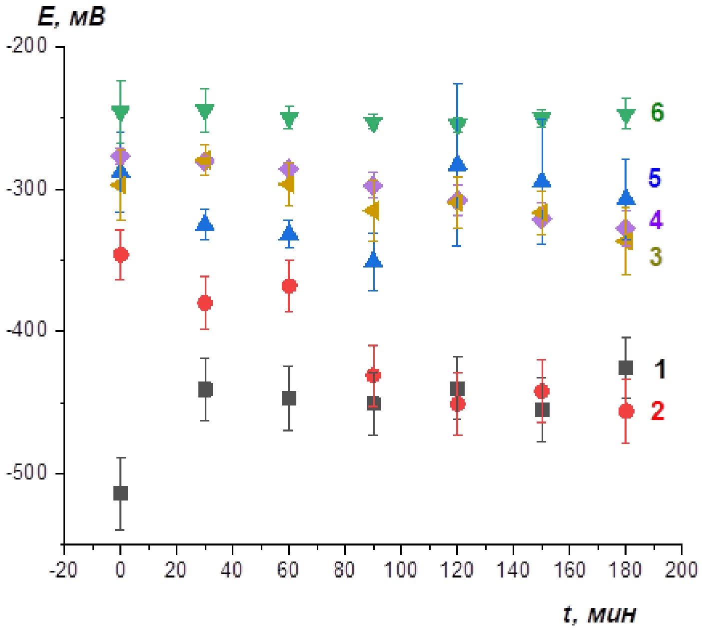

Рисунок 4.8 – Результаты электрохимических испытаний в кислой среде (HCl):
1 – чистая сталь У8А.
2 – У8А + тиомочевина
3 – У8А + тиомочевина + ZnO 0.05% масс.
4 – У8А + тиомочевина + ZnO 0.1% масс.
5 – У8А + тиомочевина + ZnO 0.15% масс.
6 – У8А + тиомочевина + ZnO 0.2% масс.

4.2.2 Ингибитор коррозии на основе экстракта пихты и наночастиц ZnO

На рисунках 4.9 и 4.10 представлены результаты электрохимических испытаний образцов обработанных и необработанных ингибитором на основе экстракта пихты с добавлением наночастиц оксида цинка в щелочной и кислой средах, соответственно.

Как в щелочной (рисунок 49), так и в кислой (рисунок 4.10) среде добавление наночастиц приводит к увеличению значения электродного потенциала. Это свидетельствует об увеличении коррозионной устойчивости стали, обработанной ингибитором, содержащим наночастицы для всего диапазона исследуемых концентраций.

На основании полученных зависимостей можно также отметить различный механизм формирования ДЭС на поверхности чистой стали и стали, обработанной раствором экстракт пихты с добавлением наночастиц оксида цинка. Это однозначно свидетельствует о наличие химических взаимодействий на границе раздела металл – раствор электролита.

В обеих средах использование экстракта пихты демонстрирует выраженную тенденцию улучшения коррозионных свойств стали. Однако, в случае щелочной среды удалось достичь ещё большего увеличения коррозионного потенциали при добавление наночастиц оксида цинка. Для кислой среды такая зависимость не была показана.

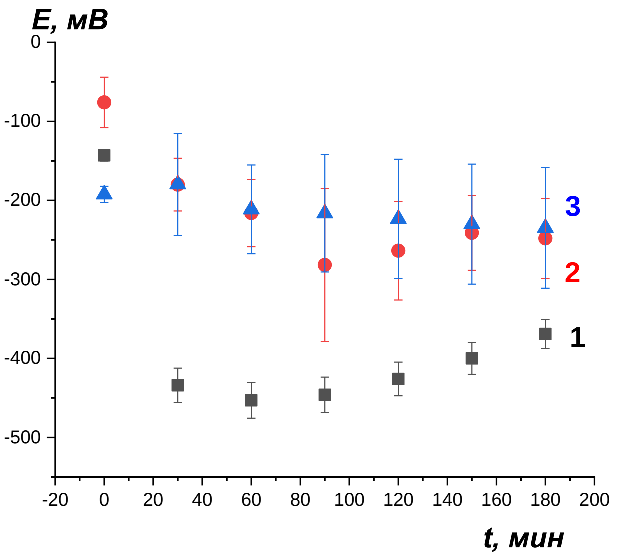

Рисунок 4.9 – Результаты электрохимических испытаний в щелочной среде (NaOH):
1 – чистая сталь У8А.
2 – У8А + экстракт пихты;
3 – У8А + экстракт пихты + ZnO 0.2% масс.

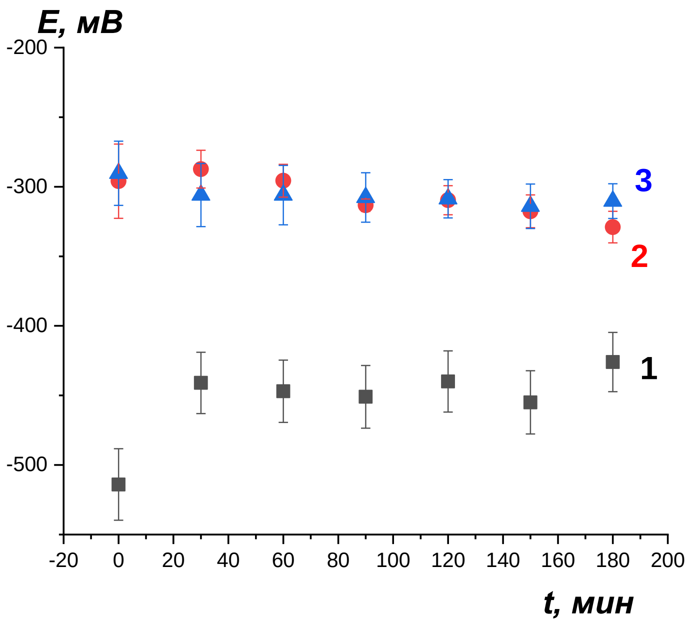

Рисунок 4.10 – Результаты электрохимических испытаний в кислой среде (HCl):
1 – чистая сталь У8А.
2 – У8А + экстракт пихты;
3 – У8А + экстракт пихты + ZnO 0.2% масс.

4.2.3 Корреляция потенциометрических испытаний

Для количественного сравнения полученных результатов мы использовали значение установившегося равновесного электродного потенциала (таблица 4.1)

Таблица 4.1**.** Равновесные потенциалы У8А ($E_{равн}$), мВ.

Ингибитор	0,1 М HCl (pH=1)	0.1 M NaOH (pH=13)
–	-426	-369
Тио	-456	-461
Тио + ZnO 0,05 % масс.	-336	-295
Тио + ZnO 0,1 % масс.	-327	-210
Тио + ZnO 0,15 % масс.	-307	-54
Тио + ZnO 0,2 % масс.	-247	-172
Экстракт пихиты	-329	-248
Экстракт пихиты + ZnO 0,1 % масс.	-310	-234

Из таблицы видно, что добавка частиц оксида цинка позволяет в 1,72 раза увеличить коррозионную устойчивость стали в кислой среде и в 6,8 раз в щелочной среде тиомочевины. В случае использования экстракта пихты, добавка частиц оксида цинка позволяет в 1,37 раз увеличить коррозионную устойчивость стали в кислой среде и в 1,57 раз в щелочной среде.

4.3 Коррозионные диаграммы стали и ингибитором

Для оценки поведения ингибитора в условиях наложения внешней разности потенциалов были получены потенцидинамические кривые образцов стали с ингибиторами различного состава (рисунок 4.11). Из данных зависимостей были рассчитаны четыре параметра коррозионных процессов: ток коррозии, потенциал коррозии, равновесные потенциалы окислителя и восстановителя (таблица 4.2).

Таблица 4.2**.** Параметры коррозии стали У8А в растворе Рингера, измеренные в режиме потенциодинамических испытаний

Ингибитор	$I_{корр}$, мкА	$E_{корр}$, В	E_{OX}, В	E_{RED} , В
–	6,92	-0,291	-0,309	-0,283
Масло пихты	3,72	-0,276	-0291	-0,268
Масло пихты + НЧ ZnO	2,85	-0,269	-0,282	-0,262
–	7,5	-0,281	-0,346	-0,261
Тиомочевина	6,9	-0,31	-0,35	-0,288
Тиомочевина + НЧ ZnO	4,4	-0,263	-0,324	-0,236

Наиболее показательным параметром является ток коррозии. Минимально значение получено для систем с маслом пихты. Снижение тока коррозии наблюдается практически в два раза по сравнению с исходной поверхностью. Системы с тиомочевиной позволяют снизить ток коррозии только при добавлении наночастиц.

Таким оброазом, можно сделать вывод о том, что добавка ингибитора на основе наночастиц осксида цинка в растворе масла пихты позволяет максимально улучшить антикоррозионные свойства образцов.

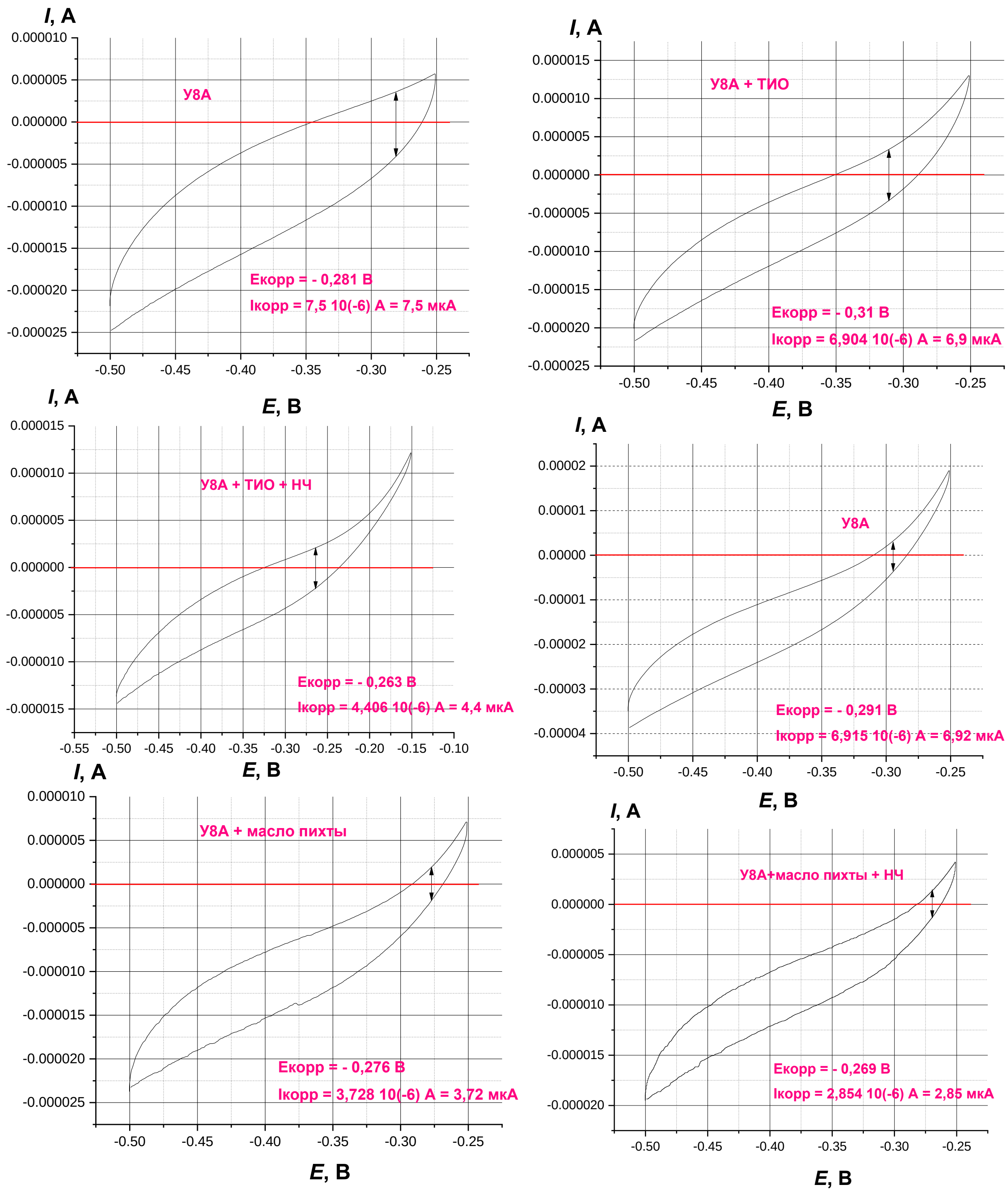

Рисунок 4.11 – Расчёт параметров коррозии на потенциодинамических кривых, обработанных и не обработанных разными ингибиторами

На рисунке 4.12 представлены коррозионные диаграммы, зарегистрированные в режиме ЦВА. По графикам можно наглядно оценить изменений всех четырех параметров коррозии при использовании масла пихты с наночастицами: помимо снижения тока коррозии видно смещение равновесных потенциалов восстановителя и окислителя в более положительную и отрицательную области, соответственно.

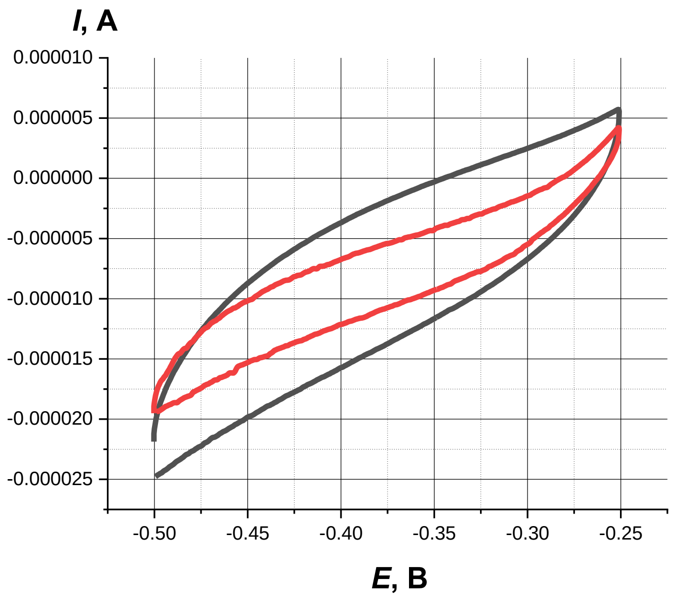

Рисунок 4.12 – Сравнение потенциодинамических кривых чистой стали и стали обработанной эмаслом пихты с добавлением наночастиц ZnO

4.4 Иингирбитор на основе акрилового лака и наночастиц оксида цинка

Для испытания образцов покрытых акриловым лаком были выбраны две среды: смесь азотной и соляной кислот и камера солевого тумана.

В агрессивной смеси кислот оба вида образцов: покрытые только акриловым лаком и акриловым лаком с добавлением наночастиц успешно защищали металл в первые два часа эксперимента (рисунок 4.13 (1, 2)). В последствии произошло отслоение лака и стравливание металла, для образцов покрытых обычным лаком это произошло за 6 часов (рисунок 4.12 (3)), а для образцов покрытых лаком с добавлением наночастиц оксида цинка подобный эффект наблюдался только после 8 часов нахождения в агрессивной коррозионной среде (рисунок 4.12 (4)).

Во влажной атмосфере насыщенного NaCl образцы покрытые лаком и лаком с добавлением наночастиц были выдержаны в течение 10 дней (рисунок 4.13). В ходе эксперимента было отмечено быстрое появление коррозионных пятен на участках образцов плохо покрытым лаком. Однако на примере трех образцов покрытых акриловым лаком без наночастиц оксида цинка, можно сделать вывод о том, что даже полностью покрытые образцы имеют очевидные потемнения, связанные с коррозионными процессами в то время как на образцах с наночастицами этого не было обнаружено. Несмотря на разницу между параллельными экспериментами, видно, что воспроизводимость внутри одного опыта удовлетворительная.

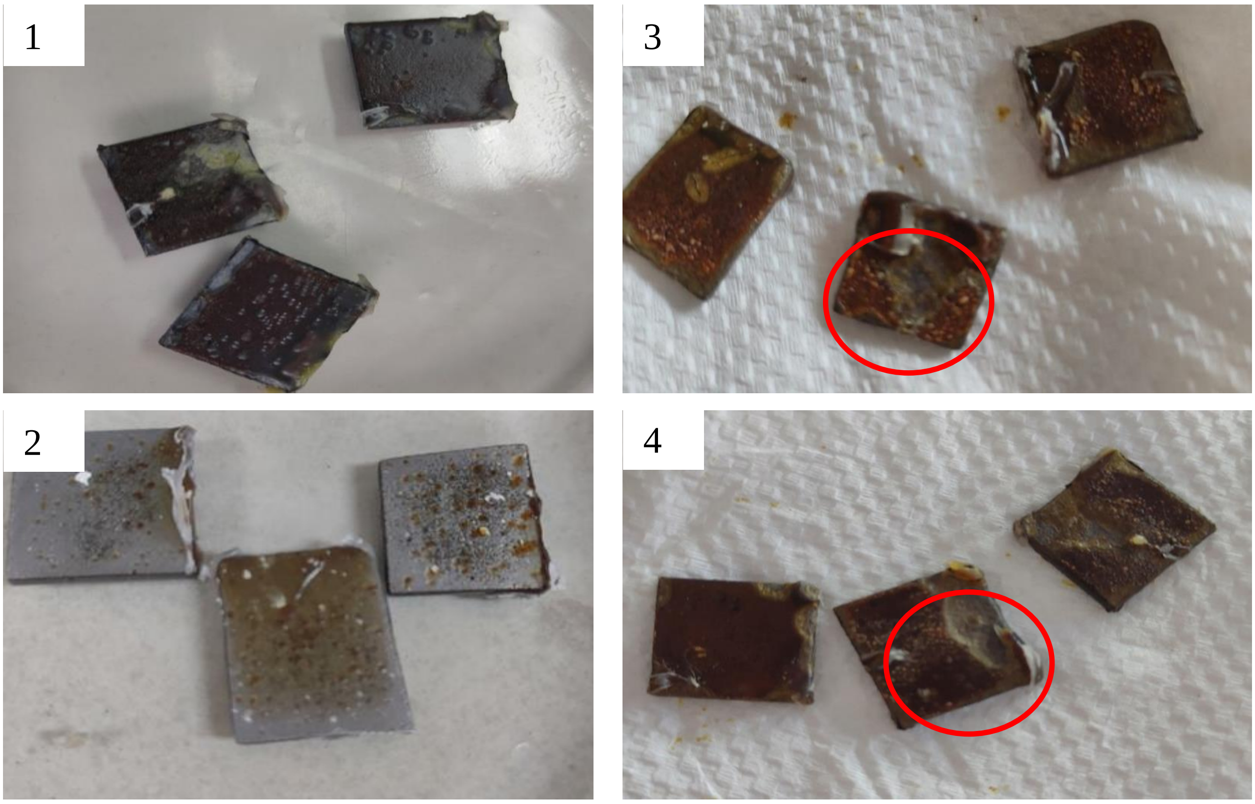

Рисунок 4.13 – Результаты испытаний в агресивной смеси азотной и соляной кислот:
1 – Образцы покрытые лаком без добавления НЧ ZnO после 2 часовой выдежки
2 – Образцы покрытые лаком с добавления НЧ ZnO после 2 часовой выдежки
3 – Образцы покрытые лаком без добавления НЧ ZnO после 6 часовой выдежки
4 – Образцы покрытые лаком с добавления НЧ ZnO после 8 часовой выдежки

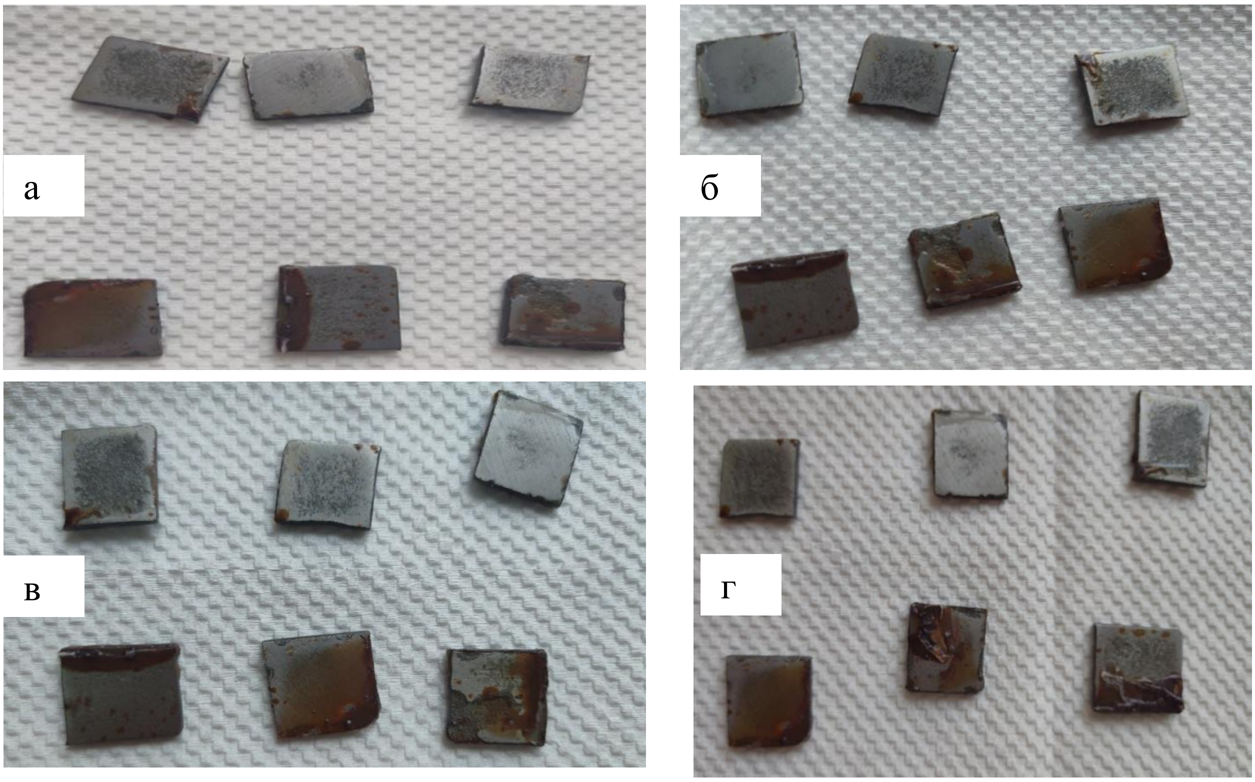

Рисунок 4.14 – Результаты испытаний в атмосфере насыщенного NaCl
(сверху образцы покрытые лаком с НЧ, снизу – обычным лаком):
а – 1 день, б – 3 день; в – 7 день, г – 10 день

5 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Темой проекта является «Разработка ингибитора коррозии металлов на основе суспензий наночастиц оксида цинка». Предлагаемое в исследовании решение актуально как для производителей деталей из низколегированной стали, так и для предприятий, эксплуатирующих металлическое оборудование.

Цель данного раздела заключается в оценке перспективности разработки и планировании финансовой и коммерческой ценности конечного продукта, предлагаемого в рамках НИР. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы: будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, каков бюджет научного исследования, какое время будет необходимо для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- оценка коммерческого потенциала разработки;
- планирование научно-исследовательской работы;
- расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Целью магистерской диссертации является разработка ингибитора коррозии металлов на основе суспензий наночастиц оксида цинка.

5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Наночастицы, заполняя дефекты и трещины на поверхности металла, замедляют коррозионные разрушения. В работе предложено использовать золи наночастиц оксидов металлов в комбинации с раствором органического ингибитора (тиомочевина).

Целью учебно-исследовательской работы является оценка возможности использования наночастиц металлов ZnO в смеси с тиомочевиной в качестве ингибитора коррозии для инструментальной стали У8А. В настоящей работе предлагается использовать частицы оксида цинка, так как они обладают высокой адгезионной способностью, которая может быть усилена при переходе на наномасштабный уровень. Выдержка металлов в растворах наночастиц позволяет последним размещаться преимущественно в щелях и трещинах, сглаживая дефектные поверхности и увеличивая, таким образом, коррозионную устойчивость. В качестве ингибитора выбрана тиомочевина, который активно используется в промышленных масштабах как пассиватор при коррозии.

5.1.1 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

В процесс исследования рассматривались две конкурирующие разработки:

1. Исследование антикоррозионной способности наносмешанного оксида металла пигментное дисперсное алкидное покрытие и его оптимизация для стали А36;

2. Исследование гидрофобного нано-TiO_2 покрытия и его свойств для коррозионной защиты металлов.

В таблице 5.1 представлено сравнение разработок-конкурентов и разработки данного НИ с точки зрения технических и экономических критериев оценки эффективности.

Таблица 5.1 – Сравнение конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	**Вес критерия**	**Баллы**			**Конкурентоспособность**		
		$Б_ф$	$Б_{к1}$	$Б_{к2}$	$К_ф$	$К_{к1}$	$К_{к2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1.Устойчив к агломерацию	0,14	5	3	3	0,7	0,42	0,42
2. Размер частицы	0,13	5	4	2	0,65	0,52	0,26
3. Выдерживание высоких температур	0,08	4	1	5	0,32	0,08	0,4
4. Коррозионная стойкость	0,08	5	2	3	0,4	0,16	0,24
5. Технологичность	0,03	5	5	5	0,15	0,15	0,15
6. Эффективность работы	0,16	5	2	2	0,8	0,32	0,32
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Реализация продукта	0,1	5	5	5	0,5	0,5	0,5
2. Уровень охвата рынка	0,03	4	5	3	0,12	0,15	0,09
3. Предполагаемая цена	0,08	5	5	3	0,4	0,4	0,24
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	3	4	0,4	0,24	0,32
5. Финансирование научной разработки конкурентных товаров и разработок	0,03	5	4	5	0,15	0,12	0,15
6. Срок выхода на рынок	0,03	5	5	5	0,15	0,15	0,15
7. Наличие сертификации разработки	0,03	5	4	4	0,15	0,12	0,12
Итого	**1**	**82**	**64**	**64**	**4,89**	**3,33**	**3,36**

Примечание: $Б_ф$ – баллы исследуемого НИР; $Б_{к1}$ – баллы конкурента 1; $Б_{к2}$ – баллы конкурента 2; $К_ф$ – конкурентоспособность исследуемого НИР; $К_{к1}$ – конкурентоспособность конкурента 1; $К_{к2}$ – конкурентоспособность конкурента 2.

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбере-жения, приведенные в таблице 5.1, подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле 1:

$$К = \sum В_i Б_i , \quad (1)$$

где К – конкурентоспособность научной разработки или конкурента; В – $Б_i$ – вес показателя (в долях единицы); $В_i$ – балл i-го показателя.

Из анализа существующих конкурентных технических решений (таблица 5.1) следует, что предлагаемая технология использование золей наночастиц оксидов металлов в качестве ингибиторов коррозии основана на новых способах изготовлении высокоэффективных антикоррозионных суспензии вводя наночастицы неактивных материалов в состав традиционных ингибиторов. Кроме того, можно заметить, что у конкурентов комплексный подход к проблеме коррозии практически не описан. Основная часть исследования описывает либо способы очистки поверхности, либо методы ингибирования металлов. Важно заметить, что такие критерии, эффективность работы ингибитора, устойчивость к агломерации и размер частиц выше, чем у конкурентов, тем самым использование наночастиц оксидов металлов в составе органических ингибиторов является более перспективным.

В результате проведенного анализа можно сделать вывод, что предлагаемое в данной ВКР решение обладает высокой степенью конкурентоспособности.

5.1.2 SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта, в этой работе проведен SWOT-анализ с детальной оценкой сильных и слабых сторон исследовательского проекта, а также его возможностей и угроз.

Первый этап, составляется матрица SWOT, в которую описаны слабые и сильные стороны проекта и выявленные возможности и угрозы для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде, приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.2 – Матрица SWOT-анализа

Сильные стороны	Слабые стороны
С1. Простое в сборке и обращении оборудование.	Сл1. Дороговизна оборудования
С2. Квалифицированная проектная команда	Сл2. Получение продукта в малых количествах
С3. Доступность сырья.	Сл3. Необходимость поддерживать качество готового продукта
С4. Наличие бюджетного финансирования	Сл4. Высокие требования к точности изготовления продукта.
Возможности	**Угрозы**
В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ	У1. Отсутствие спроса на технологии производства
В2. Появление дополнительного спроса на технологию.	У2. Ограничения на экспорт технологии
В3. Получение чистого продукта.	У3. Введения дополнительных государственных требований к стандартизации и сертификации продукции
В4. Спрос на экологически безопасную продукцию	У4. Возможный рост стоимости сырья

На втором этапе на основании матрицы SWOT строятся интерактивные матрицы возможностей и угроз, позволяющие оценить эффективность проекта, а также надежность его реализации. Соотношения параметров представлены в таблицах 5.3–5.6.

Таблица 5.3 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и сильные стороны»

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		С1	С2	С3	С4
	В1	+	+	–	+
	В2	+	–	+	–
	В3	–	+	+	–
	В4	+	+	+	+

Таблица 5.4 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и слабые стороны»

Слабые стороны проекта					
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	В1	–	–	+	+
	В2	+	+	–	+
	В3	–	–	–	–
	В4	–	–	–	–

Таблица 5.5 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и сильные стороны»

Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		С1	С2	С3	С4
	У1	+	+	+	+
	У2	–	+	–	–
	У3	–	–	–	–
	У4	–	–	–	–

Таблица 5.6 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и слабые стороны»

Слабые стороны проекта					
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	У1	–	–	–	–
	У2	–	–	+	+
	У3	–	–	–	–
	У4	–	–	–	–

Результаты анализа представлены в итоговую таблицу 5.7.

Таблица 5.7 – Итоговая таблица SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта С1. Простое в сборке и обращении оборудование. С2. Квалифицированная проектная команда С3. Доступность сырья. С4. Наличие бюджетного финансирования	**Слабые стороны научно-исследовательского проекта** Сл1. Дороговизна оборудования Сл2. Получение продукта в малых количествах Сл3. Необходимость поддерживать качество готового продукта Сл4. Высокие требования к точности изготовления продукта.
Возможности В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на технологию. В3. Получение чистого продукта. В4. Спрос на экологически безопасную продукцию.	**Направления развития** В1С1С2С3. Оборудование ИШНПТ ТПУ позволяют изготавливать изделия по данной технологии. В2С1С3. Высокая эффективность продукции с экологичностью позволяют расширить спрос, использование новейшей информации и технологий соответствует потенциальному спросу на новые разработки. В3С2С3. Высокая антикоррозионные свойства продукции являются хорошим основанием для внедрения технологии в промышленные области. В4С2С3С4. Простота изготовления, ипользование малого объёма сырь, высокая коррозионная стойкость продукции являются основой для экспорта за рубеж и выхода на мировой рынок.	**Сдерживающие факторы** В1Сл3Сл4. Никакие возможности оборудования не уберегут на 100% продукцию от погрешностей и неточностей. В2Сл1Сл2Сл4. Появлению спроса может помешать наличие традиционных предложений на рынке ингибиторов.
Угрозы У1. Отсутствие спроса на технологии производства У2. Ограничения на экспорт технологии У3. Введения дополнительных государственных требований к	**Угрозы развития** У1С1С2С3С4. Несмотря на снижение стоимости разработок конкурен-тов, наши продукты имеют луч-шие механические свойства, больше перспектив развития. У1С2. Наши продукты обладают лучшими механическими свой-ствами, являются более привле-	**Уязвимости:** У2Сл1Сл2 Недостаточность литературных данных, долгая реализация цикла производства вместе с исследованиями могут дать выиграть время конкурентам.

стандартизации и сертификации продукции У4. Возможный рост стоимости сырья	кательными мировом рынке	

Анализ интерактивных матриц показывает, что у проекта гораздо больше сильных сторон. Но все же существуют некоторые угрозы для внедрения проекта, такие как дороговизна оборудования и получения продукта в малых количествах, однако, развитие технологий со временем нивелирует данные трудности.

5.2 Планирование научно-исследовательских работ

5.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса научно-исследовательских работ осуществляется в порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение количества исполнителей для каждой из работ;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для оптимизации работ удобно использовать классический метод линейного планирования и управления.

Результатом такого планирования является составление линейного графика выполнения всех работ. Порядок этапов работ и распределение исполнителей для данной научно-исследовательской работы, приведен в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	Научный руководитель
	2	Составление и утверждение плана магистерской диссертации	Инженер, научный руководитель
Выбор способа решения поставленной задачи	3	Обзор научной литературы	Инженер
	4	Выбор методов исследования	Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Планирование эксперимента	Инженер, научный руководитель
	6	Получение наночастиц оксида цинка методами химического осаждения	Инженер
	7	Испытание суспензии на основе тиомочевины с добавлением	Инженер

		наночатиц методами гравиметрии и потенциометрии	
	8	Получение РЭМ изображений подготовленных образцов	Инженер
Обобщение и оценка результатов	9	Обработка полученных данных	Инженер
	10	Оценка правильности полученных результатов	Инженер, Научный руководитель
Оформление отчета по НИР	11	Составление пояснительной записки.	Инженер

5.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения

При проведении научных исследований основную часть стоимости разработки составляют трудовые затраты, поэтому определение трудоемкости проводимых работ является важным этапом составления бюджета.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости использована следующая формула:

$$t_{\text{ожi}} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}, \tag{5.1}$$

где $t_{\text{ож}i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i-ой работы, человеко-дни;

$t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i-ой работы, человеко-дни;

$t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i-ой работы, человеко-дни.

Зная величину ожидаемой трудоемкости, можно определить продолжительность каждой i-ой работы в рабочих днях Тpi, при этом учитывается параллельность выполнения работ разными исполнителями. Данный расчёт позволяет определить величину заработной платы.

$$T_{\text{р}_i} = \frac{t_{\text{ожi}}}{\text{Ч}_i}, \tag{5.2}$$

где $T_{\text{р}i}$ – продолжительность одной работы, рабочие дни;

$t_{\text{ож}i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, человеко-дни;

Ч_i – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Для перевода длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, необходимо воспользоваться формулой (4.3):

$$T_{ki.инж} = T_{pi} \cdot k_{кал}, \tag{5.3}$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i-й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i-й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – календарный коэффициент.

Календарный коэффициент определяется по формуле:

$$k_{кал.инж} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} = \frac{365}{365-104-14} = 1,48 \tag{5.4}$$

где $T_{кал}$ – общее количество календарных дней в году; $T_{вых}$ – общее количество выходных дней в году; $T_{пр}$ – общее количество праздничных дней в году.

Расчеты временных показателей проведения научного исследования обобщены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	**Трудоёмкость работ**						**Длительность работ в рабочих днях** T_{pi}	**Длительность работ в календарных днях** T_{ki}
	t_{min}, чел-дни		t_{max}, чел-дни		$t_{ожi}$, чел-дни			
	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика		1		3		1,8	1,8	3
Составление и утверждение плана магистерской диссертации	3	3	6	7	4,2	4,6	4,6	7
Обзор научной литературы	7		10		8,2		8,2	12
Выбор методов исследования	1		3		1,8		1,8	3
Планирование эксперимента	2	2	4	4	2,8	2,8	2,8	4

Получение наночастиц оксида цинка методами химического осаждения	7		9		7,8		7,8	11
Испытание суспензии на основе тиомочевины с добавлением наночатиц методами гравиметрии и потенциометрии	8		10		8,8		8,8	13
Получение РЭМ изображений подготовленных образцов	5		7		5,8		5,8	9
Обработка полученных данных	7		10		8,2		8,2	12
Оценка правильности полученных результатов	6	2	8	4	6,8	3,4	6,8	10
Составление пояснительной записки.	7		10		8,2		8,2	12
Итого:	53	8	76	18	62,6	12,6	64,8	96

Примечание: Исп. 1 – инженер, Исп. 2 –научный руководитель.

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 5.10).

Таблица 5.10 – Диаграмма Ганта

№	Вид работ	Исп	T_{ki}, кал. дн.	Продолжительность работ											
				февр			март			апр			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	Исп2	3												
2	Составление и утверждение плана магистерской диссертации	Исп1 Исп2	7												
3	Обзор научной литературы	Исп1	12												
4	Выбор методов исследования	Исп1	3												
5	Планирование эксперимента	Исп1 Исп2	4												

№	Вид работ	Исп	$T_{кi}$, кал. дн.	Продолжительность работ											
				февр			март			апр			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
6	Получение наночастиц оксида цинка методами химического осаждения	Исп1	11												
7	Испытание суспензии на основе тиомочевины с добавлением наночатиц методами гравиметрии и потенциометрии	Исп1	13												
8	Получение РЭМ изображений подготовленных образцов	Исп1	9												
9	Обработка полученных данных	Исп1	12												
10	Оценка правильности полученных результатов	Исп1	12												
11	Составление пояснительной записки.	Исп1	12												

Примечание:
– Исп. 1 (инженер), – Исп. 2 (научный руководитель)

5.3 Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета научно-технического исследования учитывались все виды расходов, связанных с его выполнением. В состав затрат на создание проекта включается величина всех расходов, необходимых для реализации комплекса работ, составляющих содержание данной разработки. Расчет сметной стоимости ее выполнения производится по следующим статьям затрат:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы НИР.

5.3.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Материальные затраты отражают стоимость приобретенных материалов и сырья, которые входят в состав вырабатываемой продукции, образуя ее основу, или являются необходимыми компонентами при изготовлении продукции (таблица 5.11).

Таблица 5.11 – Затраты на получение суспензии, состоящие из НЧ ZnO – 0,15 % и тиомочевины – 0,5 %.

Наименование статей	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Итого затраты, руб.
Тиомочевина ГОСТ 6344-73	кг	0,1	347,80	34,78
Порошок цинка азотнокислый, кг.	кг	0,295	1900	580,21
Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72, л	л	1	14	14
Мыло туалетное ГОСТ 28546- 2002 ГОСТ 790-89	штук	1	35	35
Очки защитные ГОСТ Р 12.4.013-97, шт.	штук	1	58	58
Перчатки резиновые, технические ГОСТ 20010-93, пар	пар	1	12	12
Итого:				734,26

5.3.2 Расчет амортизации специального оборудования

Расчет сводится к определению амортизационных отчислений, так как оборудование было приобретено до начала выполнения данной работы и эксплуатировалось раннее, поэтому при расчете затрат на оборудовании учитываем только рабочие дни по данной теме.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации: рассчитывается по формуле:

$$H_A = \frac{1}{n}, \tag{5.5}$$

где *n*– срок полезного использования в количестве лет.

Амортизация оборудования рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{H_A И}{12} \cdot m, \tag{5.6}$$

где $И$ – итоговая сумма, тыс. руб.; m – время использования, мес.

Таблица 5.12 – Затраты на оборудование

№ п/п	Наименование Оборудования	Кол-во ед.	Срок полезного использования, лет	Время использования, мес.	H_A, %	Цена оборудования, руб.	Амортизация
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Аналитические весы Acculab ALC-110d4 (110г / 0,0001г)	1	10	0,89	10	99000	734,25
2	Мультиметр VC980CA+	1	5	0,89	20	1250	18,54
3	Нано Распылительная Сушилка Nanospray Drying B-90	1	7	0,33	14,3	700000	2,750
Итого:		3502,79 руб.					

5.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

В данном разделе рассчитывается заработная плата инженера и руководителя, помимо этого необходимо рассчитать расходы по заработной плате, определяемые трудоемкостью проекта и действующей системой оклада.

Основная заработная плата $З_{осн}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_р, \tag{5.7}$$

где $З_{дн}$ – среднедневная заработная плата, руб.; $T_р$ – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн. (таблица 4.9).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$З_{дн} = \frac{З_м \cdot M}{F_д} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3\ руб., \tag{5.8}$$

где $З_м$ – месячный должностной оклад работника, руб.; $F_д$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дней; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

– при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;

– при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$З_{дн} = \frac{З_м \cdot M}{F_д} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1\ руб.. \tag{5.9}$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

$$З_м = З_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_д) k_р = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \; руб. \qquad (5.10)$$

– для инженера:

$$З_м = З_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_д) k_р = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \; руб., \qquad (5.11)$$

где $З_{тс}$ – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равен 0,3; $k_д$ – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; $k_р$ – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Таблица 5.13 – Баланс рабочего времени исполнителей

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	52/14	104/14
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	48/5	24/10
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	213

Таблица 5.14 – Расчет основной заработной платы исполнителей

Исполнители НИ	$З_{тс}$, руб	$k_{пр}$	$k_д$	$k_р$	$З_м$, руб	$З_{дн}$, руб	$Т_р$, раб.дн.	$З_{осн}$, руб
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,3	51285	2147,3	12,6	27055,98
Инженер	17000	0,3	0,2	1,3	33150	1743,1	62,6	109118,06
Итого:								136174,04

5.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

– для руководителя:

$$З_{доп} = К_{доп} \bullet З_{осн} = 0,15 \bullet 27055,98 = 4058 руб.. \qquad (5.12)$$

– для инженера:

$$З_{доп} = К_{доп} \bullet З_{осн} = 0,15 \bullet 109118,06 = 16367 руб., \qquad (5.13)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

5.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$З_{внеб} = К_{внеб}(З_{осн} + З_{доп}) = 0{,}3 \bullet (27055{,}98 + 4058) = 9566{,}19\,руб.. \quad (5.14)$$

– для инженера:

$$З_{внеб} = К_{внеб}(З_{осн} + З_{доп}) = 0{,}3 \bullet (109118{,}06 + 16367) = 37666{,}5\,руб., \quad (5.15)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

5.3.6 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д.

Величина накладных расходов определяется по формуле

$$З_{накл} = (\text{сумма статей}\,1 \div 5) \cdot k_{нр}, \quad (5.16)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,16.

Накладные расходы в целом:

$$З_{накл} = (734{,}26 + 3502{,}79 + 136174{,}04 + 20425 + 47232{,}69) \bullet К_{нр} = 208068{,}78 \bullet 0{,}16 = 33291\,руб.$$

5.3.7 Бюджетная стоимость НИР

Таблица 5.15 – Группировка затрат по статьям

Статьи							
1	2	3	4	5	6	7	8
Амортизация	Сырье, материалы	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов	Накладные расходы	Стоимость бюджета
3502,79	734,26	136174,04	20425	47232,69	208068,78	33291	**241360**

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется бюджет НИ «Разработка ингибитора коррозии металлов на основе суспензий наночастиц оксида цинка» по форме, приведенной в таблице 4.16. В таблице также представлено определение бюджета затрат двух конкурирующих научно-исследовательских проектов.

Таблица 4.16 – Группировка затрат по статьям

№	Наименование статьи	Сумма, руб.			Примечание
		Текущий Проект	Исп.2	Исп.3	
1	Материальные затраты НИР	734,26	3438,23	6142,38	Пункт 5.2.3.1
2	Затраты на специальное оборудование	3502,79	9844,5	21334,64	Пункт 5.2.3.2
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	136174,04	136174,04	136174,04	Пункт 5.2.3.3
4	Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	20425	20425	20425	Пункт 5.2.3.3
5	Отчисления во внебюджетные фонды	47232,69	47232,69	47232,69	Пункт 5.2.3.4
6	Накладные расходы	33291	34255	35766	Пункт 5.2.3.5
Бюджет затрат НИР		241360	251369	267075	Сумма ст. 1- 6

Где: *Исп.2 – Аналог 1*

Исп.3- Аналог 2

5.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Для определения эффективности исследования рассчитан интегральный показатель эффективности научного исследования путем определения интегральных показателей финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

5.4.1 Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования

Для определения эффективности исследования рассчитан интегральный показатель эффективности научного исследования путем определения интегральных показателей финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получен в ходе оценки бюджета затрат трех вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принят за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносится финансовые значения по всем вариантам исполнения.

В качестве аналогов данной НТР рассмотрены:

1) Исследование антикоррозионной способности наносмешанного оксида металла пигментное дисперсное алкидное покрытие и его оптимизация для стали A36 – вариант 1.

2) Исследование гидрофобного нано-TiO_2 покрытия и его свойств для коррозионной защиты металлов – вариант 2.

Вариант 3 – текущая НТР (Использование золей наночастиц оксидов металлов в качестве ингибиторов коррозии).

Интегральный финансовый показатель вариантов выполнения проекти-руемого объекта определялся по формуле:

$$I_{\text{финр}}^{исп.i} = \frac{\Phi_{\text{р}i}}{\Phi_{\max}}, \tag{5.17}$$

где $I_{\text{финр}}^{исп.i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{\text{р}i}$ – стоимость i-го варианта исполнения;

$\Phi_{\max}$ – максимальная стоимость исполнения.

Фтекущ.проект = 241360 руб, Фисп.1 = 251369 руб, Фисп.2 = 267075 руб.

$$I_{\text{финр}}^{\text{Вар.1}} 251369 \ / 267075 = 0{,}94;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{Вар.2}} 267075 \ / 267075 = 1;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{Вар.3}} 241360 \ / 267075 = 0{,}9.$$

В результате расчета консолидированных финансовых показателей по трем вариантам разработки вариант 1 (текущий проект) с меньшем перевесом признан считается более приемлемым с точки зрения финансовой эффективности.

5.4.2 Интегральный показатель ресурсоэффективности

Вариантов выполнения НИР (I_{pi}) определен путем сравнительной оценки их характеристик, распределенных с учетом весового коэффициента каждого параметра (таблица 5.17).

Таблица 5.17 – Сравнительная оценка характеристик вариантов НИР

Объект исследования / Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Исп.2	Исп.3
1. Безопасность при использовании установки	0,2	3/0,6	4/0,8	5/1
2. Стабильность работы	0,25	4/1	5/1	5/1,25
3. Нажедность	0,3	3/0,9	4/1,2	4/1,2
4. Ремонтопригодность	0,25	5/1,25	5/1,25	5/1,25
ИТОГО	1	14/3,75	18/3,75	19/4,6

Расчет интегрального показателя для разрабатываемого проекта:

$$I_{p-вар1} = 3\times0{,}2+4\times0{,}25+3\times0{,}3+5\times0{,}25 = 3{,}75;$$

$$I_{p-вар2} = 4\times0{,}2+5\times0{,}25+4\times0{,}3+5\times0{,}25 = 4{,}25;$$

$$I_{p-вар3} = 5\times0{,}2+5\times0{,}25+4\times0{,}3+5\times0{,}25 = 4{,}7;$$

5.4.3 Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки

Вычисляется на основании показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.i} = \frac{I_{p-исп.i}}{I_{финр}^{исп.i}}. \qquad (20)$$

$$I_{вар1} = \frac{3{,}75}{0{,}94} = 3{,}99; \quad I_{вар2} = \frac{4{,}25}{1} = 4{,}25; \quad I_{вар3} = \frac{4{,}7}{0{,}9} = 5{,}22.$$

Далее интегральные показатели эффективности каждого варианта НИР сравнивались с интегральными показателями эффективности других вариантов с целью определения сравнительной эффективности проекта (таблица 5.18).

Таблица 5.18 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,9	0,95	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,7	3,75	4,25
3	Интегральный показатель эффективности	5,22	3,99	4,25
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,76	0,81

Сравнение среднего интегрального показателя сопоставляемых вариантов позволило сделать вывод о том, что наиболее финансово- и ресурсоэффективным является вариант 1 (текущий проект). Наш проект является более эффективным по сравнению с конкурентами.

Выводы по разделу финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. Результатом проведенного анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации НИР как наиболее предпочтительного и рационального по сравнению с остальными.

2. При проведении планирования был разработан план-график выполнения этапов работ для руководителя и инженера, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителей. Определено следующее: общее количество календарных дней для выполнения работы – 96 дней; общее количество календарных дней, в течение которых работал инженер, – 86; общее количество календарных дней, в течение которых работал руководитель, – 15;

3. Составлен бюджет проектирования, позволяющий оценить затраты на реализацию проекта, которые составляют 241360 руб.;

4. По факту оценки эффективности НИР, можно сделать выводы:

1) значение интегрального финансового показателя НИР составляет 0,9, что является показателем того, что НИР является финансово выгодной по сравнению с аналогами;

2) значение интегрального показателя ресурсоэффективности НИР составляет 4,7, по сравнению с 3,75 и 4,25;

3) значение интегрального показателя эффективности НИР составляет 5,22, по сравнению с 3,99 и 4,25, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в НИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.

6 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Научно-исследовательская работа была выполнена в Научно-образовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии», ТПУ. Рабочее место, где была выполнена основная работа, находится в 206 аудитории 15 корпуса ТПУ по адресу проспект Ленина, 2Ас1.

В настоящей работе предлагается использовать частицы оксида цинка в качестве ингибитора коррозии, так как они обладают высокой адгезионной способностью, которая может быть усилена при переходе на наномасштабный уровень. Выдержка металлов в растворах наночастиц позволяет последним размещаться преимущественно в щелях и трещинах, сглаживая дефектные поверхности и увеличивая, таким образом, коррозионную устойчивость. Результаты работы представляют научный и практический интерес в области исследования проблем защиты стали от коррозии.

Экспериментальные работы проходили на базе одной лабораторий:

- лаборатория отделения «Наноматериалов и нанотехнологий», Инженерная школа новых производственных технологий Томского политехнического университета (НМНТ ИШНПТ ТПУ), г. Томск.

Лаборатория укомплектована следующим оборудованием:

- нанораспылительная сушилка Nano Spray Dryer B-90, Швейцария;
- весы аналитические «Acculab ALC-210D4», Германия;
- pH-метр «pH-410 Аквилон», Россия;
- термостат «ТС 1/80-СПУ», Россия;
- магнитная мешалка «MS-3000 Biosan», Латвия;
- спектрофотометр «PD-303 Apel», Япония;
- центрифуга «Centrifuge 5702 Eppendorf», Германия;
- рабочее место, оснащенное ПК;
- шкаф для хранения лабораторной посуды – 3 шт.;
- вытяжной шкаф – 2 шт.;
- шкаф для хранения химикатов – 2 шт.;
- стол с рабочей поверхностью – 4 шт.;
- раковина – 2 шт.

В последнее время наиболее важным критерием при выборе ингибиторов коррозии для практического применения помимо эффективности является экологичность ингибитора из-за проблем загрязнения окружающей среды. В связи с этим поиск был сосредоточен на использовании оксидов редкоземельных металлов в качестве зеленой альтернативы хрому. Недавние исследования показали, что ZnO является многообещающим кандидатом для замены вредных хроматических покрытий, поэтому в данной работе предлагается использовать ингибитор на его основе.

6.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

В лабораторию допускаются только лица, достигшие совершеннолетия, являющиеся сотрудниками или студентами (в т.ч. студенты по обмену, лица, выполняющие практические, курсовые и дипломные работы), обязательно прошедшие вводный инструктаж, обучение работе на оборудовании под руководством научных и инженерно-технических работников, прошедшие инструктаж по технике безопасности поведения в лабораторно-исследовательском помещении, технике безопасности обращении с химическими реактивами [70]. Сотрудники лаборатории обязаны регулярно проходить медицинское обследование [71].

Согласно [72] работа в лабораториях предусматривает сокращение продолжительности рабочего дня для работников, условия труда на рабочих местах, которых по результатам специальной оценки условий труда отнесены к вредным условиям труда 3 или 4 степени или опасным условиям труда, - не более 36 часов в неделю.

Продолжительность рабочего времени конкретного работника устанавливается трудовым договором на основании отраслевого (межотраслевого) соглашения и коллективного договора с учетом результатов специальной оценки условий труда.

При работе с наночастицами и наноструктурными материалами все работники должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты: спецодежда или халат (хлопчатобумажный) прорезиненный с нагрудником; защитные латексные или резиновые перчатки; респиратор; очки защитные, с боковой защитой [73]. Контроль за исполнением требований законодательной базы осуществляется Федеральной инспекцией труда при Министерстве труда и социальной защиты Российской Федерации.

Согласно ТК РФ, N 197 – ФЗ [72] каждый работник имеет право на рабочее место, соответствующее требованиям охраны труда. Основные эргономические требования организации рабочей зоны исследователя:

- Отсутствие лишних объектов;
- Нужные вещи должны находиться на расстоянии вытянутой руки;
- Рабочее оборудование должно соответствовать технике безопасности и быть удобным;
- Рабочее место должно хорошо освещаться;
- Помещение должно хорошо проветриваться.

Правильно организовать рабочее место – это значит обеспечить его в соответствии со специализацией и технологическим назначением, а также с учетом существующего уровня технического прогресса – оборудованием, инвентарем, производственной мебелью, средствами связи и оргтехники; наладить бесперебойное и ритмичное обслуживание рабочего места другими службами, материальным и информационным обеспечением; создать благоприятные условия труда для выполнения трудовых процессов. При этом материально-технические средства должны быть размещены в зоне рабочего места в соответствии с содержанием выполняемой работы и требованиями рациональных трудовых приемов [74].

6.2 Производственная безопасность: анализ опасных и вредных факторов и обоснование мероприятий по снижению их воздействия

Производственные факторы подразделяются на: вредные и опасные производственные факторы. Согласно определениям, вредным производственный фактор считается, если его воздействие на работающего, может привести в определённых условиях, к травме или внезапному ухудшению здоровья. Воздействие опасного производственного фактора может привести к заболеванию или снижению работоспособности [75]. При этом, опасный фактор может стать вредным, в зависимости от условий воздействия.

Таблица 6.1 – Возможные опасные и вредные факторы

<table>
<tr><th rowspan="2">Факторы
(ГОСТ 12.0.003-2015)</th><th colspan="3">Этапы работ</th><th rowspan="2">Нормативные документы</th></tr>
<tr><th>Разработка</th><th>Изготовление</th><th>Эксплуа</th></tr>
<tr><td>1.Отклонение показателей микроклимата</td><td>+</td><td>+</td><td>+</td><td rowspan="4">СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;
СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов;
ГОСТ 12.4.113-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Работы учебные лабораторные. Общие требования безопасности;
ГОСТ 12.1.006-84 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электромагнитные поля радиочастот;
СН 2.2.4/2.1.8.566-96 Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий;
СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий;</td></tr>
<tr><td>2. Электромагнитное излучение</td><td>+</td><td>+</td><td></td></tr>
<tr><td>3. Недостаточная освещенность рабочей зоны</td><td>+</td><td>+</td><td>+</td></tr>
<tr><td>4. Повышенный уровень шума, ультразвук</td><td>+</td><td>+</td><td></td></tr>
</table>

				СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение; ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности; СП 51.13330.2011 Защита от шума; ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности; ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны; ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты; ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
5. Воздействие вредных веществ	+	+	+	
6. Вибрации	+	+		
7. Электробезопасность	+	+		
8. Физиологические факторы	+	+	+	
9. Термические и химические ожоги		+		

Отклонение показателей микроклимата. Согласно классификации, СанПиН 2.2.4.548-96 [76] профессиональной деятельности по категориям тяжести на основании общих энергозатрат, инженерная и исследовательская деятельность относится к категории легких работ (I б). Оптимальными параметрами микроклимата для этого случая являются следующие:

- Для холодного периода года: температура 21-23 °C, влажность 40-60%, скорость движения воздуха в помещении 0,1 м/с;
- Для теплого периода года: температура 22-24 °C, влажность 40-60%, скорость движения воздуха в помещении 0,1 м/с.

Для работы в зимнее время года обеспечивается отопление помещения. В летний период рабочая температура поддерживается постоянным кондиционированием.

Помимо этого, необходимо, чтобы размеры помещения соответствовали нормам вместимости оборудования и рабочих. Согласно по ГОСТ 12.4.113-82 [72] геометрические размеры в лаборатории должны быть: площадь зоны - 4,5 м^2, ширина зоны - 3,0 м; высота нижней границы зоны от пола - 1,0 м. Помещения, в котором производились работы, имеет параметры: 1. Лаборатория НМНТ ИШНПТ ТПУ: длина - 4 м, ширина - 3 м, высота

- 3 м, общая площадь - 12 $м^2$, общий объем - 36 $м^3$. В данной лаборатории посменно проводились работы студентами по 2 человека в соответствии с НТД.

Электромагнитное излучение. Последующий анализ и обработка данных, полученных за время эксперимента, предполагает использование ПЭВМ. Это значит, что оператор сталкивается с влиянием электромагнитных полей. Избыточное воздействие электромагнитного поля может стать причиной неврологических нарушений, бессонницы, привести к сбоям в работе желудочно-кишечного тракта и прочим негативным последствиям. Защита человека от опасного воздействия электромагнитного излучения осуществляется следующими способами:

- уменьшение излучения от источника;
- экранирование источника излучения и рабочего места;
- установление санитарно-защитной зоны;
- поглощение или уменьшение образования зарядов статического электричества;
- устранение зарядов статического электричества;
- применение средств индивидуальной защиты [77].

Один из наиболее эффективных способов защиты от негативного воздействия электромагнитного излучения является применение специальных приборов, которые позволяют нейтрализовать данное излучение и максимально минимизировать его негативное воздействие на организм человека. Принцип действия данных приборов основан на наведении противо-ЭДС, которая способствует снижению негативного воздействия на организм человека нежелательных электромагнитных излучений [78].

Вибрация. Предельно допустимый уровень (ПДУ) вибрации – это уровень фактора, который при ежедневной (кроме выходных дней) работе, но не более 40 часов в неделю в течение всего рабочего стажа, не должен вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений. Соблюдение ПДУ вибрации не исключает нарушение здоровья у сверхчувствительных лиц.

Требования СН 2.2.4/2.1.8.566-96 [79] предельно допустимые величины нормируемых параметров вибрации рабочих мест при длительности вибрационного воздействия 480 мин (8 ч) приведены в таблице 6.2.

Общая вибрация в лаборатории относиться категория 3, тип «в» допустимые уровни вибрационного воздействия соответствует по СН 2.2.4/2.1.8.566-96.

Таблица 6.2 – Допустимые уровни вибрационного воздействия в октавных полосах частот

<table>
<tr><td rowspan="3">Рабочее помещение</td><td colspan="8">Уровень вибрационного воздействия давления в октавной полосе со среднегеометрическими частотами, дБ.</td><td rowspan="2">Max уровень виброускорения, дБ</td></tr>
<tr><td colspan="8">Среднегеометрическая частота, Гц</td></tr>
<tr><td>8</td><td>16</td><td>31,5</td><td>63</td><td>125</td><td>250</td><td>500</td><td>1000</td><td></td></tr>
<tr><td>Лаборатория</td><td>123</td><td>123</td><td>129</td><td>135</td><td>141</td><td>147</td><td>153</td><td>159</td><td>126</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Лаборатория</td><td rowspan="2">115</td><td rowspan="2">109</td><td rowspan="2">109</td><td rowspan="2">109</td><td rowspan="2">109</td><td rowspan="2">109</td><td rowspan="2">109</td><td rowspan="2">109</td><td>виброскорости, дБ</td></tr>
<tr><td>112</td></tr>
</table>

Недостаточная освещенность рабочей зоны. Недостаточное освещение может снижать зрительную работоспособность, а, следовательно, и концентрацию, помимо этого возможны такие последствия как развитие офтальмоонкологических заболеваний, перегруз центральной нервной системы, и негативное влияние на психоэмоциональное состояние рабочего. Помимо естественного освещения, которое обеспечивается окнами, лаборатория оснащена системой искусственного освещения.

Согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10 [80] и СП 52.13330.2016 [81] норма освещенности для научно-технических лабораторий для естественного бокового освещения КЕО=1,2 %, для совмещенного освещения КЕО=2,1 %. Для искусственного освещения при общем освещении норма 300-500 лк, при коэффициенте пульсации не более 10 %.

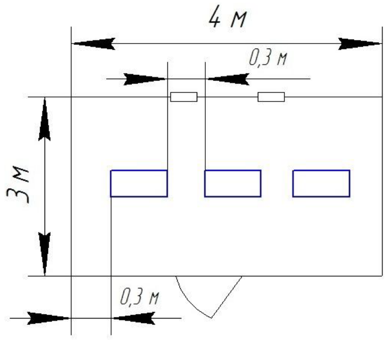

Рисунок 6.1 – План размещения светильников

Коэффициенты отражения светового потока от потолка, стен, соответственно равны:

$q_п$ = 70 %, $q_с$ = 50 %, $q_з$ = 10 %. Уровень от рабочей поверхности до потолка составляет:

$H = h – h_р – h_с$,

$H = 3 – 0,80 – 0 = 2,20$ м,

где h – высота потолков, м;

$h_р$ – высота рабочей поверхности, м;

h_c – расстояние светильников от перекрытия, м.

Для освещения используются светильники типа ОД мощностью 40 Вт, для которых оптимальность расположения светильников составляет $\lambda = 1{,}4$. Расчетная длина между двумя рядами светильников:

$L = \lambda \cdot h = 1{,}4 \cdot 2{,}2 = 3{,}08$ м.

Число рядов светильников:

$n = B/L = 3/3{,}08 = 0{,}97$,

где B – ширина помещения, м.

Выбираем n = 1 ряд светильников. Тогда индекс освещения:

$$i = \frac{S}{H \cdot (A + B)} = \frac{12}{1 \cdot (4 + 3)} = 1{,}7.$$

Коэффициент использования светового потока $\eta = 43$ %.

Световой поток лампы ЛБ составляет $F_0 = 2480$ лм. Тогда световой поток светильника ОД, состоящего из двух ламп F = 4960 лм.

Необходимое число светильников в ряду: $\frac{6210 \text{ лм}}{4265{,}6 \text{ лм}} \approx 3.$

Далее рассчитывается фактическое освещение в помещении.

Число светильников в ряду 3 (число ламп 2):

$\Phi = 2850 \cdot 3 \cdot 2 = 17100$ лм.

Фактическое освещение в помещении Φ = 17100 лм для одного ряда светильников, т. е. для трех светильников с двумя лампами. Рассчитывается фактическое значение освещения в помещении по формуле:

$$E_{\text{факт}} = \frac{N \cdot \eta \cdot \text{ф}}{S \cdot K_3 \cdot Z \cdot 100\%} = \frac{4960 \cdot 3 \cdot 43\%}{12 \cdot 1{,}5 \cdot 1{,}15 \cdot 100\%} = 309 \text{ лк.}$$

Согласно расчётам, фактическое значение освещения укладывается в диапазон освещённости искусственным светом 300-500 лк: $E_{\text{факт}} = 309$ лк.

Повышенный уровень шума, ультразвук. Источниками шума в данном исследовании следует принять: магнитная мешалка и ультразвуковая ванна. Эти приборы провоцируют возникновение звуковых колебаний в рабочей зоне.

Непрерывная работа в условиях повышенного уровня шума может стать причиной снижения работоспособности персонала, вызывать подавленное психическое состояние, стать причиной развития тугоухости, частичной глухоты.

Требования ГОСТ 12.1.003-2014 [82] и СП 51.13330.2011 [83], для уровней звукового давления и максимальный уровень шума для работы в лаборатории представлены в таблице 3.

Таблица 6.3 – Допустимые уровни звукового давления в октавных полосах частот

Рабочее помещение	Уровень звукового давления в октавной полосе со среднегеометрическими частотами, дБ.									Max уровень звука, дБ
	Среднегеометрическая частота, Гц									
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Лаборатория	93	79	70	63	58	55	52	50	49	60

Для обеспечения безопасной работы в условиях лаборатории следует контролировать одновременное включение нескольких приборов, а также использовать звукоизолирующие кожухи, личные средства защиты – звукоподавляющие наушники.

Воздействие вредных веществ. Для безопасной работы с вредными химическими веществами является необходимо знание свойств, особенностей их токсичного действия и симптомов отравления. Неосторожность при работе с химическими реактивами может привести к острым и хроническим отравлениям, раздражению дыхательных путей, химическим и термическим ожогам.

Рассмотрим используемые в работе реактивы:

1. *Аммиак* – бесцветный газ с удушливым резким запахом нашатыря, при выходе в атмосферу дымит, при температуре -33,40 °С сжижается, при температуре -77,80 °С затвердевает. Легче воздуха. С воздухом образует взрывоопасные смеси в пределах 15-28 объёмных процентов аммиака. Водный аммиак действует таким же образом, как газообразный аммиак, выделяющийся из его растворов: вызывает раздражение слизистых оболочек и кожных покровов. Аммиак относится к 4-му классу опасности (ГОСТ 12.1.007) [84]. Нейтрализацию жидкого аммиака водой желательно не проводить, потому что в воздухе могут образовываться высокие концентрации аммиака, что небезопасно, так как 15-28 объёмных процентов аммиака с воздухом образует взрывоопасные смеси. Предельно допустимая концентрация (ПДК) аммиака составляет: в воздухе населенных пунктов – среднесуточная 0,4 мг/м^3; максимальная разовая 0,2 мг/м^3; в воздухе рабочей зоны производственных помещений 20 мг/м^3; порог восприятия запаха 0,5 мг/м^3. При концентрациях 40-80 мг/м^3 наблюдается резкое раздражение глаз, верхних дыхательных путей, головная боль, при 1200 мг/м^3 – кашель, возможен отек легких. Смертельными считаются концентрации 1500-2700 мг/м^3, действующими в течение 0,5-1 часа. При работе с препаратом следует применять индивидуальные средства защиты (промышленные противогазы марки К, КД, М, защитные очки, резиновые перчатки, спецодежда), а также соблюдать правила личной гигиены.

2. *Двуокись цинка* – нано- и мелкодисперсный порошок, пожаро- взрыво- и радиационнобезопасен, вызывает раздражение слизистой оболочки дыхательных путей.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) двуокиси цинка в воздухе рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005-88 [85] составляет 6 мг/м^3. По степени воздействия на организм человека двуокись цинка относится по ГОСТ 12.1.007-76 [86] к 3-му классу опасности. Производственные и лабораторные помещения, в которых проводятся работы с двуокисью цинка, должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021-75 [87], обеспечивающей состояние воздушной среды в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 [85]. При работе с двуокисью циркония обслуживающий персонал должен пользоваться средствами индивидуальной защиты: специальной одеждой по ГОСТ 12.4.103-83 [88] и респираторами типа «Лепесток» по ГОСТ 12.4.034-85 [89].

Показатели токсичности (класс опасности и среднесуточная предельно допустимая концентрация) оксидов железа, используемых в работе, приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Показатели токсичности материалов согласно ГОСТ 12.1.005-88 [86]

Соединение	Показатель	
	Класс опасности	Величина ПДК с. сут. (мг/м$^{3)}$
Аммиак (NH_3)	IV	20
Спирт этиловый (C_2H_5OH)	IV	1000
Тиомочевина (CH_4N_2S)	II	0,3
Полиэтиленгликоль ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$)	III	7
Диоксид цинка (ZnO)	III	6

Напорошковые материалы могут вызывать раздражение слизистой оболочки и кожного покрова, засорение дыхательных путей организма. Для обеспечения безопасности труда при контакте с наноматериалами обязательно должны применяться средств индивидуальной защиты (маски, респираторы), технические средства (приточная и вытяжная вентиляции), а также необходимо проводить инструктаж обслуживающего персонала. Индивидуальной защитой служат противогаз марки БКФ, респираторы типа «Астра-2», «Лепесток-200», защитные очки, спецодежда из хлориновой ткани.

Психофизиологические факторы. При выполнении ВКР могут возникнуть следующие вредные факторы: умственное перенапряжение и монотонность труда. Данные факторы вызывают у человека:

– снижение работоспособности;
– преждевременную усталость;
– рассеянное внимание;
– уменьшение скорости реакции;
– снижение двигательной активности;
– ухудшение зрительной функции;
– нервное истощение.

Для предупреждения воздействия данных факторов на организм следует:

– изменять ритм работы;
– менять деятельность;
– чередование работы с легкими физическими нагрузками;
– проводить лечебно-профилактические мероприятия.

Каждые 40-45 минут в соответствии с нормами проводится физкультурная пауза: гимнастика для глаз, лёгкие гимнастические упражнения для тела. Каждый час проводится перерыв, для выполнения гимнастики для глаз, а также выполнять несколько упражнений на расслабление, которые могут уменьшить напряжение, накапливающееся в мышцах при длительной работе за компьютером.

В процессе работы с оборудованием (установка Nano Spray Dryer B-90, ультразвуковая ванна) необходимо уделить внимание требованиям электробезопасности.

Основным средством защиты человека при работе с промышленными электроустановками является заземление корпуса. Для защиты рабочего персонала также устанавливают полы из изолирующих материалов (например, линолеум, резина, древесина и др.).

В данном исследовании работа проводилась со следующими приборами: нанораспылительная сушилка, аналитические весы, ультразвуковая ванна и вытяжной шкаф. Неправильное обращение может стать причиной поражения электрическим током. Согласно классификации помещений по опасности поражения электрическим током можно отнести данную лабораторию к помещениям без повышенной опасности.

В лаборатории проекта заземлены все приборы, на полу – линолеум.

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током при прикосновении к металлическим нетоковедущим частям, которые могут оказаться под напряжением в результате повреждения изоляции, необходимо:

1. применять:
− защитное заземление; зануление и отключение;
− защитное экранирование;
− систему защитных проводов;

2. проводить контроль состояния изоляции электрических установок;

3. с целью предотвращения поражений электрическим током каждый сотрудник должен проходить инструктаж по охране труда на рабочем месте.

Термические и химические ожоги. Согласно классификации, ПНД Ф 12.13.1-03 ожоги делятся на термические и химические. Причиной термических ожогов могут быть прикосновение незащищенными руками к раскаленным или сильно нагретым предметам лабораторного оборудования, воспламенение легковоспламеняющихся или горючих жидкостей.

Химические ожоги возникают от действия на кожу различных химических веществ, главным образом кислот и щелочей. Виды ожогов и средства первой помощи представлены в таблице 6.5:

Таблица 6.5 – Первая помощь при ожогах

Ожоги	Первая помощь
ТЕРМИЧЕСКИЕ 1. Первой степени (краснота)	Обожженное место присыпать двууглекислым натрием, крахмалом или тальком. Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторять смачивание.
2. Второй степени (пузыри)	Обработать 3-5 %-ным раствором марганцовокислого калия, соды или 5 %-ным раствором таннина. Смачивание этиловым спиртом.
3. Третьей степени (разрушение тканей)	Покрыть рану стерильной повязкой, срочно вызвать врача.
ХИМИЧЕСКИЕ 1. Кислотами, хлороформом	Промыть ожог большим количеством воды, затем 5 %-ным раствором бикарбоната натрия или 2 %-ным раствором соды.
2. Щелочами	Промыть обильно водой, затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
3. Бромом	Быстро смыть несколькими порциями этиленового спирта, смазать пораженное место мазью от ожогов.
4. Ожоги глаз	Промыть глаза большим количеством проточной воды. При ожоге кислотами промывание производить 3 %-ным раствором бикарбоната натрия, при ожоге щелочами – 2 %-ным раствором борной кислоты.

Для защиты рук от действия кислот, щелочей, солей, растворителей применяют резиновые перчатки. На перчатках не должно быть порезов, проколов и других повреждений. Надевая перчатки, следует посыпать их изнутри тальком. Для защиты глаз применяют очки различных типов, щитки, макси.

Электротравмы. Причинами электротравм в большинстве случаев (80-90 %) служит прямой контакт с токоведущими элементами электрических установок, работа с ними без предварительного снятия напряжения. Главными причинами электротравм являются халатность и невнимательность – неправильные подача напряжения и отключение источника тока, неудовлетворительное состояние изоляции. Другими словами, причины электротравм можно систематизировать следующим образом: технические причины (неисправность оборудования, неправильная его эксплуатация), организационные (невыполнение правил техники безопасности), а также психофизиологические (усталость, сниженное внимание).

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроприборами по ГОСТ 12.019-79 [90].

Все электроустановки с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены.

Для отключения электросетей на вводах должны быть рубильники или другие доступные устройства. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения производится общим рубильником.

В целях предотвращения электротравматизма запрещается:

- работать на неисправных электрических приборах и установках;
- перегружать электросеть;
- переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы;
- работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к ним;
- загромождать подходы к электрическим устройствам.

При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее освободить пострадавшего от действия электрического тока, отключив электроприбор, которого касается пострадавший. Отключение производится с помощью выключателя или рубильника.

При невозможности быстрого отключения электроприбора, необходимо освободить пострадавшего от токоведущих частей деревянными или другим не проводящим ток предметом источник поражения.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо вызвать врача.

6.3 Экологическая безопасность

Наночастицы, благодаря малому размеру, могут проникнуть практически в любые среды и даже в организмы. Поступая из разных источников в окружающую среду, наночастицы, способны проникать в самые разные области нашего мира. Схема миграции наночастиц представляет собой взаимное перемещение наночастиц между средами обитания (воздух, гидросфера и литосфера), а также миграцию в различные биологические объекты (человек и наземные обитатели, растительный и животный мир водной системы, почва и отложения и т.д.).

Наночастицы могут представлять опасность для любого элемента экосистемы, однако степень этой опасности пока не известна. На сегодняшний день сформированы пять основных шагов для определения рисков, связанных с повсеместным применением наноматериалов [91]:

1. Составить программу систематических исследований, ориентированных на определение возможного риска, связанного с наночастицами;
2. Разработать методы обнаружения наночастиц в воздухе и воде;
3. Создать методы определения возможной токсичности наноматериалов;

4. Сформировать модели, способные предсказать возможное воздействие наноматериалов на окружающую среду и здоровье человека;

5. Изыскать способ оценки воздействия наночастиц на окружающую среду и здоровье.

Защита атмосферы. Наночастицы, попадая в воздух, образуют аэрозоли, устойчивые к седиментации. Эти аэрозоли проникают в биологические объекты через дыхательные пути, пищеварительный тракт, кожу и слизистые. Чтобы предотвратить попадание веществ в атмосферу, следует использовать в помещении лаборатории систему вентиляции, оснащенную встроенной системой фильтрации. Предельно допустимая концентрация наноматериалов в воздухе регламентируется [92]. В производственных помещениях также необходимо контролировать чистоту помещения [93]. Для этого используют следующие технические подходы: контроль, фильтрование среды, очистка сред (вода, воздух), индивидуальная защита персонала. В помещениях, где непосредственно проводится работа с наноразмерными частицами используется вытяжная система с вакуумом для предотвращения попадания дисперсных частиц за пределы помещения.

Защита гидросферы. Наночастицы с производства, при неправильной утилизации суспензий металлических нанопорошков могут попадать в воду, используемую для питьевых нужд. Данным путем частицы попадают в пищеварительный тракт человека. В настоящее время исследования, доказывающие данный механизм попадания частиц не проведены, а такая возможность рассматривается только на вероятностном уровне. При этом, на сегодняшний день тема поведения наночастиц в водных средах не изучена глубоко, а в России наноматериалы не признаны потенциально опасными. По ГОСТ 17.1.3.06–82 [94] и ГОСТ 17.1.3.13–86 [95] если ПДК по ГН 2.1.5.2280-07 [96] не превышен, очистка воды не требуется.

Защита литосферы. Наночастицы попадают в почву путем осаждения, адсорбции или адгезии из атмосферы, растворением и осаждением из гидросферы, а также из биологических объектов, например, при их разложении. Наночастицы легко проникают из почвы в бентос, в растения, и, далее по пищевой цепочке, в организмы животных и людей. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в почве регламентируется МУ 2.1.7.1185-03. 2.1.7. [97].

Утилизация люминесцентных ламп и макулатуры. К числу наиболее важных направлений управления промышленными отходами и отходами потребления относится не только экологически безопасное обращение с отходами, но и их переработка во вторичные материальные ресурсы. Утилизация люминесцентных ламп по ГОСТ Р 52105-

2003 [29] каждая трубка люминесцентной лампы содержит в себе от 3 до 5 мг ртути. Люминесцентные лампы причислены к первому классу токсичных отходов, и требуют специальной утилизации: вышедших из строя ламп, помещают в индивидуальные картонные коробки от ламп типа ЛБ, ЛД и другие, после упаковки ламп в тару для хранения их следует сложить в отдельные коробки из фанеры или ДСП. При накоплении определенного количества ртутьсодержащих и прочих опасных видов ламп их сортируют, помещают в отдельные ячейки и отправляют в профильную компанию для последующей нейтрализации и переработки [98].

Макулатура по ГОСТ Р 55090-2012 [99] проводиться с разными методами. Для макулатуры существуют специально установленные контейнеры, в которые помещаются отработавшие печатные издания, офисная бумага и другие изделия из переработанной целлюлозы. Они отвозятся в пункты по сбору макулатуры, где утилизируются. Выделяется несколько основных способов: захоронение; брикетирование; компостирование; переработка (химически, механически, термически).

6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

На случай возникновения чрезвычайной ситуации (ЧС) необходимо разработать и ознакомить сотрудников с рядом действий и, уменьшающих масштабы ЧС. Также необходимо проводить планирование по предупреждению чрезвычайных ситуаций.

Наиболее вероятными для научно-исследовательской лаборатории чрезвычайными ситуациями являются пожар и взрыв.

Возгорание может возникнуть по ряду причин, среди которых неисправная проводка, неисправное оборудование, неосторожное обращение с огнем. В хорошо вентилируемом помещении интенсивный приток воздуха может способствовать быстрому распространению пламени. Потому, при распространении огня, если возгорание не ликвидировано в первые несколько секунд, следует в первую очередь отключить вентилятор и закрыть вентиляционный канал. Последовательность действий при пожаре:

– подать сигнал о помощи;

– удалить из зоны горения все материалы, способные к воспламенению, в случае возможности, удалить источник воспламенения;

– обесточить электрооборудование, ставшее источником воспламенения или обесточить все помещение;

– применить первичные средства пожаротушения.

Последовательность действий зависит от конкретной ситуации.

При этом, стоит учитывать, что, если в вытяжном шкафу проводились работы с токсичными веществами, то отключение вентиляции может стать причиной выделения из в воздух рабочей зоны. А при повышении температуры возможность отравления участников ликвидации аварии возрастает. В таком случае всем, находящимся в помещении, необходимо использовать СИЗОД, до снижения концентрации токсиканта в воздухе.

Регулярно следует проводить мероприятия по мониторингу и повышению устойчивости организации при ЧС:

- инженерно-технические – повышение устойчивости сооружений, контроль за технологическими процессами, противопожарные мероприятия (система сигнализации, средства пожаротушения и пр.), утилизация и контроль сроков хранения и объемов пожаро- и взрывоопасных веществ, дублирование и контроль источников электроснабжения, защита водоисточников, защита уникального и ценного оборудования.
- организационные – включают в себя разработку плана действий при ЧС, прогнозирование последствий, создание и контроль систем оповещения, подготовка персонала, проведение учений. Помимо этого, к инженерно-техническим мерам относятся разработка планов и технологических карт по снижению опасности при возникновении аварийных ситуаций, восстановление нарушенного производства и локализация последствий. Инструктаж сотрудников по пожарной безопасности и технике безопасности.
- специальные мероприятия – обеспечение и хранение СИЗОД, создание запаса средств для нейтрализации опасных и вредных веществ, дегазация [100].

Лаборатория оснащена 2-мя углекислотными огнетушителями марки ОУ-2, которые предназначены для тушения возгораний химических веществ за исключением тушения щелочноземельных элементов, электрических приборов, работающих под напряжением ниже 1000 В.

План эвакуации этажа, на котором находится лаборатория НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» представлен на рисунке 6.2.

Выводы по разделу «социальная ответственность»

Научно-исследовательская работа в НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ направлена на создание ингибиторов коррозии на основе наночастиц оксида цинка. Работа сопряжена с использованием химических реактивов, твёрдых наноразмерных материалов, электроприборов высокого напряжения, а также высоких температур, шума и вибрации.

Рабочее место укомплектовано необходимым для работы и отдыха оборудованием, площадь, температура и освещённость помещений соответствует нормативам для комфортной работы. Работники лаборатории пользуются индивидуальными средствами защиты от химического, термического и электрического воздействия, сами помещения укомплектованы коллективными средствами защиты.

Рисунок 6.1 – План эвакуации этажа

При анализе вредных и опасных факторов, а также вероятных ЧС, выявлено, что наиболее опасными являются высокая температура и возможность ожога работника или пожара в помещении. Для вышеотмеченных ситуаций регламентированы мероприятия, необходимые для минимизации воздействия факторов и ЧС на людей, их предотвращения или ликвидации в случае возникновения.

Главным фактором экологического воздействия является выделение в окружающую среду химикатов (паров в атмосферу, самих химикатов в гидро- и литосферу) и наночастиц (в виде аэрозолей в атмосферу, с водой и через седиментацию в гидро- и литосферу). В лаборатории проводятся мероприятия для минимизации воздействия химикатов и наноматериалов (несмотря на то, что нормативно и формально они не являются опасными) на окружающую среду. Также в лаборатории проводятся мероприятия по сортировке и утилизации ТБО.

ВЫВОДЫ

1. В результате гравиметрических испытаний в смеси HNO_3 –HCl установлено, что сталь У8А, обработанная суспензией НЧ ZnO (0,15% масс.) с тиомочевиной, экстрактом пихты, маслом пихты медленнее теряет массу по сравнению с необработанной поверхностью в 6,5, 5, 25 раз, соответственно.

2. На основании потенциометрических измерений в растворах разбавленных электролитов продемонстрировано, что суспензия НЧ ZnO с тиомочевиной и экстрактом пихты, позволяет увеличить электродный потенциал стали У8А в 1,72 и 1,37 раза в кислой среде, в 2,1 и 1,58 раза в щелочной среде, соответственно.

3. На основании коррозионных диаграмм рассчитано, что система H_2O – тиомочевина – НЧ ZnO позволяет снизить ток коррозии в 1,5 раза; масло пихты – НЧ ZnO – в два раза.

4. Показана эффективность добавления НЧ ZnO в состав акрилового лака при испытании сталей в в смеси HNO_3 –HCl и влажной атмосфере (70 %).

5. Было показано, что для разработки ингибитора коррозии стали на основе НЧ ZnO затраты на реализацию проекта составляют 241360 руб. По сравнению с другими решениями значения показателей ресурсоэффективности выше по сравнению с аналогами.

6. Главным направлением обеспечения экологической безопасности при работе нанотехнологий и наноматериалов является жесткий контроль нанопродуктов и их производных на всех стадиях жизненного цикла: от разработки и изучения в лаборатории до полной утилизации.

.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Шевченко И. Н. Исследование влияния ингибиторов с добавлением наночастиц оксида циркония на коррозионную стойкость стали // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №9. С. 18-25.

2. Использование наночастиц диоксида циркония в качестве ингибитора коррозии // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 т., , Томск, 23-26 Апреля 2019. - Томск: ТПУ, 2019 - Т. 2. Химия - С. 84-86

3. Разработка ингибитора коррозии на основе тиомочевины и наночастиц оксида алюминия // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Международной научной конференции, Томск, 22-25 Мая 2019. - Томск: Офсет Центр, 2019 - Т. 1 - С. 179-180

4. Разработка ингибитора коррозии на основе полиэтиленгликоля с добавлением наночастиц ZrO_2 // Современные проблемы машиностроения: сборник научных трудов XII Международной научно-технической конференции, Томск, 29 Октября - 1 Ноября 2019. - Томск: ТПУ, 2019 - С. 219-222

5. Оценка эффективности наночастиц металлов в качестве ингибиторов коррозии для наноструктурированной и крупнокристаллической стали // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 т., Томск, 21-24 Апреля 2020. - Томск: ТУСУР, 2020 - Т. 2. Химия - С. 203-205

6. Сравнение эффективности ингибиторов коррозии на основе наночастиц ZrO2, полученных различными способами // X Всероссийская научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов», 22-24 апреля 2020 г.

7. Оценка эффективности ингибитора коррозии на основе наночастиц оксида циркония методом потенциометрии // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Сентября 2020. - Томск: ТПУ, 2020 - С. 641-642.

8. Влияние УЗ-обработки на свойства ингибитора коррозии на основе наночастиц ZrO_2 // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Сентября 2020. - Томск: ТПУ, 2020 - С. 642-643.

9. Перспективы использования наночастиц оксида циркония в качестве ингибиторов коррозии // «Педагогическое наследие И.Алтынсарина в эпоху глобальных

вызовов и перемен»: материалы международной научно-практической конференции «Алтынсаринские чтения - 2021». – 5 февраля 2021 года. – С. 406-411.

10. Разработка ингибитора коррозии стали на основе наночастиц оксида цинка // XLVII Международная молодёжная научная конференция 2021. – М.: Издательство «Перо», 2021. – Мб. [Электронное издание].

…

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Jain P., Patidar B., Bhawsar J. Potential of Nanoprticles as a Corrosion Inhibitor: A Review // Journal of Bio- and Tribo-Corrosion (2020) 6:43, [https://doi.org/10.1007/s40735-020-00335-0].

2 R. Aboorvakani Research Scholar, S. John Kennady Vethanathan, Madhu K. U. Influence of Zn concentration on zinc oxide nanoparticles and their anti-corrosion property // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 834, [https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155078].

3 Sorensen, P.A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., Weinell, C.E. Anticorrosive coatings: A review // Journal of Coatings Technology and Research. – 2009. – Vol. 6. – P. 135-176.

4 Shchukin, D.G., Möhwald, H. Surface-engineered nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitors // Advanced Functional Materials. – 2007. – Vol. 17. – P. 1451-1458

5 Shchukin, D.G., Zheludkevich, M., Yasakau, K., Lamaka, S., Ferreira, M.G.S., Möhwald, H. Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection // Advanced Materials. – 2006. – Vol. 18. – P. 1672-1678

6 Казлова Л.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // Авиационные материалы и технологии №2 2015 – 67-75.

7 Dariva C.G., Galio A.F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications // In Developments in Corrosion Protection; Aliofkhazraei M., Ed.; INTECH: Winchester, UK. – 2014. – pp. 364-379. [http://dx.doi.org/10.5772/57255].

8 Patent US 2014119984, IPC C23F11/00, C23F11/04. Withanolide corrosion inhibitor for carbon steel / Applicants: Halliburton energy services inc.; inventors: Belakshe Ravikant, Salgaonkar Lalit Pandurang, Danait Achala. – Appl. No.2013/060058; Publication date: 08.05.2014.

9 Umoren S. A., Solomon M. M., Obot I. B., Suleiman R. K. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – Vol. 76. – P. 91–115

10 Xiang G., Ru Y., Lei X., Houyi M. Effect of amorphous phytic acid nanoparticles on the corrosion mitigation performance and stability of sol-gel coatings on cold-rolled steel substrates // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol.747. – P.747-754

11 Hosseinia M., Fotouhi L., Ehsani A., Naseri M. Enhancement of corrosion resistance of polypyrrole using metal oxide nanoparticles: Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study // Journal of Colloid and Interface Science. –2017. – Vol. 505. – P. 213-219

12 Mohammad A. A., Noor N. S., Arizu S., Mohammad I., Ghasan F. H., Zaiton A. M., Pandian B. R. Improved corrosion resistance of mild steel against acid activation:Impact of novel Elaeis guineensis and silver nanoparticles // Journal of Industrial and Engineering Chemistry – 2018. – Vol. 63. – P. 139 –148.

13 Ituen E., Ekemini E., Yuanhua L., Lia R., Singh A. Mitigation of microbial biodeterioration and acid corrosion of pipework steel using Citrus reticulata peels extract mediated copper nanoparticles composite // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2020. – Vol. 149.

14 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, J. Coat. Technol. Res. – 2015. – Vol.12 – P. 1–35.

15 Lakshmi R.V., Aruna S.T., Sampath S. Ceria nanoparticles vis-à-vis cerium nitrate as corrosion inhibitors for silica-alumina hybrid sol-gel coating Applied Surface // Science. – 2017. – Vol. 393. – P. 397-404.

16 Akvarez D., Collazo A., Novoa X.R., Perez C. Assesment of ZnO nanoparticles as anticorrosive pigment in hybrid sol-gel films // Progress in Organic Coating – 2016. – Vol. 96. – P. 3-12.

17 Hosseinia M., Fotouhi L., Ehsani A., Naseri M. Enhancement of corrosion resistance of polypyrrole using metal oxide nanoparticles: Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study // Journal of Colloid and Interface Science. –2017. – Vol. 505. – P. 213-219

18 Bakhsheshi-Rad H.R., Hamzah E., Ismail A.F., Aziz M., Kasiri-Asgarani M., Akbari E., Jabbarzare S., Najafinezhad A., Hadisi Z. Synthesis of a novel nanostructured zinc oxide-baghdadite coating on Mg alloy for biomedical application: In-vitro degradation behavior and antibacterial activities // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 14842-14850.

19 John S., Joseph A., Jose A. J., Narayana B. Enhancement of corrosion protection of mild steel by chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes // Progress in Organic Coating. – 2015. – Vol. 84. – P. 28-34.

20 The effect of ceria and zirconia nanoparticles on the corrosion behaviour of cataphoretic epoxy coatings on AA6060 alloy // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 136.

21 Khodabakhshi J., Mahdavi H., Najafi F. Investigation of viscoelastic and active corrosion protection properties of inhibitor modified silica nanoparticles/epoxy nanocomposite coatings on carbon steel // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 147. – P. 128-140.

22 Rassouli L., Naderi R., Mahdavain M. Study of the impact of sequence of corrosion inhibitor doping in zeolite on the self-healing properties of silane sol–gel film // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – Vol. 66. – P. 221-230.

23 Aboorvakani R., Kennady-Vethanathan S, J., Madhu K.U. Influence of Zn concentration on zinc oxide nanoparticles and their anti-corrosion property // Journal of Alloys and Compoundsю – 2020. – Vol. 834.

24 Ashrafa M. A., Liuc Z., Penga W.-X., Yoysefi N, Amino acid and TiO2 nanoparticles mixture inserted into sol-gel coatings: An efficient corrosion protection system for AZ91 magnesium alloy // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – Vol. 76. – 91–115

25 Laura V. M., Sanjeev N., Shiladitya P. Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 324. – P.368-375.

26 Ashassi-Sorkhabi H., Moradi-Alavian S., Kazempour A. Salt-nanoparticle systems incorporated into sol-gel coatings for corrosion protection of AZ91 magnesium alloy // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 135. – P. 475-482.

27 Abd-Elaal A. A., Elbasiony N.M., Shaban S. M., Zaki E.G. Studying the corrosion inhibition of some prepared nonionic surfactants based on 3-(4-hydroxyphenyl) propanoic acid and estimating the influence of silver nanoparticles on the surface parameters // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 249. – P. 304-317.

28 Eman A.K., Amal H., Rania E.M. Magnetite nanoparticles/polyvinyl pyrrolidone stabilized system for corrosion inhibition of carbon steel // Egyptian Journal of Petroleum. – 2018. – Vol. 27. – P. 919-926.

29 Saviour A.U., Madhankumar A. Effect of addition of CeO2 nanoparticles to pectin as inhibitor of X60 steel corrosion in HCl medium // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol.224. – P.72-82.

30 S. Vidhya, Leema R. Evaluation of solanum nigrum leaf extract as a corrosion inhibitor and Reductant for the green synthesis of gold nanoparticles// International Journal of Research and Development in Pharmacy and Life Sciences. – 2010. – Vol. 3. – P.1011-1021.

31 Sherif E., Mohamed G., Mahmoud Z., Ahmed M., Ibrahim N. The significant role of stabilized colloidal ZrO2 nanoparticles for corrosion protection of AA2024 // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Managementю – 2019. – Vol. 12 – P. 220-242

32 Odusote J. K., Asafa T.B., Oseni J.G., Adeleke A.A., Adediran A.A., Yahya R.A., Abdul J.M., Adedayo S.A. Inhibition efficiency of gold nanoparticles on corrosion of mild steel, stainless steel and aluminium in 1M HCl solution // Materials Today: Proceedings. – 2020.

33 Liu X. Application of 1D attapulgite as reservoir with benzotriazole for corrosion protection of carbon steel / X. Liu, Y. Cheng, W. Wang, F. Liu, B. Houac // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 205. – P. 292–302.

34 Cho S. H. White S. R., Braun P. V Self-healing polymer coatings // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 645–649.

35 Rania E. Morsi, Ahmed Labena, Eman A. Khamis Core/shell (ZnO/polyacrylamide) nanocomposite: In-situ emulsion polymerization, corrosion inhibition, anti-microbial and anti-biofilm characteristics // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – Vol. 63. – P. 512-522.

36 Castaldo R., Salzano de Luna M., Siviello C., Gentile G., Lavorgna M., Amendola E., Cocca M. On the acid-responsive release of benzotriazole from engineered mesoporous silica nanoparticles for corrosion protection of metal surfaces // Journal of Cultural Heritage. – 2020.

37 Ma X., Xu. L., Wang W., Lin Z., Li X. Synthesis and characterisation of composite nanoparticles of mesoporous silica loaded with inhibitor for corrosion protection of Cu-Zn alloy // Corrosion Science. – 2017. – Vol. 120. – P. 139-147.

38 Hamzah M.H., Eavani S., Rafiee E. $CoAl_2O_4/TiO_2$ nano composite as an anti-corrosion pigment // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 242.

39 Elhalawany N., Mossad M.A., Zahran M.K. Novel water based coatings containing some conducting polymers nanoparticles (CPNs) as corrosion inhibitors // Progress in Organic Coatings. – 2014. – Vol. 77. – P. 725-732.

40 Rostampour M., Eavani S. Synthesis and characterization of the novel nano composite pigments using $CoWO_4$ on different silica sources: A comparative study // Powder Technology. – 2020. –Vol. 363. – P. 86-94.

41 Jeyasubramanian K., Benitha V.S., Parkavi V. Nano iron oxide dispersed alkyd coating as an efficient anticorrosive coating for industrial structures // Progress in Organic Coatings. – 2019. –Vol. 132. – 2019. – P. 76-85.

42 Hegazy M.A., Badawi A.M., Abd El Rehim S.S., Kamel W.M. Influence of copper nanoparticles capped by cationic surfactant as modifier for steel anti-corrosion paints // Egyptian Journal of Petroleum. – 2013. – Vol. 22. – P. 549-556.

43 Hegazy M.A., Badawi A.M., Abd El Rehim S.S., Kamel W.M. Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling // Corrosion Science. – 2013. – Vol. 69. – P. 110-122.

44 López-Ortega A., Areitioaurtena O., Alves S.A., Goitandia A.M., Elexpe I., Arana J.L., Bayóna R. Development of a superhydrophobic and bactericide organic topcoat to be applied on thermally sprayed aluminum coatings in offshore submerged components // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 137

45 Fouad O.A., Hassan A.M., El-Wahab H.A., EldinA.M., Naser A.-R. M., Wahba O.A.G. Synthesis, characterization and application of some nanosized mixed metal oxides as high heat resistant pigments: Ca2CuO3, Ca3Co2O6, and NiSb2O6 // Journal of Alloys and Compounds. –2012. –Vol. 537. – P. 165-170.

46 El-Ghaffar M.A.A., Abdelwahab N.A., Fekry A.M., Sanad M.A., Sabaa M.W., Soliman S.M.A. Polyester-epoxy resin/conducting polymer/barium sulfate hybrid composite as a smart eco-friendly anti-corrosive powder coating // Progress in Organic Coatings. –2020. – Vol. 144.

47 Izadi M., Shahrabi T., Ramezanzadeh B. Synthesis and characterization of an advanced layer-by-layer assembled Fe3O4/polyaniline nanoreservoir filled with Nettle extract as a green corrosion protective system // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – Vol. 57. – P. 263-274.

48 Bhuvaneshwari B., Vivekananthan S., Sathiyan G., Palani G.S., Iyerb N.R., Rai P.K., Mondal K., Gupta R.K. Doping engineering of V-TiO2 for its use as corrosion inhibitor // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 816.

49 Sherif E., Mohamed G., Mahmoud Z., Ahmed M., Ibrahim N. The significant role of stabilized colloidal ZrO2 nanoparticles for corrosion protection of AA2024 // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. – 2019. – Vol. 12 – P. 220-242

50 Ituen E., Singh A., Yuanhua L. Inhibitive effect of onion mesocarp extract-nickel nanoparticles composite on simultaneous hydrogen production and pipework corrosion in 1 M HCl // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. – P. 10814-10825.

51 Amiri M., Ghaffari M., Mirzaee A., Bahlakeh G., Saeb M. R. Development and anti-corrosion performance of hyperbranched polyglycerol-decorated Fe3O4@SiO2 on mild steel in 1.0 M HCl // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 314.

52 Izadi M., Shahrabi T., Ramezanzadeh B., Mohammadi I., Fateh A. The electrochemical behavior of nanocomposite organic coating based on clay nanotubes filled with

green corrosion inhibitor through a vacuum-assisted procedure // Composites Part B: Engineering. – 2019. – Vol. 171. – P. 96-110.

53 Izadi M., Shahrabi T., Ramezanzadeh B. Synthesis and characterization of an advanced layer-by-layer assembled Fe3O4/polyaniline nanoreservoir filled with Nettle extract as a green corrosion protective system // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – Vol. 57. – P. 263-274.

54 Zhang X.-F., Jiang F., Chen R.-J., Chen Y.-Q., Hu J.-M. Robust superhydrophobic coatings prepared by cathodic electrophoresis of hydrophobic silica nanoparticles with the cationic resin as the adhesive for corrosion protection // Corrosion Science. – 2020. – Vol. 173.

55 Kumar A.M., Khan A., Suleiman R., Qamar M., Saravanan S., Dafalla H. Bifunctional CuO/TiO2 nanocomposite as nanofiller for improved corrosion resistance and antibacterial protection // Progress in Organic Coatings. – 2018. – Vol. 114. – P. 9-18.

56 Potdar S. B., Praveen B.V.S., Sonawane S.H. Sonochemical approach for synthesis of zinc oxide-poly methyl methacrylate hybrid nanoparticles and its application in corrosion inhibition // Ultrasonics Sonochemistry. – 2020. – Vol. 68.

57 Kwok C.T., Cheng F.T., Man H.C., Dinga W.H. Corrosion characteristics of nanostructured layer on 316L stainless steel fabricated by cavitation-annealing // Materials Letters. – Vol. 60. – 2006. – P. 2419-2422

58 Hug E., Prasath Babu R., Monnet I., Etienne A., Moisy F., Pralong V. Impact of the nanostructuration on the corrosion resistance and hardness of irradiated 316 austenitic stainless steels // Applied Surface Science. – Vol. 392. –2017. – P. 1026-1035

59 Fredriksson W., Petrini D., Edström K., Björefors F., Nyholm L. Corrosion resistances and passivation of powder metallurgical and conventionally cast 316L and 2205 stainless steels // Corrosion Science. – Vol. 67. – 2013. – P. 268-280

60 Krawczynska A. T., Chrominski W., Ura-Binczyk E., Kulczyk M., Lewandowska M. Mechanical properties and corrosion resistance of ultrafine grained austenitic stainless steel processed by hydrostatic extrusion // Materials & Design. – Vol. 136. – 2017. – P. 34-44

61 Mahajan A., Devgan S., Sidhu SS. Surface alteration of biomedical alloys by electrical discharge treatment for enhancing the electrochemical corrosion, tribological and biological performances // Surface and Coatings Technology. – Vol. 4. – 2020. – 126583

62 Eskandari E., Yeganeh M., Motamedi. Investigation in the corrosion behaviour of bulk nanocrystalline 316L austenitic stainless steel in NaCl solution // Micro & Nano Letters. – Vol. 7(4). – 2012. – P. 380

63 Olugbade T. Datasets on the corrosion behaviour of nanostructured AISI 316 stainless steel treated by SMAT // Data in Brief. – Vol. 25. – 2019. – 104033

64 Lodhi M.J.K., Deen K.M., Greenlee-Wacker M.C., Haider W. Additively manufactured 316L stainless steel with improved corrosion resistance and biological response for biomedical applications // Additive Manufacturing. –Vol. 27. – 2019. – P. 8-19.

65 Chen X., Li Y., Zhu Y., Chen Y., Yang B. Layer-by-layer corrosion behavior of 316LN stainless steel with a gradient-nanostructured surface // Electrochemistry Communications. – Vol. 110. – 2020. – 106642

66 Chen X., Li Y., Zhu Y., Chen Y., Yang B. Improved corrosion resistance of 316LN stainless steel performed by rotationally accelerated shot peening // Applied Surface Science. – Vol. 481. – 2019. – P. 1305-1312

67 Абрамова М.М. Повышеннная прочность и функциональные свойства аустенитных наноструктурных сталей [Текст]: дис. д-р. физ.-мат. наук: 05.16.08. – Уфа, 2017. – 171 с.

68 Nano Spray Dryer B-90 HP Operation manual [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.buchi.com, свободный.

69 Д.В. Штанский. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Журнал Российского химического общества. – 2002. – С. 81 – 88.

70 ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).

71 ГОСТ 12.4.113-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Работы учебные лабораторные. Общие требования безопасности

72 «Трудовой кодекс Российской Федерации» от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 24. 09.03.2021)

73 Правительства РФ от 12.08.98 N 938 (СЗ РФ. 1998. N 33. Ст. 4037).

74 ГОСТ 12.3.002-2014 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Процессы производственные. Общие требования безопасности (Переиздание)

75 ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация

76 СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений

77 ГОСТ 12.4.011-89 (СТ СЭВ 1086-88) Система стандартов безопасности труда Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

78 СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96. Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ). Санитарные правила и нормы

79 СН 2.2.4/2.1.8.566-96 Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. Санитарные нормы

80 СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.

81 СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95* (с Изменением N 1)

82 ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности (дата введения: 01.11.2015)

83 СП 51.13330.2011 Защита от шума. Актуализированная редакция СНиП 23-03-2003 (с Изменением N 1)

84 ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

85 ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей заны (с Изменением N 1)

86 ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2)

87 ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Системы вентиляционные. Общие требования (с Изменением N 1)

88 ГОСТ 12.4.103-83 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация

89 ГОСТ 12.4.034-85 (СТ СЭВ 4565-84) Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка

90 ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

91 МР 1.2.0024-11. Контроль наноматериалов, применяемых в химической промышленности. Методические рекомендации.

92 МР 1.2.0037—11. Контроль наноматериалов в воздухе. Методические рекомендации.

93 МР 1.2.0016-10 Методика классифицирования нанотехнологий и продукции наноиндустрии по степени их потенциальной опасности

94 ГОСТ 17.1.3.06-82 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод

95 ГОСТ 17.1.3.13-86 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения

96 ГН 2.1.5.2280-07 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения N 1 к ГН 2.1.5.1315-03

97 МУ 2.1.7.1185-03. 2.1.7 Сбор, транспортирование, захоронение асбестсодержащих отходов

98 ГОСТ Р 52105-2003 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация и методы переработки ртутьсодержащих отходов. Основные положения

99 ГОСТ Р 55090-2012 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Рекомендации по утилизации отходов бумаги

100 ГОСТ 12.4.287-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Фильтрующая защитная одежда от паров, газов токсичных веществ. Технические условия

Приложение А

DEVELOPMENT OF A METAL CORROSION INHIBITOR BASED ON ZINC OXIDE NANOPARTICLE SUSPENSIONS

Студент:

Группа	**ФИО**	**Подпись**	**Дата**
4БМ92	Шевченко Иван Николаевич		

Руководитель ВКР:

Должность	**ФИО**	**Учёная степень, звание**	**Подпись**	**Дата**
Доцент ОМ ШИНПТ	Лямина Галина Владимировна	к.х.н.		

Консультант-лингвист:

Должность	**ФИО**	**Учёная степень, звание**	**Подпись**	**Дата**
Старший преподаватель ОИЯ ШБИП	Демьяненко Наталия Владимировна	–		

Introduction

Low corrosion resistance often limits the use of long steel products. Corrosion of steel is one of the major problems in industry as it causes serious damage to industrial equipment and the environment. Corrosion of carbon steel is an unavoidable but controlled process.

In the last decade, the use of organic and inorganic compounds as a corrosion inhibitor has become irrelevant and over time in the process of failure, since their environmental toxicity has led to concerns about their use. The corrosion rate of metal control with nanomaterials is a way to emphasize a new discovery in nanotechnology. Nanomaterials have higher anti-corrosion properties and their additives are good corrosion inhibitors due to its great surface-to-volume proportion with respect to their conventional macroscopic materials [1,2].

One of the most effective, economical and environmentally friendly means of corrosion control is the use of multifunctional organic inhibitors, among which thiourea is the most common [3].However, on defective surfaces the adsorption of the inhibitor proceeds worse. This problem can be solved by adding nanoparticles, which, being located mainly in cracks, would increase the efficiency of using inhibitors.

ZnO nanoparticles are believed to be non-toxic, biocompatible and used in many applications due to their catalytic, anti-corrosion, optical, magnetic and mechanical properties. It is a physically and chemically stable, easy to synthesize, multifunctional inorganic material with wide application potential in many fields of research and in the chemical industry, since it is effectively used in fluorescence, photovoltaic, gas sensitive, biomarking and corrosion tests.

Recently, inhibitory coatings using nanoparticles have attracted considerable attention and interest of researchers due to the uniqueness of their properties. In this type of coatings, inhibitors can be used in the form of pigments, capsules and films [4,5].

However, work with the nanoparticles may be complicated by their unusual properties compared to conventional materials such as agglomeration. Therefore, in modern developments of corrosion inhibitors based on nanoparticles, different technologies are used to create and apply an effective protective layer on the metal surface.

The aim of this work is to develop a corrosion inhibitor based on a suspension of zinc oxide nanoparticles.

Tasks:

1. Review current research in the field of using nanoparticles as corrosion inhibitors

2. Based on the literature sources make experimental methodology, including the preparation and testing of a corrosion inhibitor based on suspensions of zinc oxide nanoparticles.

3. Carry out corrosion tests of the obtained inhibitor by different methods.

Chapter 1. Literary Review

1.1 Green corrosion inhibitors

"Green" corrosion inhibitors are compounds obtained from raw materials of natural origin, which have a minimal negative impact on humans or the environment and have anti-corrosion properties.

In accordance with current trends, more and more research is directed to the search for "green" analogs of inhibiting compounds capable of slowing down or stopping corrosion processes.

Natural products, including herbal extracts, in addition to meeting the above requirements, are readily available and cost effective (table 1) [9].

Table 1. Plant extracts investigated as metals corrosion inhibitor in HCl medium at pickling temperatures.

Plant name	Part of plant	Substrate studied	Acid concentration studied (M)	Highest inhibition efficiency (%)	Extract conc. with the highest efficiency	Extracting solvent
Musa paradisica (Banana)	Peel	Q235A steel	1,0	95,0	1000 mg/L	Water; Alcohol
Silybum marianum	Peel	Mild steel	1,0	90,0	300 mg/L	Water-acetone
Aloe Vera gel	Leaf	304 stainless steel	1,0	96,4	1.0 g/L	Petroleum ether
Thymus vulgaris	–	Mild steel	1,0	92,6	200 ppm	–
Longan	Leaf	304 stainless steel	1,0	62,2	2%	–
Lychee	Seed and peel	Mild steel	0,5	92,4	600 mg/L	Water
Euphorbia falcata	Seed and peel	Mild steel	0,5	98,0	600 mg/L	Ethanol; Water
Aniba rosaeodora	Fruit	Carbon steel	1,0	93,2	3.0 g/L	Methanol
Rollinia occidentalis	wood	C38 steel	1,0	95,3	200 mg/L	Acid-base
Oryza sativa L.	Fruit	Mild steel	1,0	85,7	1.0 g/L	Methanol
Egyptian licorice	Hull	Mild steel	1,0	88,0	1000 ppm	Methanol
Orange (Citrus sinensis)	Powder	Copper	0,1	86,8	8.0% (v/v)	Ethanol/Water
Capsella bursa-pastoris	Peel	Carbon steel	0,1	95,0	10.0 %	Ethanol/Water
Pisum sativum	Fruit	Q235 carbon steel	1,0	97,0	60 mg/L	Ethyl alcohol
Eleusine aegyptiaca and Croton rottleri	Peel	Mild steel	1,0	91,0	400 mg/L	Water
Retama monosperma (L.) Boiss	Leaf	Cast iron	1,0	91,3	2400 ppm	Methanol
Pimenta dioica	Seed	Carbon steel	1,0	94,4	400 mg/L	–
Argan	Leaf	Mild steel	0,5 и 1,0	97,4 в 0,5 М и 95,0 в 1,0 М	4% (v/v)	Ethanol
Watermelon	Oil	C38 steel	1,0	81,0	3 g/L	–
Musa paradisica (Banana)	Rind	Mild steel	1,0	90,2	1000 ppm	HCl

Legislative bodies like the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) and Paris Commission (PARCOM) have clearly spell out the requirements for a substance to be accepted as a green metals corrosion inhibitor and they are: must be non bioaccumulative, must be biodegradable, and must have zero or very low marine toxicity level. According to these bodies, toxicity is to be defined as both LC50 and EC50. EC50 implies the effective concentration of chemical needed to adversely affect 50% of the population while LC50 is the quantity of chemical required to kill 50% of the population. For biodegradation acceptance, PARCOM requires that environmental assessment be undertaken to ascertain the length of time a chemical can persist in the natural environment and the allowable limit is that 60% must degrade after 28 days [8].

In work [10] novel amorphous phytic acid nanoparticles (PANPs) were prepared through a condensation reaction of PA with APTES.

The silane solution containing PA nanoparticles (PANPs) was prepared by ultrasonically dispersing a certain amount of PANPs in the above silane solution. he silane coating was fabricated by immersing the cleaned steel sample in the PANPs-free silane solution for 5 min.

Compared with the undoped silane coating, the PANPs doped silane coating exhibits excellent corrosion mitigation performance and stability. The reason why the PANPs doped coating possesses the excellent corrosion mitigation performance and stability is that the PANPs can not only act as one traditional nanoparticles, but also act as one chelating agent to repair the damaged coating to some extent by chelating the Fe^{2+} and Fe^{3+} ions generating during the corrosion process.

In this study, a change in corrosion potential from -600 to -450 mV, corrosion current from 10^{-7} to 10-10 mA • cm^{-2} and impedance from 45 • 10^{3} to 53 • 10^{3} Ohm • cm^{2} was achieved (Figure 1).

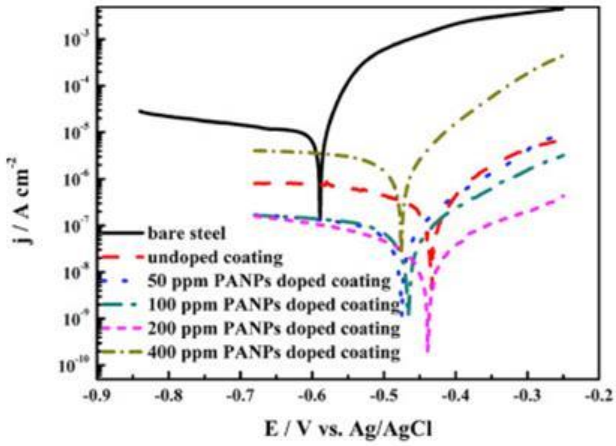

Figure 1 – Polarization curves of the CRS samples uncoated and coated with undoped and PANPs doped silane coatings.

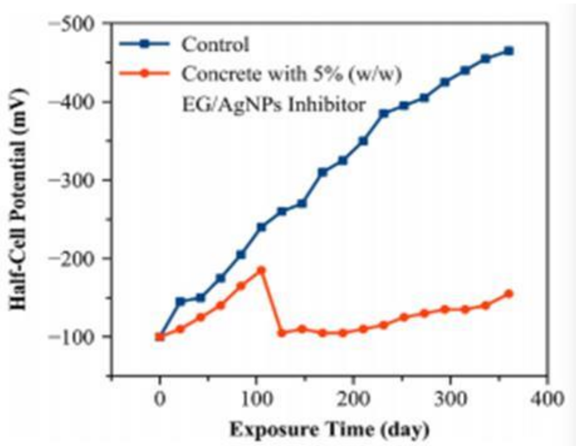

Figure 2 – Corrosion potential of steel reinforced concrete immersed in seawater for 365 days.

In the work [11] silver nanoparticles (AgNPs) doped palm oil leaf (Elaeis guineensis/EG) extracts (EG/AgNPs) were prepared as novel, non-toxic, and eco-friendly corrosion inhibitor; which were incorporated in cement composite and examined against reinforcement steel corrosion in natural seawater.

Half-cell potential measurement demonstrated that EG/AgNPs inhibitor modified steel reinforced concrete has better corrosion resistance than the one without NPs incorporation when subjected to marine environment (Figure 2).. The linear polarisation studies confirmed that the presence of the EG/AgNPs inhibitor in concrete could reduce the corrosion rate of steel reinforcement by improving the integrity of concrete porosities. This improvement (increased the inhibition efficiency up to 95%) was attributed to the adsorption of NPs inhibitor compounds over the steel reinforces surface.

Similar results were obtained in the work [12]. EG/Ag have been synthesized from palm oil extracts (Figure 3). Results revealed that the presence of EG/AgNPs inhibitor led to an acute and continuous reduction in the value of icorr, while the inhibition efficiency was enhanced up to 94.1% with increasing concentration of the inhibitor and the corrosion rate was reduced to 0.099 mm/year at an inhibitor concentration of 10% (v/v) for 72 h of exposure to the acidic solution. Certainly, these observations indicated the generation of an efficient protective film on the MS surface due to the adsorption of inhibitor (nanoorganic species).

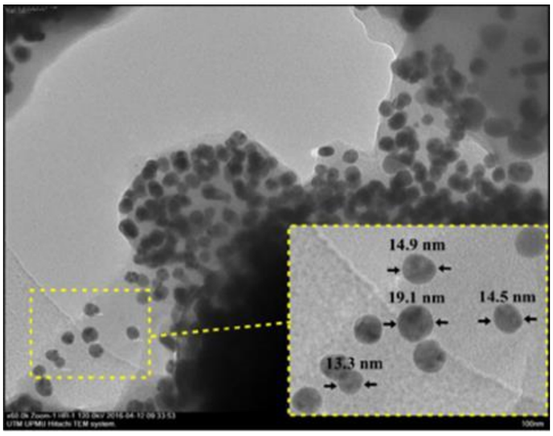

Figure 3 – TEM images of EG/AgNPs inhibitor.

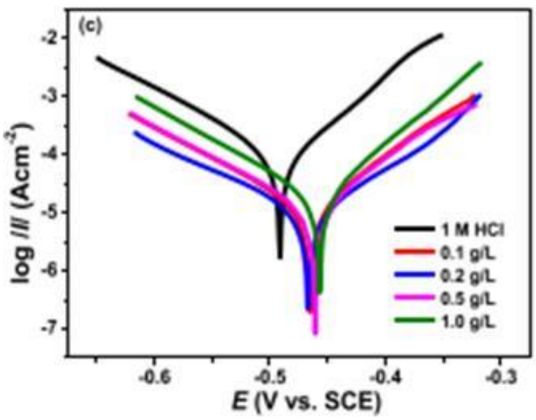

Figure 4 – Potentiodynamic polarization curves for the corrosion of X80 steel in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of ETP-CuNPs.

In the work [13] citrus reticulata (tangerine) peels extract was used to mediate the synthesis of copper nanoparticles (ETP-CuNPs). The product was characterized and applied as Round-shaped, monodisperse, non-aggregated crystals of zero-valent Cu with sizes between 54 and 72 nm were obtained.

ETP-CuNPs triggered a 3-log reduction in Desulfovibio sp population at 1.96 mg/L MIC with biocorrosion inhibition efficiency of 79.8% and 68.4% at 303 K and 333 K respectively. At these temperatures, 1.0 g/L ETP-CuNPs also inhibited acid corrosion with efficiency of 95.3% and 84.6% respectively. (Figure 4).

Owing to smaller sizes, the nanoparticles more easily permeate through bacteria cell wall to alter their metabolic activities and growth than the extract. In the acid solution, ETP-CuNPs adsorb spontaneously on the steel surface.

1.2 Metal nanoparticles in protective coatings

To prevent corrosion of the metal, you can isolate its surface from an aggressive environment using a protective coating. Coating is believed to control corrosion through one or a combination of three main mechanisms, including a barrier effect that prevents contact between metal and corrosive media, cathodic protection where the coating materials behave as an anode, and the use of inhibitors that stop corrosive agents. [14].

In the work [15] provides a comparative study on the corrosion protection efficiency of defect free sol-gel hybrid coating containing ceria nanoparticles and cerium nitrate ions as corrosion inhibitors. Less explored organically modified alumina-silica hybrid sol-gel coatings are synthesized from 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and aluminium-tri-sec-butoxide.

Cerium nitrate doped coatings were relatively inferior in protecting the surface when compared to CeO_2 NPs doped coatings (Figure 5). This is attributed to two main factors influencing the coating performance. First is the problem of leaching out of cerium ions in case of cerium nitrate doped coating which is not prevalent in the case of CeO_2 NPs doped coatings. The loss in the cerium ions might have resulted in poor protection. Secondly, the increased integrity or compactness of the coating achieved with NPs addition might have assisted in the prevention of the electrolyte ingress through the coating, resulting in improved protection.

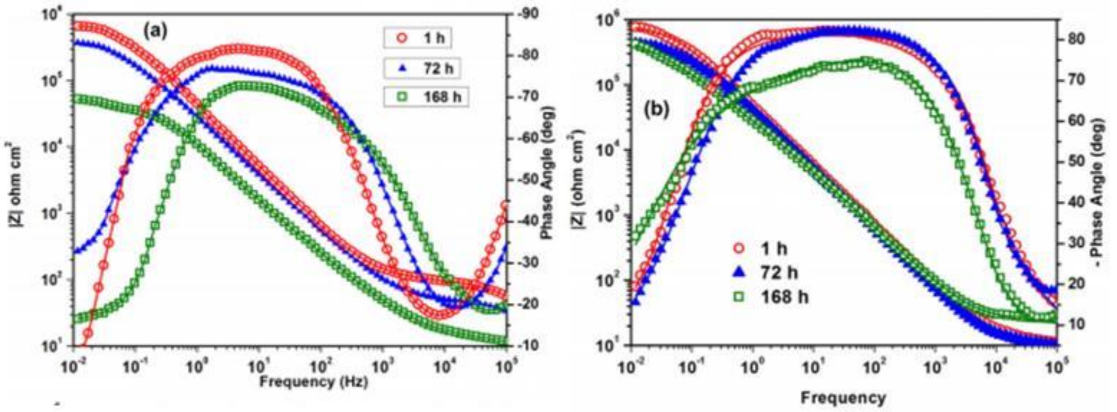

Figure 5 – EIS analysis of sol-gel coatings at different immersion conditions in 3.5% NaCl solution, doped with (a) cerium nitrate (b) ceria nanoparticles. The lines on the data points represent the fitted data.

The work [16] is focused on the study of sol–gel hybrid films doped with 0.5% (w/w) ZnO nanoparticles and applied on commercial tinplate. The sol–gel matrix was prepared from two precursors: tetra-n-propoxyzirconium (TPOZ) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS).

The impedance as a function of immersion time is shown in Figure 6. The initial measurements already revealed the effect of ZnO addition to the sol–gel film, mainly at the middle frequencies range. The plateau observed at this interval can be ascribed to the film resistance and the values are quite different depending on the system. Thus, the higher values correspond to the sol–gel films doped with ZnO(F).

However, at low frequency limit the impedance modulus reaches similar values, regardless of the system. This behaviour indicates that the ZnO improve the barrier properties of the film.

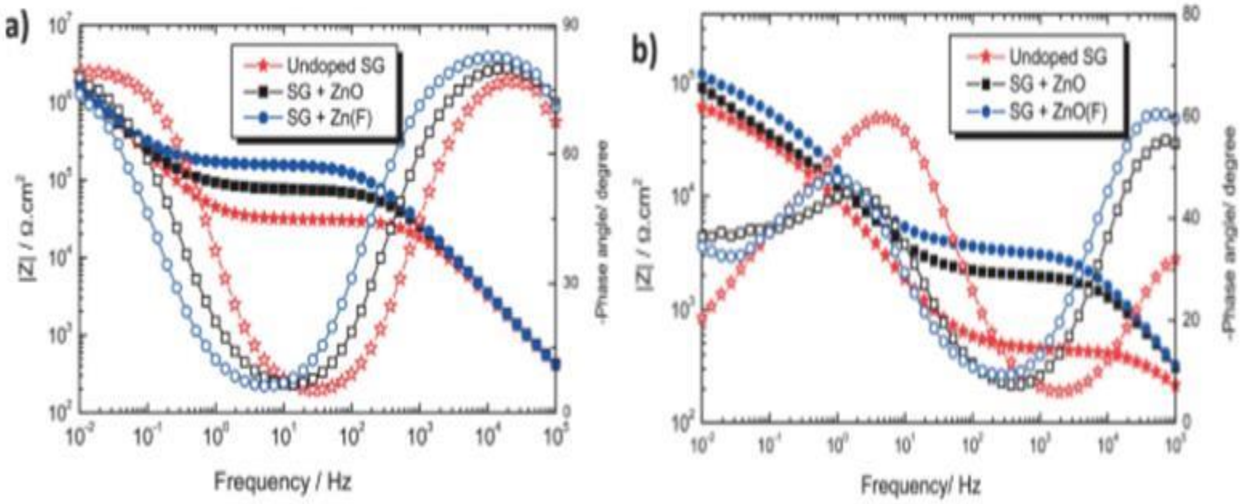

Figure 6 – Bode plots of the three types of samples after 1 h (a) and 400 h of immersion in 0.1 M NaCl solution.

In the work [17] the corrosion protective performance of Ppy in absence and presence of ZnO, TiO_2 and Mn_2O_3 nanoparticles in acidic solution on aluminum is investigated. The nanocomposites films have been synthesized by cyclic voltammetry (CV) method and characterized by different surface analysis. The protective effect of nanocomposites films have been investigated by potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. (Figure 7).

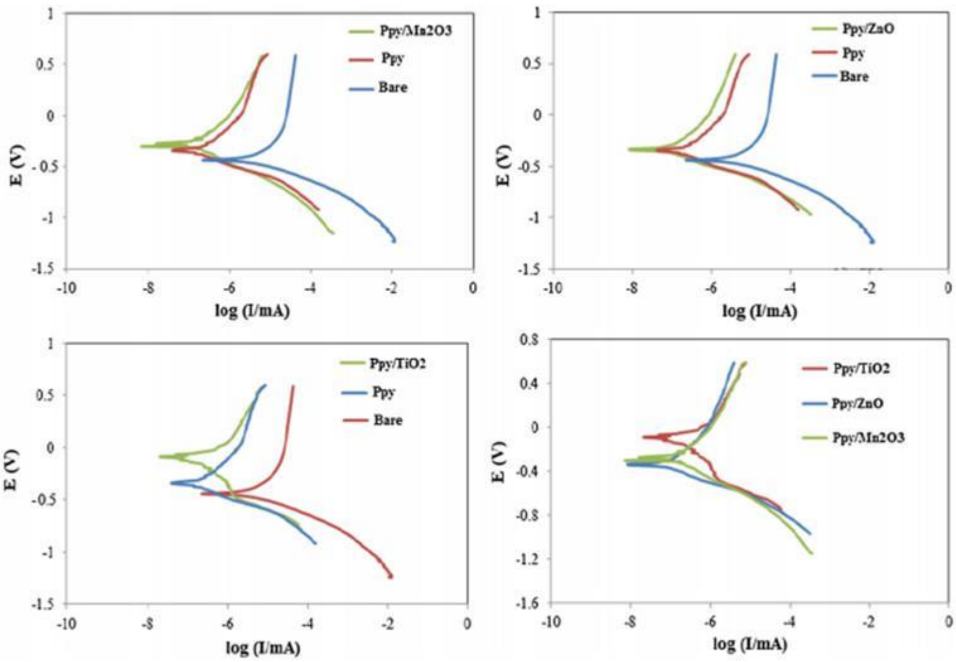

Figure 7 – Tafel curves of the bare Al, polymer and nanocomposite coated electrodes in 0.5 M H_2SO_4.

The effect of addition of nano-ZnO, Mn_2O_3 and TiO_2 on the improvement of has been clearly brought out. The use of TiO2 nanoparticles has proved to be a great improvement in the performances of polypyrrole films for corrosion protection of Al samples (94%).

The exceptional improvement of performance of these coatings has been associated with the increase in barrier to diffusion, prevention of charge transport by the nanosize TiO2, redox properties of polypyrrole as well as very large surface area available for the liberation of dopant due to nano-size additive.

In the work [18] physical vapor deposition (PVD) accompanied by subsequent electrophoretic deposition (EPD) was applied to deposit $ZnO/Ca_3ZrSi_2O_9$ bi-layer coating on the surface of Mg-Ca-Zn alloy surface in order to enhance corrosion resistance and antibacterial activity.

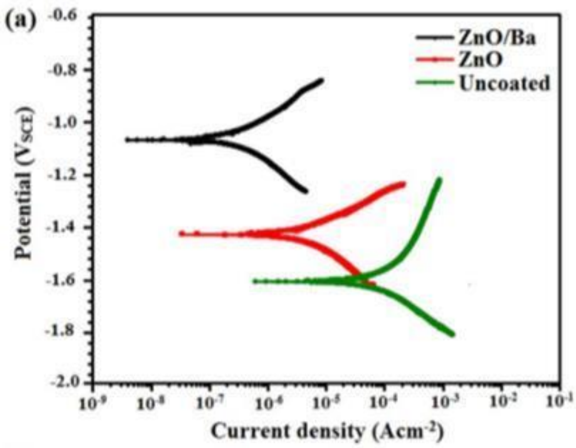

Figure 8 – Potentiodynamic polarization curves ZnO and baghdadite coated samples in SBF solution.

The potentiodynamic measurements curves of the uncoated substrates and ZnO and $ZnO/Ca_3ZrSi_2O_9$ coating (Figure 8) evidently show that the corrosion potential (E_{corr}) of the bare Mg alloy (− 1603 mV_{SCE}) shifted to a more noble direction after deposition of the ZnO and $ZnO/Ca_3ZrSi_2O_9$, reaching − 1436 mV_{SCE} and − 1073 mV_{SCE}, respectively..

In the work [19] chitosan/ZnO nanoparticles were coated on mild steel by sol–gel process. the resulting sol was cast onto mild steel plates and the film was obtained after evaporating solvent slowly in air. Since zinc ions can be transformed into zinc oxide in the hot alkaline solution the transparent membranes with mild steel were immersed in 0.1 M NaOH solution for 12 h at 333 K. CS/nano-ZnO composite membranes and dried in an oven. The mass ratios of zinc oxide to chitosan (wt%) 0%, 1%, and 10% were prepared.

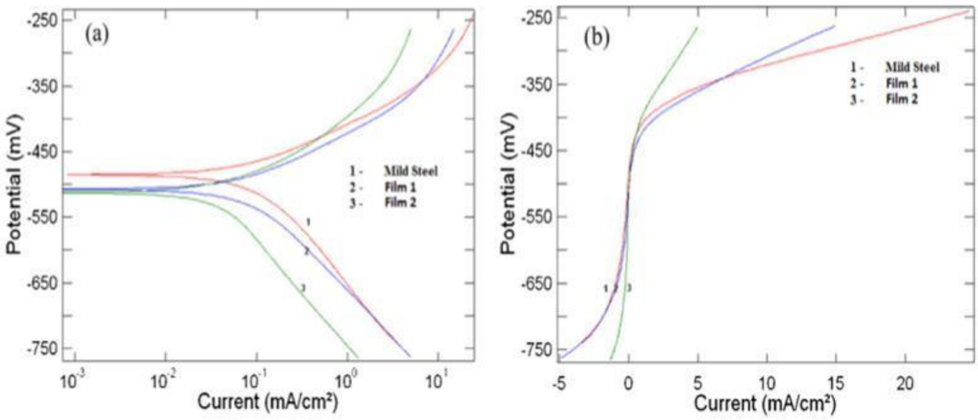

Figure 9 – (a) Potentiodynamic and (b) Linear polarization curves obtained in 0.1 N HCl for mild steel with and without CS/nano-ZnO films.

The Tafel plots (Figure 9) for different coated and uncoated samples were recorded by sweeping of the potential from the equilibrium potential towards positive and negative potential against saturated calomel electrode in 0.1 N HCl electrolytes. The most effective was the coating of chitosan with the addition of ZnO NPs.

In the work [20] epoxy coatings doped with ceria (CeO_2), zirconia (ZrO_2) and ceria/zirconia (CeO_2/ZrO_2) nanoparticles were produced in a single step electrophoretic deposition process on AA6060 from epoxy resin suspension containing synthesized stable

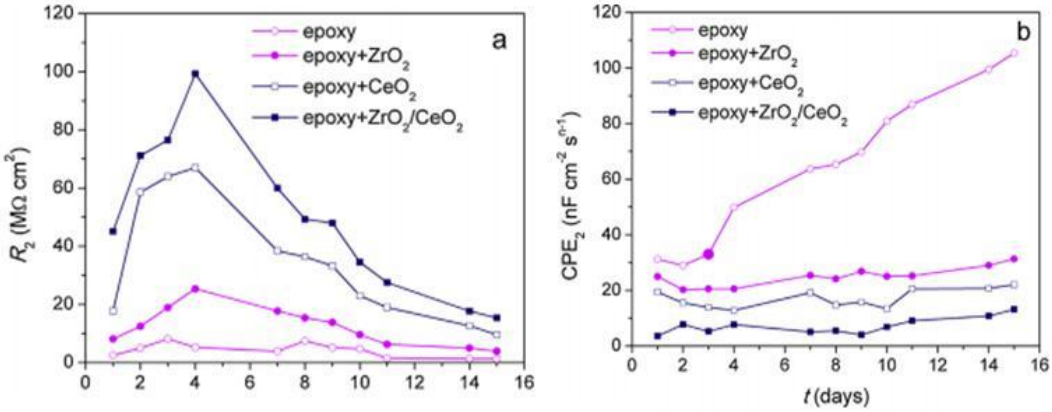

Figure 10 – Time dependence of (a) R_2 resistance and (b) CPE_2 for epoxy coating and epoxy coatings with ZrO_2, CeO_2 and ZrO_2/CeO_2 nanoparticles on AA6060 with artificial defect during exposure to 0.5 M NaCl solution..

aqueous colloidal dispersions (sols) of CeO_2 and ZrO_2.

All ceria and/or zirconia containing coatings showed better corrosion stability and adhesion than pure epoxy coating, while between doped epoxy coatings one with CeO2/ZrO2 exhhibited the greatest values of charge-transfer resistance due to synergetic effect of both types of added nanoparticles. (Figure 10).

In the work [21] surface modified silica nanoparticles (NPs), were synthesized using 2-mercaptobenzimidazol (MBI) and poly(ethylene glycol) (PEG) as organic corrosion inhibitors.

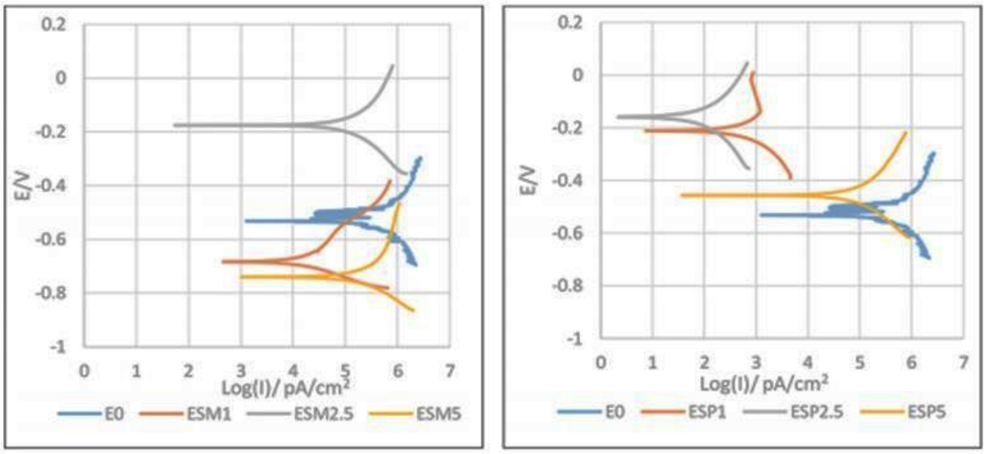

Figure 11 – Polarization curves of ESM and ESP coating series after 42 days immersion in electrolyte.

Various concentrations of SiO_2-MBI and SiO_2-PEG nanoparticles were incorporated into epoxy resin to study the anti-corrosion properties of steel panels.

In this study, a change in the corrosion potential from –540 to –676 mV was achieved, the corrosion current from 0.48 to 0.01 μA cm^{-2} with an inhibition efficiency of 97.92% for a coating based on 2-mercaptobenzimidazole (Figure 11). And the change in corrosion potential from - 540 to - 162 mV, corrosion current from 0.48 to 0.0001 μA cm^{-2} with an inhibition efficiency of 99.98% for a coating based on polyethylene glycol.

In the work [22] different doping approaches were examined to prepare NaX zeolite nanoparticles as host for Zn^{2+} and mercaptobenzimidazole. The zeolites were incorporated in a silane sol–gel coating. In solution phase, the corrosion inhibition was found to depend on the sequence of doping. The released inhibitors reduced the steel corrosion through formation of a protective layer on the surface. In best condition, the layer reduced corrosion current density from 13.9 μA cm^{-2} to 1.5 μA cm^{-2} after 24 h exposure.

In the work [23] the anti-corrosive property of nanoscopic size (22 nm) ZnO/Epoxy nanocomposite was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique in both neutral and acidic medium.

The acquisition of ZnO into the plain epoxy coating materially increased the charge transfer resistance R_{ct} by 32 times in 3% NaCl solution and 11 times in 3% Oxalic acid solution compared to bare mild steel.

When metal nanoparticles are added to protective coatings based on multimolecular compounds, it is possible to create a stronger and more uniform layer on the metal surface and increase its anti-corrosion properties.

The work [24] is aimed to protect the commercial AZ91 magnesium alloy from corrosion in 0.05 M NaCl solution via a hybrid sol-gel coating prepared from mixing tetraethylorthosilicate (TEOS) and triethoxyvinylsilane(TEVS). To improve the protection properties of the coating, a series of amino acids named as cysteine, serine, alanine, and arginine are introduced into the coating as green inhibitors. TiO2 nanoparticles are also added to the coating as surface modifier to reach a higher uniformity of the coating surface.

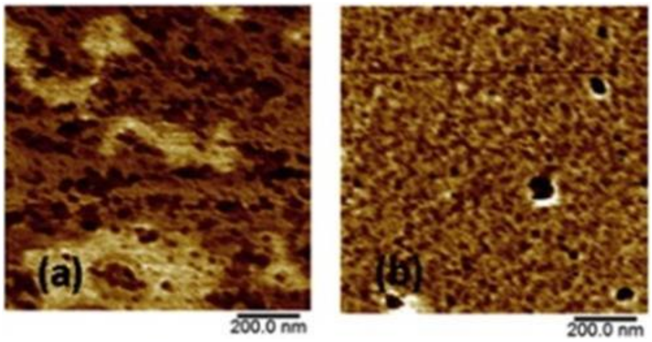

Figure 12 – AFM images of nanocoatings: (a) matrix with 10 wt% non-functionalised silica, and (b) matrix with 10 wt% functionalised-silica.

The obtained EIS data show that the presence of cysteine, serine, and alanine in the coating makes a significant increase in the corrosion resistance, whereasarginine exhibits no efficient inhibiting effects. Moreover, the addition of TiO_2 nanoparticles to the amino acid-containing coating is found to leadto a much more enhancement in corrosion resistance, for example from R_{ct} = 52.56 kΩ cm^2 in the presence of 0.5 wt% cysteine to 224.09 kΩ cm^2 in the presence of 0.5 wt% cysteine +1.0 wt% TiO_2 after 2 h immersion in the aggressive solution.

In the work [25] investigated silica nanoparticles SiO_2 in the composition of coatings based on tetraethylorthosilicate (TES40) / GPTMS. The introduction of non-treated silica nanoparticles led to an improvement of barrier properties which may be due to cracking prevention and reduced porosity. AFM images (Figure 12) confirmed an increase in homogeneity leading to an enhancement in coating homogeneity after the addition of silica nanoparticles. EIS results are also in agreement with this, showing an increase in Rpore, which means that the ion-conducting paths/pores in the coatings are lower, corresponding to a good coating.

In the work [26] sol-gel coatings were prepared from mixing tetraethylorthosilicate (TEOS) and methyltriethoxysilane (MTES) and then applied on the pre-treated AZ91 magnesium alloy by using the dip coating technique.

The results indicate that the addition of sodium gluconate ($NaC_6H_{11}O_7$), potassium hypophosphite (KH_2PO_2), and manganese (II) acetate ($Mn(CH_3CO_2)_2$) as inhibitors with a concentration of 0.1, 0.5, and 0.1 wt%, respectively to the coatings can enhance corrosion resistance. It was also found that the inhibition performance of the salt-containing coatings is highly improved when 0.5 wt% of cloisite 20A nanoparticle as the surface modifier is added to the coating..

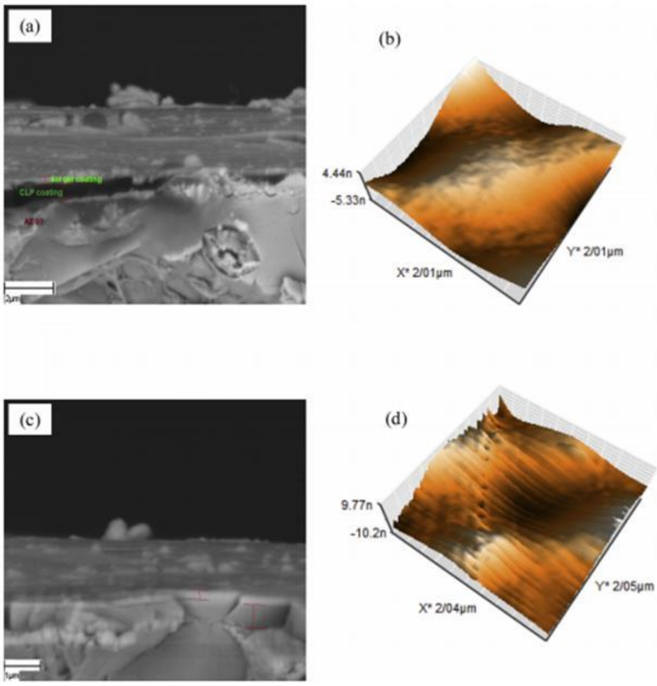

Figure 13 – Cross-section and AFM images of the pure sol-gel (a and b) and MT32HPM (c and d) coatings.

The R_a and R_q values of the pure sol-gel coating were respectively obtained as 1.7 and 2.0 nm. These values changed to 3.3 and 3.7 nm, respectively by embedding cloisite 20A and potassium hypophosphite into the coating. Additionally, topographic features of the pure coating slightly enhance by adding the inhibitor and cloisite 20A nanoparticle. The role of the nanoparticle is to increase the roughness of the coating surface and consequently decrease the number of pores and cracks on the surface (Figure 13).

In the work [27] synthesized various nonionic surfactants derived from hydroxyphenylpropionic acid (HTOPD, HTOPT and HTOPH) to obtain silver nanoparticles with further study of their anticorrosive activity.

The values of η (inhibition activity percentage) at optimum concentration (35 ppm) of the nonionic inhibitors are listed in the order: HTOPD (89.38%) < HTOPT (93.1%) < HTOPH (94.38%). It is observed that the maximum shift in Ecorr/SCE is about 18 mV. This implies that the prepared inhibitors act as a mixed- type inhibitor, and the inhibition performance occurred by geometric blocking effect mechanism.

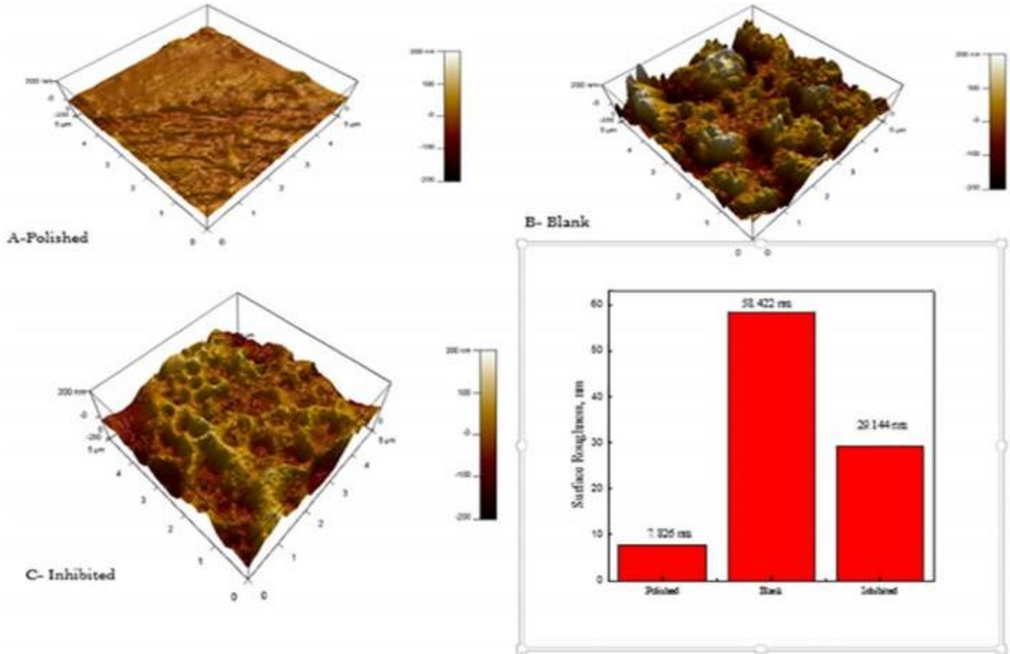

Figure 14 – AFM images of the mild steel surface (a) polished sample, (b) blank, (c) in the presence of inhibitor.

The 3-D images of mild steel surface over scale area 25 μm^2 are presented in Fig. 14. Fig. 14a, represents the surface topography of mild steel surface before immersion in 0.5 M HCl, while Fig. 14b, displays MS surface after dipped in 0.5 M HCl. The average roughness of polished mild steel before and after immersion in aggressive media was 7.826 and 58.422 nm, respectively.

The increase in surface roughness indicates to the corrosion action of HCl over the MS, that make MS surface full of cracks and potholes. However, after addition 35 ppm from HTOPH as shown in Fig. 14c, the average surface roughness reduced to 29.144 nm. This in turn reflects the corrosion inhibition activity of the synthesized HTOPD, HTOPT and HTOPH nonionic surfactants.

1.3 Inhibitors based on sols of metal nanoparticles

One of the most commonly used corrosion inhibition methods is the addition of an active substance to the corrosive environment in order to prevent the occurrence of corrosion processes.

In the work [28] magnetite nanoparticles were prepared via chemical precipitation method using molar ratio (1:2) of Fe (II): Fe (III), respectively in 1% solution of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a stabilizing medium.

The polarization and EIS measurements showed that, the stabilized magnetite nanoparticles are excellent mixed type inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution. (Figure 15).

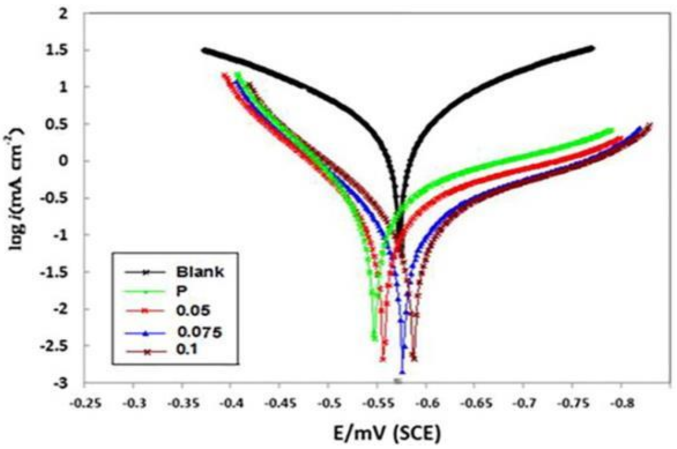

Figure 15 – Polarization curves of carbon steel corrosion in absence and presence of different concentrations of magnetite nano-particles.

The decrease in the capacitance double layer (Cdl) with concentration indicated that, the studied compounds are adsorbed on the metal surface creating a physical barrier to charge and mass transfer for metal dissolution.

The results obtained from the DLS measurements show that as concentration of magnetite increases, the average aggregate size increased providing higher surface coverage and, in addition, the zeta potential increases and the system becomes less negative which facilitate the adsorption of the inhibitor on the metal surface. There was a change in corrosion potential from -558.2 to -588.6 mV, the corrosion current from 1.31 to 0.021 mA•cm^{-2} and an impedance of 35 to 982 ohm•cm^{2}.

In the work [29] used CeO_2 nanoparticles in the composition of pectin. Pectin, extracted from citrus peel, acts as a good corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl.

CeO_2 and Pectin are moderate inhibitors of X60 steel corrosion in HCl medium. Inhibition efficiency increased with increase in concentration and temperature. Addition of CeO_2 exerted both antagonistic and synergistic effects depending on temperature, immersion time and concentration of CeO_2.

The synergistic effect manifests at longer immersion time and higher concentration of CeO_2 while antagonistic behavior is observed at short immersion time and lower CeO_2 concentration as could be confirmed from the calculated values of synergistic parameter.

A change was achieved in the corrosion potential from -487 to -495 mV, the corrosion current from 0.27 to 0.083 mA•cm^{-2} and the impedance from 114.9 to 235.7 ohm•cm^{2}.

In the work [30] gold NPs from the extract of black potato leaves were used as a corrosion inhibitor. Gold NPs obtained in the form of tablets were dispersed in deionized water for further studies.

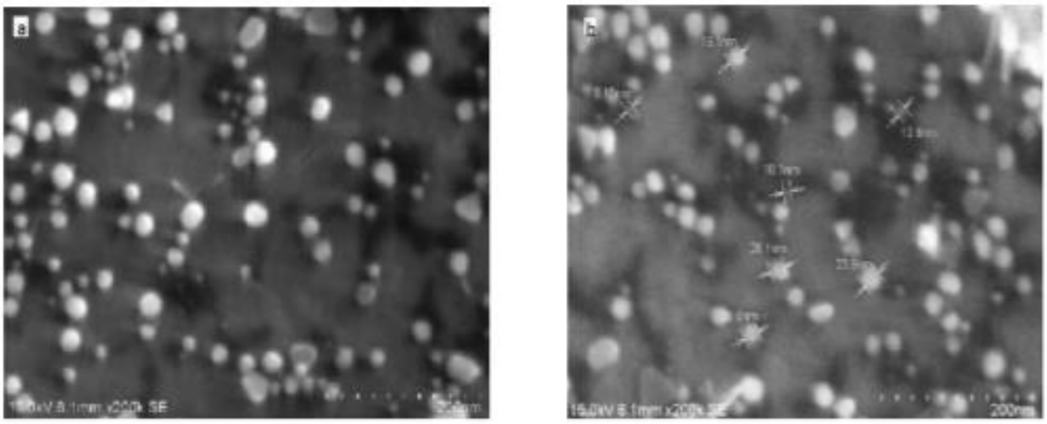

Figure 16 – SEM image of NP gold.

Polarization studies show that this inhibitor functions primarily as an anodic inhibitor. AC impedance spectra show that a protective film is formed on the metal surface. The SEM image shows an increase in surface coverage, which in turn leads to the formation of an insoluble complex on the metal surface (Figure 16).

A change in corrosion potential was achieved from –575.5 to –517.8 mV, corrosion current from 0.028 to 0.024 mA•cm^{-2} and impedance from 125 to 301 ohm•cm^{2}.

In the work [31] used colloidal ZrO2 nanoparticles synthesized by hydrothermal treatment. The electrochemical and SEM results show that zirconium oxide nano-particles can act as a cathodic inhibitor. The electrochemical observation elucidated the decrease of the cathodic polarization and increase of the impedance in the aerated 3.5% NaCl corrosive solution.

The significant interaction of the zirconium oxide nano-particles is the suppression of the oxygen reduction reaction on the intermetallic particles. Such behaviour was confirmed by the means of SEM-EDX analysis that showed the formation of a Zr rich film over the intermetallic particles.

In this study, it was achieved changes in corrosion potential from -614 to -635 mV, the corrosion current from 0.052 to 0.0033 mA•cm^{-2} and the impedance from 415 to 3928 ohm•cm^{2}.

In the work [32] the influence of gold nanoparticles (AuNPs) on corrosion behavior of mild steel, aluminium and stainless steel in 1.0 M HCl was investigated. After 2000 h of exposure, gravimetric study showed that weight loss was reduced by ∼75% translating to ∼85% reduction in corrosion rate for the solution containing 20 μg/ml of AuNPs. The equivalent inhibition efficiency was 88%, 98% and 96% for aluminium, mild steel and stainless steel, respectively (Figure 17).

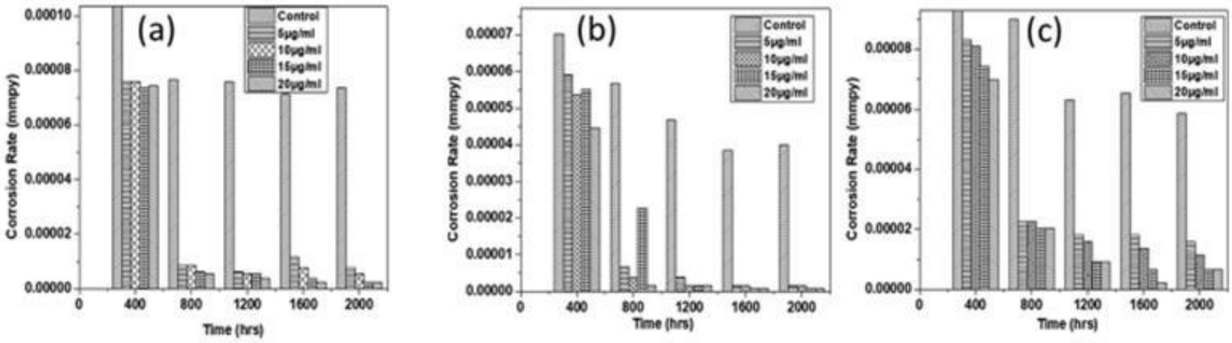

Figure 17 – Corrosion rate of (a) mild steel (b) stainless steel and (c) aluminium samples against time of exposure in acidic medium with and without AuNPs.

In addition, the results of potentiodynamic polarization showed that the presence of Au NPs leads to anodic dissolution through the formation of an adsorption layer on the surface of metal samples.

Conclusion

The results obtained in different works allow us to conclude about the effectiveness of both coatings based on metal NPs and their addition to a corrosive medium with subsequent adsorption.

Based on the review and analysis of the literature devoted to the study of metal corrosion, it is possible to draw the following conclusion about the most frequently used NPs of metals and their oxides as inhibitors; they turned out to be Au, Ag, ZnO, SiO_2, CeO_2, ZrO_2. As a matrix film, organic high-molecular compounds are usually used, as a rule, environmentally friendly.