

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
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

УДК 620.197.3:546.3-3-026.745

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ82	Егамкулов Мукагали		

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	Спицына Л.Ю.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Романцов И.И.	к.т.н.		

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		

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
P1	Осуществлять сбор и критический анализ информации, включая научные публикации, патенты, маркетинговые исследования в области материаловедения и технологии материалов
P2	Управлять научно-исследовательским и производственным проектом, включая критический анализ проблемных ситуаций, оценки потенциала коллектива и самооценки
P3	Способен представлять и защищать результаты своей работы и деятельности коллектива, включая планы научно-исследовательских работ, производственных проектов, научные публикации и доклады с использованием современных коммуникативных технологий, в том числе на иностранном языке.
P4	Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
P5	Ориентироваться в современных технологиях новых материалов с учетом экономичности, требований готовой продукции и интеллектуального потенциала предприятия, производства или научной группы
P6	Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических наноматериалов и изделий, включая эксплуатацию соответствующего оборудования.
P7	Эксплуатировать оборудование и обрабатывать экспериментальные результаты с целью изучения структуры и свойств материалов, диагностики их эксплуатационных характеристик
P8	Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов
P9	Общаться в устной и письменной формах на государственном языке РФ и иностранном языке для решения задач профессиональной деятельности, подготавливать и представлять презентации планов и результатов собственной и командной деятельности, формировать и отстаивать собственные суждения и научные позиции
P10	Самостоятельно осваивать новые методы исследования, изменять научный, научно-педагогический и производственный профиль своей профессиональной деятельности
P11	Применять принципы рационального использования природных ресурсов, основные положения и методы социальные, гуманитарные и экономические подходы при решении профессиональных задач с учетом последствий для общества, экономики и экологии
P12	Использовать основные категории и понятия общего и производственного менеджмента в профессиональной деятельности

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
<small>(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)</small>

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ82	Егамкулов Мукагали

Тема работы:

Использование золь наночастиц оксидов металлов в качестве ингибиторов коррозии	
Утверждена приказом директора ИШНПТ	Приказ № 59-76/С от 28.02.2020
Срок сдачи студентом выполненной работы:	

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Разработать ингибитор на основе водного раствора тиомочевины и полиэтиленгликоля с добавлениями наночастиц оксида циркония для защиты поверхности низколегированной стали.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1) Провести литературный обзор, включающий получение, применение наночастиц и ингибиторов; 2) Получить растворы ингибиторов на основе тиомочевины и полиэтиленгликоля с добавлениями наночастиц оксида циркония; 3) Оценить защитные свойства ингибиторов в процессе травления стали в растворе сильных кислот (азотной и соляной) методом гравиметрии; 4) Сравнить эффективность используемых ингибиторов; 5) Изучить морфологию поверхности стали до и после травления; 6) Оценить защитные свойства ингибиторов в процессе нахождения в разбавленных растворах сильных электролитов методом потенциометрии.
Перечень графического материала	РЭМ и АСМ–изображения образцов стали У8А

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Спицына Л.Ю., доцент ОСГН ШБИП
Социальная ответственность	Романцов И.И., доцент ООД ШБИП
Приложение А (английская часть)	Ажель Ю.П., ст. преп. ОИЯ ШБИП

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

Введение, литературный обзор, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, социальная ответственность (русский язык)
Введение, литературный обзор (английский язык)

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
--	--

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
4БМ82	Егамкулов Мукагали		

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 2019/2020 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)
11.03.2020	Литературный обзор	15
20.03.2020	Методика эксперимента и расчета	30
01.04.2020	Результаты и их обсуждение	15
15.05.2020	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
21.05.2020	Социальная ответственность	15
27.05.2020	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
Директор НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии»	Хасанов О.Л.	д-р.техн.наук, профессор		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ82	Егамкулову Мукагали

Школа	Новых производственных технологий	Отделение школы (НОЦ)	Материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>1. Бюджет проекта составляет не более 400 тыс. руб., в т.ч. расходы на оплату труда – не более 100 тыс. руб.</i>
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>2. Значение интегрального показателя ресурсоэффективности должно составлять не менее 4 баллов из 5.</i>
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>3. Отчисления во внебюджетные фонды 30 %</i>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	<i>Проведение предпроектного анализа: оценка потенциальных потребителей, SWOT-анализ</i>
<i>2. Разработка устава научно-технического проекта</i>	<i>Расчет общей себестоимости разработки</i>
<i>3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	<i>Планирование этапов работы, определение трудоемкости выполнения работ, разработка графика проведения НТИ, формирование бюджета НТИ</i>
<i>4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	<i>Оценка научно-технического уровня исследования</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

<ol style="list-style-type: none"> 1. «Портрет» потребителя результатов НТИ 2. Сегментирование рынка 3. Оценка конкурентоспособности технических решений 4. Матрица SWOT 5. График проведения и бюджет НТИ 6. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ 7. Потенциальные риски 	
--	--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Спицына Любовь Юрьевна	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ82	Егамкулов Мукагали		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ82	Егамкулову Мукагали

Школа	Новых производственных технологий	Отделение (НОЦ)	Материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01. Материаловедение и технологии материалов

Тема ВКР:

Использование золей наночастиц оксидов металлов в качестве ингибиторов коррозии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объект исследования – оценка возможности использования наночастиц ZrO_2 в смеси с полиэтиленгликолем (ПЭГ-200 и ПЭГ-400) и тиомочевинной в качестве ингибитора коррозии для инструментальной стали У8А.</p> <p>Рабочее место – 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 $3 \times 4 \times 3$ 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.</p> <p>Области применения – машиностроения, нефтехимическая промышленность и инструментальная промышленность.</p>
---	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <p>1.1 Правовые нормы трудового законодательства:</p> <ul style="list-style-type: none"> • режим рабочего времени • защита персональных данных работника • оплата и нормирование труда • виды компенсаций при работе во вредных условиях труда, и т.д. <p>1.2. Эргономические требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны</p>	<p>"Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197ФЗ (ред. от 01.04.2019);</p> <p>ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения);</p> <p>ГОСТ Р 12.0.001-2013 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Основные положения.</p> <p>ГОСТ Р 56748.1-2015/ISO/TS 12901-1:2012 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Общие положения</p> <p>ГОСТ 22269-76. Система «человек-машина». Рабочее место оператора. Взаимное расположение элементов рабочего места. Общие эргономические требования.</p> <p>Постановление гос. сан. врача РФ №54 от 23.07.2007 г. "О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы";</p> <p>СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;</p> <p>СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов;</p> <p>ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1);</p> <p>ГОСТ 12.4.113-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Работы учебные лабораторные. Общие требования безопасности;</p> <p>ГОСТ 12.1.006-84 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электромагнитные поля радиочастот;</p> <p>СН 2.2.4/2.1.8.566-96 Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий;</p> <p>СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10 Гигиенические требования к</p>
---	--

	<p>естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий;</p> <p>Инструкция о мерах пожарной безопасности в лабораториях и других помещениях университета (для сотрудников, преподавателей и студентов);</p> <p>СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение;</p> <p>ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности;</p> <p>СП 51.13330.2011 Защита от шума.</p> <p>ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности;</p> <p>ГОСТ Р 22.8.01-96 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Ликвидация чрезвычайных ситуаций;</p> <p>ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.</p>
<p>2. Производственная безопасность:</p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p>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;</p> <p>Влияние психофизиологических факторов: монотонность труда, физические и эмоциональные перегрузки, умственное перенапряжение;</p> <p>Опасные проявления факторов производственной среды: термические и химические ожоги, электротравмы при неправильной работе с электроприборами.</p>
<p>3. Экологическая безопасность:</p>	<p>Негативное воздействие на окружающую среду: контакт наночастиц с организмом человека и естественной биотой вследствие попадания в атмо-, гидро- и литосферу при превышении ПДК.</p> <p>Утилизация люминесцентных ламп и макулатура.</p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p>	<p>При работе в лаборатории наиболее вероятными ЧС являются пожары.</p> <ol style="list-style-type: none"> использование огнетушителя, песка, асбестового одеяла, пожарного крана и пожарного щита; обеспечение средствами индивидуальной защиты; организационная эвакуация работников

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	02.03.2020
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Романцов Игорь Иванович	К.Т.Н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ82	Егамкулов Мукагали		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа: 140 с., 58 рис., 48 табл., 76 источников, 4 прил.

Ключевые слова: наночастиц оксида циркония, коррозия, ингибитор, низколегированная сталь, тиомочевина, полиэтиленгликоль.

Объектами исследования являются образцы сталей у8А; растворы тиомочевины и полиэтиленгликоля с частицами оксида циркония.

Цель работы – разработать ингибитор на основе водного раствора тиомочевины и полиэтиленгликоля с добавлением наночастиц оксида циркония для защиты поверхности низколегированной стали.

В процессе исследования проводились обзор литературы, посвященный современному состоянию применения наночастиц в качестве ингибиторов; оценка защитных свойств ингибиторов на основе НЧ оксида циркония в составе полиэтиленгликоля и тиомочевины в процессе травления стали в растворе сильных кислот и разбавленных растворах электролитов.

В результате исследования установлено, что использование тиомочевины и полиэтиленгликоля эффективно в агрессивной среде; при добавлении частиц оксида циркония к раствору тиомочевины и ПЭГ, поверхность металла покрыта более полно, что снижает скорость растворения металла; в кислых и щелочных средах; добавление наночастиц позволяет увеличить значение электродного потенциала в 2–3 раза в растворах разбавленных электролитов;

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: разработанные ингибиторы представляют собой 10 % суспензии состоящих из водного раствора полиэтиленгликоля ($M_r = 200$ и 400) с добавкой НЧ ZrO_2 и 0,5 % суспензии раствора тиомочевины с добавлением 0,1 %, масс. НЧ ZrO_2

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 ингибиторов коррозии металлов на основе других наночастиц оксидов металлов.

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
$E_{\text{соп}}$	–	потенциал коррозии
$I_{\text{соп}}$	–	ток коррозии
$b_{\text{катод}}$	–	коэффициент Тафеля на катодной ветке
$b_{\text{анод}}$	–	коэффициент Тафеля на анодной ветке
$E_{\text{о}}$	–	потенциал окисления
$E_{\text{в}}$	–	потенциал восстановления
ЭДС	–	электродвижущая сила

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

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	13
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИНГИБИТОРАХ КОРРОЗИИ	15
1.1.1 Классификация ингибиторов	15
1.1.2 Анализ эффективности наиболее распространенных ингибиторов коррозии	20
1.2 ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ В СОСТАВЕ ПОКРЫТИЙ	22
1.2.1 Эпоксидные покрытия, содержащие наночастицы.....	22
1.2.2 Алкидные покрытия, содержащие наночастицы оксидов металлов.....	27
1.2.3 Наночастиц ZnO в составе различных покрытий	31
1.3 ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ	36
1.3.1 Добавления наночастиц CeO ₂ к пектину	36
1.3.2 Стабилизированные коллоидные наночастицы ZrO ₂	38
1.3.3 Наночастицы магнетита (Fe ₃ O ₄) в поливинилпирролидоне	40
1.4 ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ.....	43
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ.....	49
2.1 Оборудование и материалы	49
2.2 Методики оценки коррозии устойчивости и поверхности образцов.....	49
2.2.1 Методика подготовки образцов и ингибиторов	49
2.2.2 Гравиметрический метод.....	52
2.2.3 Потенциометрический метод	52
2.2.4 Сканирующая атомно-силовая микроскопия	53
2.2.5 Оптический микроскоп.....	54
2.2.6 Растровый электронный микроскоп.....	55
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	56
3.1 Выбор оптимальных условий нанесения ингибиторов	56
3.2 Использование ингибиторов коррозии без дополнительной обработки.....	56
3.3 Дополнительная обработка ингибиторов коррозии	59

3.3.1 Термическая обработка	59
3.3.2 Механическое нанесение ингибитора на поверхность стали	60
3.3.3 УЗ-обработка ингибитора.....	62
3.4 Оценка эффективности ингибитора коррозии на основе наночастиц оксида циркония методом потенциометрии	67
3.5 Сравнение эффективности ингибиторов коррозии на основе наночастиц ZrO ₂ , полученных различными способами	69
ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	73
4.1 Оценка коммерческого потенциала исследования	73
4.2 Потенциальные потребители результатов исследования	74
4.3 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	76
4.4 SWOT-анализ	78
4.5. Инициация проекта.....	79
4.6 Планирование графика проведения научно-исследовательского проекта.....	81
4.6.1 Иерархическая структура работ проекта.	81
4.6.2 Определение структуры работ и участников работ	81
4.6.3 Определение трудоемкости выполнения работ	83
4.7 Бюджет научно-технического исследования	85
4.7.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования	85
4.7.2 Расчет амортизации специального оборудования	86
4.7.3 Основная заработная плата исполнителей темы.....	87
4.7.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	89
4.7.5 Накладные расходы.....	89
4.8 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	90
ГЛАВА 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	94
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	95
5.2 Производственная безопасность	96
5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов	98
5.2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных факторов на исследователя (работающего).....	104

5.3 Экологическая безопасность	107
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	109
ВЫВОДЫ	111
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ.....	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

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].

Несмотря на широкий спектр ингибиторов коррозии, доступных в настоящее время, проводится ряд новых экспериментальных и теоретических подходов, основанных на химических, химико-физических и квантово-химических экспериментах [3, 4], а также постоянный поиск новых комплексных, более безопасных и более эффективных ингибиторов на основе натурального сырья продолжается [5, 6].

Анализ литературы показывает, что было разработано много различных соединений, оказывающих ингибирующее воздействие на коррозию стали. Одним из наиболее эффективных, экономичных и экологически чистых средств контроля коррозии является использование многофункциональных органических ингибиторов, среди которых тиомочевина и полиэтиленгликоль (ПЭГ) являются наиболее распространенными [7]. Однако на дефектных поверхностях адсорбция ингибитора протекает хуже. Эта проблема может быть решена добавлением наночастиц и их оксидов (ZrO_2) к растворам, которые, будучи расположены в основном в трещинах, повысили бы эффективность использования ингибиторов.

В настоящей работе предлагается использовать частицы оксида циркония в качестве ингибитора коррозии, поскольку они обладают высокой адгезионной способностью, которую можно усилить, перейдя на наноразмерный уровень. Воздействие металлов на растворы наночастиц позволяет расположить их в основном в трещинах, сглаживая дефектные поверхности и, таким образом, повышая

коррозионную стойкость. Полученные результаты представляют научный и практический интерес для решения проблем защиты стали от коррозии.

Цель работы – разработать ингибитор на основе водного раствора тиомочевины и полиэтиленгликоля с добавлением наночастиц оксида циркония для защиты поверхности низколегированной стали.

Задачи работы:

- 1) Провести литературный обзор, включающий получение, применение наночастиц и ингибиторов;
- 2) Получить растворы ингибиторов на основе тиомочевины и полиэтиленгликоля с добавлением наночастиц оксида циркония;
- 3) Оценить защитные свойства ингибиторов в процессе травления стали в растворе сильных кислот (азотной и соляной) методом гравиметрии;
- 4) Сравнить эффективность используемых ингибиторов;
- 5) Изучить морфологию поверхности стали до и после травления;
- 6) Оценить защитные свойства ингибиторов в процессе нахождения в разбавленных растворах сильных электролитов методом потенциометрии.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В связи с выбранным направлением исследования при проведении литературного обзора были охвачены следующие направления: включение наночастиц в состав полимерных и керамических покрытий, обработка поверхности металла суспензиями из ингибиторов, создание наноструктурированных покрытий.

1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИНГИБИТОРАХ КОРРОЗИИ

1.1.1 Классификация ингибиторов

В работе [8] дана полная характеристика природы ингибиторов, из которой следует, что ингибиторами коррозии называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Ингибиторами коррозии могут быть как соединения, так и композиции химических соединений, разработке и подбору которых в самых разных областях посвящено много работ.

Защитное действие ингибиторов обусловлено уменьшением площади активной поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора 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. Многообразие видов и способов защитного действия ингибиторов обуславливают сложность их классификации.

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.

Основываясь на вышеупомянутых механизмах ингибирования коррозии ингибиторы могут быть классифицированы на три различных типа: ингибиторы катодного, анодного и смешанного или адсорбционного типа. Ингибиторы коррозии, которые вызывают задержку катодной реакции, известны как катодные ингибиторы. Аналогично анодные ингибиторы замедляют анодную реакцию. Те ингибиторы, которые влияют как на катодную, так и на анодную реакции, известны как

смешанные ингибиторы, и эти ингибиторы обычно работают по механизму адсорбции и известны как ингибиторы адсорбции. Как правило, неорганические ингибиторы оказывают катодное или анодное действие, в то время как органические ингибиторы оказывают как катодное, так и анодное действие [9] (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Классификация ингибиторов коррозии

Классификация ингибиторов коррозии по механизму действия:

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

–адсорбционные ингибиторы, поглощаются поверхностью защищаемого изделия, образуя пленку, и тормозят электрохимические реакции. Адсорбционными, такими как ингибиторы травления, как правило, являются ПАВ, а также органические соединения.

По химической природе ингибиторы делятся:

–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 получают 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;

–сероводородная коррозия;

–нефтяные среды;

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

Наиболее распространенным типом реагентов, применяемых в том числе и для защиты оборудования от атмосферной коррозии, являются пленкообразующие ингибиторы.

Анодные ингибиторы (также называемые ингибиторами пассивации) действуют посредством восстановительной анодной реакции, то есть блокируют анодную реакцию и поддерживают естественную реакцию поверхности пассивирующего металла, в том числе за счет образования адсорбированной на металле пленки. Как правило, ингибиторы реагируют с первоначально образующимся продуктом коррозии, что приводит к образованию когезионной и нерастворимой пленки на поверхности металла. Анодные ингибиторы реагируют с ионами металлов Me^{n+} , образующимися на аноде, образуя обычно нерастворимые гидроксиды, которые осаждаются на поверхности металла в виде нерастворимой пленки и непроницаемы для ионов металлов. В результате гидролиза ингибиторов образуются ионы OH^- . Когда концентрации ингибитора становятся достаточно высокими, плотность

катодного тока при первичном потенциале пассивации становится выше критической плотности анодного тока, то есть сдвигает потенциал для благородного смысла, и, следовательно, металл пассивируется.

На рисунке 1.2 показано, как работает механизм анодного ингибирования и его потенциостатическая поляризационная диаграмма.

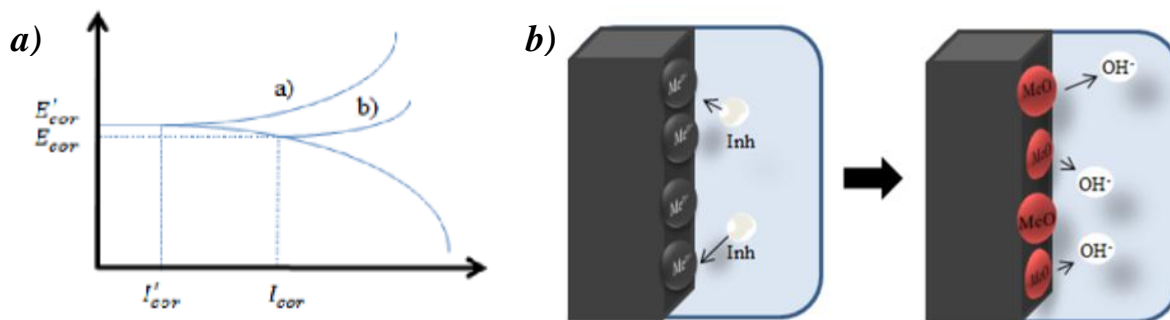


Рисунок 1.2 – *a)* Потенциостатическая поляризационная диаграмма: электрохимическое поведение металла в растворе с анодным ингибитором (*a*) и без ингибитора (*b*); *b)* Иллюстрация действия анодных неорганических ингибиторов и механизм их действия [9]

Для эффекта анодных ингибиторов очень важно, чтобы концентрации ингибитора были достаточно высокими в растворе. Несоответствующее количество ингибиторов влияет на формирование защиты пленки, поскольку она не будет полностью покрывать металл, оставляя участки металла открытыми, вызывая, таким образом, локальную коррозию.

Катодные ингибиторы образуют барьер из нерастворимых веществ на металле. Таким образом ограничивается контакт металла с окружающей средой, даже если он полностью погружен в нее, и предотвращается возникновение коррозии. За счет этого эффективность катодного ингибитора не зависит от концентрации, поэтому он значительно более безопасен, чем анодный.

На рисунке 1.3 показана иллюстрация механического действия катодных ингибиторов для ограничения процесса коррозии.

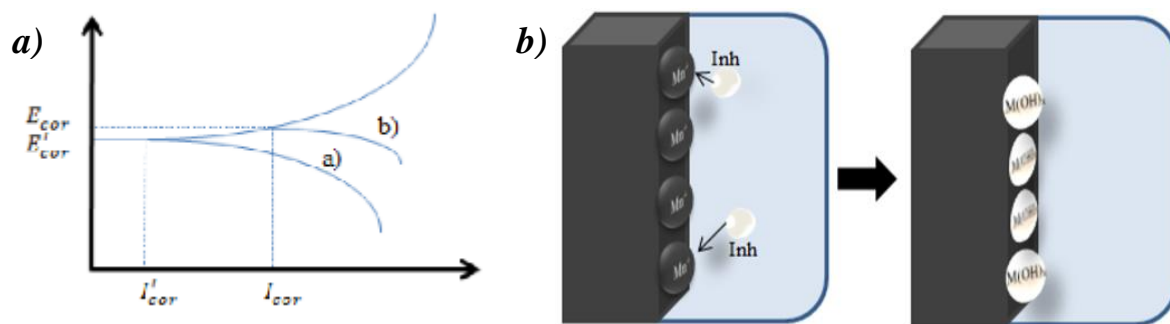


Рисунок 1.3 – *a*) Потенциостатическая поляризационная диаграмма: электрохимическое поведение металла в растворе катодных ингибиторов (а) по сравнению с тем же раствором без ингибитора (б); *b*) Иллюстрация действия катодных ингибиторов и механизм их действия [9]

Адсорбция ингибиторов коррозии и формирование на поверхности металла труднорастворимых слоев связаны с гидрофобностью поверхности и зарядом частиц, их способностью образовывать химические связи с металлом или продуктами его взаимодействия с компонентами агрессивной среды. Схематическая иллюстрация адсорбции органических ингибиторов коррозии в кислой среде представлена на рисунке 1.4.

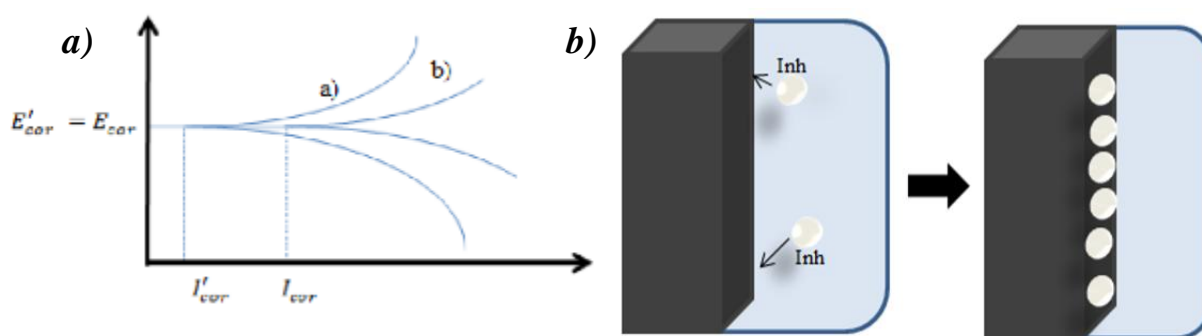


Рисунок 1.4 – *a*) Теоретическая потенциостатическая поляризационная диаграмма: электрохимическое поведение металла на растворе, содержащем катодный и анодный ингибиторы (а), по сравнению с тем же раствором без ингибитора (б); *b*) Иллюстрация механизма приведения в действие органического ингибитора: действует путем адсорбции ингибитора на поверхности металла [9]

Адсорбционные процессы, осуществляющиеся на микроуровне, не всегда можно экспериментально увидеть в чистом виде, так как они осложняются параллельными электрохимическими и последующими химическими реакциями. Таким образом, для изучения природы коррозионных процессов, протекающих на поверхности исследуемых электродов в присутствии ингибиторов, наиболее информативными могут быть электрохимические методы.

В ряде других исследований [10 , 11 , 12] был сделан вывод, что взаимодействие органических ингибиторов с металлическими поверхностями

включает донорно-акцепторные взаимодействия. Большинство описанных ингибиторов представляют собой соединения, которые имеют гетероатомы либо в своем алифатическом или ароматическом кольце (ах), либо в боковой цепи. В агрессивных кислых средах эти гетероатомы, имеющие неразделенные электронные пары, легко протонируются, и поэтому в кислотном растворе один или несколько гетероатомов (S, N, P, O) подвергаются протонированию и выходу в их катионных формах. С другой стороны, быстрое окисление металлических элементов в агрессивном растворе делает поверхность металла положительно заряженной, что притягивает отрицательно заряженные противоионы, такие как ионы соляной и серной кислот. Отрицательно заряженные противоионы адсорбируются на поверхности и заряжают ее отрицательно. Поэтому в кислых растворах положительно заряженные молекулы ингибитора и отрицательно заряженная металлическая поверхность притягиваются друг к другу посредством электростатических взаимодействий.

1.1.2 Анализ эффективности наиболее распространенных ингибиторов коррозии

В работах [9, 11] авторы проанализировали эффективность действия, нескольких наиболее распространенных органических и неорганических ингибиторов коррозии, результаты которых представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Наиболее известных ингибиторов коррозии и их эффективности для различных сплавов металлов в различных средах [9, 11]

Сплав	Агрессивная среда	pH	Ингибитор	Эффективная концентрация	η , %
AA2024-T3	0,1 М NaCl	7	$K_2Cr_2O_7$	10^{-4} М	97.31
		7	Дибутилфосфат серия (Ce(dbp) ₃)	10^{-4} М	94.10
		7	$CeCl_3$	10^{-4} М	73.90
AA5754	3 % NaCl	6.3	Laurus nobilis L. oil	50 ppm	84.3
Al	3 % NaCl	6.3	Laurus nobilis L. oil	50 ppm	89.9
Cu	0,5 М HCl	–	Хитозан	8×10^{-6}	92
Cu-10 Al-5 Ni	3,5 % NaCl	–	Цистеин	6 мл/л	96
Cu-20%Fe	0,05 М NaCl	–	Тиомочевина	0,5 %	89
Сталь	2,5/3,5 % NaCl	–	2-aba (2-аминомасляная кислота)	2×10^{-2} М	88/94
Аллюминиевый сплав AA2024-T3 – Американский сплав алюминия с медью; Аллюминиевый сплав AA5754 – Американский сплав из кованых алюминицево-магниевых серии 5000 или 5xxx; 1 ppm = миллионная доля, млн ⁻¹ , мд.					

В работах [12, 13] авторы исследовали эффективность водно-восковых защитных составов исследована при помощи поляризационных и импедансных измерений. Установлено, что исследованные ингибиторные составы, видимо, образуют полислои на поверхности стального электрода, обуславливающие эффективное торможение анодной реакции при слабом влиянии на кинетику катодной реакции, что согласуется с результатами поляризационных измерений [12].

Так же было установлено, что масляная пленка на поверхности металла не является сплошной, и ее наличие, как правило, меняет кинетику электродной реакции, но ее механизм остается без изменения. На основании изучения влагопроницаемости пленок различного состава предполагается, что их пористость снижается при образовании продуктов окисления ингибирующего продукта [13], однако полностью прекратить подачу воды к поверхности металла не удастся.

1.2 ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ В СОСТАВЕ ПОКРЫТИЙ

1.2.1 Эпоксидные покрытия, содержащие наночастицы

Эпоксидные смолы часто используются в качестве покрытия для защиты металлов от коррозии, из-за своей выдающейся технологичности, хорошей адгезии и экологичности. Покрытия эпоксидной смолы действуют как физический барьер и предотвращают агрессию вредных веществ. Однако эпоксидная смола не может обеспечить долговременную защиту из-за наличия отверстий и дефектов на поверхности после отверждения. Дефекты являются причиной, ускоряющей попадание воды, кислорода и агрессивных веществ на металлическую поверхность, что приводит к локальной коррозии. Кроме того, будучи гидрофильными, эпоксидные покрытия поглощают воду из окружающей среды [13].

Для предотвращения дефектов, были предложены методы модифицирования эпоксидных покрытий с добавлением наночастиц. Сообщается, что наночастицы могут заполнять отверстия, микротрещины и дефекты эпоксидных покрытий, что приводит к улучшению антикоррозионных характеристик [14]. Включение наночастиц в состав эпоксидных смол предлагает экологически безопасные решения для повышения целостности и долговечности покрытий, так как мелкие частицы, диспергированные в покрытиях, могут заполнять полости [15] и вызывать закрытие и отклонение трещин [16]. Наночастицы могут также предотвращать дезагрегацию эпоксидной смолы во время отверждения, что обеспечивает однородное покрытие. Наночастицы, как правило, занимают мелкие дырочные дефекты, образующиеся в результате локальной усадки при отверждении эпоксидной смолы, и действуют как мост, соединяющий большое количество молекул. Это приводит к уменьшению свободного объема и увеличению плотности поперечных связей [17]. Кроме того, эпоксидные покрытия, содержащие наночастицы, обладают значительными барьерными свойствами для защиты от коррозии [18] и снижают тенденцию к образованию пор или расслаиваний.

В последние годы изучение эффективности нанокompозитных покрытий вызывало внимание ученых, занимающихся нанесением покрытий, из-за их полезных свойств [19]. Поэтому для улучшения характеристик покрытий в коррозионных

средах использовались различные наночастицы, в том числе TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CaCO_3 , Fe_2O_3 и SiO_2 [20].

Рисунок 1.5 демонстрирует эффективность использования нанонаполнителей в составе полимерных покрытий для защиты от коррозии.

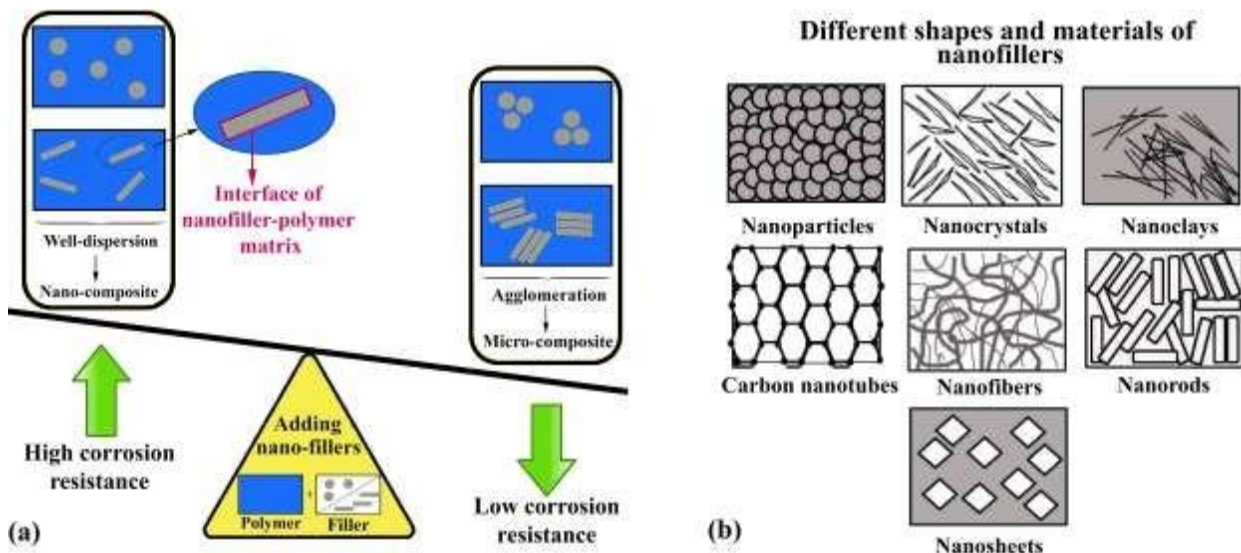


Рисунок 1.5 – Схематическое представление (а) качества распределения нанонаполнителей в полимерной матрице и (б) различной формы наноматериалов [19]

В работе [21] авторы оценивали коррозионную стойкость различных образцов эпоксидного покрытия по ржавчине и образованию пузырей вдоль поверхности покрытия на подложке из мягкой стали. Образцы с эпоксидными покрытиями с разными концентрациями нано- ZrO_2 выдерживали в атмосфере солевого тумана, образующегося в результате распыления с помощью форсунок 3,5 %-ного раствора хлористого натрия в течение с 72 ч до 2000 часов (рисунок 1.6).

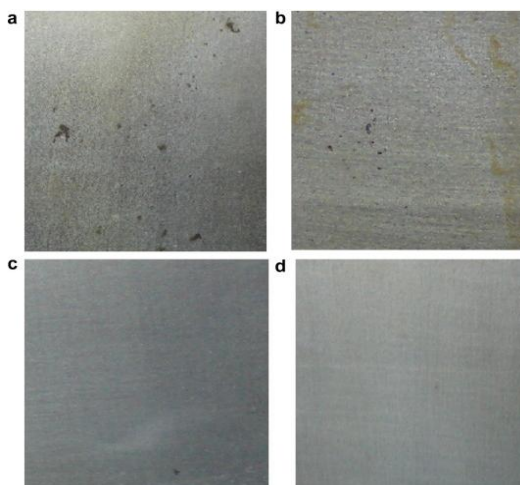


Рисунок 1.6 – Внешний вид образцов с эпоксидным покрытием с различным содержанием наночастиц ZrO_2 , обработанных АПС (аминопропил триметоксисилан), после испытания в солевом тумане в течение 2000 ч: (а) без наночастиц; (б) 1 %, масс. ZrO_2 ; (с) 2 %, масс. ZrO_2 ; (д) 3 %, масс. ZrO_2 [21]

Для образца с покрытием без наночастиц ZrO_2 коррозия была видна невооруженным глазом после воздействия в течение 72 часов. Коррозия покрытия, содержащего 1 %, масс. наночастиц ZrO_2 , была обнаружена через 480 часов, а для покрытия с 2 или 3 %, масс. Наночастиц ZrO_2 коррозия не была очевидной даже через 2000 часов. Серьезная ржавчина появилась вдоль поверхности для аккуратного эпоксидного покрытия с диаметром ржавчины более 5 мм, наблюдавшегося после солевого тумана в течение 2000 ч. Однако на покрытиях, включающих 2 или 3 %, масс. наночастиц ZrO_2 , явной коррозии вдоль поверхности не наблюдалось. Тем не менее, небольшая ржавчина диаметром 1-2 мм может наблюдаться для 1 %, масс. ZrO_2 наночастицы включены эпоксидной смолы. Высокая концентрация наночастиц приводит к улучшению барьерных свойств и, следовательно, к улучшенной защите от общей коррозии.

В работе [22], где наполнителем были наночастицы - ZnO и Co: ZnO авторы проводил анализ на покрытиях, нанесенных на стальные подложки во время воздействия 3,5 %, масс. раствора NaCl в течение 2 и 30 дней погружения. На рисунке 1.7 приведены графики Боде.

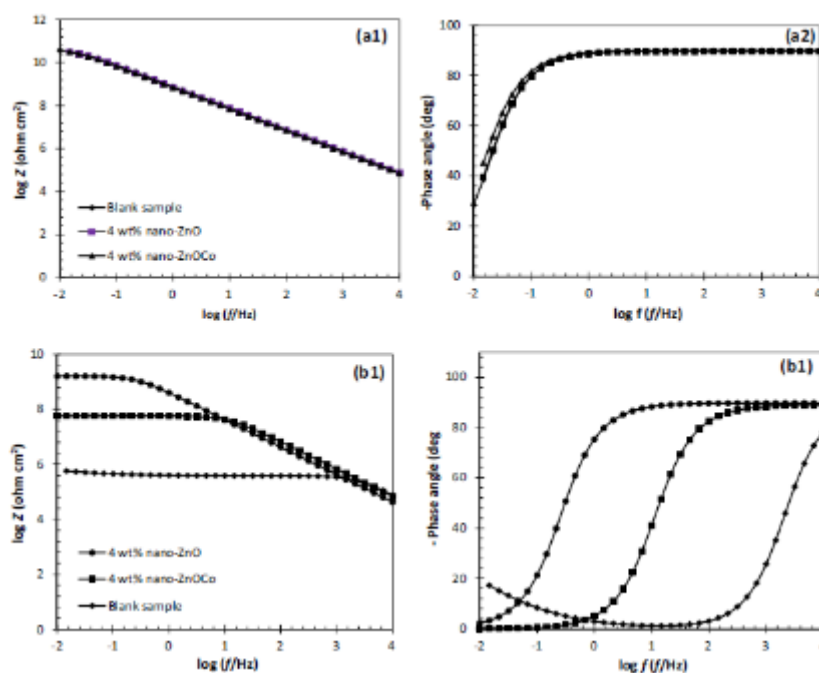


Рисунок 1.7 – Диаграммы Боде эпоксидных покрытий, с наночастицами ZnO и Co:ZnO 4 %, масс.; (a1 и a2) погружение на 2 дня и (b1 и b2) погружение на 30 дней [22]

Рисунок 1.7 показывает очень высокий модуль импеданса $|Z|$ значения на пределе низких частот ($>10^{10} \text{ см}^2$) и соответствующие фазовые углы близки к 90° . Кроме того, емкостное поведение, наблюдаемое на фазовой диаграмме Боде в начале погружения,

выявило эффективную барьерную характеристику эпоксидного покрытия. Из этого рисунка видно, что электролит диффундировал в матрицу эпоксидного покрытия и сузил диапазон частот, отображая емкостное поведение на фазовых диаграммах Боде. Значения модуля импеданса $|Z|$ вычислены на пределе низких частот (10 МГц), переломной точки частоты (f_b) и фазового угла на частоте 10 кГц были получены из фазовых диаграмм Боде. Результаты представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Результаты, полученные из графиков Боде, покрытий с наночастицами ZnO и Co:ZnO, подвергнутыми воздействию 3,5 %, масс. растворов NaCl в течение 2 и 30 дней погружения [22]

Образец	$\log(Z/\Omega \text{ см}^2)$		f_b (Гц)		Фазовый угол (град)	
	2 дня	30 дней	2 дня	30 дней	2 дня	30 дней
Контрольный образец	10,57	5,76	-1,83	2,83	90,0	78,1
4 %, масс. нано-ZnO	10,65	7,75	-1,83	0,63	90,0	88,9
4 %, масс. нано-Co:ZnO	10,70	9,20	-1,83	-0,66	90,0	89,8

Из таблицы 1.2 видно, что ингибирующие частицы, высвобождаемые наночастицами, осаждаются на поверхности стали. Очевидно, что слой, сформированный на поверхности стали, погруженной в раствор, содержащий экстракт Co:ZnO, состоит из компонентов, содержащих Zn и Co. Это доказывает, что катионы Co^{2+} и Zn^{2+} осаждаются на поверхности стали в виде оксидов / гидроксидов кобальта и цинка.

Видно, что значения модуля импеданса и фазового угла контрольного образца после 30-дневного погружения значительно уменьшились по сравнению с содержащими наночастицы образцами. Добавление к покрытию наночастиц ZnO и Co:ZnO (4 %, масс.) привело к увеличению значений импеданса и фазового угла. Снижение коррозионной стойкости покрытия, с наночастицами Co:ZnO, значительно ниже, чем у наночастиц, содержащих ZnO, и контрольного образца. Из полученных результатов видно, что фазовый угол всех образцов после 30-дневного погружения смещается в высокочастотные области. Это показывает увеличение площади расслоения подложки с покрытием после воздействия агрессивной среды. Однако сдвиг фазового угла был наименьшим для покрытия с наночастицами Co:ZnO. Это показывает высокую коррозионную устойчивость этой системы покрытия. Все эти наблюдения показывают относительно плохие защитные характеристики системы контрольного покрытия, чем те, которые содержат наночастицы. Фактически, проникновение электролита в покрытие вызвало серьезное разрушение покрытия, что привело к образованию пор и дефектов в матрице покрытия. Они ответственны за

резкое уменьшение значения импеданса с $10^{10} \text{ } \Omega \text{ см}^2$ до $10^6 \text{ } \Omega \text{ см}^2$. Диффузия электролита в поверхность раздела эпоксидное покрытие/металл отвечает за инициирование электрохимических реакций под покрытием. Это приводит к расслоению покрытия и образованию продуктов коррозии под покрытием. Микроскопически расслоенные участки эпоксидного покрытия могут быть определены путем анализа частоты точки перелома (f_b). Увеличение f_b может показать относительное увеличение площади расслоения. Таблица 1.2 показывает, что f_b контрольной пробы сместилось на более высокие значения после 30-дневного погружения. Это может показать, что на поверхности раздела металл/покрытие увеличилась площадь расслоения. Можно увидеть, что добавление наночастиц к покрытию вызывало снижение f_b , особенно в присутствии наночастиц Co:ZnO. Исходя из этого, можно прийти к выводу, что внедрение наночастиц Co:ZnO в эпоксидное покрытие уменьшило количество микроскопически расслаивающихся областей. Наночастицы могут уменьшать площадь расслаивания за счет высвобождения ингибирующих частиц, ограничивая происходящие электрохимические реакции на границе раздела металла покрытия.

В работе [23] авторы провели эксперимент, где наполнителем являются наночастицы SiO₂. В качестве рабочего электрода использовалась трехэлектродная схема, состоящая из контрольного электрода Ag/AgCl, платинового противоэлектрода и экспериментального образца (4 см² и толщиной покрытия 45±5 мкм), погруженного в раствор NaCl 3,5 % (рисунок 1.8).

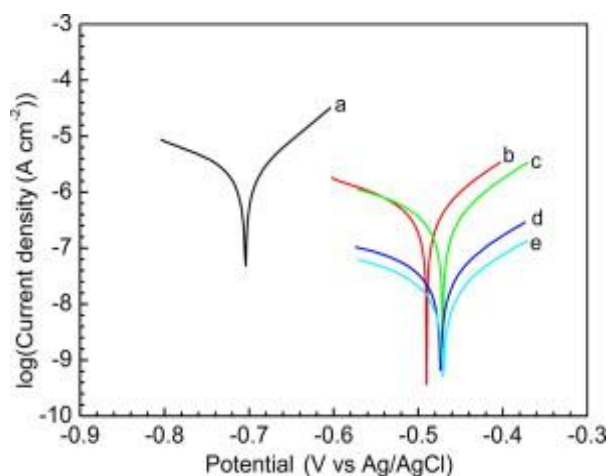


Рисунок 1.8 – Кривые Тафеля для (a) чистого мягкого стали, (b) мягкая сталь с эпоксидным покрытием, в составе которого: (c) SiO₂ 1 %, масс., (d) SiO₂ 3 %, масс., (e) SiO₂ 5 %, масс. в водном растворе NaCl 3,5% [23]

Кривая *a* представляет непокрытую мягкую сталь марки Q235B, в то время как кривые *b – e* были для покрытых эпоксидным смолами сталей, с добавлением различного количества наночастиц SiO₂. Было обнаружено, что как анодный, так и катодный плотности тока заметно уменьшились по меньшей мере на одно десятилетие после нанесения покрытия. Это уменьшение тока показало, что покрытия ингибировали как катодную, так и анодную реакции. Кроме того, анодный ток, соответствующий образцу с эпоксидным покрытием наночастицами SiO₂, уменьшился сильнее, чем катодный ток, по сравнению с чистым образцом.

Это различие между снижением анодного и катодного тока может быть четко отмечено, особенно когда содержание наночастиц было низким (1 %, масс.). Это указывало на то, что включение наночастиц SiO₂ изменяет анодную кинетику на поверхности металла, а покрытие из серии нанокompозитных покрытий, состоящих из силана может ингибировать анодные реакции в качестве защитного покрытия и поддерживать металл в более стабильном состоянии.

1.2.2 Алкидные покрытия, содержащие наночастицы оксидов металлов

В последнее время много разработок посвящено антикоррозионным краскам с наноразмерными оксидами металлов в качестве одной из добавок. Широко используются алкидные, акриловые, эпоксидные и полиуретановые покрытия. Исследование антикоррозионной способности алкидного покрытия с добавками наноразмерного оксида металла и его оптимизация для стали марки А36.

В работе [24] авторы предложили включать наноразмерные неорганические пигменты TiO₂-Fe₂O₃, TiO₂-ZnO и TiO₂-NiO в алкидную смолу для защиты стали А36 (0,026 % С, 0,4 % Si, 0,04 % Р, 0,05 % S, 0,2 % Cu и остальное Fe).

Сталь А36, которая входит в «конструкционную серию», является наиболее распространенной сталью, используемой почти во всех отраслях промышленности, однако большим ее недостатком является склонность к коррозии.

Помимо размерного эффекта размера, выбранные смеси оксиды металлов (СОМ) имеют дополнительное преимущество, такое как анодная природа, по отношению к основному металлу. Потенциалы восстановления (E_{red}) TiO₂, Fe₂O₃, ZnO и NiO составляют -0,86 В, -0,86 В, -1,260 В и -0,72 В, а E_{red} (Fe) составляет -0,44 В.

Кристаллическая природа наночастиц СОМ определяется по рентгенограмме, которая показывает характерные пики, соответствующие TiO₂ и Fe₂O₃ (рисунок 1.9).

На основании СЭМ-изображений показано, что частицы СОМ имеют размер в диапазоне от 100 до 150 нм.

Показано, что разработанное покрытие эффективно защищает основной металл от коррозии, что подтверждается минимальной потерей веса образцов в различных электролитах и минимальной скоростью коррозии (рисунок 1.10)

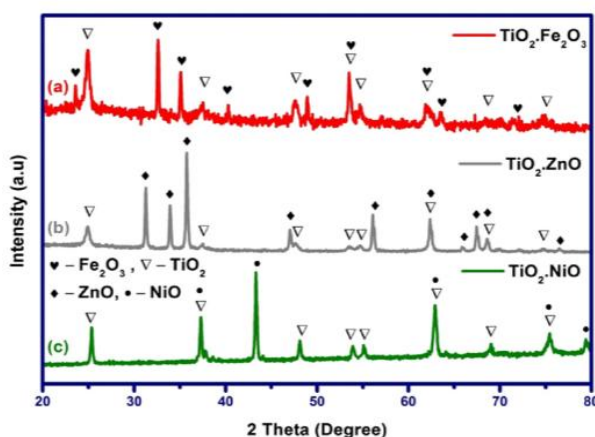


Рисунок 1.9 – РФА-анализ СОМ (а) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (б) $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, (с) $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ [24]

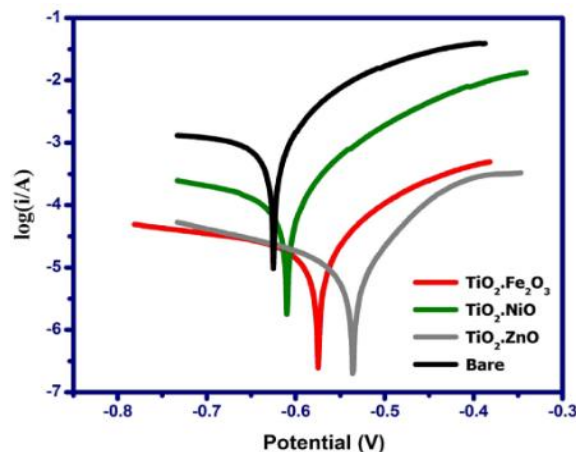


Рисунок 1.10 – Коррозионные диаграммы стали с покрытиями СОМ [24]

Эффективность ингибирования составила 99,48 %.

В работе [25] представлено сравнительное исследование коррозионных и механических свойств нанокompозитных покрытий стали, включающих наночастицы (НЧ) TiO_2 (NP), нанотрубки (НТ) TiO_2 (NT) и наноцветки (НЦ) ZnO (NF-ZnO), включенные в алкидное покрытие.

Нанокompозитные покрытия готовили с использованием пигмента Mullerand путем диспергирования наполнителей в алкидной смоле. Подготовленные покрытия смешивали с ксилолом и диспергирующим агентом, чтобы избежать агломерации наночастиц и облегчить нанесение покрытия. Покрытия были нанесены на предварительно обработанные листы углеродистой стали методом погружения. Покрытия отверждали при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Структуры кристаллов нанокompозита НЧ- TiO_2 , НТ- TiO_2 и (НТ- TiO_2 + НЦ- ZnO) были охарактеризованы методом РФА (рисунок 1.11), которые показывают, что НЧ- TiO_2 и НТ- TiO_2 представлены фазой тетрагонального анатаза. Анализ рентгенограммы нанокompозита НТ- TiO_2 + НЦ- ZnO показывает, что положение пиков анатаза осталось неизменным, но наблюдалось снижение их интенсивности.

Также наблюдаются несколько дифракционных пиков частиц ZnO гексагональной фазы.

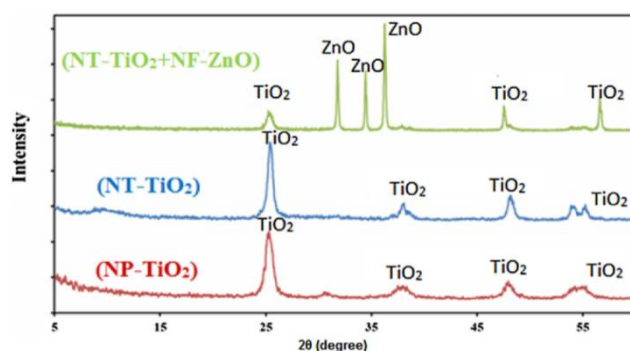


Рисунок 1.11 – Рентгенограммы гидротермальных образцов [25]

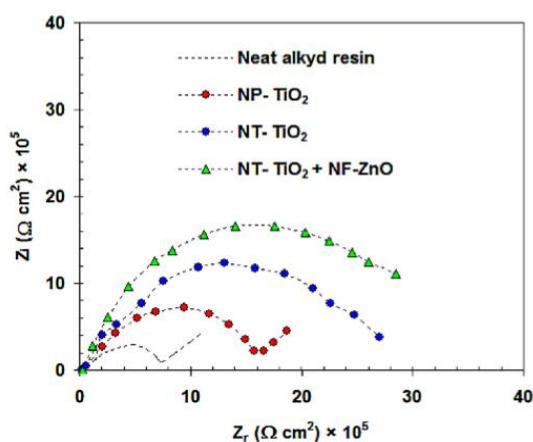


Рисунок.1.13 – Графики Найквиста из углеродистой стали с покрытием после 168-часового погружения в 3,5% -ные растворы NaCl при 298 К [25]

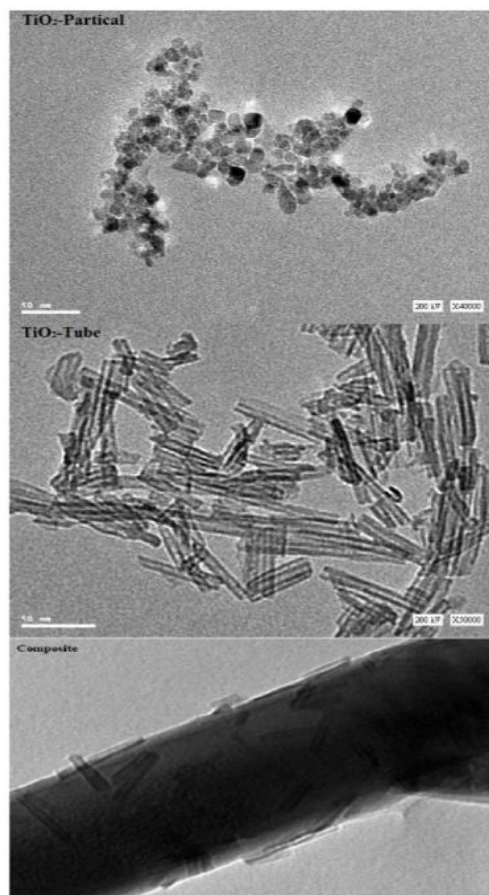


Рисунок.1.12 – ПЭМ-изображения гидротермальных образцов NP-TiO₂, NT-TiO₂ и (NT-TiO₂ + NF-ZnO) [25]

На рисунке 1.12 представлены ПЭМ-изображения частиц наполнителя. Видно, что наночастицы TiO₂ сильно агломерированы, и границы зерен хорошо определены, показывая кристаллическую природу материала. Было установлено, что размер частиц составляет около 10 нм.

ПЭМ-изображение трубок показывает, что поры остаются открытыми, а осажденный слой однороден. Тщательное изучение нано-цветов ZnO, выложенных слоем, показывает, что он состоит из крошечных нанотрубок TiO₂, которые образуют шероховатые и нанопористые внутренние слои.

Графики Найквиста углеродистой стали с покрытием алкидной смолой в отсутствие и в присутствии НЧ-TiO₂, НТ-TiO₂ и НТ-TiO₂ + НЦ-ZnO после 168 погружений в 3,5 %-ных растворах NaCl показаны на рисунке 1.13. Видно, что чистая алкидная смола имеет значительно меньшую коррозионную устойчивость. Это

связано с проницаемостью пленки алкидной смолы. Включение НЧ- TiO_2 в алкидную смолу привело к увеличению сопротивления алкидной смолы, однако присутствие НЧ- TiO_2 не лечит дефекты в алкидной смоле. Графики Найквиста для НТ- TiO_2 и НТ- TiO_2 + НЦ- ZnO показывают одноразовый постоянный полукруг. Этот результат

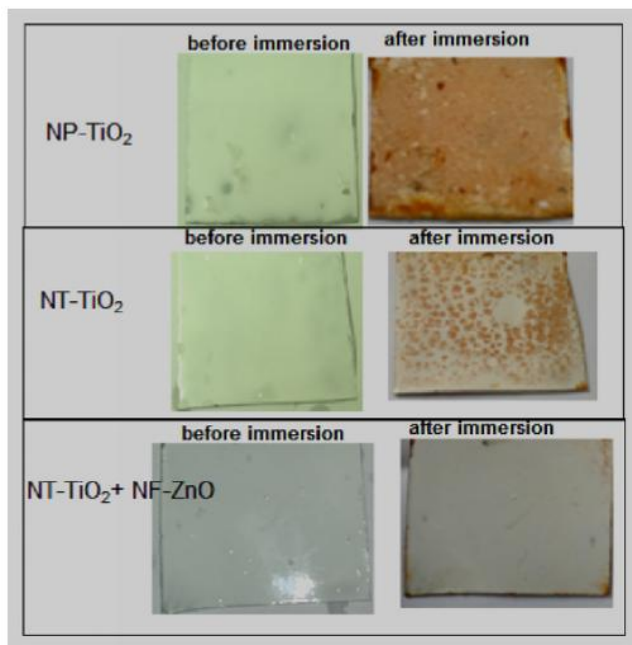


Рисунок 1.14 – Морфология поверхности углеродистой стали с покрытием до и после погружения в 3,5 % раствор NaCl (168 ч) [25]

подтверждает высокий ингибирующий характер алкидной смолы, содержащей НТ- TiO_2 и НТ- TiO_2 + НЦ- ZnO .
 Переход от сферической формы для НЧ- TiO_2 к пластинчато-трубчатой форме для НТ- TiO_2 является основной причиной, усиливающей антикоррозионную защиту покрытия НТ- TiO_2 . Частицы НТ- TiO_2 располагаются параллельно поверхности металла и препятствуют коррозии, увеличивая путь, по которому коррозионные ионы достигают поверхности металла. С другой стороны, смесь НТ- TiO_2 + НЦ- ZnO обеспечивает большую эффективность защиты от коррозии, чем одна НТ- TiO_2 . Этот нанокompозит (НТ- TiO_2 + НЦ- ZnO) обладает двумя защитными механизмами. Во-первых, ZnO обеспечивает катодную защиту, выступая в качестве анода, когда он находится в электронном контакте.

Морфология поверхности углеродистой стали с покрытием до и после погружения в раствор NaCl показана на рисунке 1.14. Видно, что присутствие НТ- TiO_2 + НЦ- ZnO улучшает поверхностную текстуру покрытия.

В работе [26] скорости коррозии мягкой стали в различных водных растворах при различных условиях эксплуатации изучали методом потери веса при отсутствии и наличии эпоксидного покрытия. Было обнаружено, что скорость коррозии увеличивается с температурой и концентрацией соли и уменьшается со значениями pH. Наличие покрытия снижает скорость коррозии до значительных значений в кислых растворах. Добавление наночастиц магния привело к значительному

увеличению эффективности коррозионной защиты: (97 %) в кислом растворе, тогда как без наночастиц составляла 29,8 % в солевом растворе в отсутствие наночастиц.

Авторы [27] сосредоточили внимание на смачивающих и морфологических свойствах модифицированного фторалкилсиланом TiO_2 (ФАС - TiO_2) и полученных покрытий наночастиц TiO_2 . Наночастицы TiO_2 двух размеров (30 нм и 300 нм) подвергали центробежному покрытию на стальной подложке, покрытой эпоксидным слоем толщиной 300 нм, путем послойного осаждения до тех пор, пока не были достигнуты желаемые характеристики смачивания. Установлено, что порядок осаждения наночастиц двойного размера для изготовления супергидрофобных/супергидрофильных покрытий является важным фактором, влияющим на шероховатость поверхности и, следовательно, смачиваемость.

В работе [28] нанокompозитные покрытия на эпоксидной основе, содержащие различные количества наночастиц диоксида циркония, обработанных аминопропилтриметоксисиланом, были получены с помощью суспензионного метода. Результаты показали, что одновременное добавление сферических частиц ZrO_2 и слоистых глин способствует улучшению коррозионную стойкости нанокompозитных покрытий за счет улучшения барьерных свойств и омической стойкости.

1.2.3 Наночастиц ZnO в составе различных покрытий

В работе [29] коррозию анализировали по плотности тока коррозии (I_{corr}) и потенциалу коррозии (E_{corr}), которые оценивались с использованием экстраполяции Тафеля по данным потенциодинамической поляризации, в качестве электролита использовали фосфатно-солевой раствор (PBS), состав которого представлен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Состав электролита PBS [29]

Соль	NaCl	KCl	Na_2HPO_4	KH_2PO_4
Концентрация (ммоль/л)	137	2,7	10	1,8
Концентрация (г/л)	8,0	0.2	1,44	0,24

Электрохимические параметры приведены на рисунке 1.15.

По сравнению с чистым Ti потенциалы коррозии образцов с функционализированными НЧ ZnO сдвигаются положительно, что указывает на подавление растворения Ti, вызванное защитной природой тонкой пленки ZnO и

органических молекул. E_{corr} потенциал снизился с -0.63 В для чистого Ti, до -0.51 В, -0.47 В, -0.46 В, -0.40 В, для образца ZnO PEG (полиэтиленгликоль), ZnO APTMS (3-аминопропилтриметоксисилан), ZnO APPA (4-аминофенилпропионовая кислота), ZnO и ZnO MPA (3-меркаптопропионовая кислота) соответственно.

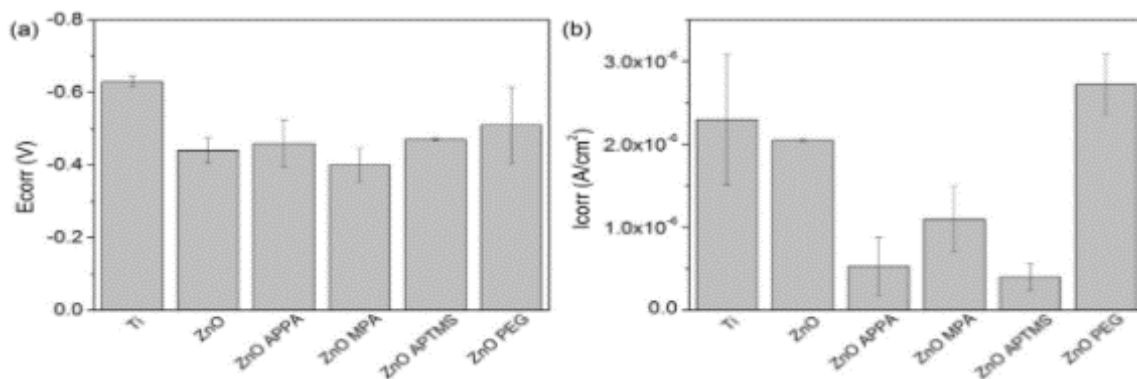


Рисунок 1.15 – Потенциал коррозии, E_{corr} (a) и плотность тока коррозии, I_{corr} (b), для всех проанализированных образцов [29]

Кроме того, более низкие значения наблюдаются для плотности тока коррозии (I_{corr}) в функционализированных образцах, подтверждая идею более высокой коррозионной стабильности тонкой пленки ZnO. Функционализация снизила значения I_{corr} с $2,0 \times 10^{-6}$ А/см² для ZnO до $5,3 \times 10^{-7}$ А/см², $1,1 \times 10^{-6}$ А/см² и $3,9 \times 10^{-7}$ А/см², для бифункциональных молекул APPA, MPA и APTMS соответственно. Это явление наблюдается, поскольку органические покрытия APPA, MPA и APTMS обеспечивают лучшую барьерную защиту, предотвращающую коррозию. Тем не менее, значение I_{corr} для образца ZnO PEG ($2,7 \times 10^{-6}$ А/см²) выше, чем для исходного Ti ($2,3 \times 10^{-6}$ А/см²). Это связано с более высокой смачиваемостью ZnO, функционализированного PEG. При более низких значениях угла контакта материал может поглощать больше молекул воды, что увеличивает скорость коррозии и разрушения.

В работе [30] кривые анодной и катодной поляризации были построены в отсутствие и в присутствии синтезированных ПАМ (полиакриламид), НЧ ZnO/ПАМ.NC1, 5 и 10 (рассчитанные соотношения ZnO составили 2,73 %, 4,23 % и 11,07 % для ZnO/ПАМ.NC1, ZnO/ПАМ.NC5 и ZnO/ПАМ.NC10 соответственно.) в качестве ингибиторов, как показано на рисунке 1.16.

Потенциал коррозии (E_{corr}), плотность тока коррозии (I_{corr}), катодный и анодный уклоны Тафеля (β_c и β_a) и поляризационное сопротивление (R_p) были рассчитаны из измерений поляризации.

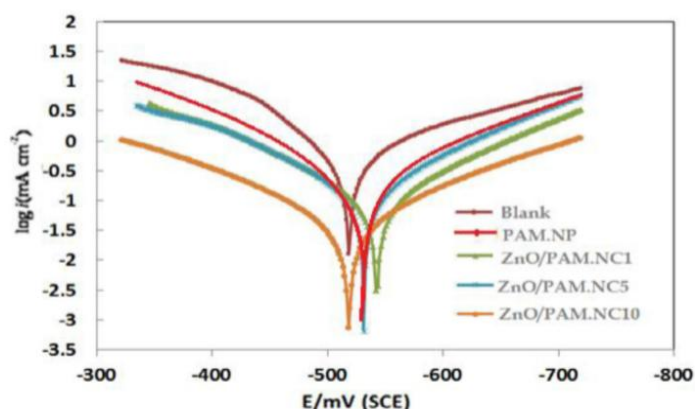


Рисунок 1.16 – Поляризационные кривые для углеродистой стали в 1М НСl в отсутствие и в присутствии различных ZnO/PAM.NC [30]

Результаты показали, что эффективность ингибирования коррозии линейно возрастает с увеличением процентного содержания ZnO, и это может быть связано с тем, что помимо защитной адсорбции ПАМ на поверхности металла его функциональными группами $-NH_2$ введение ZnO в нанокompозиты увеличивает их поверхность площадь, которая может увеличить способность нанокompозитов адсорбироваться на поверхности металла, а также взаимодействовать с ионами, выделяющимися в ходе реакции коррозии, и/или вызывать увеличение вероятности появления.

В работе [31] осажденное покрытие препятствует электрохимическим реакциям , нарушая перенос ионов на поверхности и поток ионов к подложке, и предотвращает разрушение титановой подложки. Нарушение электрохимических реакций усиливается добавлением НЧ к покрытию (Образцы, исходя из количества добавленных НЧ ZnO в электролит (0, 5, 10 и 15 г/л), были названы C0, C5, C10 и C15), заполнением пористостей и предотвращением переноса ионов. Согласно рис. 1.17, рис. 1.18 (а) можно наблюдать, что при нанесении покрытия, а также при добавлении НЧ к электролиту кривые поляризации сначала смещаются в сторону отрицательных потенциалов, а затем, увеличивая концентрацию НЧ, кривые сдвигаются в сторону более положительных потенциалов.

Кроме того, плотности тока коррозии смещаются в сторону более низких значений. Образец C15 имеет самую низкую плотность тока. Это очевидно видно на рис. 1.17, рис. 1.18 (б).

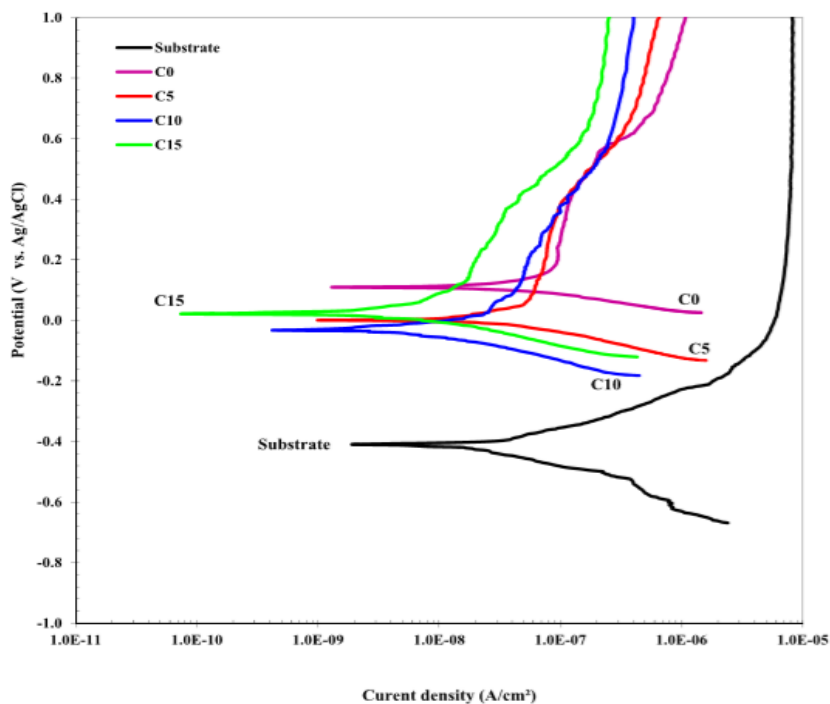


Рисунок 1.17 – Потенциодинамические кривые поляризации образцов на титановые подложки погружения в физиологический раствор Рингера [31]

В целом можно констатировать, что потенциалы образцов с покрытием по сравнению с титановой подложкой сместились в сторону более положительных значений, а плотности тока коррозии образцов с покрытием значительно снизились по сравнению с титановой подложкой.

Состав раствора Рингера, (%): NaCl (0,86), KCl (0,03), CaCl₂ (0,033).

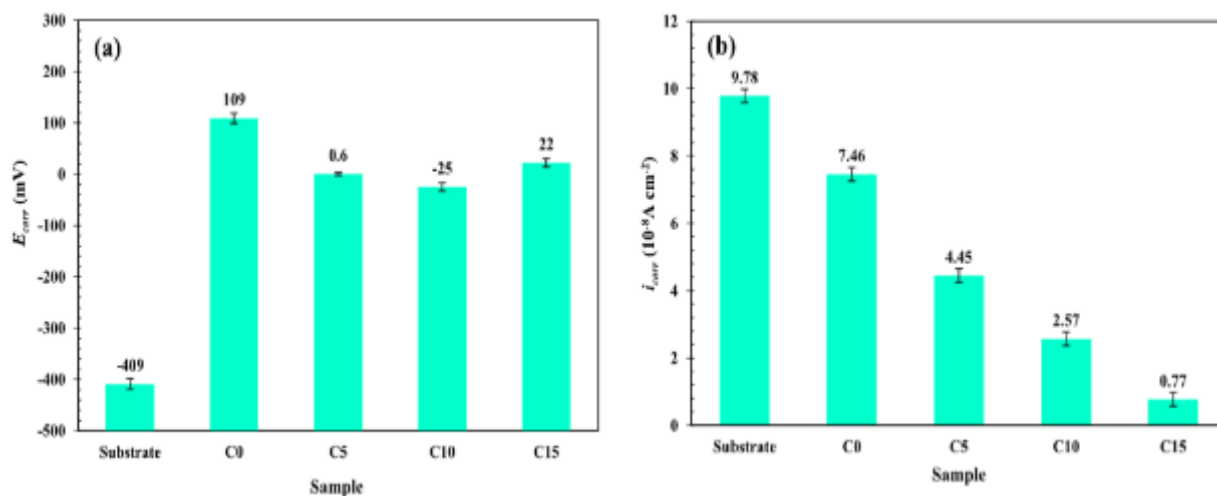


Рисунок 1.18 – Коррозионный (а) потенциал и (б) значения плотности тока всех образцов [31]

Добавление наночастиц ZnO в покрытия привело к уменьшению количества пор и изменению микроструктуры покрытия, что, как следствие, повысило коррозионную стойкость. Кроме того, добавление наночастиц ZnO привело к уменьшению плотности тока коррозии (снижение на 93 % для образца, содержащего наночастицы ZnO 15 г/л) по сравнению с титановой подложкой без покрытия.

В работе [32] оксид цинка (ZnO) и оксид цинка/багдадит (ZnO/Ca₃ZrSi₂O₉) были приготовлены на поверхности сплава Mg с использованием физического осаждения из паровой фазы (PVD) в сочетании с электрофоретическим осаждением (EPD).

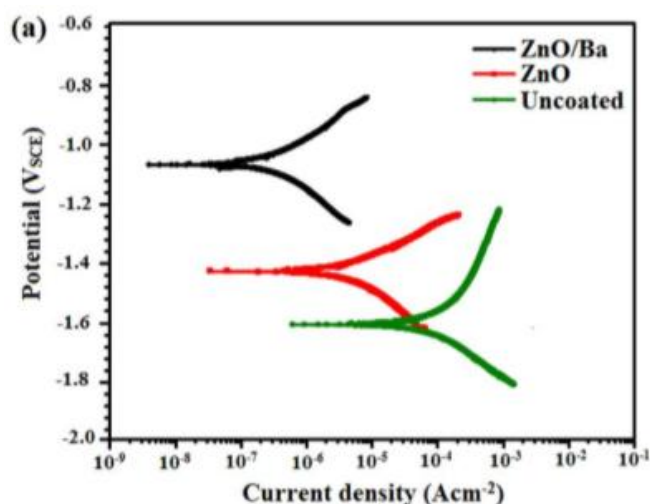


Рисунок 1.19 – Потенциодинамические кривые поляризации для образцов без покрытия, покрытых ZnO и багдадитом [32]

Кривые потенциодинамических измерений непокрытых подложек и покрытия ZnO и ZnO/Ca₃ZrSi₂O₉ (рисунок 1.19), очевидно, показывают, что потенциал коррозии (E_{corr}) ювенильного сплава Mg (-1603 мВ) сдвинут в сторону положительных потенциалов после осаждения ZnO и ZnO/Ca₃ZrSi₂O₉, достигнув - 1436 мВ и - 1073 мВ (относительно каломельного электрода сравнения), соответственно. Таким образом, после осаждения достигается более высокая защита PVD и PVD/керамических покрытий.

1.3 ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ

1.3.1 Добавления наночастиц CeO_2 к пектину

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 редкоземельных металлов в качестве зеленой альтернативы хрому. Церий как один из редкоземельных металлов является привлекательной альтернативой хрому не только потому, что он нетоксичен, но и потому, что соли промышленного качества относительно дешевы и доступны.

Сообщалось, что среди редкоземельных соединений соли/ионы церия ингибируют коррозию стали, оцинкованной стали и сплавов цветных металлов либо покрытиями, либо в качестве ингибиторов. Пектин, извлеченный из кожуры цитрусовых, действует как хороший ингибитор коррозии для мягкой стали в 1 М HCl .

В работе [33] представлено влияние добавления наночастиц CeO_2 к пектину в качестве ингибитора коррозии стали X60 в среде HCl .

Пектин и CeO_2 действуют как умеренные ингибиторы коррозии для стали X60 в 0,5 М HCl . Эффективность ингибирования (ЭИ) увеличивалась с увеличением концентраций пектина и НЧ CeO_2 . ЭИ (IE) для пектина также повышается при повышении температуры.

Добавление CeO_2 к пектину оказывает как антагонистическое, так и синергическое действие 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 , что может быть подтверждено расчетными значениями синергетического параметра.

Ингибирование коррозии стали X60 в 0,5 М HCl без разных концентраций пектина (50–500 ppm) и наночастиц CeO_2 (1–5 мМ) и с разными концентрациями оценивали с помощью электрохимических методов при 25 °С. На рисунке 1.20 показаны типичные потенциодинамические кривые поляризации для стали X60 в 0,5

М HCl в отсутствие и в присутствии различных концентраций наночастиц (а) пектина и (б) CeO₂.

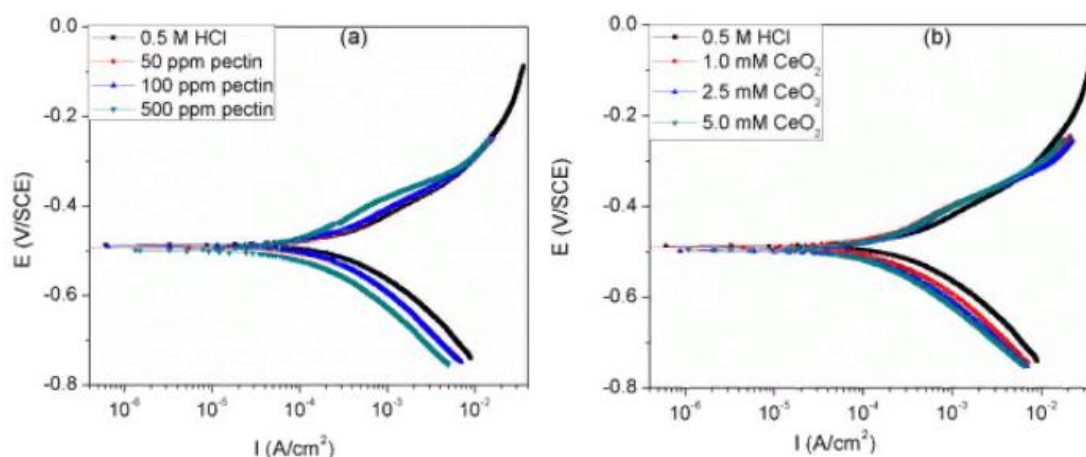


Рисунок 1.20 – Поляризационные кривые для стали X60 в 0,5 М HCl в отсутствие и в присутствии различных концентраций (а) пектина (б) CeO₂ при 25°C [33]

Важные кинетические параметры коррозии, а именно. потенциал коррозии (E_{corr}), плотность тока коррозии (I_{corr}), анодный и катодный уклоны Тафеля (β_a и β_c), а также скорость коррозии, полученные из этих кривых, приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Параметры поляризации для стали X60 в 0,5 М HCl при отсутствии и наличии различных концентраций наночастиц пектина и CeO₂ при 25 °C [33]

Концентрация ингибитора	E_{corr} (мВ/SCE)	I_{corr} (мкА/см ²)	β_a (мВ/дек)	β_c (мВ/дек)	Скорость коррозии (мм/год)	ЭИ (%)
Без ингибитора	-487	277	112	133	4.09	-
50 мд пектин	-493	183	104	127	2.72	33.9
100 мд пектин	-490	174	102	126	2.57	37.2
500 мд пектин	-500	83	115	99	1.22	70.0
1.0 мМ CeO ₂	-490	123	92.4	106.9	1.82	55.6
2.5 мМ CeO ₂	-498	94.4	80.0	99.2	1.39	65.9
5.0 мМ CeO ₂	-495	83.5	68.5	105.1	1.23	69.9

1 ppm = миллионная доля, млн⁻¹, мд;

мВ/SCE – мВ по сравнению с насыщенным каломельным электродом, SCE;

1 мВ / декада означает изменение 1 мВ для отношения 10 между двумя токами. Декада означает, например, от 1 мА до 10 мА или от 10 мА до 100 мА в логарифмическом масштабе от -3 (0,001 А) до -2 (0,01 А) или от -2 (0,01 А) до -1 (0,1 А). Таким образом, наклоны Тафеля (β_a и β_c) +/- 112 мВ / дек означает, что потенциал от 1 до 10 мА увеличивается (+) или уменьшается (-) в течение 112 мВ.

Как видно, значения изменяются с увеличением концентрации добавок, достигая максимальных показателей 70,0 и 69,9 % при концентрациях пектина 500 мд и 5 мМ CeO₂ соответственно.

1.3.2 Стабилизированные коллоидные наночастицы ZrO_2

Среди возможных кандидатов на получение экологически чистых ингибиторов металлических сплавов можно назвать редкоземельные элементы. Недавние исследования показали, что ZrO_2 является многообещающим кандидатом для замены вредных хроматических покрытий. Слой оксида циркония, нанесенный на поверхность алюминия вокруг интерметаллических частиц, может препятствовать катодной активности частиц.

Как показано в работе [34], что коллоидный ZrO_2 частицы в качестве ингибитора коррозии могут предложить новый подход, при котором можно достичь большой площади поверхности и реакционной способности. Эффективность применения коллоидного ZrO_2 в качестве ингибитора коррозии для AA2024 (деформируемый сплав алюминия с медью) в искусственной морской воде оценивали с помощью потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии.

Наночастицы ZrO_2 улучшили коррозионную стойкость AA2024, блокируя интерметаллические участки на поверхности металла. Следовательно, коллоидные наночастицы ZrO_2 эффективно уменьшали скорость коррозии AA2024 в искусственной морской воде; плотность коррозионного тока AA2024 была резко снижена. Эффективность ингибирования составила 93,6 %. Кроме того, ZrO_2 может действовать как катодный ингибитор, подавляя расслоение интерметаллических частиц. Благодаря гидротермальной обработке, которая обеспечивает эффективное изготовление нового стабильного коллоидной ингибитора коррозии, где были достигнуты большая площадь поверхности и реакционная способность.

Коррозионную стойкость AA2024 в присутствии ZrO_2 оценивали методом потенциодинамической поляризации (ПДП). Эти эксперименты проводились отдельно в 3,5 % -ном растворе NaCl при комнатной температуре и на открытом воздухе. Поляризационные кривые AA2024 с добавлением и без добавления наночастиц ZrO_2 в диапазоне потенциалов от ± 250 мВ до ОСР. Как катодная, так и анодная поляризационные кривые для металлических образцов представлены на рисунке 1.21.

По-видимому, ясно, что ZrO_2 наночастицы эффективно уменьшили скорость коррозии AA2024 в искусственной морской воде. Плотность тока коррозии AA2024

постепенно уменьшала (от $5,2 \times 10^{-5}$ до $3,3 \times 10^{-6}$ А см⁻²) с добавлением коллоидная частица ZrO₂. Тем не менее, ОСР (потенциал разомкнутой цепи) образцов ZrO₂ показывают небольшой сдвиг в сторону анодного потенциала, который можно отнести к эффективному процессу осаждения частиц ZrO₂ (Andreatta, 2007).

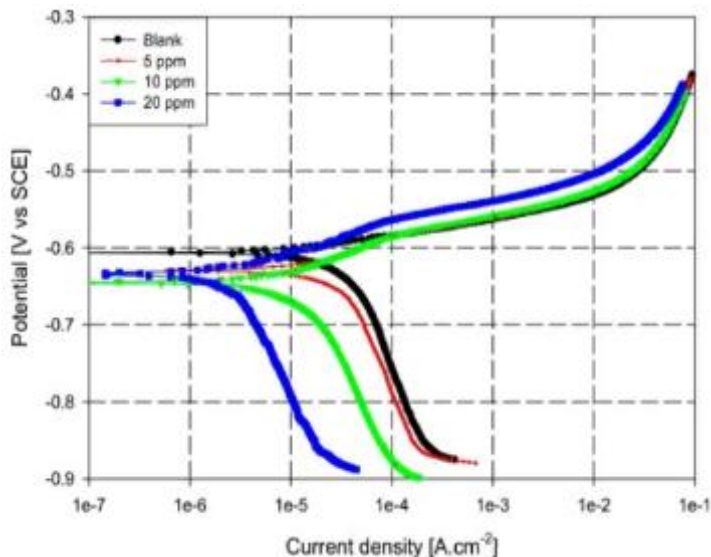


Рисунок 1.21 – Поляризационные кривые для AA2024 в 3,5 %-ном растворе NaCl с и без ZrO₂ при комнатной температуре [34]

Кроме того, добавление ZrO₂ к коррозионному раствору не изменяет поведение как анодной, так и катодной ветвей (то есть β_a и β_c соответственно) по сравнению с чистым образцом. Кроме того, плотность анодного тока значительно увеличилась за пределами ОСР, не демонстрируя какой-либо пассивной области. Основные поляризационные параметры приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Основные поляризационные кинетические параметры [34]

Образец	Экстраполяция Тафеля					Линейная поляризация	
	β_a [мВ/дек]	β_c [мВ/дек]	E_{corr} [мВ]	I_{corr} [мА/см ²]	η , %	R_p	η , %
Без ингибитора	70	284.0	-614	5.2×10^{-5}	-	554	-
5 ppm	69	294.8	-626	3.1×10^{-5}	40.3	893	38.0
10 ppm	65	289.1	-644	9.8×10^{-6}	81.2	2782	80.1
20 ppm	67	304.7	-635	3.3×10^{-6}	93.7	5541	90

Результаты электрохимии и СЭМ показывают, что наночастицы оксида циркония могут действовать как катодный ингибитор. Электрохимическое наблюдение выявило уменьшение катодной поляризации и увеличение импеданса в аэрированном 3,5 %-ном агрессивном растворе NaCl. Значительным взаимодействием наночастиц оксида циркония является подавление реакции восстановления кислорода

на интерметаллических частицах. Такое поведение было подтверждено с помощью СЭМ-ЭДРС-анализа (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия), который показал образование пленки, обогащенной Zr, над интерметаллическими частицами.

1.3.3 Наночастицы магнетита (Fe_3O_4) в поливинилпирролидоне

Хорошо известно, что эффективность ингибиторов коррозии связана с тем, в какой степени они адсорбируют и покрывают металлическую поверхность. Адсорбция зависит от структуры ингибитора, от поверхностного заряда металла и от типа электролита. Металл железа образует самоклеящиеся пленки при воздействии влаги и кислорода на основе магнетита (Fe_3O_4), чтобы действовать в качестве защитной пленки от коррозионной среды, но эта пленка неустойчива к кислотным растворам и солям. Однако хорошо известно, что стабилизация является существенным фактором для того, чтобы эти наночастицы проявляли высокое ингибирование коррозии эффективность, поэтому наночастицы оксида железа должны получить хорошую стабильность при любых условиях, чтобы иметь лучшую защиту от коррозии для металлов и сплавов. Для этого наночастицы оксида железа должны быть функционализированы органическим соединением в качестве стабилизирующего агента.

Полимеры можно рассматривать как очень хороший выбор для стабилизации наночастиц, ингибирующих коррозию, поскольку полимерные соединения показали большую эффективность в качестве недорогих и стабильных ингибиторов коррозии металлических материалов в кислой среде. Ингибирующее действие полимеров непосредственно коррелирует со структурой полимеров, которые обладают различными активными центрами адсорбции, такими как циклические кольца, гетероатомы, такие как кислород и азот. Такие полимеры могут образовывать комплексы с ионами металлов и на поверхности металла, эти комплексы занимают большую площадь поверхности, тем самым изолируя поверхность и защищая металлы от агрессивной среды. Были исследованы такие полимеры, как поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль (PEG), поливинилпирридин, поливинилбипиридин, поливинилпирролидин, поливинилпирролидон (PVP), полиэтиленмин, полиакриловая кислота, полианилин, полиакриламид и поливинилимидазолы.

В работе [35] в качестве стабилизатора использовали поливинилпиролidon (PVP). Три диспергированных образца стабилизированных наночастиц магнетита (Fe_3O_4) были приготовлены в концентрациях 0,05, 0,075 и 0,1 %, масс. с использованием 1 % раствора PVP в качестве стабилизирующей среды.

Результаты катодной и анодной поляризационных кривых стали в 1 М HCl при отсутствии и наличии различных концентраций ингибитора представлены на рисунке 1.22.

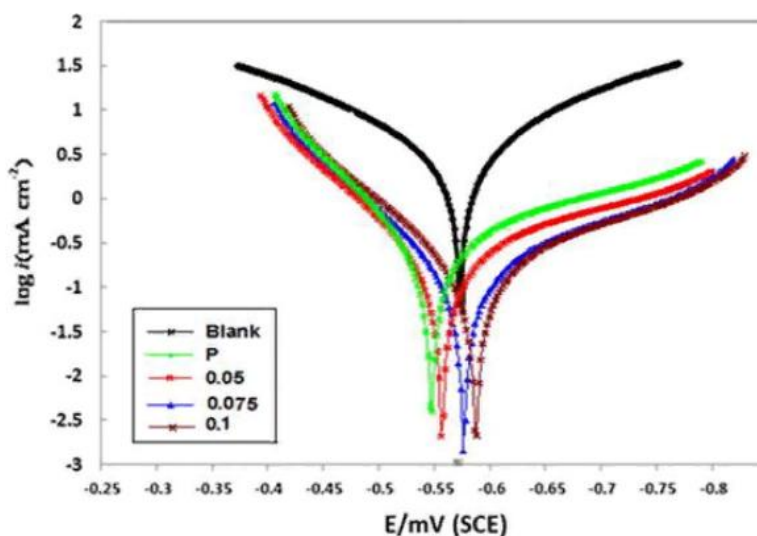


Рисунок 1.22 – Поляризационные кривые коррозии углеродистой стали в отсутствие и присутствии различных концентраций наночастиц магнетита (Fe_3O_4) [35]

Очевидно, что как катодная, так и анодная ветви поляризационных кривых показывают более низкие значения плотности тока по сравнению с неослабленным раствором либо для наночастиц магнетита (Fe_3O_4), стабилизированных PVP или PVP, это можно объяснить предположением о том, что добавление обоих ингибиторов в пустой раствор сопровождается образованием защитного слоя на поверхности. Наличие такого адсорбированного слоя вызывает снижение скорости реакции растворения железа и восстановления водорода на поверхности углеродистой стали. Параметры коррозии, такие как потенциал коррозии (E_{corr}), плотность тока коррозии (I_{corr}), катодный и анодный уклоны Тафеля (β_c и β_a), были получены из поляризационных кривых и перечислены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Потенциодинамические электрохимические параметры для коррозии стали в 1М растворе HCl при отсутствии и наличии разных конц. наночастиц магнетита при 30 °C [35]

Концентрация НЧ Fe_3O_4	$-E_{\text{corr}}$	I_{corr}	β_a	β_c	η ,
---	--------------------	-------------------	-----------	-----------	----------

	[мВ/SCE]	[мА/см ²]	[мВ/дек]	[мВ/дек]	[%]
Без PVP и без НЧ	-558.2	1.31	128.5	-144.1	0
PVP без НЧ Fe ₃ O ₄	-535.1	0.19	143.1	-155.2	85.49
PVP с 0.05 % НЧ Fe ₃ O ₄	-548.7	0.09	118.3	-141.2	93.12
PVP с 0.075 % НЧ Fe ₃ O ₄	-553.0	0.042	111.4	-130.4	96.79
PVP с 0.1 % НЧ Fe ₃ O ₄	-588.6	0.021	103.7	-122.7	98.39

Приведенные в таблице данные показывают, что значения E_{corr} в ингибированном растворе существенно не изменяются по сравнению с неингибированным, что позволяет предположить, что соединения действуют как ингибиторы смешанного типа. Кроме того, можно отметить, что значения I_{corr} для стабилизированных наночастиц магнетита (Fe₃O₄) меньше, чем для PVP, что указывает на лучшее ингибирующее действие этого стабилизированного соединения. Кроме того, наблюдается, что увеличение концентрации наночастиц магнетита (Fe₃O₄) приводит к дальнейшему снижению I_{corr} значения и, следовательно, увеличение эффективности ингибирования.

1.4 ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

Для улучшения коррозионной стойкости металлов были разработаны различные методы обработки поверхности. Одним из наиболее эффективных методов является нанесение защитного керамического покрытия на поверхность металла, например, нитридов, карбидов, силицидов или оксидов переходных металлов.

В работе [36] была предпринята попытка нанесения нанокompозитных покрытий на основе TiO_2 на сталь 316L для повышения барьерной коррозионной стойкости и гидрофобности. Исследована модификация нанокompозитных наночастиц TiO_2 на металле.

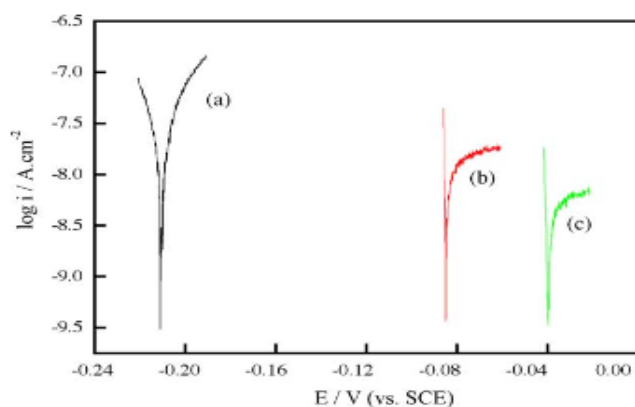


Рисунок 1.23 – Поляризационные кривые для чистого 316L и пленок в насыщенном кислороде растворе Рингера. а) 316L; (b) покрытия TiO_2 / 316L; (c) Покрытия ФАС / TiO_2 / 316L [36]

В соответствии с механизмом защиты металлов от коррозии, гидрофобные покрытия с низкой смачиваемостью могут эффективно предотвращать попадание воды на поверхность подложки и демонстрируют превосходную коррозионную стойкость во влажных средах.

На рисунке 1.23 показаны кривые поляризации электродов из нержавеющей стали 316L, покрытых наночастицами TiO_2 и ФАС / TiO_2 , покрытых нержавеющей сталью 316L, в растворе Рингера. Электроды с TiO_2 -покрытием помещали в темноту более чем на 1 месяц перед измерениями, и все эксперименты проводили в темной комнате, чтобы избежать фотоэлектрохимического воздействия. Электроды из нержавеющей стали с покрытием TiO_2 и ФАС / TiO_2 из нержавеющей стали 316L демонстрируют относительно меньшую плотность тока, или меньше на два-три порядка по сравнению с чистым образцом. Кроме того, следует отметить, что коррозионный потенциал электродов, покрытых TiO_2 и ФАС / TiO_2 , значительно выше, чем у нержавеющей стали 316L, а коррозионный потенциал положительно смещается от -0,21 до -0,083 В и -0,04 В. соответственно. Причина,

вызвавшая потенциальный положительный сдвиг, не ясна, что можно объяснить различным эффектом гидрофобности покрытия.

Гидрофобность покрытий, обусловленная воздухом, захваченным в нанопорах, ограничивает доступ к воде и концентрацию коррозионных частиц в отверстиях из нержавеющей стали и, следовательно, вызывает замедление процесса анодного растворения. Транспортировка кислорода в поры через захваченный газ обычно не влияет или даже увеличивается, что приводит к аналогичным или даже более высоким концентрациям кислорода в порах и усилению катодного процесса (восстановление кислорода). Различное влияние гидрофобности покрытия на положение катодной и анодной ветвей на кривых поляризации может быть затем объяснено, почему это не только уменьшение тока коррозии, но и смещение потенциала коррозии при нанесении нано-TiO₂-покрытий.

Ожидается, что модификация поверхности нанопокрывтиями TiO₂ может стать перспективным способом улучшения коррозионной стойкости металлов.

В [37] было исследовано влияние термообработки на антикоррозионные характеристики нержавеющей стали 316L с покрытиями из диоксида титана при ультрафиолетовом (УФ) освещении и темноте. Однородные покрытия без трещин были приготовлены с использованием золь-гель процесса. Характеристики разрушения покрытий TiO₂ были исследованы на основе разложения водного раствора метилового оранжевого в виде модель. Кроме того, влияние температуры термообработки покрытий на их защитные свойства оценивали, как в темноте, так и в условиях ультрафиолетового освещения на основе полученных кривых поляризации. Результаты показали, что оптимальные антикоррозионные характеристики покрытий достигаются при температурах термообработки 500 °C и 450 °C для темноты и освещения соответственно, тогда как образец, термообработанный при 450 °C, показал наилучшую фотокаталитическую активность.

Также покрытия на основе диоксида титана изучали в работе [38]. Авторы проводили модификацию покрытия азотом, серой и хлором и оценивали коррозионную устойчивость сталей с таким покрытием.

Нанотитановые покрытия, легированные анионами азота, серы и хлора, наносились на поверхность нержавеющей стали 316L погружением в золи оксида. Показано, что N-модифицированные нанопокрывтия TiO₂ показывают самую высокую

коррозионную стойкость среди полученных покрытий. Из РЭМ, РФА и комбинационного рассеяния обнаружено, что поверхность N-модифицированных нанопокрытий TiO_2 является более компактной и однородной, относительно хорошо кристаллизована и способна служить оптимальным барьерным слоем для металлических подложек. Предполагается, что добавление азота полезно для улучшения компактной структуры и улучшения гидрофобных свойств.

В работе [39] наноразмерные покрытия TiO_2 , легированные нитратом церия, были разработаны золь-гель методом для защиты от коррозии нержавеющей стали 316L (рисунок 1.24).

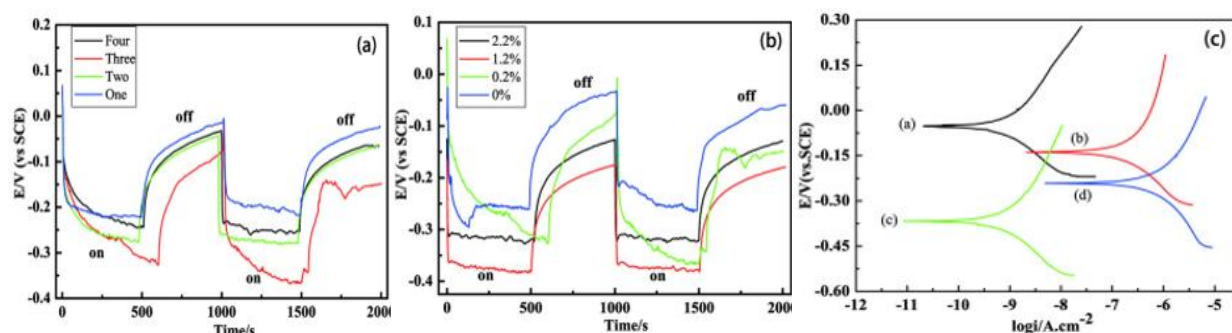


Рисунок 1.24 – Вариация ОСП: (а) для покрытий 0,2 % Ce-TiO_2 с различными слоями при освещении, (б) для трехслойных покрытий Ce-TiO_2 с различным содержанием ионов церия при освещении и (с) кривых Тафеля чистого TiO_2 покрытие и 1,2 % Ce-TiO_2 покрытие при освещении и в темноте. Линия а – 1,2 % Ce-TiO_2 в темноте, линия б – чистый TiO_2 в темноте; линия с – 1,2 % Ce-TiO_2 при освещении; линия d – чистый TiO_2 при освещении [39]

Результаты показывают, что существует оптимальная концентрация нитрата церия при (Ce/Ti) 1,2 % для покрытия с лучшими характеристиками защиты от коррозии. Более высокая концентрация может увеличить количество трещин и дефектов в золь-гелевом слое и привести к отрицательному влиянию барьерных свойств покрытия.

Следовательно, легированное церием покрытие TiO_2 может не только обеспечить лучшую фотогенерированную катодную защиту металлической подложки при наличии освещения, но также действовать в качестве лучшего антикоррозийного барьера при отсутствии освещения.

В работе [40] была исследована стойкость к коррозии мягкой стали (МС) с различными покрытиями.

Таблица 1.7 – Электрохимические параметры, полученные на мягкой стали (МС) с различными покрытиями [40]

Образец	$E_{\text{согг}}$, мВ	b_a , В/дек	b_c , В/дек	$I_{\text{согг}}$, А/см ²	Скорость коррозии,	R_{ct} , Ω см ⁻²	C_{dl} , F см ⁻²	ЭИ, %
---------	------------------------	---------------	---------------	---------------------------------------	--------------------	---	--------------------------------------	-------

					млн в год			
МС	-0.651	0.06	-0.16	5.6×10^{-5}	2.5×10^{-5}	62.2	7.7×10^{-3}	–
TiN на МС	-0.649	0.08	-0.56	3.3×10^{-5}	2.0×10^{-5}	193.4	2.0×10^{-4}	2.08×10^{-1}
Ni на МС	-0.568	0.09	-0.49	2.9×10^{-5}	1.2×10^{-5}	675.2	2.5×10^{-4}	44.64×10^{-3}
TiN/Ni/МС	-0.504	0.10	-0.57	0.8×10^{-5}	1.0×10^{-5}	1171.3	2.5×10^{-5}	2.68×10^{-4}

Сталь с покрытием нитрида титана показала самое высокое значение коррозионной стойкости среди представленных материалов.

В работе [41] так же были получены потенциодинамические поляризационные кривые в 0,5 М растворе NaCl для стали 12X13 в исходном состоянии и после различных операций технологической обработки.

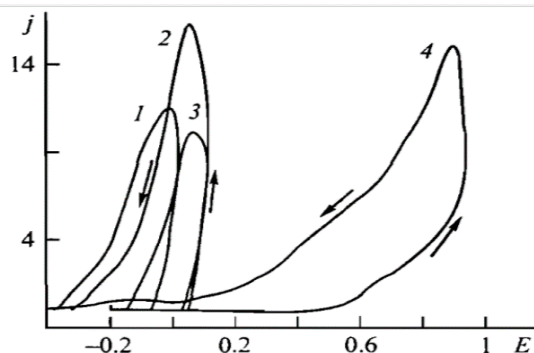


Рисунок 1.25 – Поляризационные кривые для стали 12X13: 1 – исходное состояние (МО); после эксплуатации: 2 – МО + ЭИП, 3 – МО + ЭИП + ТО + ЭИП, 4 – МО + ЭИП + ТО + ЭИП + покрытие TiN [41]

После обработки поверхности лопатки методом электроимпульсного полирования (ЭИП) наблюдали смещение в положительную сторону потенциалов питтингообразования $E_{по}$ и перепассивации $E_{реп}$ (кривая 2), а также возрастание базиса питтингостойкости $\Delta E_{по}$ материала как в исходном, так и в постэксплуатационном состоянии, это связано с тем, что на полированной поверхности хуже развивается коррозия. Наличие покрытия нитрида титана еще сильнее смещает поляризационную кривую в сторону возрастания питтингостойкости. Определенные методом снятия анодных потенциодинамических кривых в 0,5 М растворе NaCl показатели питтингостойкости приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Показатели питтингостойкости стали 12X13 в исходном состоянии и после различных операций технологической обработки [41]

Вид обработки	$E_{кор}$	$E_{но}$	$E_{реп}$	$\Delta E_{но}$	$\Delta E_{но}$
Исходное состояние					
МО	-0,21	-0,096	-0,348	0,114	-0,138
МО + ЭИП	-0,119	0,043	-0,313	0,163	-0,193
После эксплуатации					

МО + ЭИП	-0,162	0,003	-0,324	0,165	-0,162
МО + ЭИП	-0,150	0,030	-0,146	0,180	0,004
МО + ЭИП + покрытие TiN при P, Па:					
0,04	-0,010	0,069	0,010	0,070	0,011
0,06	-0,138	0,025	-0,090	0,163	0,152
0,08	-0,076	0,180	-0,067	0,256	0,010
0,1	-0,360	0,533	-0,300	0,893	0,060
МО – механическая обработка; ЭИП – электроимпульсная полировка; ТО – термическая обработка.					

В работе [42] были проведены исследования коррозионной стойкости покрытий Ti-N с различными размерами зерна. Покрытия были получены методом конденсации из паровой фазы. Исходные комбинированные рентгеновские спектры тонких пленок Ti-N и полученные поляризационные кривые представлены на рисунках 1.26 и 1.27, определенный из них потенциал коррозии представлен в таблице 1.9.

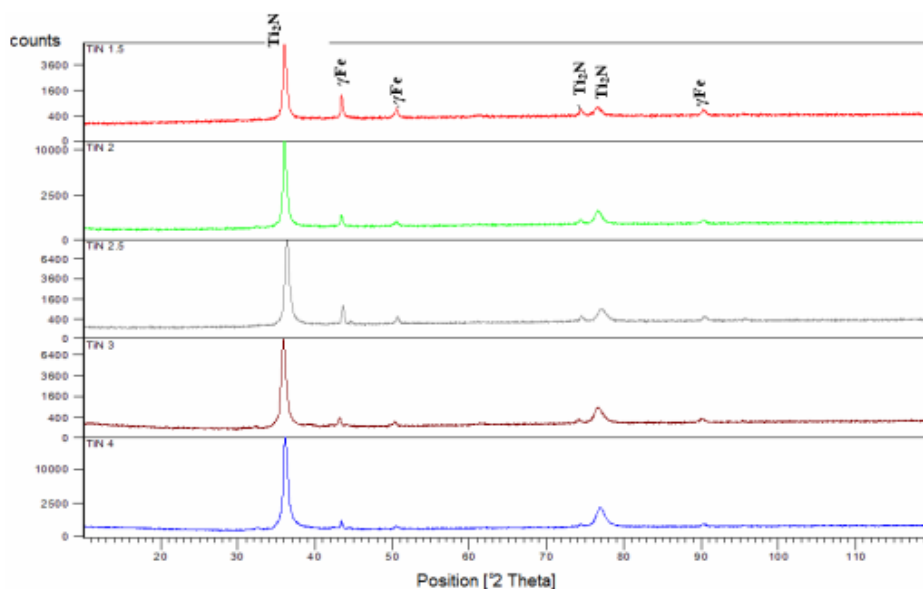


Рисунок 1.26 – Комбинированные рентгеновские спектры тонких пленок Ti-N различной толщины [42]

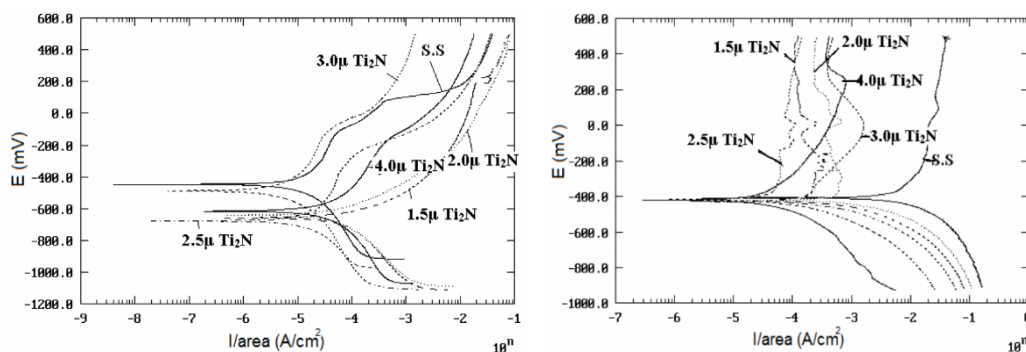


Рисунок 1.27 – Поляризационные кривые, полученные на покрытиях Ti₂N с различным размером зерна в 3,5 % NaCl и 0,5 M H₂SO₄ [42]

Таблица 1.9 – Значения плотности коррозионного потенциала (E_{corr}), тока (I_{corr}) и защитная эффективность для всех образцов Ti_2N в 3,5 % NaCl и 0,5 М H_2SO_4 [42]

Материал	E_{corr} (мВ)		I_{corr} (мкА/см ²)		η , %	
	Агрессивная среда					
	3.5 % NaCl	0.5 М H_2SO_4	3.5 % NaCl	0.5 М H_2SO_4	3.5 % NaCl	0.5 М H_2SO_4
Без ингибитора	-446.9	-408.0	101.9	990.8	–	–
1.5 μ Ti-N	-658.0	-422.2	94.38	396.7	7.38	60.0
2 μ Ti-N	-640.0	-421.4	56.13	254.0	44.9	74.4
2.5 μ Ti-N	-677.4	-427.3	41.22	194.8	59.6	80.3
3 μ Ti-N	-487.3	-417.6	20.35	123.2	80.0	87.6
4 μ Ti-N	-614.6	-420.6	9.33	102.0	90.8	89.7

В обоих случаях показатель защитной эффективности повышается с ростом зерна покрытия (выше для покрытий толщиной 3,0 мкм и 4,0 мкм по сравнению с менее толщиной 1,5 мкм и 2,0 мкм.).

Таким образом, анализ потенциодинамических поляризационных кривых показал, что покрытия на основе нитрида титана способствуют возрастанию коррозионного потенциала и, как следствие снижению скорости коррозии, относительно материала без покрытия, и не уступают в коррозионной стойкости другим защитным покрытиям.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1 Оборудование и материалы

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

Таблица 2.1 – 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 2.2.

Таблица 2.2 – Оборудование и реактивы

Оборудование	Реактивы
Nano Spray Dryer B-90, (Швейцария); Весы электронные лабораторные ALC-110d4; Ультразвуковая ванна ПСБ-2828-05; Сканирующий микроскоп НаноЛаборатория ИНТЕГРА Прима (ОАО «НТ-МДТ»); Растровый электронный микроскоп «LEO EVO 50» (Zeiss, Германия); Оптический металлографический микроскоп (ЛОМО ЕС МЕТАМ РВ 21-1); Мультиметр VC98 0CA+; Сушильный шкаф (ШС-80-01 СПУ)	Оксихлорид циркония $ZrOCl_2$ Оксинитрат циркония $ZrO(NO_3)_2$ Аммиак NH_3 Наночастицы ZrO_2 (ч); Тиомочевина NH_2CSNH_2 (хч); Полиэтиленгликоль (ПЭГ-200, 400); Кислота азотная HNO_3 (хч); Кислота соляная HCl (хч)

2.2 Методики оценки коррозии устойчивости и поверхности образцов

Оценки были проведены с применением методов гравиметрии, потенциометрии, оптической микроскопии, атомно-силовой и растровой электронной микроскопии.

2.2.1 Методика подготовки образцов и ингибиторов

Подготовка поверхности осуществлялась посредством травления образцов в смеси азотной и соляной кислот с объемной концентрацией 200 об.ч.(HNO_3):300 об.ч.(HCl):500 об.ч.(H_2O).

Для приготовления ингибиторов коррозии использовали нанопорошки ZrO_2 (С = 0,1 %, масс) и традиционные органические ингибиторы, такие как полиэтиленгликоль (ПЭГ-200, 400) (С = 10%, масс). Суспензии гидроксидов циркония

получали из растворов $ZrO(NO_3)_2$ и $ZrOCl_2$. Одна часть порошков была получена по методу химического осаждения, а другая часть с помощью установки Nano Spray Dryer B-90 (рисунок 2.1), по методике, описанной в работе [43]. Для оптимального закрепления ингибитора на поверхности стали была определена наиболее эффективная концентрация ПЭГ – 10 %, масс. и НЧ ZrO_2 – 0,1 %, масс.

Первая суспензия, содержащая наночастицы ZrO_2 , была получена методом обратного осаждения из раствора $ZrOCl_2$ с добавлением водного раствора аммиака (NH_4OH). Полученный осадок промывали дистиллированной водой до удаления побочных продуктов (аммиака) и установления нейтрального pH среды 7.

Приготовление суспензии наночастиц ZrO_2 осуществляли при медленном перемешивании на магнитной мешалке MS-3000. Температурный диапазон эксплуатации от +4 °C до +40 °C (от холодной комнаты до инкубатора) и макс. относительная влажность 80 %.

После получения суспензии был приготовлен 0,5 % раствор тиомочевины, в который была добавлена суспензия наночастиц оксида циркония. В 40 мл 0,5 % раствора тиомочевины добавляли 0,5 мл суспензии, содержащей 38,9-40 мг ZrO_2 . Таким образом, концентрация частиц составляла 0,1 %, масс.

Для приготовления второго ингибитора использовался готовый нанопорошок ZrO_2 , 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 2.2 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.



Рисунок 2.1 – Установка – Nano Spray Dryer B-90

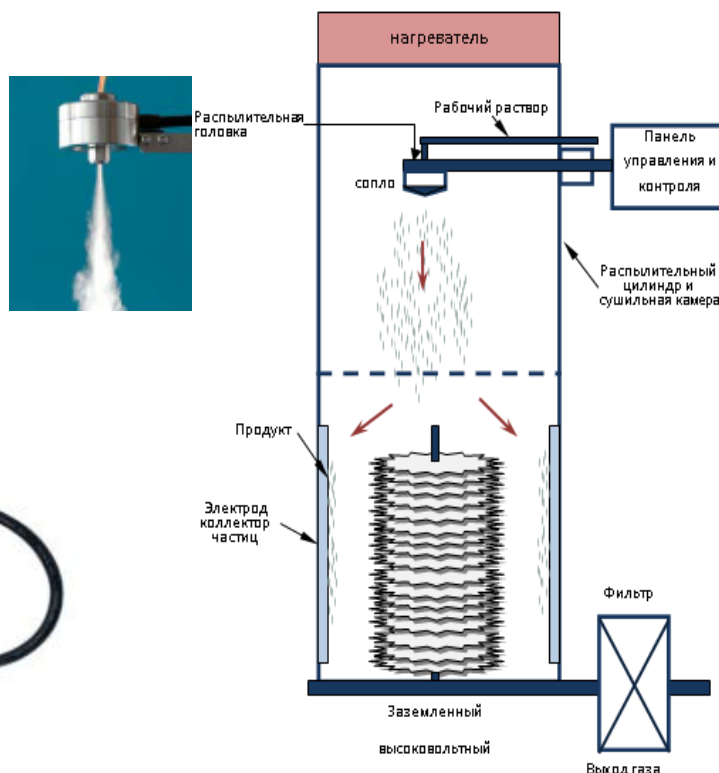


Рисунок 2.2 – Схема установки – Nano Spray Dryer B-90

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 %, $T = 60 - 80$ °С, $P = 120$ Па, время работы установки – 5-15 минут.

Перед испытанием одну часть образцов выдерживали в растворе ингибиторов полиэтиленгликоля и полиэтиленгликоля с добавлением наночастиц ZrO_2 , а другую часть образцов выдерживали в растворе тиомочевины и тиомочевины с добавлением наночастиц ZrO_2 , выбранных в качестве ингибирующей основы.

Чтобы повысить эффективности ингибирования до обработки ингибиторами полученные растворы ингибиторов обрабатывали ультразвуком (УЗ), для уменьшения

агломерации НЧ, а так же перед испытанием образцы сталей либо погружали в раствор ингибитора, либо протирали поверхность тканью, пропитанной раствором.

2.2.2 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. Потом выдерживали образцы в среде смеси азотной и соляной кислот в течение различных промежутков времени. Затем измеряли потерю массы стальных образцов.

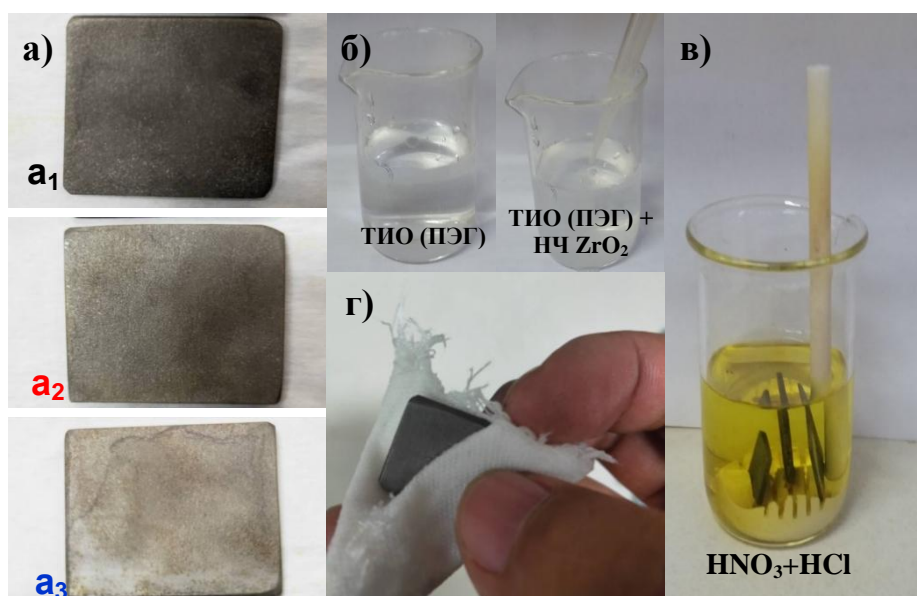


Рисунок 2.3 – Процесс нанесения ингибитора и методики гравиметрии: а) – образцы У8А – а₁–без обработки, а₂–после обработки с ингибиторами ТИО (ПЭГ), а₃–после обработки с ингибиторами ТИО (ПЭГ) + НЧ ZrO₂; б) – готовые ингибиторы; в) – процесс травления; г) – процесс нанесения ингибитора с помощью мех. втирки

2.2.3 Потенциометрический метод

Исследования проводили в трех средах: кислой, щелочной и нейтральной. Перед измерением электрод выдерживали в средах различных ингибиторов. Изменение потенциала стальных электродов было проведено до и после обработки в растворах ингибиторов после выдержки определенных времени в модельных агрессивных средах. Анодом являются стальные электроды у8А, в качестве катода был использован хлорид серебра. Растворы электролитов (0,1 М): NaOH, HCl и NaCl.

При измерениях был использован мультиметр VC98 0СА+.



Рисунок 2.4 – Потенциометрический метод анализа коррозии (Мультиметр VC98 0СА+)

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 (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Фотографии рабочего электрода из стали У8А

2.2.4 Сканирующая атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовые микроскопические исследования рельефа поверхности образцов проводились на сканирующем микроскопе НаноЛаборатория ИНТЕГРА Прима (АОА «НТ-МДТ») (рисунок 2.6) в Наноцентре ТПУ, г. Томск.

Использовались алмазоподобные кантилеверы высокого разрешения (NSG01-А) длиной 125 мкм, резонансная частота 87-230 кГц, радиус кривизны иглы составляет 10 нм, силовая постоянная 1,45-15,1 Н/м. длина иглы 14-16 мкм. Размер области сканирования варьировали от 1 до 50 мкм.



Рисунок 2.6 – Сканирующий микроскоп НаноЛаборатория ИНТЕГРА Прима (ОАО «НТ-МДТ»)

Скорость и шаг сканирования, амплитуда колебаний кантилевера, были выбраны с акцентом на получение наиболее резких и контрастных изображений АСМ. Измерения топографии образцов стали У8А проводились в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе, определялось изменение амплитуды колебаний иглы кантилевера, что определяет топографию поверхности и фазовый сдвиг колебаний, что связано с локальными различиями в адгезии поверхности и может быть интерпретировано как изменение фазового состава. Все измерения топографии образцов стали У8А: до и после стравливания без обработки ингибиторами, изученные на первой стадии; после обработки ингибиторами с тиомочевинной и ПЭГ до и после стравливания изученные на второй стадии; после обработки ингибиторами с добавлениями НЧ ZrO_2 до и после стравливания - проводились в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе при тех же условиях.

Представленные с помощью зондового микроскопа измерения демонстрируют как двумерные, так и трехмерные изображения поверхности. Анализ микрофотографий поверхности представляет собой сравнение стандартные среднеарифметических параметров поверхности проводимое с помощью программного обеспечения. Сравнивались полученные микропрофили образцов стали У8А до и после травления.

2.2.5 Оптический микроскоп

Оптические изображения поверхности образцов стали У8А были получены при помощи оптического металлографического микроскопа «ЛОМО ЕС МЕТАМ РВ 21-1».

Основные характеристики оптического микроскопа представлены в таблице

2.3. Основные характеристики объективов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.3 – Основные характеристики микроскопа «МЕТАМ РВ-21-1» [44]

Увеличение, крат	80 – 1000
Увеличение окуляров, крат	10х; 12,5х; 20х
Тип коррекции объективов	Планахроматическая, тубус бесконечность
Модуль ДИК для объективов	F=25мм, A=0,17 F=16мм, A=0,30 F=6,3мм, A=0,60
Диапазон перемещения предметного столика, мм	40×30
Источник света	Светодиод

Таблица 2.4 – Характеристики объективов [44]

Тип объектива и шифр	Фокусное расстояние, мм	Числовая апертура	Рабочее расстояние, мм
Эпипланахромат ОЭ-25	25	0,17	5,4
Эпипланахромат ОЭ-16	16	0,30	3,19
Эпипланахромат ОЭ-5	6,3	0,60	0,7
Планахромат ОПА-11	4,0	0,85	0,3

2.2.6 Растровый электронный микроскоп

Исследования морфологии поверхности образцов стали У8А до и после обработки ингибиторами проводили методом РЭМ (растровый электронный микроскоп «LEO EVO 50» Zeiss, Германия, ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех», г. Томск).

Исследования проведены в режиме backscattered (CZ BSD) micrograph, и SE (secondary electron) detection для исследования морфологии поверхности (SE) и приповерхностного слоя (BSD).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Выбор оптимальных условий нанесения ингибиторов

На рисунке 3.1 представлены кривые остаточной массы образцов после травления в зависимости от концентрации ингибитора.

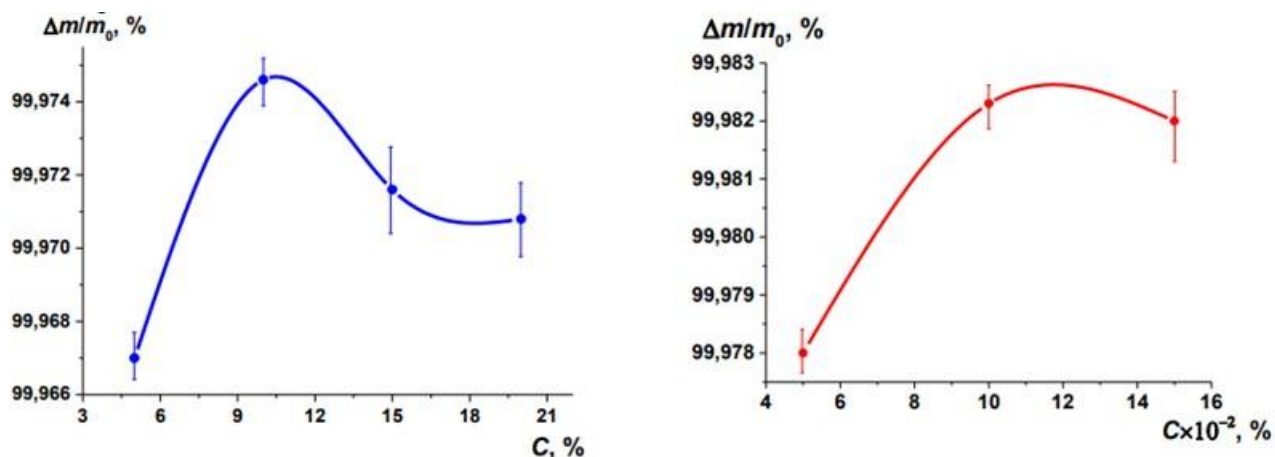


Рисунок 3.1 – Изменение массы образцов: а – обработанных в растворе ПЭГ-200 различной концентрации после травления ($t=5$ минут); б – обработанных в растворе ПЭГ-200 ($C = 10$ %, масс), содержащем НЧ ZrO_2 различной концентрации.

Из полученной кривой потери массы следует, что при увеличении концентрации ингибитора свыше 10 %, масс. для ПЭГ и 0,1 %, масс. для наночастиц значительного улучшения антикоррозионных свойств не наблюдается. Поэтому для оптимального закрепления ингибитора на поверхности стали была определена наиболее эффективная концентрация ПЭГ – 10 %, масс. и НЧ ZrO_2 – 0,1 %, масс.

Определенная наиболее эффективная концентрация в 10 %, масс. для ПЭГ-200, так же успешно применялась и для ПЭГ-400.

Для тиомочевины оптимальная концентрация была получена в работе [10] равная 0,5 %, масс.

3.2 Использование ингибиторов коррозии без дополнительной обработки

После определения оптимальной концентрации ингибиторов были выполнены ускоренные коррозионные испытания (*in vitro*) для оценки влияния наночастиц в составе органических ингибиторов.

В начале работы в качестве органической основы были использованы тиомочевина и полиэтиленгликоль (ПЭГ-200), время выдержки в коррозионной среде составляло 50 минут.

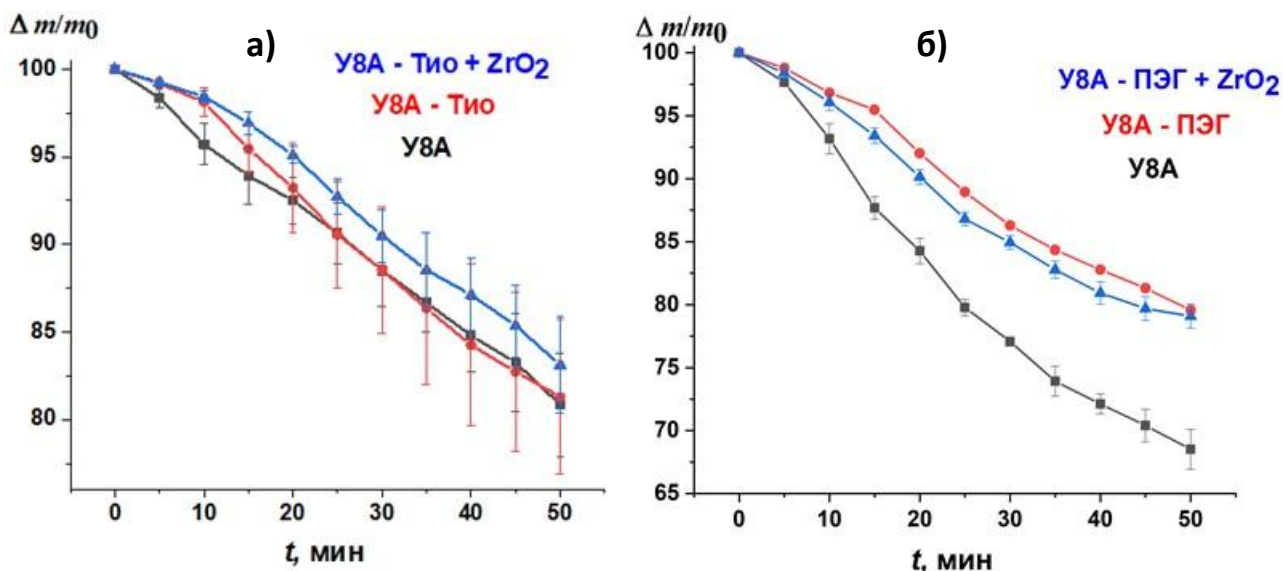


Рисунок 3.2 – Кривые травления стали У8А полученные в смеси HCl – HNO₃ до и после обработки в растворе ингибиторов (а) – Тио и (б) – ПЭГ-200

На графиках (рисунок 3.2) представлены зависимости влияния коррозионной среды от времени ее воздействия на образцы, демонстрирующие эффективность наночастиц в составе ингибитора.

Видно, что использование ингибиторов эффективно даже в такой агрессивной среде. Сталь без ингибитора значительно быстрее теряет массу (черная кривая). В случае использования тиомочевинной добавки наночастицы оказывают положительное влияние на коррозионную устойчивость стали. Вместе с тем, добавление наночастиц оксида циркония практически не оказывает влияния на процесс защиты, по сравнению с раствором ПЭГ-200 без НЧ.

Для объяснения этого явления были получены РЭМ изображения образцов (рисунок 3.3). На изображениях (а) и (в), рисунок 3.3, видны слоистые структуры, это материал самой стали. Светлые частицы, преимущественно овальной формы, это полиэтиленгликоль. Частицы оксида циркония сложно увидеть при таком разрешении микроскопа, однако, хорошо видно, что при их добавлении поверхность металла покрыта более полно.

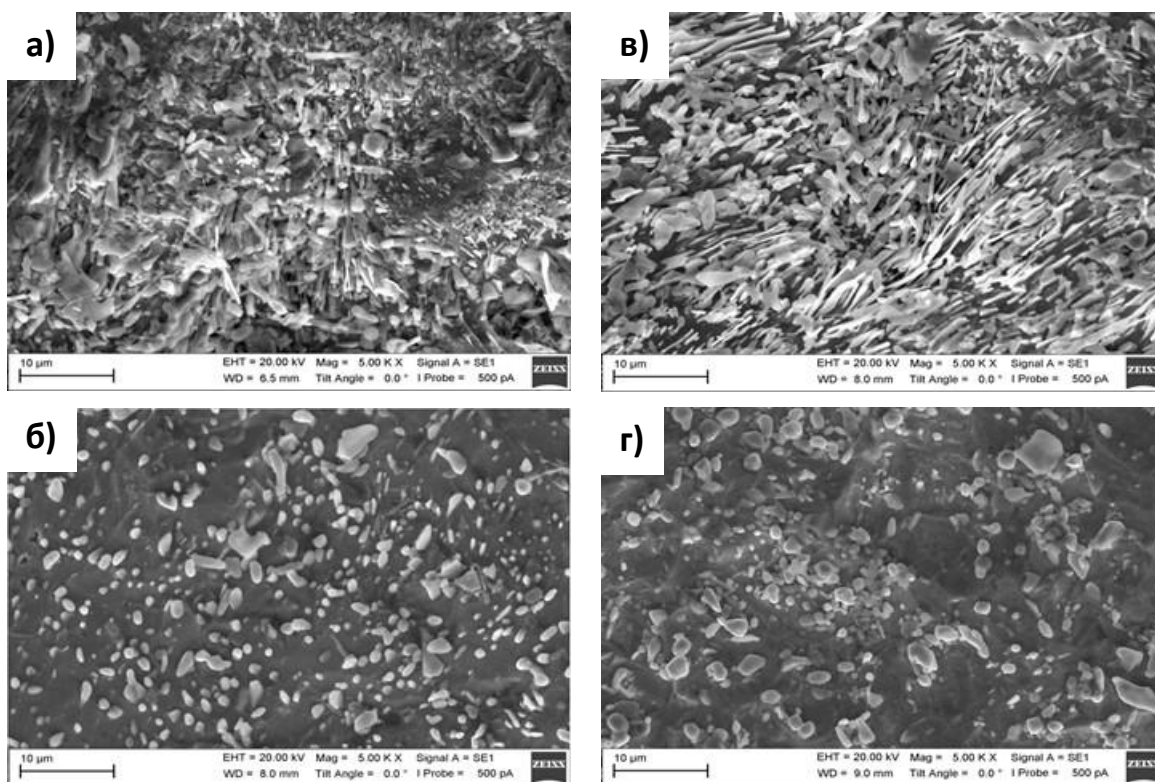


Рисунок 3.3 – РЭМ изображения стали У8А обработанной ПЭГ-200 (а, б) и ПЭГ-200 с НЧ ZrO_2 (в, г), до (а, в) и после (б, г) выдержки в смеси кислот

После выдержки в смеси кислот слоистая структура полностью стравливается и поверхность становится более гладкой (рисунок 3.3, б, г). При этом частицы ингибитора также диффундируют в раствор. Никакой существенной разницы между поверхностями, выдержанными в растворе ПЭГ с наночастицами (рисунок 3.3, г) и без (рисунок 3.3, б) не выявлено. Единственное, что можно заметить, сравнивая эти образцы, это укрупнение частиц ингибитора. Возможно, это связано с тем, что молекулы ПЭГ адсорбируются на поверхности частиц ZrO_2 , вызывая агломерацию частиц и ускоряя тем самым их диффузию в раствор.

Показано, что применение ингибитора позволяет увеличить коррозионную устойчивость стали У8А на 35,6 % в случае использования ПЭГ и на 33,4 % в случае использования раствора ПЭГ с наночастицами оксида циркония при нанесении ингибитора «методом погружения».

Добавление наночастиц ZrO_2 к раствору тиомочевины с наночастицами оксида циркония позволяет увеличить коррозионную устойчивость стали У8А на 9,23 % в смеси кислот HNO_3 и HCl при нанесении ингибитора «методом погружения».

3.3 Дополнительная обработка ингибиторов коррозии

Для улучшения антикоррозионных свойств, посредством усиления адгезии были выполнены некоторые виды дополнительных обработок ингибиторов, включающие: термическое воздействие, механическое нанесение, УЗ-обработку.

3.3.1 Термическая обработка

Для оценки влияния температурного воздействия на эффективность ингибитора на основе тиомочевины с добавлением НЧ ZrO_2 был проведен дополнительный эксперимент, включающий в себя предварительную сушку обработанных образцов в печи в течение 1 часа при температуре $80^{\circ}C$.

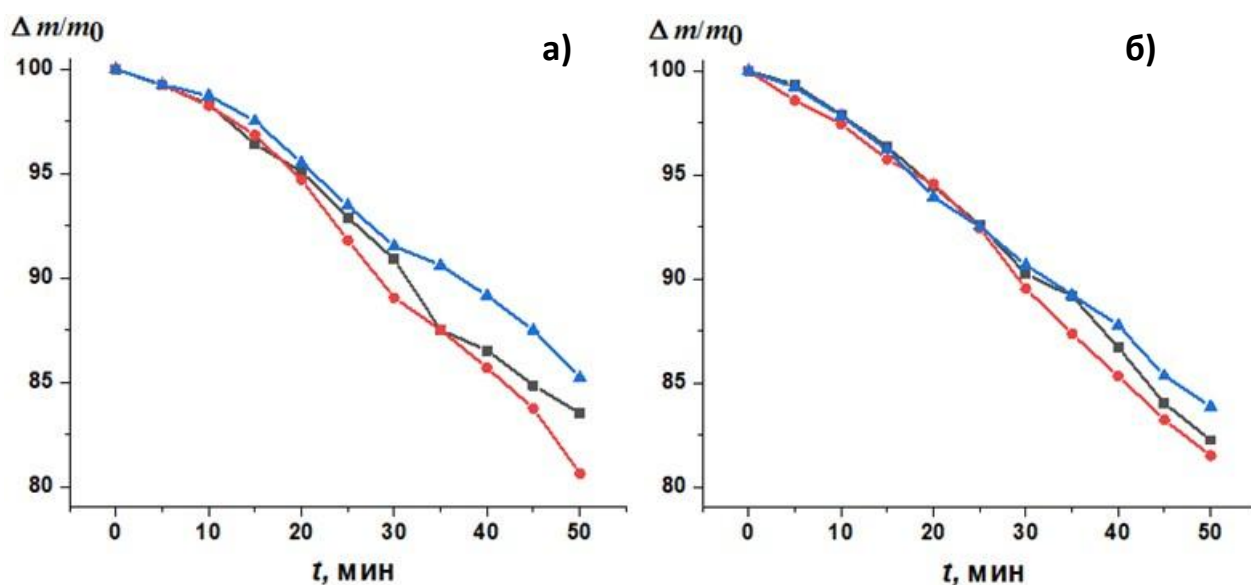


Рисунок 3.4 – Кривые травления стали У8А полученные в смеси $HCl - HNO_3$ после обработки в растворе тиомочевины с ZrO_2 , высушенные при $T = 25$ (а) и $80^{\circ}C$ (б)

Анализируя кривые травления, представленные на рисунке 3.4, можно высказать предположение о том, что термообработка не сказывается на улучшении антикоррозионных свойств ингибитора, однако она позволяет добиться более прочного закрепления наночастиц на поверхности стали, что отражено в малом расхождении по потерям массы для каждого образца.

Предварительная обработка поверхности металла с нанесенным слоем ингибитора при температуре $80^{\circ}C$ не повысила его эффективность, однако позволила увеличить воспроизводимость поверхности.

3.3.2 Механическое нанесение ингибитора на поверхность стали

Поскольку применение ингибитора коррозии в промышленных условиях осложняется невозможностью погружения некоторых деталей в раствор, были выполнены эксперименты с нанесением ингибитора посредством протирки образцов тканью, пропитанной ПЭГ-400/Тиомочевина и ПЭГ-400/Тиомочевина с добавлением наночастиц ZrO_2 . Замена ПЭГ-200 на ПЭГ-400 обусловлена увеличением молекулярной цепочки, что должно приводить к большей эффективности, ввиду меньше смывания с поверхности.

Следующие эксперименты производились в коррозионной агрессивной коррозионной среде со временем выдержки 25 минут, поскольку данное время является наиболее показательным для определения характеристик ингибитора, а дальнейшая выдержка приводит только к большей потере металла.

Представленные ниже графики демонстрируют зависимости от влияния коррозионной среды, заключённой в потере массы ко времени ее воздействия на образцы поверхность которых была обработана ингибиторами на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) и тиомочевины ($C = 0,5 \%$) и контрольных образцов с необработанной поверхностью.

В начале были определены оптимальные концентрации ПЭГ при нанесении ингибитора разными методами. Из графика (рисунок 3.5) следует, что наиболее оптимальная концентрация ПЭГ 10 % до 20 минут, также была построена гистограмма по остаточной массе (рисунок 3.6).

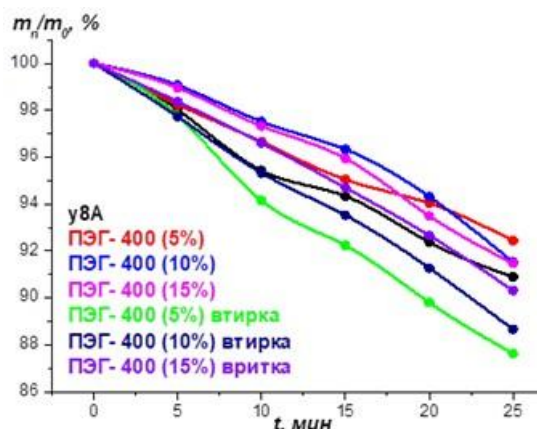


Рисунок 3.5 – Кривые травления стали У8А полученные в смеси $HCl - HNO_3$ до и после обработки в растворе ПЭГ- 400 + НЧ ZrO_2 .

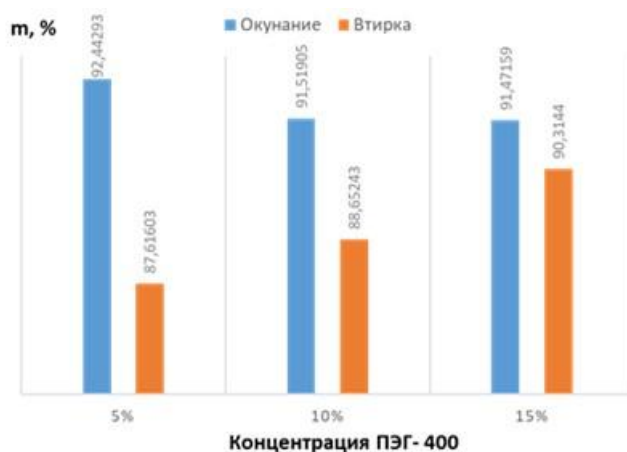


Рисунок 3.6 – Влияние концентрации ингибитора на потерю массы стали после травления в смеси кислот

Все используемые ранее наночастицы оксида циркония были получены из суспензий $ZrOCl_2$. Представляло интерес опробовать частицы, полученные из растворов другой природы.

На рисунке 3.7 представлено сравнение ингибиторов коррозии на основе наночастиц полученных из разных прекурсоров (рисунок 3.7, а – $ZrOCl_2 + C_2H_5OH$; рисунок 3.7, б – лимонная кислота) и разными методами (рисунок 3.7, а – метод фильтрации (МФ); рисунок 3.7, б – наноспрей (НС)).

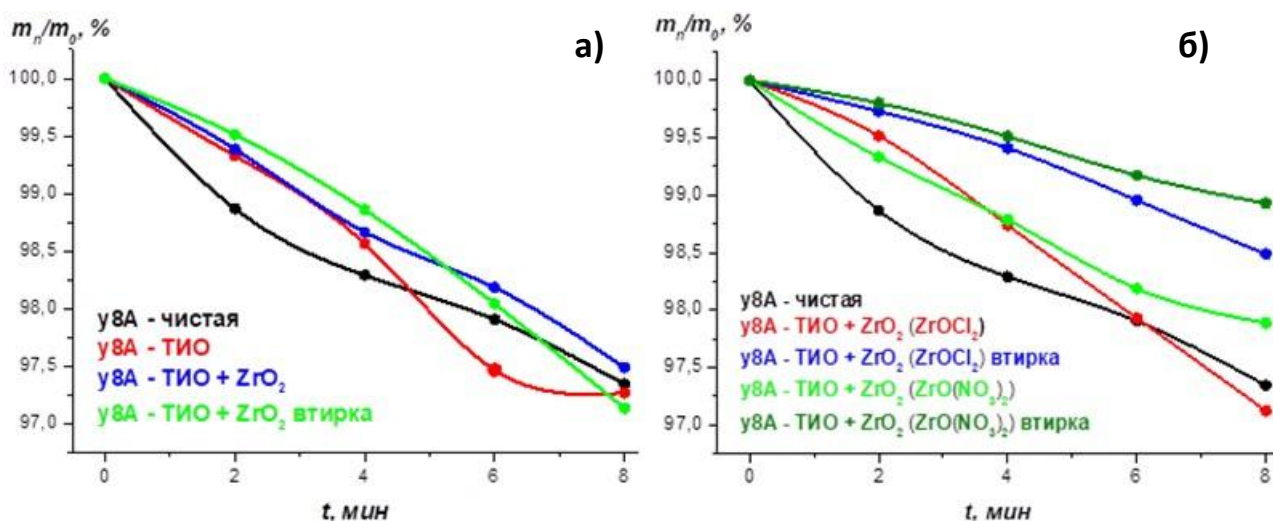


Рисунок 3.7 – а) Кривые травления стали У8А полученные в смеси $HCl - HNO_3$ до и после обработки в растворе тиомочевины с добавлением а) $HCl ZrO_2$ (спиртовой раствор) и б) $HCl ZrO_2$ (ZrO_2 (из раствора $ZrOCl_2$ + лимонная кислота – красная и синяя линия); ZrO_2 (зеленая линия) – исходные компоненты $ZrO(NO_3)_2$ + лимонная кислота)

Анализируя кривые травления, представленных на рисунке 3.7, можно сделать вывод о том, что эффективность наночастиц в качестве ингибитора зависит от исходных реагентов наночастиц и метода их получения. Лучше всего себя проявили наночастицы оксида циркония полученные из соли нитрата циркония (рисунок 3.7, б)

с эффективностью ингибирования 18,86 в случае нанесения ингибитора методом погружения и 56,6 % в случае нанесения ингибитора методом протирки. Из чего следует, что метод протирки оказался более эффективным в качестве способа нанесения ингибитора.

3.3.3 УЗ-обработка ингибитора

Для начала проанализируем графики воздействия коррозионной среды на образцы поверхность которых была обработана ингибиторами на основе ПЭГ-400 и тиомочевины без дополнительной звуковой обработки представленные на рисунке 3.8. Видно, что обработка образцов в растворе ингибиторов снижает скорость потери массы металла. Введение наночастиц циркония, полученных с использованием спиртового раствора в состав ингибитора, приводит к усилению эффекта коррозионной защиты в случае использования тиомочевины (кривая 3, рисунок 3.8, а).

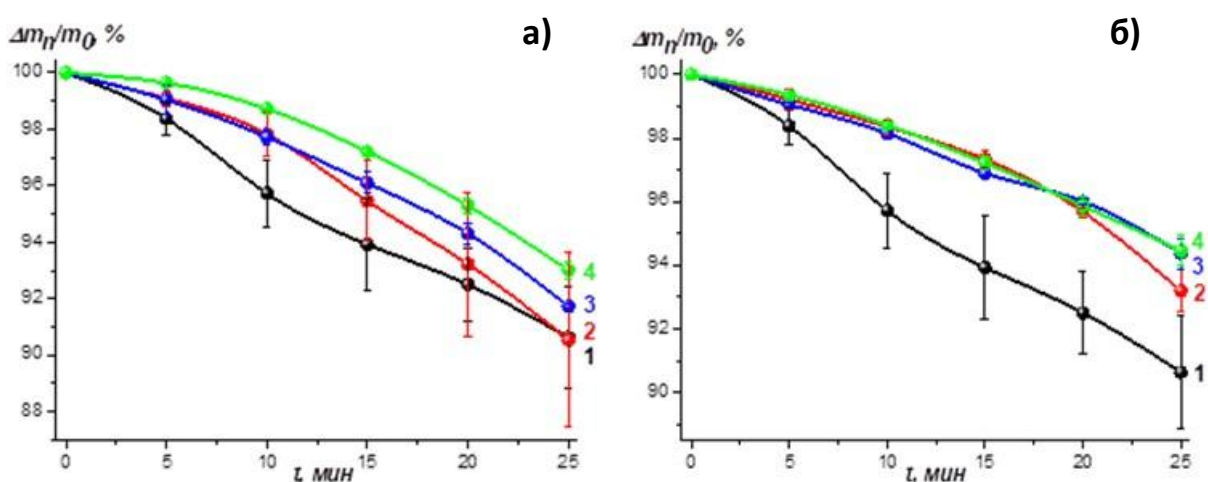


Рисунок 3.8 – Потеря массы стали У8А в смеси кислот HCl и HNO₃:

- 1 – У8А;
- 2 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б);
- 3 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂;
- 4 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ (втирка).

Показано, что применение ингибитора позволяет увеличить коррозионную устойчивость стали У8А на 1,9 % в случае использования тиомочевины и на 25,6 % в случае использования раствора тиомочевины с наночастицами оксида циркония при нанесении ингибитора «методика протирки».

Показано, что применение ингибитора позволяет увеличить коррозионную устойчивость стали У8А на 24,7 % в случае использования ПЭГ и на 38 % в случае

использования раствора ПЭГ с наночастицами оксида циркония при нанесении ингибитора «методика протирки».

Следует отметить, что нанесение ингибитора на основе ПЭГ-400 методом протирки оказалось более эффективным, чем в случае использованием тиомочевины.

Снижение эффективности работы ингибиторов на основе наночастиц может происходить из-за агломерации последних в рабочих суспензиях. Для устранения этой проблемы мы предлагаем использовать предварительную обработку ультразвуком суспензии, содержащие комбинацию частиц и органических ингибиторов.

На рисунке 3.9 приведены результаты сравнительные коррозионных испытаний для образцов в тех же условиях, обработанных в растворах ингибиторов подверженных и не подверженных ультразвуковой обработке.

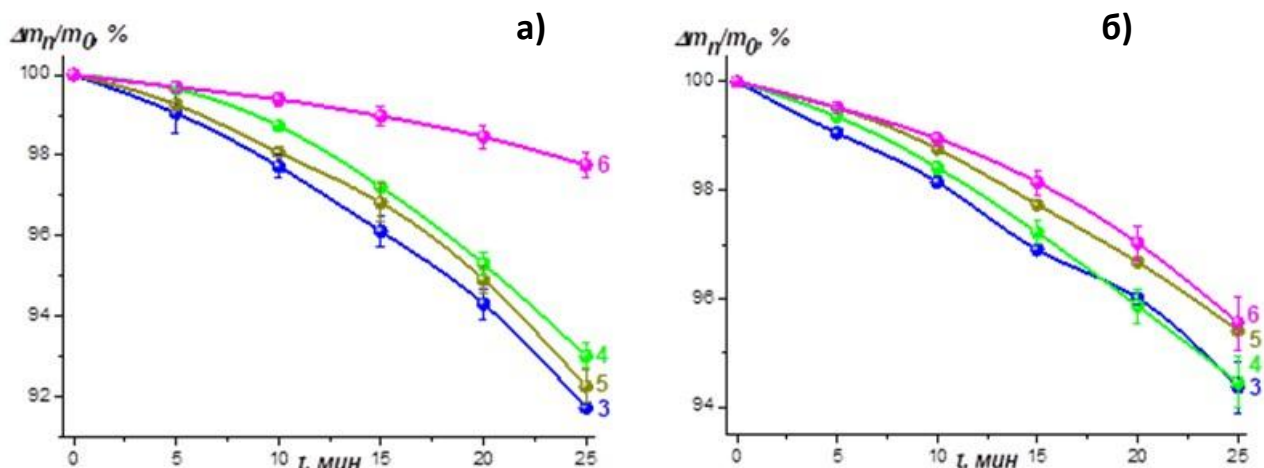


Рисунок 3.9 – Потеря массы стали У8А в смеси кислот HCl и HNO₃:

- 3 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂;
- 4 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ (втирка);
- 5 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ + УЗ;
- 6 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ + УЗ (втирка).

Видно, что обработка в УЗ ванне дает существенный эффект, который особенно заметен при применении тиомочевины. Последнее вероятно связано с тем, что часть полиэтиленгликоля смывается с поверхности в агрессивной среде и вносит свой вклад в потерю массы.

Для подтверждения положительного влияния УЗ-обработки были получены оптические изображения обработанных ингибитором образцов до и после УЗ воздействия.

Из рисунка 3.10 видно что поперхностной цвет у всех образцов темнее до травления чем после травления, из чего можно сделать вывод о том, что чем больше блестящие участок на оптике тем больше обнаженного металла, и что чем темнее поперхность, тем больше она закрыта окислами либо ингибиторами.

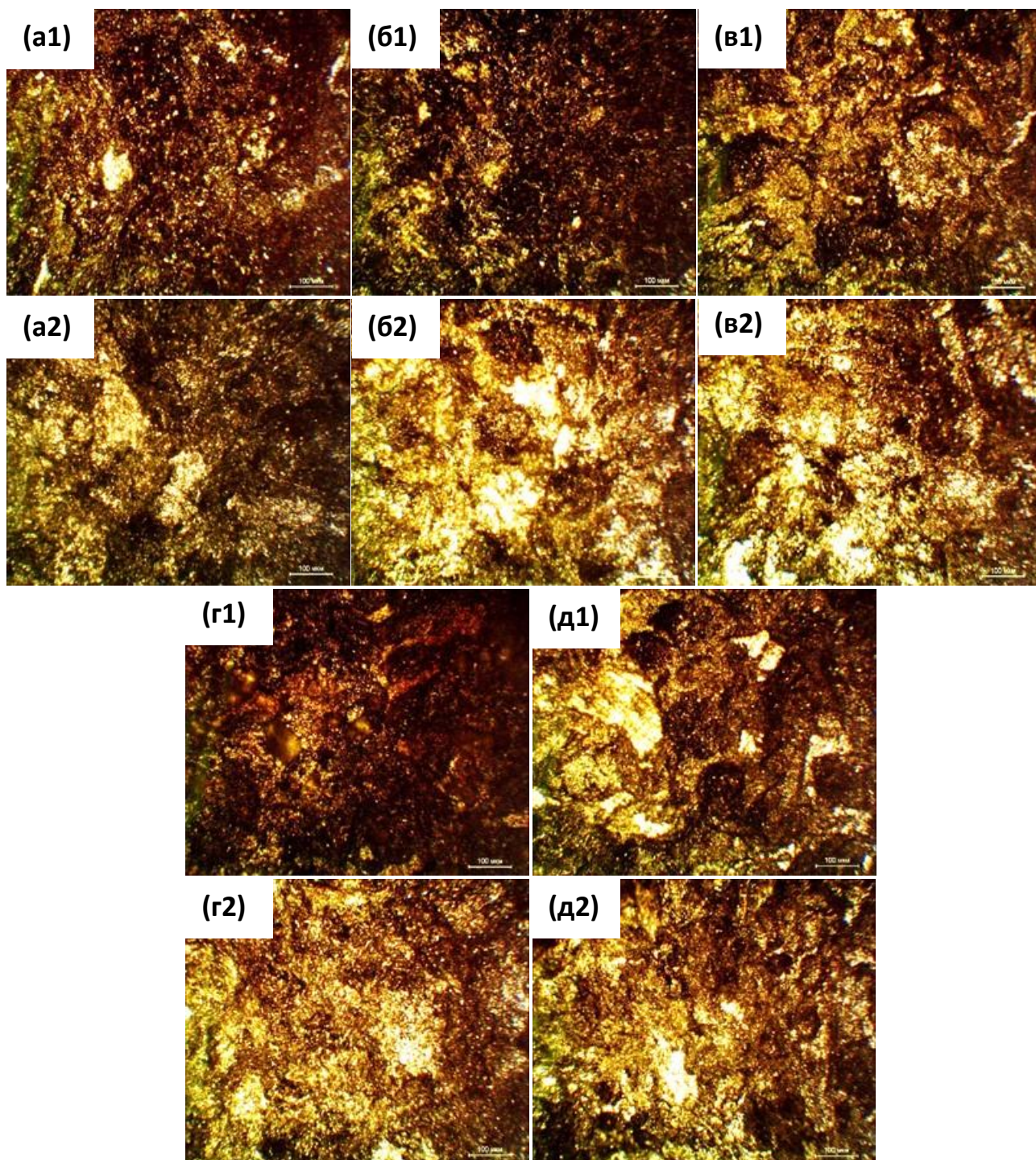


Рисунок 3.10 – Оптические изображения стали У8А обработанных ингибиторами:
 а – с ПЭГ-400 до (а1) и после (а2) травления;
 б – с ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2 до (б1) и после (б2) травления;
 в – с ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2 + втирка до (в1) и после (в2) травления;
 г – с ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2 + УЗ до (г1) и после (г2) травления;
 д – с ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2 + УЗ + втирка до (д1) и после (д2) травления;

Кроме того, рисунок 3.10 (г1) демонстрирует, что использования ПЭГ с добавлением наночастиц и УЗ-обработки более эффективно закрывает поверхность металла. Морфология поверхности после травления для всех одинакова.

После оптической оценки поверхности образцов У8А до и после травления была проведена оценка поверхности с помощью РЭМ. Для анализа были получены снимки чистой поверхности стали У8А и наночастиц оксида циркония использованных в качестве добавки к растворам ингибиторов (рисунок 3.11).

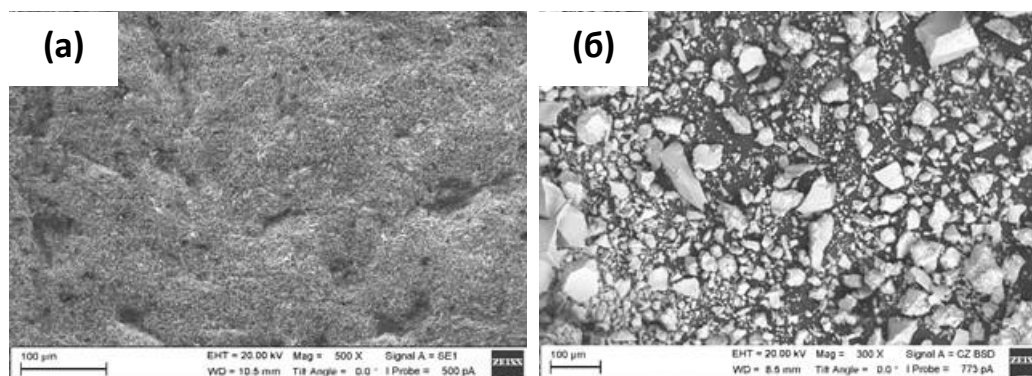


Рисунок 3.11 – Потеря массы стали У8А в смеси кислот HCl и HNO₃:

- 3 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂;
- 4 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ (втирка);
- 5 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ + УЗ;
- 6 – У8А + Тио (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ + УЗ (втирка).

Как видно на рисунке 3.11 поверхность стали содержит микротрещины и дефекты, в которых могли бы размещаться наночастицы для улучшения пассивации ингибитора.

Исходя из полученных РЭМ изображений образцов обработанных в растворе ингибитора (рисунок 3.11) можно сделать вывод о том, что поверхность образцов после обработки ингибитором становится более гладкой. Дополнительная обработка раствора ингибитора ультразвуком приводит к деагломерации наночастиц, что отражено в рисунке 3.11 (г1) в сравнении с (б1), так же следует отметить, что при нанесении ингибитора методом протирки поверхность покрывается более гладко, что отражено в рисунке 3.11 (в1). Лучшие же показатели морфологии поверхности получились при одновременном использовании протирки и ультразвука (рисунок 3.11, д).

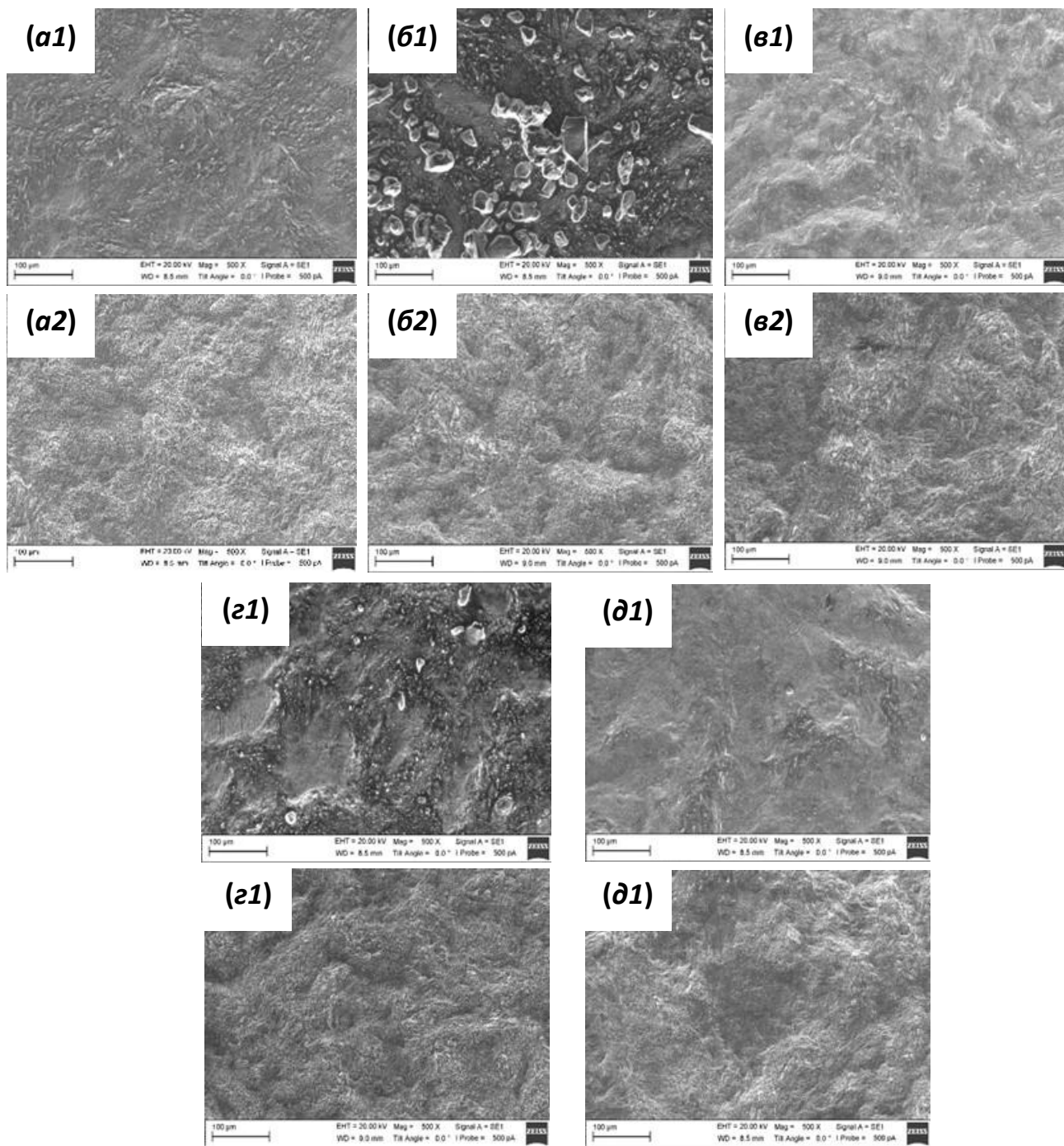


Рисунок 3.12 – РЭМ изображения стали У8А обработанных ингибиторами:
 а – с ПЭГ-400 до (a1) и после (a2) травления;
 б – с ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2 до (б1) и после (б2) травления;
 в – с ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2 + втирка до (в1) и после (в2) травления;
 г – с ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2 + УЗ до (г1) и после (г2) травления;
 д – с ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2 + УЗ + втирка до (д1) и после (д2) травления.

3.4 Оценка эффективности ингибитора коррозии на основе наночастиц оксида циркония методом потенциометрии

Была исследована зависимости влияния нейтральной коррозионной среды от времени ее воздействия на образцы с поверхностью, обработанной и необработанной ингибиторами на основе НЧ ZrO_2 в составе тиомочевины и ПЭГ-400 (рисунке 3.13).

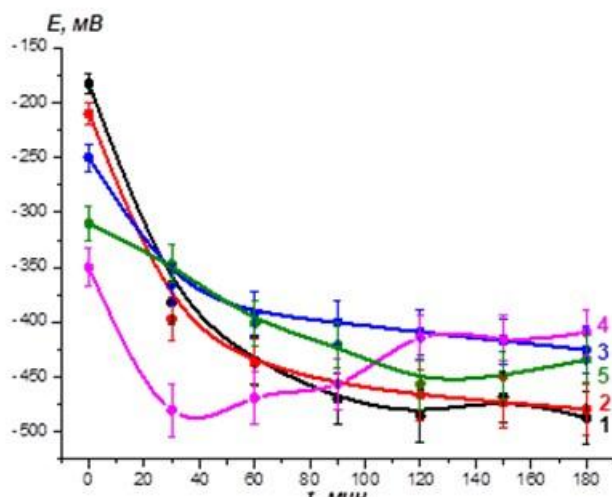


Рисунок 3.13 – Потенциала стали У8А в 0.1 М NaCl
1 – чистая У8А; 2 – У8А + Тио; 3 – У8А + ПЭГ-400; 4 – У8А + Тио + НЧ ZrO_2 ; 5 – У8А + ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2

Данный график демонстрирует небольшое улучшение эффективности ингибитора при добавлении в него наночастиц. После выявления эффективности применяемого ингибитора нами были проведены эксперименты в щелочной и кислой среде (рисунок 3.14).

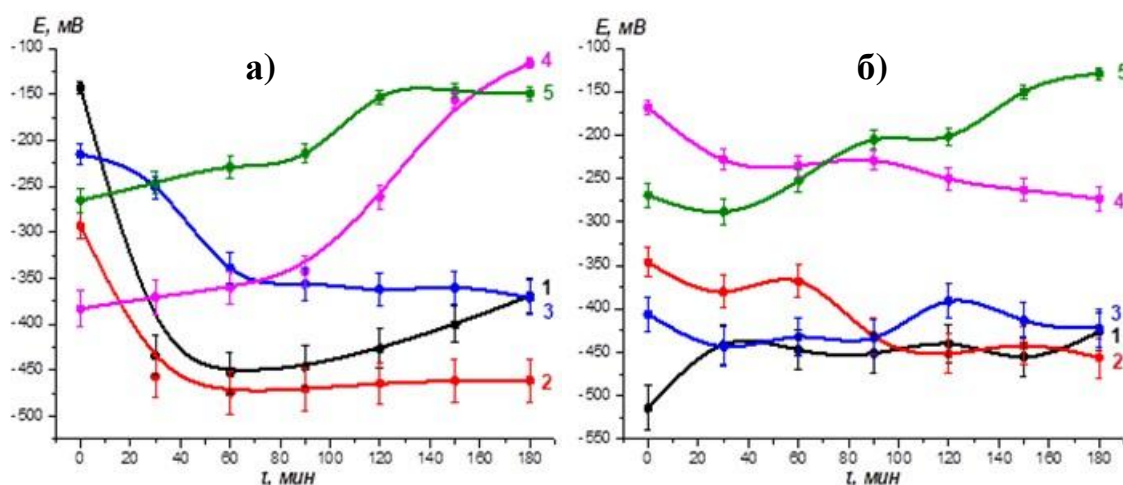


Рисунок 3.14 – Потенциала стали У8А в 0.1 М NaOH (а), в 0.1 М HCl (б):
1 – чистая У8А; 2 – У8А + Тио; 3 – У8А + ПЭГ-400; 4 – У8А + Тио + НЧ ZrO_2 ; 5 – У8А + ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2

В щелочных, кислых и нейтральных средах добавление наночастиц ZrO_2 к ингибитору в определенной степени повышает потенциал, тем самым повышая коррозионную стойкость. Добавление наночастиц ZrO_2 к раствору тиомочевинны приводит к увеличению равновесного потенциала на 25 мВ, что отражается в снижении скорости коррозии стали в 0,1 М NaOH.

На рис. 3.14 (а) представлено влияние ингибиторов на изменение равновесного потенциала в щелочной среде. Перед измерением электрод выдерживали в средах различных ингибиторов. По характеру изменения кривые можно разделить на две группы. В первом случае наблюдается увеличение электродного потенциала от времени, во втором – уменьшение. Прослеживается четкая закономерность: к первой группе относятся образцы, выдержанные в растворах, содержащих частицы оксида циркония (кривые 4 и 5 на рисунке 3.14). Увеличение потенциала, в большинстве случаев прямо коррелирующее с коррозионной устойчивостью металла, свидетельствует о другом механизме формирования ДЭС и значительном изменении свойств поверхности. Применение традиционных ингибиторов не приводит к существенному изменению электродного потенциала стали (кривые 2, 3 на рисунке 3.14).

В таблице 3.1 приведены конечные электродные потенциалы стали, установившиеся после 3 часов выдержки электродов в модельных агрессивных средах.

Таблица 3.1 – Равновесные потенциалы, $E_{равн}$, мВ.

Образцы \ среда	0,1 М HCl (pH=1)	0,1 М NaCl (pH=7)	0,1 М NaOH (pH=13)
У8А	-430	-500	-385
У8А + Тио	-450	-490	-475
У8А + ПЭГ-400	-425	-440	-385
У8А + Тио + НЧ ZrO_2	-275	-410	-125
У8А + ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2	-150	-445	-150

Из таблицы видно, что в наиболее агрессивных средах, кислой и щелочной, наблюдается схожая тенденция. Обработка металла в растворе традиционного ингибитора не приводит к значительному эффекту. В данном случае это может быть связано и с тем фактом, что часть ингибитора смывается с поверхности в раствор электролита.

В свою очередь добавление наночастиц позволяет увеличить значение электродного потенциала в 2–3 раза.

3.5 Сравнение эффективности ингибиторов коррозии на основе наночастиц ZrO_2 , полученных различными способами

Используемые ранее в работе порошки оксида циркония, полученные методом фильтрации, хорошо зарекомендовали себя в качестве ингибиторов коррозии. Но как показали РЭМ изображения, они не обладают сферической формой и склонны к агломерации. Поэтому они нуждаются в дополнительной УЗ-обработке, что значительно осложняет процесс изготовления ингибитора. Поэтому для сравнения были использованы готовые нанопорошки полученные на установке Nano Spray Dryer B-90.

Кривые травления, представленные на рисунке 3.15 демонстрируют большую эффективность ингибитора с применением наночастиц ZrO_2 полученных нанораспылительной сушкой в сравнении с НЧ полученными фильтрацией, как для ингибитора, содержащего ПЭГ-400, так и для содержащего тиомочевину.

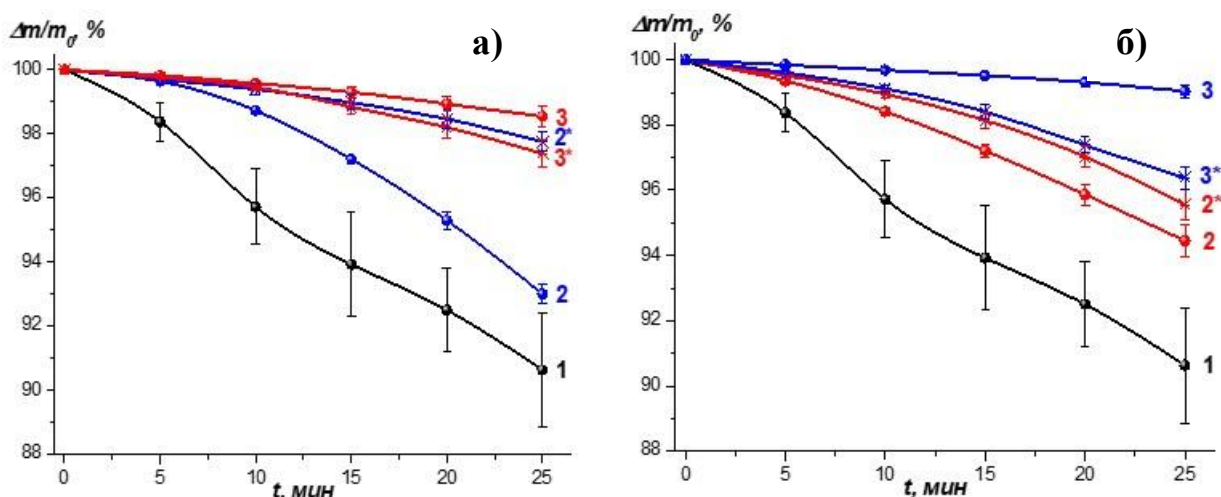


Рисунок 3.15 – Потеря массы стали У8А в смеси кислот HCl и HNO_3
(а – в растворе Тиомочевины; б – в растворе ПЭГ-400):

- 1 – У8А;
- 2 – У8А + (а, б) + НЧ ZrO_2 (МФ) втирка;
- 2* – У8А + (а, б) + НЧ ZrO_2 (МФ) + УЗ втирка;
- 3 – У8А + (а, б) + НЧ ZrO_2 (НРС) втирка;
- 3* – У8А + (а, б) + НЧ ZrO_2 (НРС) + УЗ втирка.

В таблице 3.2 представлены финальные результаты коррозионных испытания для образцов, обработанных и необработанных ингибиторами на основе наночастиц полученных из разных прекурсоров и с помощью разных методов. Лучшие результаты продемонстрировали ингибиторы коррозии на основе наночастиц оксида

циркония, полученные из растворов с добавлением лимонной кислоты при помощи распылительной сушки, без дополнительных УЗ-обработки.

Таблица 3.2 – Сравнение эффективности ингибиторов на основе ZrO_2 по остаточной массе образцов

Метод получения	Состав раствора для получения частиц ZrO_2	УЗ-обработка	η , %	
			ТИО	ПЭГ-400
МФ	$ZrOCl_2 + C_2H_5OH$	–	93,01	94,45
		+	97,75	95,55
НРС	$ZrO(NO_3)_2 + HCit$	–	98,54	99,03
		+	97,38	96,38
	$ZrO(NO_3)_2 + NaCit$	+	96,60	95,49
		$ZrOCl_2 + HCit$	+	96,43
$ZrOCl_2 + NaCit$	+	96,02	95,49	

Обработка ингибитора с помощью ультразвука оказалась наиболее эффективной в случае наночастиц, выделенных методом фильтрации. Данное явление связано с тем, что наночастицы, полученные данным методом фильтрации склонны к агломерации, что можно предотвратить УЗ-обработкой. На рисунке 3.16 представлены РЭМ изображения порошков полученные разными методами, анализируя которые можно сделать вывод о том, что наночастицы полученные методом nano-распылительной сушкой обладают меньшими размерами и более округлой формой, так же данные частицы менее склонны к агломерации, что позволяет им более эффективно проявлять антикоррозионные свойства.

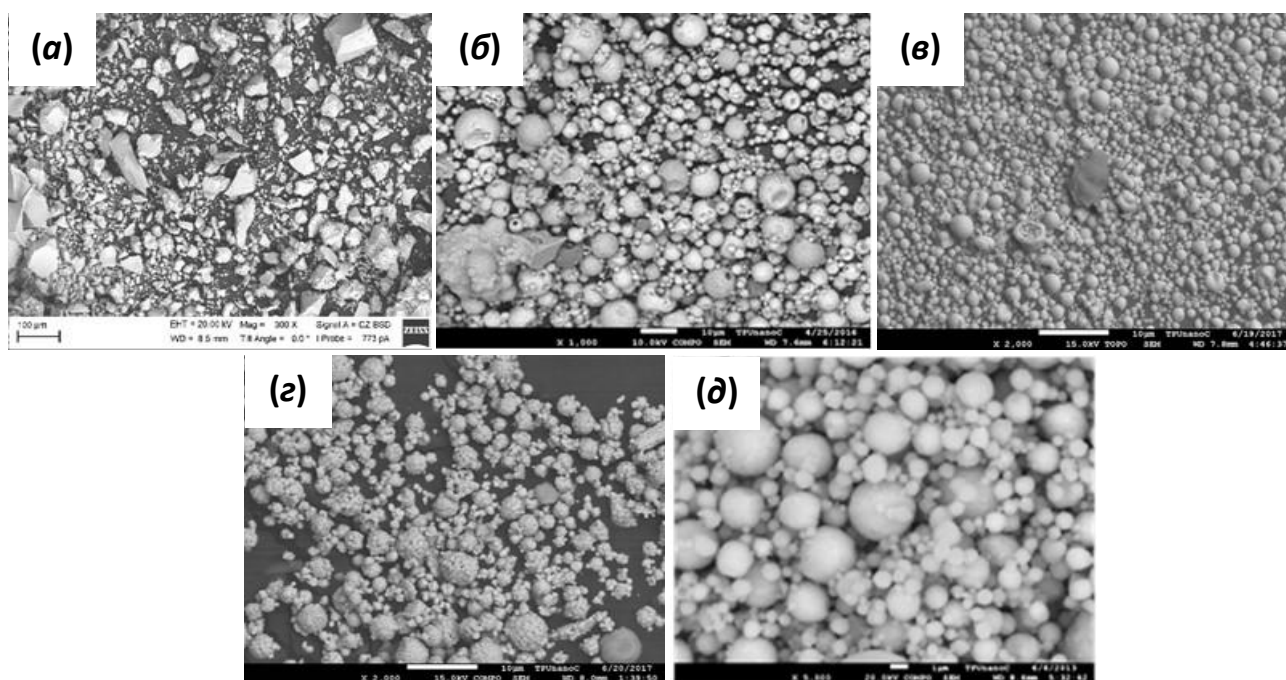


Рисунок 3.16 – РЭМ порошков ZrO_2 полученных химического осаждения (а) и распылительной сушкой (б – д) из: (а) – $ZrOCl_2 + C_2H_5OH$; (б) – $ZrO(NO_3)_2 + HCit$; (в) – $ZrO(NO_3)_2 + NaCit$; (с) – $ZrOCl_2 + HCit$; (д) – $ZrOCl_2 + NaCit$.

Исходя из данных представленных в таблице 3.2, можно сказать, что эффективность ингибитора коррозии на основе НЧ ZrO_2 , полученных методом распылительной сушки в 2 раза выше, чем для НЧ полученных методом фильтрации для растворов с использованием ПЭГ и в 4,5 раза для растворов с тиомочевинной.

Заключение

В результате проделанной работы было выявлено, что использование наночастиц оксида циркония в качестве антикоррозионной добавки позволяет значительно увеличить протекционные свойства традиционных органических ингибиторов. Исследуемые наночастицы оксида циркония обладают большим потенциалом в дальнейшем применении поскольку способны являться конкурентом для используемых ранее наночастиц оксида цинка.

Было определено, что наиболее эффективно использовать наночастицы полученные с применением нанораспылительной сушки (эффективность ингибирования $\eta = 99,03 \%$), однако данный метод получения наночастиц является дорогостоящим. Поэтому были предложены дополнительные методы, такие как – протирка, УЗ-обработка. Данные методы позволяют увеличить антикоррозионный потенциал ингибитора содержащего наночастицы, полученные простым методом фильтрации, без значительных дополнительных затрат.

ГЛАВА 4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Темой дипломного проекта является «Использование золей наночастиц оксидов металлов в качестве ингибиторов коррозии». Предлагаемое в исследовании решение актуально как для производителей деталей из низколегированной стали, так и для предприятий, эксплуатирующих металлическое оборудование.

Цель данного раздела ВКР заключается в оценке перспективности разработки и планировании финансовой и коммерческой ценности конечного продукта, предлагаемого в рамках НИ. 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.

4.1 Оценка коммерческого потенциала исследования

Наночастицы, заполняя дефекты и трещины на поверхности металла, замедляют коррозионные разрушения. В работе предложено использовать золи наночастиц оксидов металлов в комбинации с растворами органических ингибиторов (тиомочевина, полиэтиленгликоль).

Целью учебно-исследовательской работы является оценка возможности использования наночастиц металлов такие как ZrO_2 (ZnO , Al_2O_3) в смеси с полиэтиленгликолем (ПЭГ-200 и ПЭГ-400) и тиомочевинной в качестве ингибитора коррозии для инструментальной стали У8А. В настоящей работе предлагается использовать частицы оксида циркония, 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 выбран полиэтиленгликоль (ПЭГ), который активно используется в промышленных масштабах как антикоррозионная добавка, и тиомочевина, которую используют в качестве пассиватора при коррозии.

4.2 Потенциальные потребители результатов исследования

Потенциальными потребителями результатов исследований в России могут выступать компании производящие детали из низколегированной стали, компаний изготавливающие антикоррозионные покрытия и предприятия, эксплуатирующих металлическое оборудование и компании транспортировки металлоизделий, такие как ООО «ТК СТЭК» так же нефтеперерабатывающие компании, такие как ОАО «Томскнефть-сервис».

Исходя из исследования рынка потенциальных потребителей, можно выделить ряд предприятий, которым могут быть интересны результаты исследований:

- 1) Компания «Барьер-Цинк» Россия, г. Москва;
- 2) ООО «Томская нефть» Россия, г. Томск;
- 3) ОАО «Томскнефть-сервис» Россия, г. Томск;
- 4) Транспортная компания ООО «ТК СТЭК» Россия, г. Москва;
- 5) Транспортная компания ООО «Тандем» Россия, г. Челябинск;
- 6) ООО «Томский завод строительных материалов и изделий» Россия, г. Томск;
- 7) Строительная компания ООО «НОВОСТРОЙ» Россия, г. Новосибирск.

Подробности о некоторых компаниях являющимися потенциальными потребителями:

1) Компания «Барьер-Цинк» на рынке с 2009 года и является поставщиком защитных покрытий для предприятия по всей России. Барьер-цинк - цинкосодержащее (96 %) антикоррозионное покрытие с защитным сроком от 10 лет на 1 слой. Основная задача цинковой краски защита от коррозии и предотвращение процесса окисления металла.

Научный и производственный потенциал данной организации позволяет разрабатывать и внедрять новые типы ингибиторов коррозии, расширять области их

применения и совершенствовать ингибиторов содержащие наночастиц оксидов металлов.

2) ОАО «Томскнефть-сервис» – предприятие, осуществляющее добычу нефти и газа на территории Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа. Оно было создано в июле 1993 г. Компания использует ингибиторы Descum-2.








Ингибиторы солеотложений Descum-2 предназначены для эффективного предотвращения осадений различных по химическому составу солей на всех стадиях добычи, транспорта и подготовки нефти – для защиты скважин, глубинного и поверхностного нефтепромыслового оборудования в условиях высокой минерализации промысловых вод.

3) Транспортная компания ООО «ТК СТЭК» предоставляет широкий спектр услуг по доставке грузов по всей России, странам СНГ, Европы и Азии. Компания осуществляет свою деятельность на рынке транспортных услуг с 2000 года. Транспортировка изделий из металлов требует дополнительной защиты в виде ингибиторов.

Карта сегментирования рынка и ниши, которые занимают эти компания приведена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Карта сегментирования рынка по производству ингибиторов коррозии и изделий, нуждающихся в обработке ингибиторов.

Размеры компании	Продукт		
	Ингибиторы	Трубы для нефти и газа	Транспортировка металлоизделий
Крупные			
Средние			
Мелкие			

-  – Компания «Барьер-Цинк»;
-  – ООО «Томская нефть»;
-  – ОАО «Томскнефть-сервис»;
-  – Транспортная компания ООО «ТК СТЭК»;
-  – Транспортная компания ООО «Тандем»;
-  – ООО «Томский завод строительных материалов и изделий»;
-  – Строительная компания ООО «НОВОСТРОЙ».

Из таблицы 4.1 видно, что наиболее часто наночастиц оксидов металлов в составе традиционных органических ингибиторов применяется для защиты от коррозии металлов, металлоизделии и трубы для нефти и газа. Научные исследования направлены на создание доступную и эффективную технологию защиты стальных изделий от атмосферной и солевой коррозии из золь наночастиц, которые благодаря своим наномасштабным свойствам обладают высокой термической, антикоррозионной и химической стабильностью. Все сегменты рынка могут быть заинтересованы в новых свойствах таких типов ингибиторов.

4.3 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

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

Таблица 4.2 – Сравнение конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкуренто-способность		
		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: B_{ϕ} – баллы исследуемого НИР; B_{k1} – баллы конкурента 1; B_{k2} – баллы конкурента 2; K_{ϕ} – конкурентоспособность исследуемого НИР; K_{k1} – конкурентоспособность конкурента 1; K_{k2} – конкурентоспособность конкурента 2.

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в таблице 4.2, 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 4.1:

$$K = \sum V_i B_i, \quad (4.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента; V – B_i – вес показателя (в долях единицы); V_i – балл i -го показателя.

Из анализа существующих конкурентных технических решений (таблица 4.2) следует, что предлагаемая технология использования золь наночастиц оксидов металлов в качестве ингибиторов коррозии основана на новых способах изготовления высокоэффективных антикоррозионных суспензий 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.

4.4 SWOT-анализ

SWOT-анализ – это метод стратегического планирования, заключающийся в выявлении факторов внутренней и внешней среды организации и разделении их на четыре категории: Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы).

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

Таблица 4.3 – Матрица SWOT

	Сильные стороны проекта: S1. Простое в сборке и обращении оборудование S2. Квалифицированная проектная команда S3. Доступность сырья S4. Наличие бюджетного финансирования	Слабые стороны проекта: W1. Дороговизна оборудования W2. Получение продукта в малых количествах
Возможности O1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ. O2. Появление дополнительного спроса на технологию. O3. Получение чистого продукта.	O1S1S2S4 O2S1S3 O3S2S3	O2W1W2
Угрозы T1. Отсутствие спроса на технологии производства T2. Ограничения на экспорт технологии T3. Введения дополнительных государственных требований к стандартизации и сертификации продукции T4. Возможный рост стоимости сырья T5. Отсутствие финансового обеспечения со стороны государства	T1S1S2 T2S2 T4S4 T5S2S4	T1W1W2 T4W2 T5W1

Примечание: S – сильные стороны; W – слабые стороны; O – возможности; T – угрозы.

На основании матрицы SWOT строятся интерактивные матрицы (табл. 4.4 и 4.5) возможностей и угроз, позволяющие оценить эффективность проекта, а также надежность его реализации.

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица возможностей

Возможности (O)	Сильные стороны проекта				
		S1	S2	S3	S4
	O1	+	+	–	+
	O2	+	–	+	–
	O3	–	+	+	–
	Слабые стороны проекта				
	W1	W2	W3	W4	

	O1	–	–	–	–
	O2	+	+	–	–
	O3	–	–	–	–

Таблица 4.5 – Интерактивная матрица угроз

Угрозы (Т)	Сильные стороны проекта				
		S1	S2	S3	S4
	T1	+	+	–	–
	T2	–	+	–	–
	T3	–	–	–	–
	T4	–	–	–	+
	T5	–	+	–	+
	Слабые стороны проекта				
		W1	W2	W3	W4
	T1	+	+	–	–
	T2	–	–	–	–
	T3	–	–	–	–
	T4	–	+	–	–
	T5	+	–	–	–

Примечание: «+» – сильное соответствие; «–» – слабое соответствие.

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.

4.5. Инициация проекта

Организационная структура проекта.

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта.

Устав проекта документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Устав научного проекта магистерской работы имеет следующую структуру: Цели и результат проекта.

Информацию по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице

4.6.

Таблица 4.6 – заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Производители ингибиторов коррозии	Разработанная методика по изготовлению зольных суспензии на основе традиционных органических ингибиторов коррозии с добавлением наночастиц оксидов металлов
Производителей деталей из низколегированной стали	Эффективная технология защиты стальных изделий от атмосферной и солевой коррозии
Нефтеперерабатывающие компании	Ингибитор коррозии с жидкой основой, способный эффективно распространяться по трубопроводу

В таблице 4.7 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4.7 – Цели и результаты проекта

Цели проекта:	Разработать доступную и эффективную технологию защиты стальных изделий от атмосферной и солевой коррозии
Ожидаемые результаты проекта	Результаты работы представляют научный и практический интерес в области исследования проблем защиты стали от коррозии.
Требования к результату проекта:	Требования:
	Эффективная антикоррозионная защита и высокая адсорбция на дефектных поверхностях, размещаясь преимущественно в щелях и трещинах
	Систематизация, выявление закономерностей и анализ полученных результатов

Организационная структура проекта. Информация об участниках проекта представлена в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, должность и основное место работы	Роль в проекте	Функция в проекте
1	Лямина Г.В., доцент отделения материаловедения ИШНПТ	Руководитель	Отвечает за реализацию, координирует деятельность участников проекта
2	Егамкулов М., магистрант отделения материаловедения ИШНПТ	Исполнитель	Выполнение экспериментальной части

Ограничения и допущения проекта. Ограничения проекта – это факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» – параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта. Таблица 4.9 демонстрирует ограничения проекта.

Таблица 4.9 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/допущения
1. Бюджет проекта	400000
1.1. Источник финансирования	Индивидуальной грант ИФВТ НИ ТПУ по магистерской диссертации

2. Срок проекта:	
2.1. Дата утверждения плана управления проектом	—
2.2. Дата завершения проекта	06.04.2020
3. Прочие ограничения и допущения*	Ограничения, связанные с ремонтом исследовательского оборудования

Примечания: К прочим ограничениям могут относиться ограничения на количество ресурсов (например, ограничения по времени использования научного оборудования времени работы участников проекта) ограничения, связанные с законодательством, окружающей средой и т.д.

4.6 Планирование графика проведения научно-исследовательского проекта

Важным этапом данного проекта является составления графика проведения научного исследования, который предназначен для распределения обязанностей по выполнению работ и определения временных рамок производимой работы.

4.6.1 Иерархическая структура работ проекта.

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта.



Рисунок 4.1 – Иерархическая структура по ВКР

4.6.2 Определение структуры работ и участников работ

Контрольные события проекта.

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевой графики проекта. Данный раздел содержит этапов в рамках проведения научного исследования, а также в данном разделе проведено распределение исполнителей по видам работ.

Линейный график представляется в виде таблицы (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Календарный план проекта, перечень этапов работ и распределение исполнителей

Код	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Составление ТЗ	1 неделя 7 дней	01.02.20	08.02.20	Лямина Г.В. Егамкулов М.
2	Литературный обзор по теме диссертации	1 неделя 7 дней	09.02.20	16.02.20	Егамкулов М.
3	Выбор оборудования и ее проверка	1 неделя 7 дней	17.02.20	24.02.20	Лямина Г.В. Егамкулов М.
4	Экспериментальная часть	3 недели 21 день	25.02.20	17.03.20	Егамкулов М. Лямина Г.В.
5	Участие в научно-практических конференциях	1 неделя 7 дней	18.03.20	25.03.20	Егамкулов М.
6	Экспериментальная часть	2 неделя 14 дней	26.03.20	09.04.20	Егамкулов М. Лямина Г.В.
7	Апробация результатов на научно-практических конференциях	1 неделя 7 дней	10.04.20	17.04.20	Егамкулов М.
8	Подготовка к защите диссертации	1,5 месяца 45 дней	18.04.20	02.06.20	Егамкулов М.
9	Защита диссертации	2 неделя 14 дней	03.06.20	17.06.20	Егамкулов М.
	ИТОГО	129 дней			

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 4.11).

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится в виде таблицы 4.11 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей. Ответственных за ту или иную работу.

Заливка ■■■ – руководитель и инженер, ■■■ – инженер (дипломник).

Таблица 4.11 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работы	Исполнители	Т _к , кал.дн.	Продолжительность выполнения работ, 2020 г.														
			Февраль			Март			Апрель			Май			Июнь		
			10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30
1	Руководитель Инженер (дипломник)	7	■														
2	Инженер (дипломник)	7		■													
3	Руководитель Инженер (дипломник)	7			■												
4	Руководитель Инженер (дипломник)	21				■	■										
5	Инженер (дипломник)	7						■									
6	Руководитель Инженер (дипломник)	14							■								
7	Инженер (дипломник)	7								■							
8	Инженер (дипломник)	45									■	■	■	■			
9	Инженер (дипломник)	14													■	■	■

4.6.3 Определение трудоемкости выполнения работ

Затраты на рабочую силу в большинстве случаев формируют основную часть затрат на разработку, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работы каждого из участников проекта.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человек-днях и носит вероятностный характер, так как зависит от множества трудно учитываемых факторов.

Для определения, ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ож\ i}$ используется следующая формула:

$$t_{ож\ i} = \frac{3t_{\min\ i} + 2t_{\max\ i}}{5}, \quad (4.2)$$

где $t_{ож\ i}$ – 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.

Исходя из рассчитанной ожидаемой трудоемкости работ, была определена продолжительность каждого этапа работы (в рабочих днях T_p), учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями, а также возможность выполнения нескольких видов работ в один временной промежуток. Далее с помощью формулы 3 рассчитана продолжительность одной работы в рабочих днях:

$$T_{p\ i} = \frac{t_{ож\ i}}{Ч_i}, \quad (4.3)$$

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

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

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

Расчеты временных показателей проведения научного исследования обобщены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работ						Длительность работ в рабочих днях $T_{p\ i}$	Длительность работ в календарных днях $T_{k\ i}$
	t_{\min} , чел-дни		t_{\max} , чел-дни		$t_{ож\ i}$, чел-дни			
	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Составление ТЗ	1		4		2		2	3

2. Изучение литературы	2	4	4	7	3	6	2	3
3. Выбор оборудования		7		10		8	8	12
4. Проверка оборудования		5		8		6	6	9
5. Выполнение работы	2	8	4	10	3	9	6	9
6. Участие в конференциях		20		25		22	22	33
7. Составление пояснительной записки		4		8		6	4	6
8. Проверка проекта	4		8			6	6	9
9. Сдача проекта		6		10		8	8	11
Итого	8	54	20	78	8	71	64	95

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

4.7 Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета научно-технического исследования учитывались все виды расходов, связанных с его выполнением.

Для расчета бюджета следует рассчитать следующие затраты:

1. материальный затрат;
2. амортизации специального оборудования;
3. основная заработная плата исполнителей темы;
4. отчисления во внебюджетные фонды;
5. накладные расходы.

4.7.1 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 4.13).

Таблица 4.13 – Затраты на получение суспензии, состоящие из 0,1 %, масс. НЧ ZrO_2 – 0,5 % тиомочевина и 0,1 %, масс. НЧ ZrO_2 – 10 % полиэтиленгликоля

Наименование статей	Кол-во/1 изд	Цена, руб./кг(литр)	Итого затраты, руб.
Тиомочевина ГОСТ 6344-73	0,164	347,80	57,0392
Полиэтиленгликоль (ПЭГ-400) ГОСТ 5322-68	0,144	90,00	12,96
Порошок цирконий азотнокислый, кг.	0,287	1900	545,3
Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72, л	1	14	14
Мыло туалетное ГОСТ 28546- 2002 ГОСТ 790-89	1	35	35
Очки защитные ГОСТ Р 12.4.013-97, шт.	1	58	58

Перчатки резиновые, технические ГОСТ 20010-93, пар	1	12	12
Итого:			734,26

4.7.2 Расчет амортизации специального оборудования

Расчет амортизации производится на находящееся в использовании оборудование. В итоговую стоимость проекта входят отчисления на амортизацию за время использования оборудования в статье накладных расходов (таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Затраты на оборудование

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Срок полезного использования, лет	Цена единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1	Аналитические весы Acculab ALC-110d4 (110г / 0,0001г)	1	10	99	99
2	Мультиметр VC980CA+	1	5	1,25	1,25
3	Нано Распылительная Сушилка Nanospray Drying B-90	1	7	700	700
Итого:					800,25 тыс. руб.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации:

$$H_A = \frac{1}{n}, \quad (4.4)$$

где n – срок полезного использования в количестве лет.

Амортизация:

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot m, \quad (4.5)$$

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

Рассчитаем амортизацию для аналитических весы, с учётом, что срок полезного использования 10 лет:

$$H_A = \frac{1}{n} = \frac{1}{10} = 0,1, \quad (4.6)$$

Общую сумму амортизационных отчислений находим следующим образом:

Аналитические весы:

$$A = \frac{H_A N}{12} \cdot m = \frac{0,1 \cdot 99000}{12} \cdot 1 = 825 \text{ руб.} \quad (4.7)$$

Мультиметр:

$$A = \frac{H_A N}{12} \cdot m = \frac{0,2 \cdot 1250}{12} \cdot 1 = 20,8 \text{ руб.} \quad (4.8)$$

Нано Распылительная Сушилка Nano Spray Drying B-90:

$$A = \frac{H_A N}{12} \cdot m = \frac{0,143 \cdot 700000}{12} \cdot 1 = 25083,3 \text{ руб.} \quad (4.9)$$

Суммарные затраты амортизационных отчислений:

$$A = 825 + 20,8 + 25083,3 = 25929,1 \text{ руб.}$$

4.7.3 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 $Z_{осн}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{он} \cdot T_p, \quad (4.10)$$

где $Z_{он}$ – среднедневная заработная плата, руб.; T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб. дн. (таблица 4.7).

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$Z_{он} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.}, \quad (4.11)$$

где Z_m – должностной оклад работника за месяц; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени исполнителей, раб. дн.; 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):

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.} \quad (4.12)$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{мс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) k_{\text{р}} = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \text{ руб.} \quad (4.13)$$

– для инженера:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{мс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) k_{\text{р}} = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \text{ руб.} \quad (4.14)$$

где $Z_{\text{мс}}$ – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; $k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равен 0,3; $k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; $k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Таблица 4.15 – Баланс рабочего времени исполнителей

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

Таблица 4.16 – Расчет основной заработной платы исполнителей

Исполнители НИ	$Z_{\text{мс}}, \text{руб}$	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}, \text{руб}$	$Z_{\text{дн}}, \text{руб}$	$T_{\text{р}}, \text{раб.дн.}$	$Z_{\text{осн}}, \text{руб}$
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,3	51285	2147,3	15	32209,5
Инженер	17000	0,3	0,2	1,3	33150	1743,1	56	97613,6
Итого:								129823,1

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{\text{доп}} = K_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} = 0,15 \cdot 32209,5 = 4831,4 \text{ руб.} \quad (4.15)$$

– для инженера:

$$Z_{\text{доп}} = K_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} = 0,15 \cdot 97613,6 = 14642 \text{ руб.} \quad (4.16)$$

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

4.7.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

Для руководителя:

$$З_{внеб} = K_{внеб}(З_{осн} + З_{дон}) = 0,3 \cdot (32209,5 + 4831,4) = 11112,2 \text{ руб.} \quad (4.17)$$

Для инженера:

$$З_{внеб} = K_{внеб}(З_{осн} + З_{дон}) = 0,3 \cdot (97613,6 + 14642) = 33676,7 \text{ руб.} \quad (4.18)$$

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).

4.7.5 Накладные расходы

Накладными расходами учитываются прочие затраты организации, такие как: печать и ксерокопирование проектировочных документов, оплата услуг связи.

Накладные расходы в целом:

$$З_{накл} = (826,29 + 25929,1 + 129823,1 + 19473,4 + 44788,9) \cdot K_{нр} = 220840,8 \cdot 0,2 = 44168,2 \text{ руб.} \quad (4.19)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,2.

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИ «Использование нано-частиц оксида циркония как ингибитор в коррозии стали» по форме, приведенной в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Группировка затрат по статьям

Статьи							
Амортизация	Сырье, материалы	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов	Накладные расходы	Итого бюджетная стоимость
25929,1	734,26	129823,1	19473,4	44788,9	220840,8	44168,2	265009

4.8 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.

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 соотносятся 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 А36 – 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 проектируемого объекта определялся по формуле:

$$I_{\text{финр}}^{\text{Вар.}i} = \frac{\Phi_{ri}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.20)$$

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

Φ_{ri} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

$$I_{\text{финр}}^{\text{Вар.1}} = 270417 / 270417 = 1;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{Вар.2}} = 267713 / 270417 = 0,99;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{Вар.3}} = 265009 / 270417 = 0,98.$$

В результате расчета интегрального финансового показателя по трем вариантам разработки вариант 3 (данная НТР) с небольшим перевесом признан более приемлемым с точки зрения финансовой эффективности.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов выполнения НТР (I_{pi}) определен путем сравнительной оценки их характеристик, распределенных с учетом весового коэффициента каждого параметра (таблица 4.18).

Таблица 4.18 – Сравнительная оценка характеристик вариантов НТР

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Вар.1	Вар.2	Вар.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. Надежность	0,3	3/0,9	4/1,2	4/1,2
4. Ремонтпригодность	0,25	5/1,25	5/1,25	5/1,25
ИТОГО	1	14/3,75	18/3,75	19/4,6

$$I_{p-вар1} = 3 \times 0,2 + 4 \times 0,25 + 3 \times 0,3 + 5 \times 0,25 = 3,75;$$

$$I_{p-вар2} = 4 \times 0,2 + 5 \times 0,25 + 4 \times 0,3 + 5 \times 0,25 = 4,25;$$

$$I_{p-вар3} = 5 \times 0,2 + 5 \times 0,25 + 4 \times 0,3 + 5 \times 0,25 = 4,7;$$

На основании полученных интегрального финансового показателя и интегрального показателя ресурсоэффективности был рассчитан интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{вари}$) по формуле:

$$I_{вари} = \frac{I_{p-вари}}{I_{финр}} \quad (4.21)$$

$$I_{вар1} = \frac{3,75}{1} = 3,75; \quad I_{вар2} = \frac{4,25}{0,99} = 4,29; \quad I_{вар3} = \frac{4,7}{0,98} = 4,79.$$

Далее интегральные показатели эффективности каждого варианта НТР сравнивались с интегральными показателями эффективности других вариантов с целью определения сравнительной эффективности проекта (таблица 4.19).

Таблица 4.19 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Вар. 1	Вар. 2	Вар. 3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,99	0,98
2	Интегральный показатель	3,75	4,25	4,7

	ресурсоэффективности разработки			
3	Интегральный показатель эффективности	3,75	4,29	4,79
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	Вар.1/Вар.2 = 0,89 Вар. 1/Вар. 3= 0,81	Вар. 2/Вар. 1 = 1,12 Вар. 2/Вар. 3 = 0,91	Вар. 3/Вар. 1 =1,23 Вар. 3/Вар. 2 = 1,09

Сравнение среднего интегрального показателя сопоставляемых вариантов позволило сделать вывод о том, что наиболее финансово- и ресурсоэффективным является вариант 3 (данная разработка), так как показатель его сравнительной эффективности по отношению к каждому из сравниваемых вариантов больше 1.

Выводы по разделу

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. Результатом проведенного анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации НТР 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 – 64 дней; общее количество календарных дней, в течение которых работал инженер, – 56; общее количество календарных дней, в течение которых работал руководитель, – 15;

3. Составлен бюджет проектирования, позволяющий оценить затраты на реализацию проекта, которые составляют 265009 руб.;

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

1) значение интегрального финансового показателя ИР составляет 0,98, что является показателем того, что ИР является финансово выгодной по сравнению с аналогами;

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

3) значение интегрального показателя эффективности ИР составляет 4,79, по сравнению с 3,75 и 4,29, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в ИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.

ГЛАВА 5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

В настоящей работе предлагается использовать частицы оксида циркония 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;
- рН-метр «рН-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 редкоземельных металлов в качестве

зеленой альтернативы хрому. Недавние исследования показали, что ZrO_2 является многообещающим кандидатом для замены вредных хроматических покрытий.

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Список опасных и вредных веществ регламентируются постановлением гос. сан. врача РФ №54 от 23.07.2007 г. [45]. Согласно постановлению наноматериалы не относятся к опасным веществам, если достоверными источниками не доказано обратное.

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 [46]. Сотрудники лаборатории обязаны регулярно проходить медицинское обследование [47].

Согласно [48] 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 [49]. Контроль за исполнением требований законодательной базы осуществляется Федеральной

инспекцией труда при Министерстве труда и социальной защиты Российской Федерации.

Согласно ТК РФ, N 197 –ФЗ [48] 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 [50].

5.2 Производственная безопасность

Производственные факторы подразделяются на: вредные и опасные производственные факторы. Согласно определениям, вредным производственный фактор считается, если его воздействие на работающего, может привести в определенных условиях, к травме или внезапному ухудшению здоровья. Воздействие опасного производственного фактора может привести к заболеванию или снижению работоспособности [51]. При этом, опасный фактор может стать вредным, в зависимости от условий воздействия.

Таблица 5.1 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ	Нормативные документы
---------------------------------	-------------	--------------------------

	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1. Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	<p>СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;</p> <p>СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов;</p> <p>ГОСТ 12.4.113-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Работы учебные лабораторные. Общие требования безопасности;</p> <p>ГОСТ 12.1.006-84 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электромагнитные поля радиочастот;</p> <p>СН 2.2.4/2.1.8.566-96 Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий;</p> <p>СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий;</p> <p>СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение;</p> <p>ГОСТ 12.1.003-2014 Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности;</p> <p>СП 51.13330.2011 Защита от шума;</p> <p>ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности;</p> <p>ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;</p> <p>ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты;</p> <p>ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).</p>
2. Электромагнитное излучение	+	+		
3. Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+	+	
4. Повышенный уровень шума, ультразвук	+	+		
5. Воздействие вредных веществ	+	+	+	
6. Вибрации	+	+		
7. Электробезопасность	+	+		
8. Физиологические	+	+	+	

факторы				
9. Термические и химические ожоги		+		

5.2.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Отклонение показателей микроклимата. Согласно классификации, СанПиН 2.2.4.548-96 [52] 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 °С, влажность 40-60%, скорость движения воздуха в помещении 0,1 м/с;
- Для теплого периода года: температура 22-24 °С, 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 [47] геометрические размеры в лаборатории должны быть: площадь зоны - 4,5 м², 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 м², общий объем - 36 м³. 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 [53].

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 [54].

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 [55] предельно допустимые величины нормируемых параметров вибрации рабочих мест при длительности вибрационного воздействия 480 мин (8 ч) приведены в таблице 5.2:

Таблица 5.2 – Допустимые уровни вибрационного воздействия в октавных полосах частот

Рабочее помещение	Уровень вибрационного воздействия давления в октавной полосе со среднегеометрическими частотами, дБ.								Мах уровень виброускорения, дБ
	Среднегеометрическая частота, Гц								
	8	16	31,5	63	125	250	500	1000	
Лаборатория	123	123	129	135	141	147	153	159	126
Лаборатория	115	109	109	109	109	109	109	109	виброскорости, дБ
									112

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

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 [56] и СП 52.13330.2016 [57] норма освещенности для научно-технических лабораторий для естественного бокового освещения $KEO=1,2$ %, для совмещенного освещения $KEO=2,1$ %. Для искусственного освещения при общем освещении норма 300-500 лк, при коэффициенте пульсации не более 10 %.

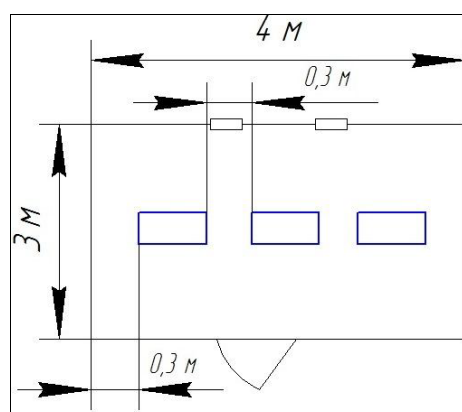


Рисунок 5.1 – План размещения светильников

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:

$$H = h - h_p - h_c,$$

$$H = 3 - 0,80 - 0 = 2,20 \text{ м},$$

где h – высота потолков, м;

h_p – 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:

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

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):

$$\Phi = 2850 \cdot 3 \cdot 2 = 17100 \text{ лм.}$$

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

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

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 [58] и СП 51.13330.2011 [59], для уровней звукового давления и максимальный уровень шума для работы в лаборатории представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Допустимые уровни звукового давления в октавных полосах частот

Рабочее помещение	Уровень звукового давления в октавной полосе со среднегеометрическими частотами, дБ.									Мах 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 $-33,40\text{ }^{\circ}\text{C}$ сжижается, при температуре $-77,80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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) [60]. 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 $0,4\text{ мг/м}^3$; максимальная разовая $0,2\text{ мг/м}^3$; в воздухе рабочей зоны производственных помещений 20 мг/м^3 ; порог восприятия запаха $0,5\text{ мг/м}^3$. При концентрациях $40-80\text{ мг/м}^3$ наблюдается резкое раздражение глаз, верхних дыхательных путей, головная

боль, при 1200 мг/м^3 – кашель, возможен отек легких. Смертельными считаются концентрации $1500\text{-}2700 \text{ мг/м}^3$, 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 циркония* – нано- и мелкодисперсный порошок, пожаро- взрыво- и радиационнобезопасен, вызывает раздражение слизистой оболочки дыхательных путей. Предельно допустимая концентрация (ПДК) двуокиси циркония в воздухе рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005-88 [61] составляет 6 мг/м^3 . По степени воздействия на организм человека двуокись циркония относится по ГОСТ 12.1.007-76 [62] к 3-му классу опасности. Производственные и лабораторные помещения, в которых проводятся работы с двуокисью циркония, должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021-75 [63], обеспечивающей состояние воздушной среды в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 [61]. При работе с двуокисью циркония обслуживающий персонал должен пользоваться средствами индивидуальной защиты: специальной одеждой по ГОСТ 12.4.103-83 [64] и респираторами типа «Лепесток» по ГОСТ 12.4.034-85 [65].

Показатели токсичности (класс опасности и среднесуточная предельно допустимая концентрация) оксидов железа, используемых в работе, приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Показатели токсичности материалов согласно ГОСТ 12.1.005-88 [61]

Соединение	Показатель	
	Класс опасности	Величина ПДК с. сут. (мг/м^3)
Аммиак (NH_3)	IV	20
Спирт этиловый ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	IV	1000
Тиомочевина ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)	II	0,3
Полиэтиленгликоль ($\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$)	III	7
Диоксид циркония (ZrO_2)	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.

5.2.2 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных факторов на исследователя (работающего)

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 устанавливаются 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 5.5:

Таблица 5.5 – 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)	Покрывать 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 – неправильная 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 [66].

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 отключателя 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.

5.3 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 [67]:

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 [68]. В производственных помещениях также необходимо контролировать чистоту помещения [69]. 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 [70] и ГОСТ 17.1.3.13–86 [71] если ПДК по ГН 2.1.5.2280-07 [72] 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. [73].

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 [74] 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 [74].

Макулатура по ГОСТ Р 55090-2012 [75] проводится 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).

5.4 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 [76].

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.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что использование наночастиц оксида циркония в качестве антикоррозионной добавки позволяет значительно увеличить защитные свойства традиционных органических ингибиторов. Максимальная эффективность ингибирования для ПЭГ-400 с НЧ ZrO_2 без УЗ составляет $\eta = 99,03 \%$, для тиомочевины с НЧ ZrO_2 без УЗ-обработки $\eta = 98,54 \%$).

2. На основании кривых потери массы показано, что применение частиц, полученных с применением нанораспылительной сушки более эффективно по сравнению с частицами, получаемыми методом осаждения на 35 % для Тио, для ПЭГ-400 на 78,2 %.

3. Установлено, что применение УЗ обработки позволяет увеличить эффективность ингибирования на 68 % для Тио, для ПЭГ-400 на 20 %.

4. При сравнении двух способов нанесения ингибитора на поверхность – погружением и втиркой – показано, что последний способ позволяет уменьшить скорость растворения металла на 56,6 % в смеси соляной и азотной кислот.

5. На основании РЭМ-изображений продемонстрировано, что при добавка наночастиц к органической основе позволяет добиться лучшей пассивации ингибитора на поверхности металла, что свидетельствует об улучшении антикоррозионных свойств.

6. Данные потенциометрии в среде разбавленных растворов сильных электролитов показывают, что добавление наночастиц позволяет увеличить значение электродного потенциала в 2–3 раза.

7. 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.

8. В главе 5 было показано, что для разработки ингибитора коррозии низколегированной стали на основе наночастиц оксида циркония затраты на реализацию проекта составляют 265009 руб. По сравнению с другими решениями, значение интегрального финансового, интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального показателя эффективности ИР, являются

наиболее высоким, что означает, что наша работа является наиболее эффективным вариантом исполнения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Егамкулов М. -. , Головина Е. Ю. , Шевченко И. Н. 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
2. Егамкулов М. -. , Головина Е. Ю. Влияние ингибиторов на коррозию крупнокристаллической и наноструктурированной стали // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 20-23 Мая 2019. - Томск: ТПУ, 2019 - С. 68-69
3. Головина Е. Ю., Егамкулов М. -. , Шевченко И. Н. 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. Цзя Л. -. , Егамкулов М. -. , Шевченко И. Н. 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. Шевченко И.Н., Егамкулов М.Е. Оценка эффективности наночастиц металлов в качестве ингибиторов коррозии для наноструктурированной и крупнокристаллической стали // XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 21-24 Апреля 2020. - Томск: ТПУ, 2020. – принято к публикации
6. Егамкулов М.Е., Шевченко И.Н. Влияние УЗ-обработки на свойства ингибитора коррозии на основе наночастиц ZrO_2 // XXI Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 18-21 мая 2020. – Томск: ТПУ, 2020. – принято к публикации
7. Егамкулов М.Е., Шевченко И.Н., Цзя Лицзе Оценка эффективности ингибитора коррозии на основе наночастиц оксида циркония методом потенциометрии // XXI Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 18-21 мая 2020. – Томск: ТПУ, 2020. – принято к публикации
8. Цзя Лицзе, Егамкулов М.Е., Шевченко И.Н. Сравнение эффективности ингибиторов коррозии на основе наночастиц ZrO_2 , полученных различными методами // X Всероссийская научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов», Томск, 22-24 апреля 2020. – Томск, ТПУ. – принято к публикации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Jain P., Patidar B., Bhawsar J. Potential of Nanoparticles 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 Harvey T.J., Walsh F.C., Nahle A.H. A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 266. – P. 160-175, [https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014].
- 4 Gerengi H., Solomon M.M., Öztürk S. Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitrene against St37 steel corrosion in acidic medium: Experimental and theoretical approaches // Materials Science & Engineering C. – 2018. – V. 93. – P. 539-553.
- 5 Nithyadevi P., Joseph Ratish R., Sathiya Bama J. Inhibition of corrosion of mild steel in well water by TiO₂ nanoparticles and an aqueous of May flower // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2016, 7 (4), P.711-723.
- 6 Pandian B. R., Mathur G. S. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media (review) // Materials Letters. 2008. V. 62. №1 (15). P. 113–116.
- 7 Verma C. et al. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 248. – P. 927–942.
- 8 Казлова Л.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // Авиационные материалы и технологии №2 2015 – 67-75.
- 9 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].
- 10 Verma C., Sorour A.A., Ebenso E.E., Quraishi M.A. Inhibition performance of three naphthyridine derivatives for mild steel corrosion in 1 M HCl: Computation and

experimental analyses // Results in Physics. – 2018. – V. 10. – P. 504-511
[<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.06.054>].

11 Deng S., Li X., Xie X. Corros. Sci., 80 (2014), pp. 276-289.

12 Verma C., Quraishi M.A., Singh A., J. Taiwan Ins Chem. Eng., 58 (2016), pp. 127-140.

13 Shi X. et al. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating // Surface and Coatings Technology. – 2009. – V. 204. – №. 3. – P. 237-245.

14 Gu H., et al. An overview of multifunctional epoxy nanocomposites // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4. – №. 25. – P. 5890-5906.

15 Hartwig A. et al. Preparation, characterisation and properties of nanocomposites based on epoxy resins—An overview // Macromolecular symposia. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2005. – V. 221. – №. 1. – P. 127-136.

16 Dietsche F. et al. Translucent acrylic nanocomposites containing anisotropic laminated nanoparticles derived from intercalated layered silicates // Journal of applied polymer science. – 2000. – V. 75. – №. 3. – P. 396-405.

17 Becker O., Varley R., Simon G. Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins // Polymer. – 2002. – V. 43. – №. 16. – P. 4365-4373.

18 Lamaka S. V. et al. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability // Progress in Organic Coatings. – 2007. – V. 58. – №. 2-3. – P. 127-135.

19 Pourhashem S., Saba F., Duan J. Polymer/Inorganic nanocomposite coating with superior corrosion protection performance: A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2020), [doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.04.029>]

20 Zhou C. et al. Polybenzoxazine/SiO₂ nanocomposite coatings for corrosion protection of mild steel // Corrosion Science. – 2014. – V. 80. – P. 269-275.

21 Behzadnasab M., Mirabedini S.M., Kabiri K., Jamali S. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5 % NaCl solution // Corrosion Science. – 2011. – V. 53, Issue 1. – P. 89-98.

-
- 22 Rostami M. et al. Electrochemical investigation of the properties of Co doped ZnO nanoparticle as a corrosion inhibitive pigment for modifying corrosion resistance of the epoxy coating // *Corrosion Science*. – 2014. – V. 88. – P. 387-399.
- 23 Zhou Ch., Lu X., Xin Zh. Polybenzoxazine/SiO₂ nanocomposite coating for corrosion protection of mild steel // *Corrosion Science*. – 2014. – V. 80. – P. 269-275.
- 24 Benitha V.S., Jeyasubramanian K., Hikku G.S. Investigation of anti-corrosion ability of nano mixed metal oxide pigment dispersed alkyd coating and its optimization for A36 steel // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 721 (1). – P. 563-576.
- 25 Deyab M.A., Nada A.Amr, Hamdy A. Comparative study on the corrosion and mechanical properties of nano-composite coatings incorporated with TiO₂ nano-particles, TiO₂ nano-tubes and ZnO nano-flowers // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – V. 105. – P. 245–251. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.12.026
- 26 Khodair Z.T., Khadom A.A., Jasim H.A. Corrosion protection of mild steel in different aqueous media via epoxy / nanomaterial coating: preparation, characterization and mathematical views // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2019. –V. 8 (1) – P. 424–435.
- 27 Conradi M., Kocijan A. Fine-tuning of surface properties of dual-size TiO₂ nanoparticle coatings // *Surface and Coating Technology*. – 2016. – V. 304. – P. 486-491.
- 28 Behzadnasab M, Mirabedini S.M., Esfandeh M. Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zirconia // *Corrosion Science*. – 2013. – V. 75. – P. 134-141.
- 29 Trino L.D., Dias L.F., Albano L.G. Zinc oxide surface functionalization and related effects on corrosion resistance of titanium implants // *Ceramics International* 44 (2018) 4000-4008.
- 30 Morsi R.E., Labena A., Khamis E.A. 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. – V. 63. – P. 512-522.
- 31 Roknian M., Arash Fattah-alhosseini, Gashti S.O., Keshavarz M.K. Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: Microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 740. – P. 330-345.

-
- 32 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. – V. 43. – P. 14842-14850.
- 33 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. – V. 224. – P.72-82.
- 34 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. – V. 12 – P. 220-242.
- 35 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. – V. 27. – P. 919-926.
- 36 Shena G.X., Chena Y.C., Lina L., Scantlebury D. Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50. – P. 5083–5089.
- 37 Sahnesarayi M.K., Sarpoolaky H., Rastegari S. Effect of heat treatment temperature on the performance of nano-TiO₂ coating in protecting 316L stainless steel against corrosion under UV illumination and dark conditions // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – V. 258(11). – P. 861-870.
- 38 Yun H, Li J, Chen HB, Lin CJ. A study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel. *Electrochim Acta*. 2007;52:6679–6685. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.078.
- 39 Li S, Wang Q, Chen T, Zhou Z, Wang Y, Fu J Study on serium-doped nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of 316L stainless steel // *Nanoscale Research Letters* 7, Article number: 227 (2012).
- 40 Subramanian B., Ashok K., Subramanian K., Sastikumar D., G. Evaluation of corrosion and wear resistance titanium nitride (TiN) coated on mild steel (MS) with brush plated nickel interlayer // *Surface Engineering*. – 2009. – V. 25, №7. [<https://www.researchgate.net/publication/232251189>].

-
- 41 Мышляев Д. А., Царева И. Н., Федорова Е. А., Мотова Е. А. Повышение коррозионной стойкости компрессионных лопаток с использованием ионно-плазменных покрытий // Журнал прикладной химии. – 2004, том 77. № 6.
- 42 Patel N. S., Menghani J., Pai K. B., Totlani M. K. Corrosion behavior of Ti₂N thin films in various corrosive environments // JMES. – 2010. – V. 1(1), – P. 34-43.
- 43 Lyamina G., Iela A., Khasanov O., Petyukevich M., Vaitulevich E. Synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique AIP Conference Proceedings. — 2016. — V. 1772.
- 44 Металлографический микроскоп МЕТАМ РВ-21-1 [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.lomo-microsystems.ru/Metam-RV21.html> - свободный
- 45 Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации N 54 от 23.07.2007 «О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы».
- 46 ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
- 47 ГОСТ 12.4.113-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Работы учебные лабораторные. Общие требования безопасности
- 48 «Трудовой кодекс Российской Федерации» от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 24.04.2020)
- 49 Правительства РФ от 12.08.98 N 938 (СЗ РФ. 1998. N 33. Ст. 4037).
- 50 ГОСТ 12.3.002-2014 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Процессы производственные. Общие требования безопасности (Переиздание)
- 51 ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация
- 52 СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
- 53 ГОСТ 12.4.011-89 (СТ СЭВ 1086-88) Система стандартов безопасности труда Средства защиты работающих. Общие требования и классификация
- 54 СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96. Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ). Санитарные правила и нормы
- 55 СН 2.2.4/2.1.8.566-96 Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. Санитарные нормы

-
- 56 СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. Изменения и дополнения N 1 к СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03
- 57 СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95* (с Изменением N 1)
- 58 ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности (дата введения: 01.11.2015).
- 59 СП 51.13330.2011 Защита от шума. Актуализированная редакция СНиП 23-03-2003 (с Изменением N 1)
- 60 ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
- 61 ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1)
- 62 ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями N 1, 2)
- 63 ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Системы вентиляционные. Общие требования (с Изменением N 1)
- 64 ГОСТ 12.4.103-83 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация
- 65 ГОСТ 12.4.034-85 (СТ СЭВ 4565-84) Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка
- 66 ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
- 67 МР 1.2.0024-11. Контроль наноматериалов, применяемых в химической промышленности. Методические рекомендации.
- 68 МР 1.2.0037—11. Контроль наноматериалов в воздухе. Методические рекомендации.
- 69 МР 1.2.0016-10 Методика классифицирования нанотехнологий и продукции наноиндустрии по степени их потенциальной опасности

-
- 70 ГОСТ 17.1.3.06-82 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод
- 71 ГОСТ 17.1.3.13-86 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения
- 72 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
- 73 МУ 2.1.7.1185-03. 2.1.7 Сбор, транспортирование, захоронение асбестсодержащих отходов
- 74 ГОСТ Р 52105-2003 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация и методы переработки ртутьсодержащих отходов. Основные положения
- 75 ГОСТ Р 55090-2012 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Рекомендации по утилизации отходов бумаги
- 76 ГОСТ 12.4.287-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Фильтрующая защитная одежда от паров, газов токсичных веществ. Технические условия

Приложение А
(справочное)

The sols' use of metal oxide nanoparticles as corrosion inhibitors

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ82	Егамкулов Мукагали		

Руководитель ВКР:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Лямина Галина Владимировна	к.х.н.		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ст. преп. (ОИЯ, ШБИП)	Ажель Юлия Петровна	-		

Introduction

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].

Despite the wide range of corrosion inhibitors currently available, a number of new experimental and theoretical approaches based on chemical, chemical-physical, and quantum-chemical [3, 4] experiments are carried out, and a constant search for new complex, safer and more effective substances based on natural raw materials is ongoing [5, 6].

An analysis of the literature shows that many different compounds having an inhibitory effect on steel corrosion have been developed. One of the most effective, economical and environmentally friendly means of corrosion control is the use of multifunctional organic inhibitors, among which thiourea and polyethyleneglycol (PEG) are the most common [7]. However, on defective surfaces the adsorption of the inhibitor proceeds worse. This problem can be solved by adding nanoparticles and their oxides (ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3) to solutions, which, being located mainly in cracks, would increase the efficiency of using inhibitors.

In the present work, it is proposed to use particles of zirconium oxide as a corrosion inhibitor, since they have a high adhesive ability, which can be enhanced by going to the nanoscale level. Exposure of metals to solutions of nanoparticles allows the latter to be located mainly in cracks smoothing out defective surfaces and, thus, increasing corrosion resistance. The results are of scientific and practical interest to solve the problems of steel protection against corrosion.

The purpose of this work is to develop an inhibitor based on an aqueous solution of thiourea and polyethylene glycol with the addition of zirconium oxide nanoparticles to protect the surface of low alloy steel.

Research problems are as follows:

1) to conduct a literature review including the preparation and use of nanoparticles and inhibitors;

2) to obtain solutions of inhibitors based on polyethylene glycol and particles of zirconium oxide;

3) to assess the protective properties of inhibitors during the pickling of steel in a solution of strong acids (nitric and hydrochloric) using the method for gravimetric;

4) to study the morphology of the steel surface before and after etching;

5) to evaluate the protective properties of inhibitors during the presence of strong electrolytes in dilute solutions by potentiometric method.

Scientific novelty of the work is as follows:

Production of ordered new type of inhibitors based on traditional organic inhibitors (thiourea, PEG) containing metal oxide nanoparticles such as ZrO_2 (Al_2O_3 , ZnO) for the Russian market.

Chapter 1. Literary Review

Nanocomposite coatings based on the addition of inorganic nanofillers to the polymer matrix represent a new class of corrosion protection methods that demonstrate superior corrosion and mechanical resistance and performance compared to conventional composite coatings [19].

Metal and their oxide nanoparticles are good and effective for corrosion control. It can be easily applied as a corrosion inhibitor on metallic surface. Many researches offered corrosion inhibition phenomenon by adsorption of metal nanoparticles and their oxides on metal surface. Recent studies have shown that the use of metal nanoparticles and metal oxides such as Ag, TiO₂, Cu₂O, ZnO, ZrO₂, SiO₂, CeO₂ as corrosion inhibitors improve the corrosion properties [1].

The methods for using nanomaterials to protect metals from corrosion can be divided into three groups: the inclusion of nanoparticles in the composition of polymer and ceramic coatings, the treatment of metal surfaces with suspensions from inhibitors, and the creation of nanostructured coatings. A literary search was conducted in these three areas.

1.1 PROTECTION OF METALS FROM CORROSION USING NANOPARTICLES IN THE COATING COMPOSITION

1.1.1 Epoxy coatings containing nanoparticles

Epoxy resins are often used as coatings to protect metals from corrosion due to their outstanding processability, good adhesion and environmental friendliness. Epoxy coatings act as a physical barrier and prevent the aggression of harmful substances. However, epoxy cannot provide long-term protection due to holes and surface defects after curing, and this is one of the important causes of corrosion. To prevent these phenomena in the composition of epoxy coatings metal nanoparticles and their compounds are added [14]. The inclusion of nanoparticles in epoxy resins offers environmentally friendly solutions to increase the integrity and durability of coatings, as small particles dispersed in coatings can fill cavities [15] and cause crack closure and deflection [13].

In recent years, the study of the effectiveness of nanocomposite coatings has attracted the attention of scientists involved in coating due to their useful properties.

Therefore, to improve the characteristics of coatings in corrosive media, various nanoparticles including TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, CaCO₃, Fe₂O₃ and SiO₂ were used [20].

In the work [26], the authors studied the corrosion rates of mild steel in various aqueous solutions under various operating conditions, investigated the method for weight loss in the absence and presence of an epoxy coating and containing nano-MgO obtained using the sol-gel method. As a result of the experiment it was found that the corrosion rate increases with temperature and salt concentration, and decreases with pH values. The presence of the coating reduces the corrosion rate to significant values in acidic solutions, and in physiological saline the performance of the coating was poor. The maximum coating efficiency was 97 % in acidic solution, while the lower one was 29.8 % in saline in the absence of nanoparticles.

Table A.1 – Corrosion rate as a function of temperature and pH in absence and presence of coating [26]

No.	Temp. (°C)	pH	Corrosion rate (gmd)		η, (%)
			Without coat.	With coat.	
1	30	1	65.76	1.98	97
2	40		90.216	3.55	96
3	50		190.66	7.104	96.3
4	60		410.232	28.44	93.1
5	30	2	49.34	1.32	97.3
6	40		67.99	2.21	96.7
7	50		102.2	3.55	96.5
8	60		288.8	15.09	94.7
9	30	3	22.76	0.88	96.1
10	40		30.11	1.776	94.1
11	50		44.26	3.01	93.2
12	60		103.07	11.54	88.8

Table A.1 shows that the epoxy coating is more resistant to acidic conditions than saline. It can be seen from the results that higher characteristics were obtained with MgO 3 % nanoparticles with a maximum coating efficiency of 93.7 %. Figure A.1 shows a comparison of the epoxy coating in the absence and presence of 1, 2, and 3 % MgO nanoparticles.

The corrosion rate of mild steel was evaluated as a function of temperature, pH and salt concentration in the absence and presence of an epoxy coating.

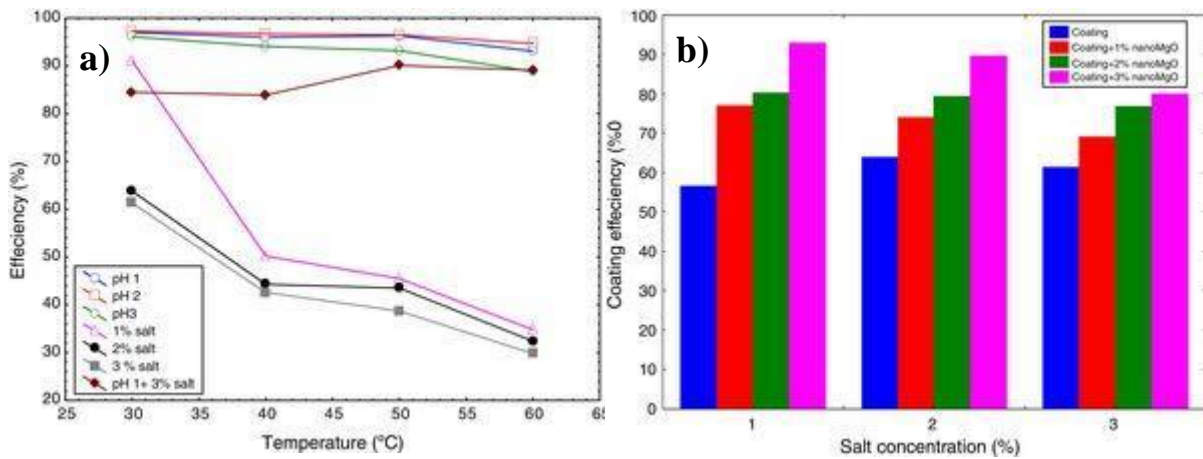


Fig. A.1 – a) Variation of coating efficiency at different conditions; b) Effect of Nano-MgO addition on coating efficiency at different salt concentration and 30°C [26]

To sum up it can be said that the epoxy coating was very powerful in an acid solution with a coating efficiency of about 97 %, but in physiological saline the coating characteristics were poor. MgO nanoparticles were added to increase the coating efficiency to a significant level in physiological saline with a maximum coating efficiency of 93.7 %.

In [28], epoxy-based nanocomposite coatings containing various amounts of zirconia nanoparticles treated with aminopropyltrimethoxysilane (APS) were obtained using the suspension method. The results showed that the simultaneous addition of spherical ZrO₂ particles and layered clays improves the corrosion resistance of nanocomposite coatings by improving the barrier properties and Osmic resistance.

In [21], the authors evaluated the corrosion resistance of various epoxy coating samples by rust and the formation of bubbles along the surface of the coating on a mild steel substrate. Samples with epoxy coatings with different concentrations of nano-ZrO₂ were kept in an atmosphere of salt fog formed as a result of spraying using nozzles of a 3.5 % NaCl solution from 72 hours to 2000 hours (Figure A.2).

For a sample coated without ZrO₂ nanoparticles, corrosion was visible to the naked eye after exposure for 72 hours. Corrosion of a coating containing 1 wt.% ZrO₂ nanoparticles was detected after 480 hours, and for a coating with 2 or 3 wt.% ZrO₂ nanoparticles corrosion was not obvious even after 2000 hours. Serious rust appeared along the surface for a neat epoxy coating with a rust diameter of more than 5 mm, observed after salt spray for 2000 hours.

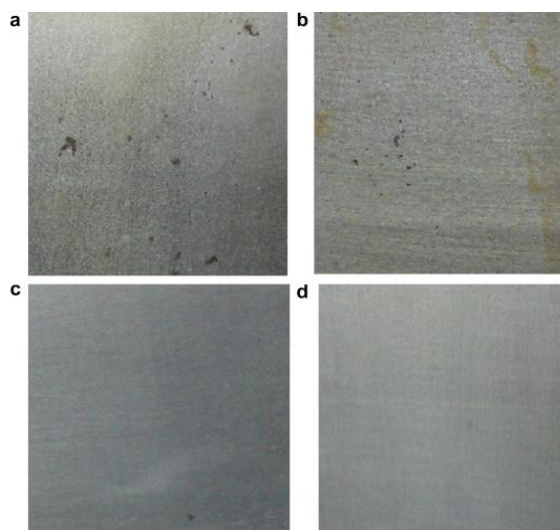


Fig. A.2 - Appearance of samples with epoxy coating with different contents of ZrO_2 nanoparticles treated with APS, after salt spray testing for 2000 h: (a) without nanoparticles; (b) 1 wt.% ZrO_2 ; (c) 2 wt.% ZrO_2 ; (d) 3 wt.% ZrO_2 [21]

However, on coatings containing 2 or 3 wt.% ZrO_2 nanoparticles, no obvious corrosion along the surface was observed. However, slight rust with a diameter of 1-2 mm can be observed for 1 wt.% ZrO_2 nanoparticles included epoxy. A high concentration of nanoparticles leads to improved barrier properties and, consequently, to improved protection against general corrosion.

1.1.2 Alkyd coatings containing metal oxide nanoparticles

Recently, many developments have been devoted to anticorrosion paints with nanosized metal oxides as one of the additives. Alkyd, acrylic, epoxy and polyurethane coatings are widely used. Investigation of the anticorrosive ability of alkyd coatings with the addition of nanosized metal oxide and its optimization for A36 steel.

In [24], the authors proposed the inclusion of nanosized inorganic pigments $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ and $\text{TiO}_2 - \text{NiO}$ in the alkyd resin to protect ASTM A36 steel (0.026 % C, 0.4 % Si, 0.04 % P, 0.05 % S, 0.2 % Cu and the rest Fe). ASTM A36, which is part of the «construction series» is the most common steel used in almost all industries, but its great disadvantage is its tendency to corrosion.

In addition to the size effect of size, the selected mixture of metal oxides (MMO) have an additional advantage, such as the anodic nature, in relation to the base metal. The reduction potentials (E_{red}) of TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO and NiO are -0.86 V, -0.86 V, -1.260 V and -0.72 V, and $E_{\text{red}}(\text{Fe})$ is -0.44 V.

The crystalline nature of MMO nanoparticles is determined by X-ray, which shows the characteristic peaks corresponding to TiO_2 and Fe_2O_3 (Figure A.3).

Based on SEM images, it was shown that the MMO particles have a size in the range from 100 to 150 nm.

It was shown that the developed coating effectively protects the base metal from corrosion, which is confirmed by the minimum weight loss of samples in various electrolytes and the minimum corrosion rate (Figure A.4).

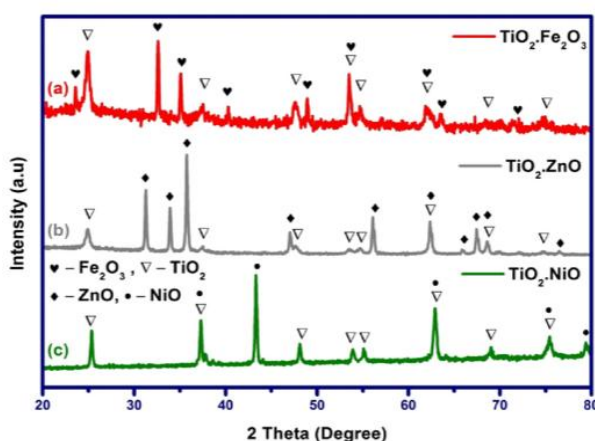


Fig. A.3 – X-ray analysis of MMO (a) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, (c) $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ [24]

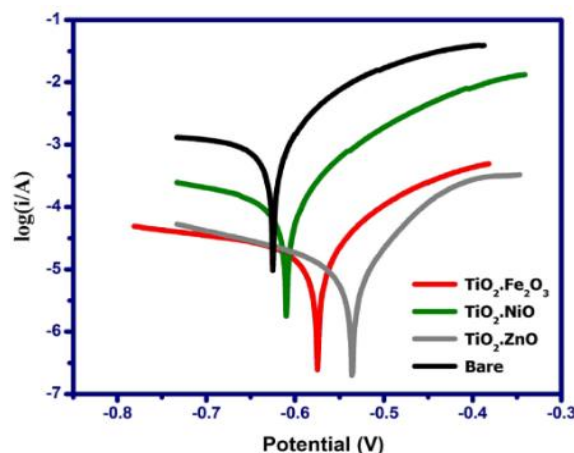


Fig. A.4 – Corrosion diagrams of steel with MMO coatings [24]

The inhibition efficiency was 99.48 %.

The authors of [27] focused on the wetting and morphological properties of TiO_2 modified with fluoroalkylsilane (FAS- TiO_2) and the resulting coatings of TiO_2 nanoparticles. TiO_2 nanoparticles of two sizes (30 nm and 300 nm) were subjected to centrifugal coating on a steel substrate coated with an epoxy layer 300 nm thick by layer-by-layer deposition until the desired wetting characteristics were achieved. It has been established that the deposition order of double-sized nanoparticles for the manufacture of superhydrophobic / superhydrophilic coatings is an important factor affecting surface roughness and, consequently, wettability.

1.2 PROTECTION OF METALS FROM CORROSION USING NANOPARTICLES IN SOLUTION

1.2.1 Additions of CeO_2 nanoparticles to Pectin

The effect of adding CeO₂ nanoparticles to pectin as a corrosion inhibitor of X60 steel in HCl medium is presented in [33].

Pectin and CeO₂ act as moderate corrosion inhibitors for X60 steel in 0.5 M HCl. The inhibition efficiency (IE) increased with increasing concentrations of pectin and CeO₂ NPs. IE for pectin also rises with increasing temperature.

The addition of CeO₂ to pectin has both antagonistic and synergistic effects depending on the immersion time and CeO₂ concentration.

Corrosion inhibition of X60 steel in 0.5 M HCl without different concentrations of pectin (50–500 ppm) and CeO₂ nanoparticles (1–5 mM) and with different concentrations was evaluated using electrochemical methods at 25 °C. Figure A.5 shows typical potentiodynamic polarization curves for X60 steel in 0.5 M HCl in the absence and presence of various concentrations of (a) pectin and (b) CeO₂ nanoparticles.

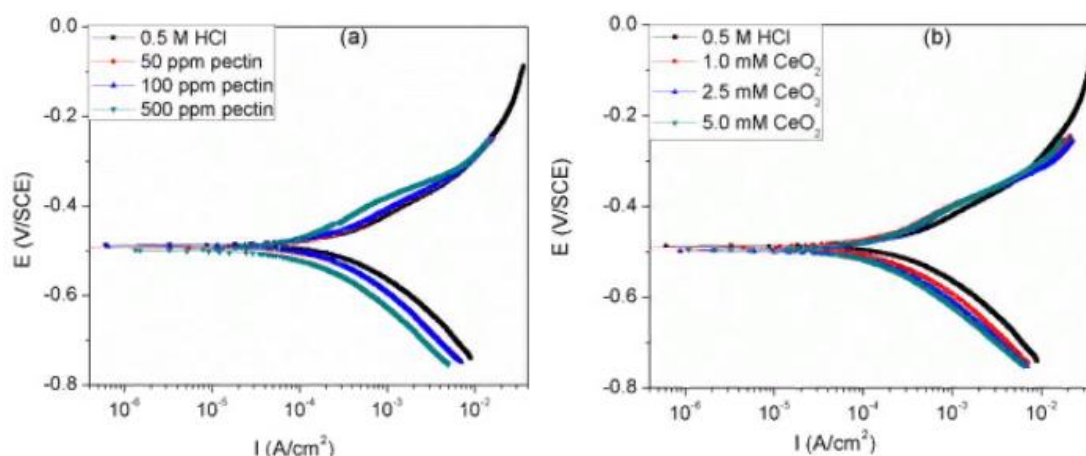


Fig. A.5 – Polarization curves for steel X60 in 0.5 M HCl in the absence and in the presence of various concentrations of (a) pectin (b) CeO₂ at 25 °C [33]

Important kinetic parameters of corrosion, namely. corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}), anode and cathode Tafel slopes (β_a and β_c), as well as the corrosion rate obtained from these curves are shown in Table A.2.

Table A.2 – Polarization parameters for X60 steel in 0.5 M HCl in the absence and presence of different concentrations of pectin and CeO₂ nanoparticles at 25 °C [33]

Inhibitor concentration	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	Скорость коррозии (mm/yr)	IE (%)
Blank	-487	277	112	133	4.09	-
50 ppm pectin	-493	183	104	127	2.72	33.9
100 ppm pectin	-490	174	102	126	2.57	37.2
500 ppm pectin	-500	83	115	99	1.22	70.0
1.0 mM CeO ₂	-490	123	92.4	106.9	1.82	55.6
2.5 mM CeO ₂	-498	94.4	80.0	99.2	1.39	65.9

5.0 mM CeO ₂	-495	83.5	68.5	105.1	1.23	69.9
-------------------------	------	------	------	-------	------	------

As can be seen, the values change with increasing concentration of additives, reaching maximum values of 70.0 and 69.9 % at pectin concentrations of 500 ppm and 5 mM CeO₂, respectively.

1.2.2 Stabilized colloidal ZrO₂ nanoparticles

Among the possible candidates for environmentally friendly metal alloy inhibitors are rare earths. Recent studies have shown that ZrO₂ is a promising candidate for replacing harmful chromatic coatings. A zirconia layer deposited on the surface of aluminum around intermetallic particles can interfere with the cathodic activity of the particles.

As shown in [34], colloidal ZrO₂ particles as a corrosion inhibitor can offer a new approach in which a large surface area and reactivity can be achieved. The effectiveness of using colloidal ZrO₂ as a corrosion inhibitor for AA2024 in artificial sea water was evaluated using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy.

ZrO₂ nanoparticles improved the corrosion resistance of AA2024 by blocking intermetallic sites on the metal surface. Therefore, ZrO₂ colloidal nanoparticles effectively reduced the corrosion rate of AA2024 in artificial seawater; The corrosion current density of AA2024 has been drastically reduced.

The inhibition efficiency (IE) was 93.6 %. In addition, ZrO₂ can act as a cathodic inhibitor, inhibiting the separation of intermetallic particles. Thanks to hydrothermal treatment, which ensures the efficient manufacture of a new stable colloidal corrosion inhibitor, where a large surface area and reactivity have been achieved.

1.2.3 Stabilized system of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) / polyvinylpyrrolidone (PVP)

In [35], polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as a stabilizer. Three dispersed samples of stabilized magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) were prepared at concentrations of 0.05, 0.075 and 0.1 wt.% using 1 % PVP solution as a stabilizing medium.

The results of the cathodic and anodic polarization curves of steel in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of the inhibitor are presented in Figure A.6.

Obviously, both the cathodic and anodic branches of the polarization curves show lower current densities as compared to an unreduced solution or for magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles stabilized by PVP or PVP, this can be explained by the assumption that the addition of both inhibitors to an empty solution accompanied by the formation of a protective layer on the surface.

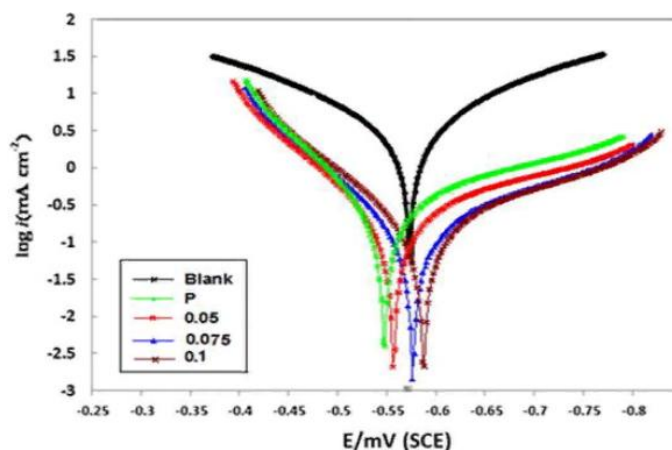


Fig. A.6 – Polarization curves of carbon steel corrosion in the absence and presence of various concentrations of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles [35]

The presence of such an adsorbed layer causes a decrease in the reaction rate of iron dissolution and hydrogen reduction on the surface of carbon steel. Corrosion parameters, such as the corrosion potential (E_{corr}), the corrosion current density (I_{corr}), the cathodic and anodic Tafel slopes (β_c and β_a), were obtained from the polarization curves and are listed in Table A.3.

Table A.3 – Potentiodynamic electrochemical parameters for steel corrosion in a 1M HCl solution in the absence and presence of different ends. magnetite nanoparticles at 30 °C [35]

M.NPs content	$-E_{\text{corr}}$ [mV vs. SCE]	I_{corr} [mA.cm ⁻²]	β_a [mV/decade]	β_c [mV/decade]	η , [%]
Blank	-558.2	1.31	128.5	-144.1	0
P	-535.1	0.19	143.1	-155.2	85.49
0.05 %	-548.7	0.09	118.3	-141.2	93.12
0.075 %	-553.0	0.042	111.4	-130.4	96.79
0.1 %	-588.6	0.021	103.7	-122.7	98.39

The data in the table show that the E_{corr} values in the inhibited solution do not significantly change compared to uninhibited, which suggests that the compounds act as mixed type inhibitors. In addition, it can be noted that the I_{corr} values for stabilized magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles are lower than for PVP, which indicates the best inhibitory effect of this stabilized compound. In addition, it is observed that an increase in the

concentration of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles leads to a further decrease in the I_{corr} value and, consequently, an increase in the inhibition efficiency.

1.3 PROTECTION OF METALS FROM CORROSION USING NANOSTRUCTURED COATINGS

To improve the corrosion resistance of metals, various surface treatments have been developed. One of the most effective methods is to apply a protective ceramic coating to a metal surface, for example, nitrides, carbides, silicides, or transition metal oxides.

In [36], an attempt to deposit TiO_2 -based nanocomposite coatings on 316L steel to increase the barrier corrosion resistance and hydrophobicity was made. The modification of TiO_2 nanocomposite nanoparticles on metal was studied.

In accordance with the mechanism for protecting metals from corrosion, hydrophobic coatings with low wettability can effectively prevent water from entering the substrate surface and exhibit excellent corrosion resistance in humid environments.

Figure A.7. shows the polarization curves of electrodes made of 316L stainless steel coated with TiO_2 and FAS / nano- TiO_2 nanoparticles coated with 316L stainless steel in Ringer's solution.

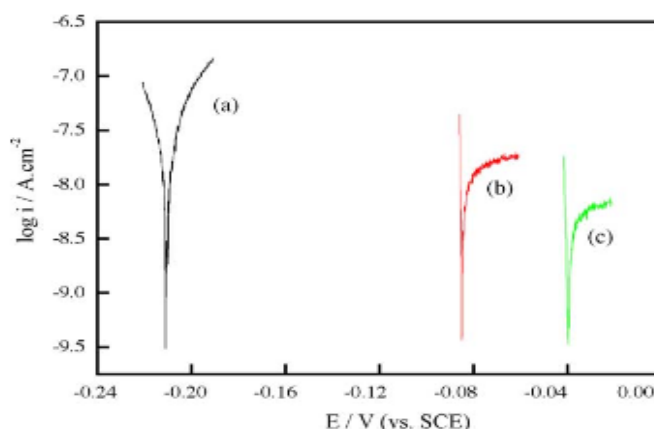


Fig. A.7 – Polarization curves for pure 316L and films in Ringer's oxygen-saturated solution. a) 316L; (b) TiO_2 / 316L coatings; (c) FAS / TiO_2 / 316L coatings [36]

Nano- TiO_2 -coated electrodes were placed in the dark for more than 1 month before measurements, and all experiments were carried out in a dark room to avoid photo-electrochemical effects. The stainless steel electrodes coated with nano- TiO_2 and FAS / nano- TiO_2 made of 316L stainless steel show a relatively lower current density, or two to

three orders of magnitude less than a pure sample. In addition, it should be noted that the corrosion potential of electrodes coated with nano-TiO₂ and FAS / nano-TiO₂ is significantly higher than that of 316L stainless steel, and the corrosion potential shifts positively from -0,21 to -0,083 V and -0,04 V. respectively. The reason for the potential positive shift is not clear, which can be explained by the various hydrophobic effects of the coating.

In [40], the corrosion resistance of mild steel with various coatings was investigated.

Table A.4 – Electrochemical parameters obtained on mild steel with various coatings [40]

Sample	E _{corr} vs SCE	mV	b _a V dec ⁻¹	I _{corr} , Acm ⁻²	Corr.rate, mpy	R _{ct} , Ωcm ⁻²	C _{dl} , F cm ⁻²	η, %
MS substrate	-0.651	0.06	-0.16	5.6×10 ⁻⁵	2.5×10 ⁻⁵	62.2	7.7×10 ⁻³	–
TiN on MS	-0.649	0.08	-0.56	3.3×10 ⁻⁵	2.0×10 ⁻⁵	193.4	2.0×10 ⁻⁴	2.08×10 ⁻¹
Ni on MS	-0.568	0.09	-0.49	2.9×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁵	675.2	2.5×10 ⁻⁴	44.64×10 ⁻³
TiN/Ni/MS	-0.504	0.10	-0.57	0.8×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁵	1171.3	2.5×10 ⁻⁵	2.68×10 ⁻⁴

Titanium nitride coated steel showed the highest corrosion resistance among the materials presented.

Conclusion

This section is a literature review on the use of nanoparticles as corrosion inhibitors in three types: corrosion protection using nanoparticles included in the polymer coating; corrosion protection with nanoparticle solutions and corrosion protection with nanostructured coatings.

The choice of the most effective inhibitor should be based not only on its protective properties, but also on the high cost and complexity of manufacture. Also, the difference in the inhibitory effects of NPs requires attention to the scope of the inhibitor.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

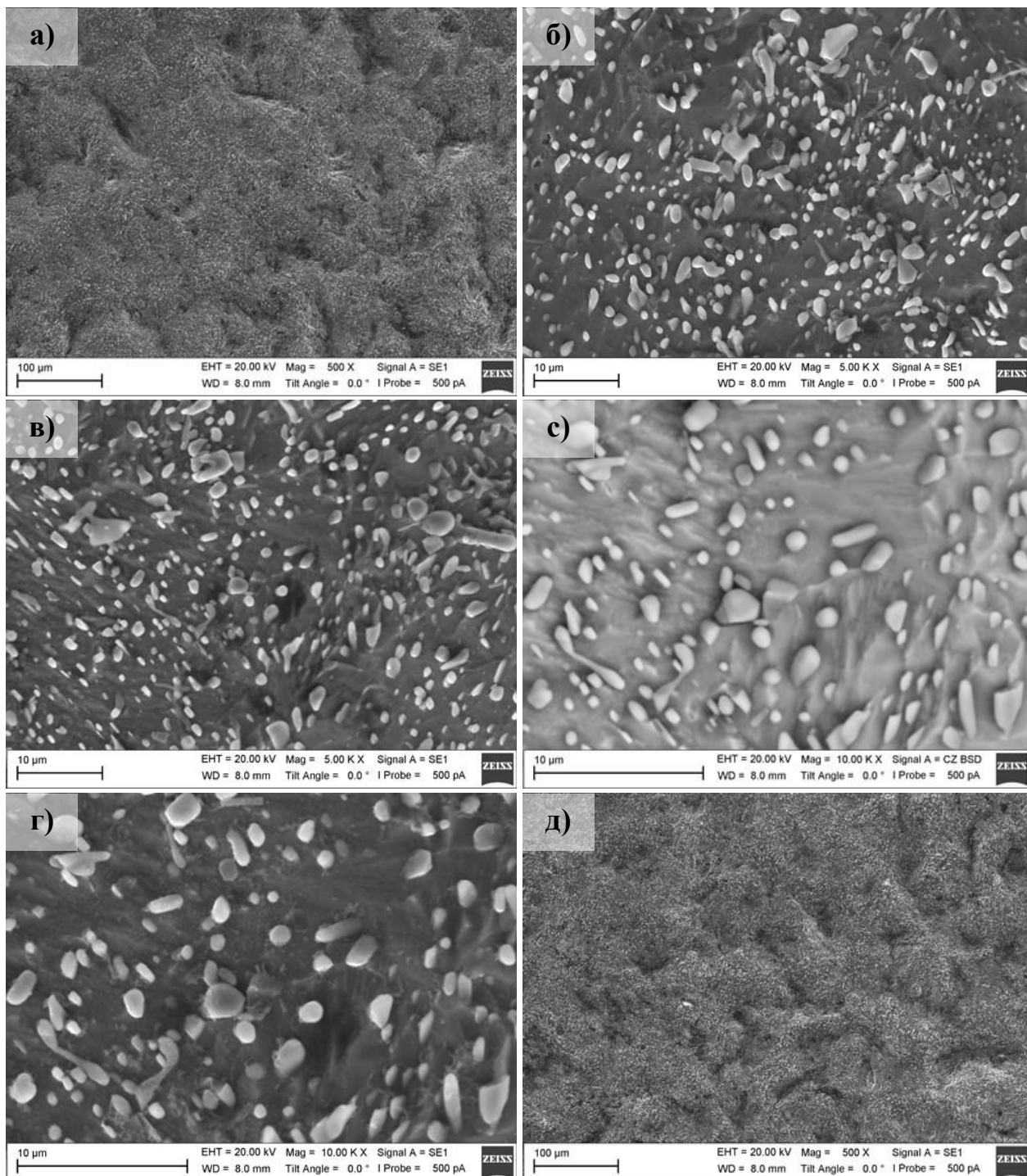


Рисунок Б.1 – РЭМ изображения образцов У8А обработанные с ПЭГ-200 после травления

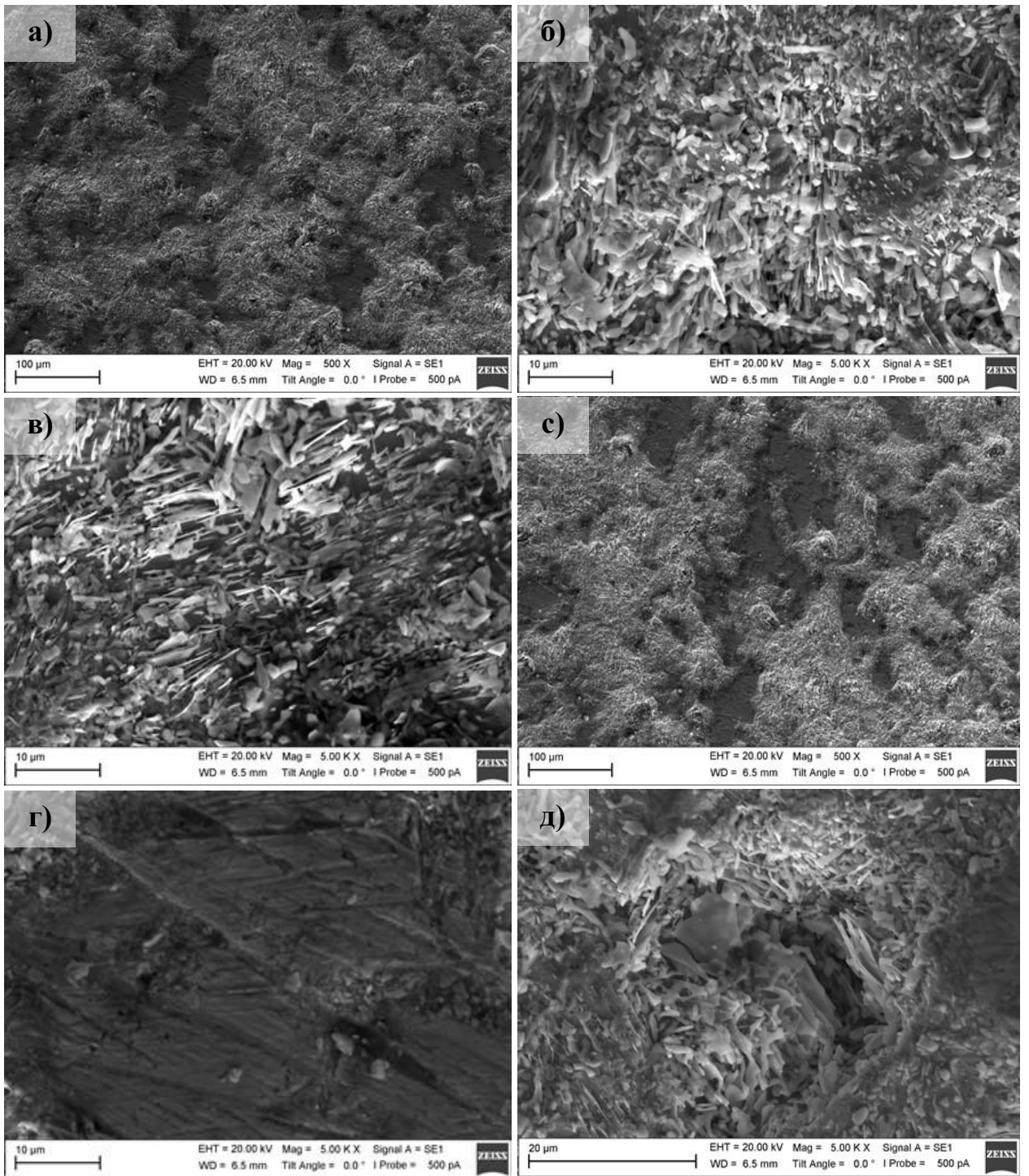


Рисунок Б.2 – РЭМ изображения образцов стали У8А обработанные с ПЭГ-200 до травления

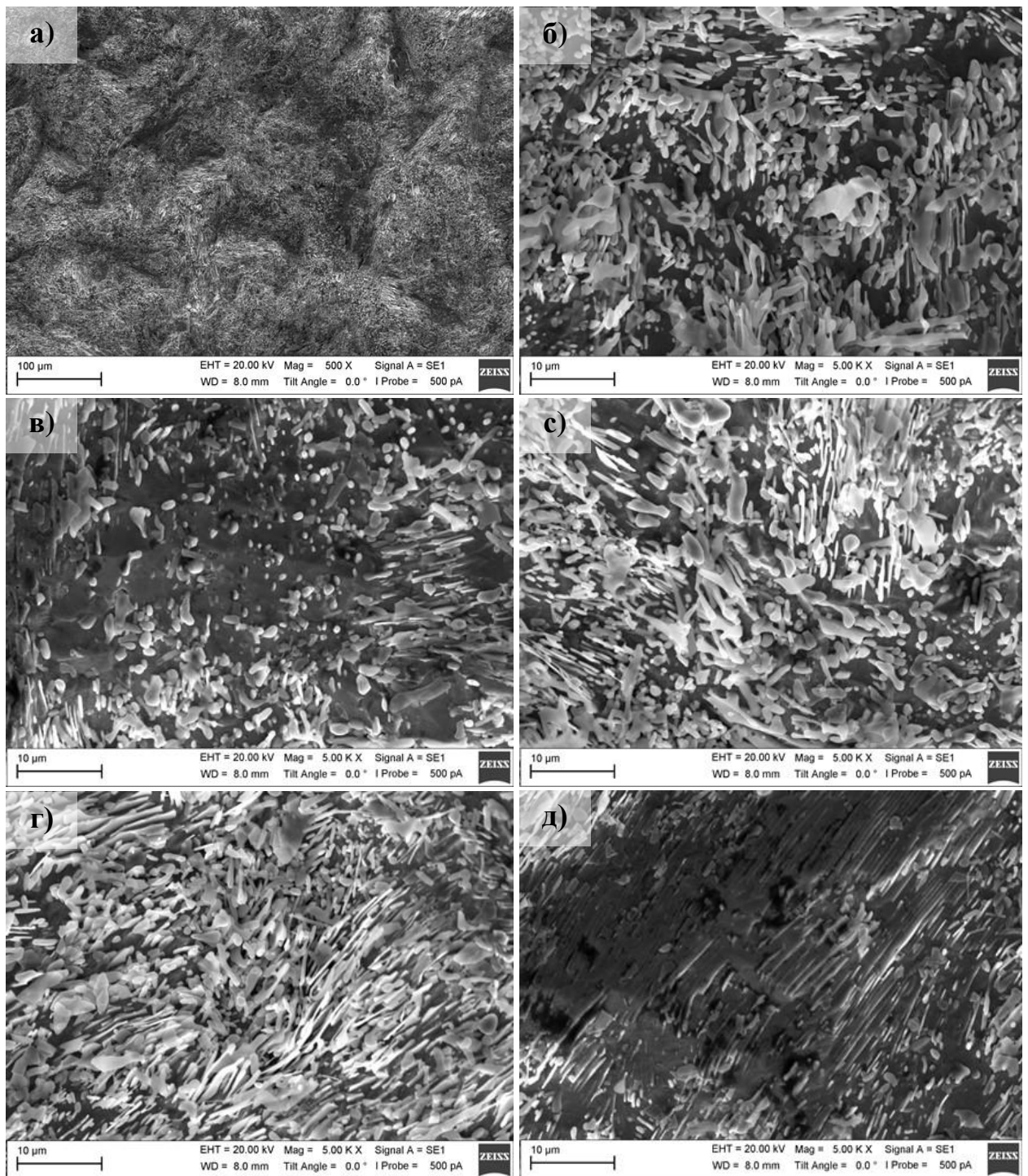


Рисунок Б.3 – РЭМ изображения образцов стали У8А обработанные с ПЭГ-200 +НЧ ZrO₂ после травления

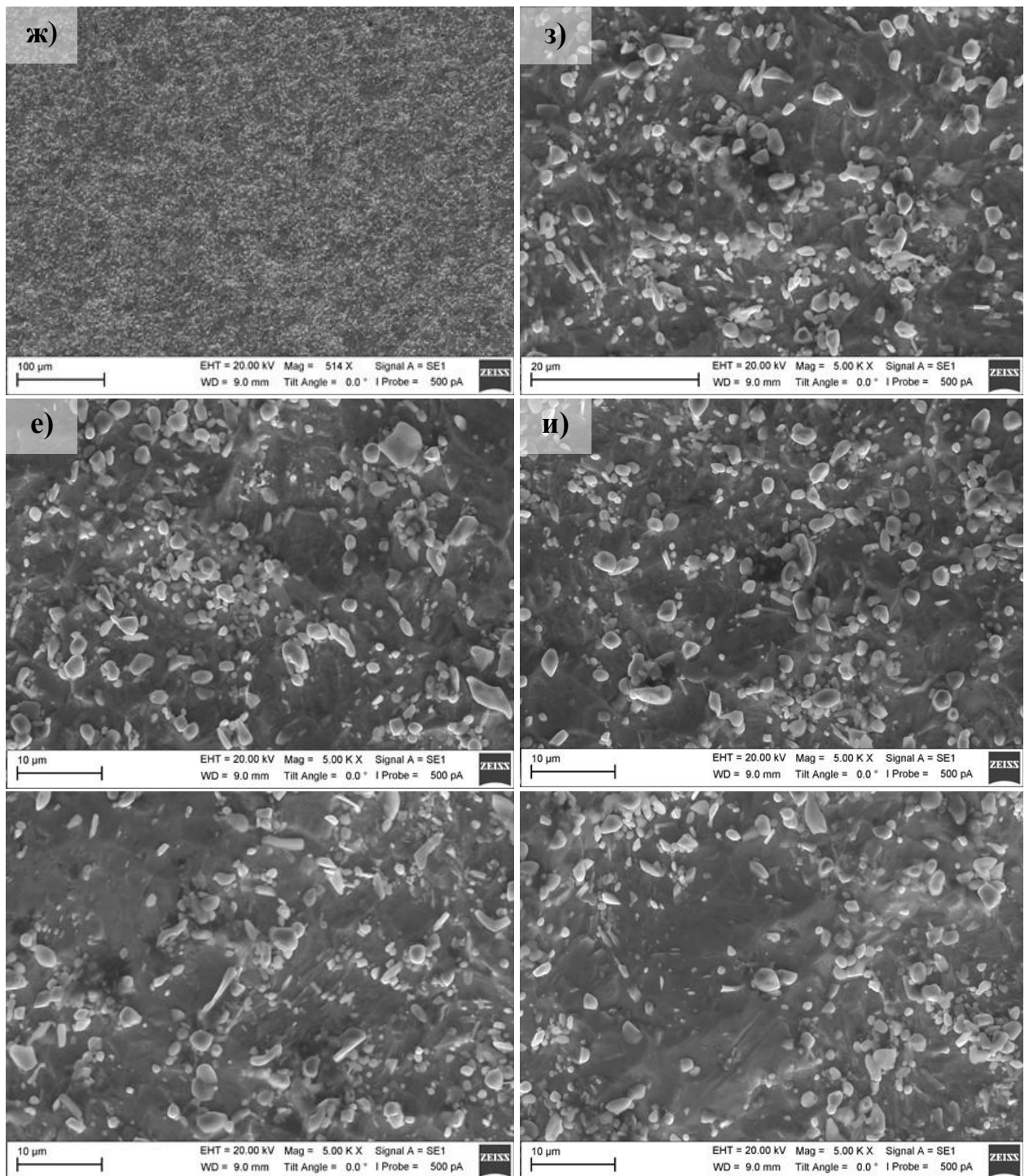


Рисунок Б.4 – РЭМ изображения образцов стали У8А обработанные с ПЭГ-200 +НЧ ZrO₂ до травления

ПРИЛОЖЕНИЕ П

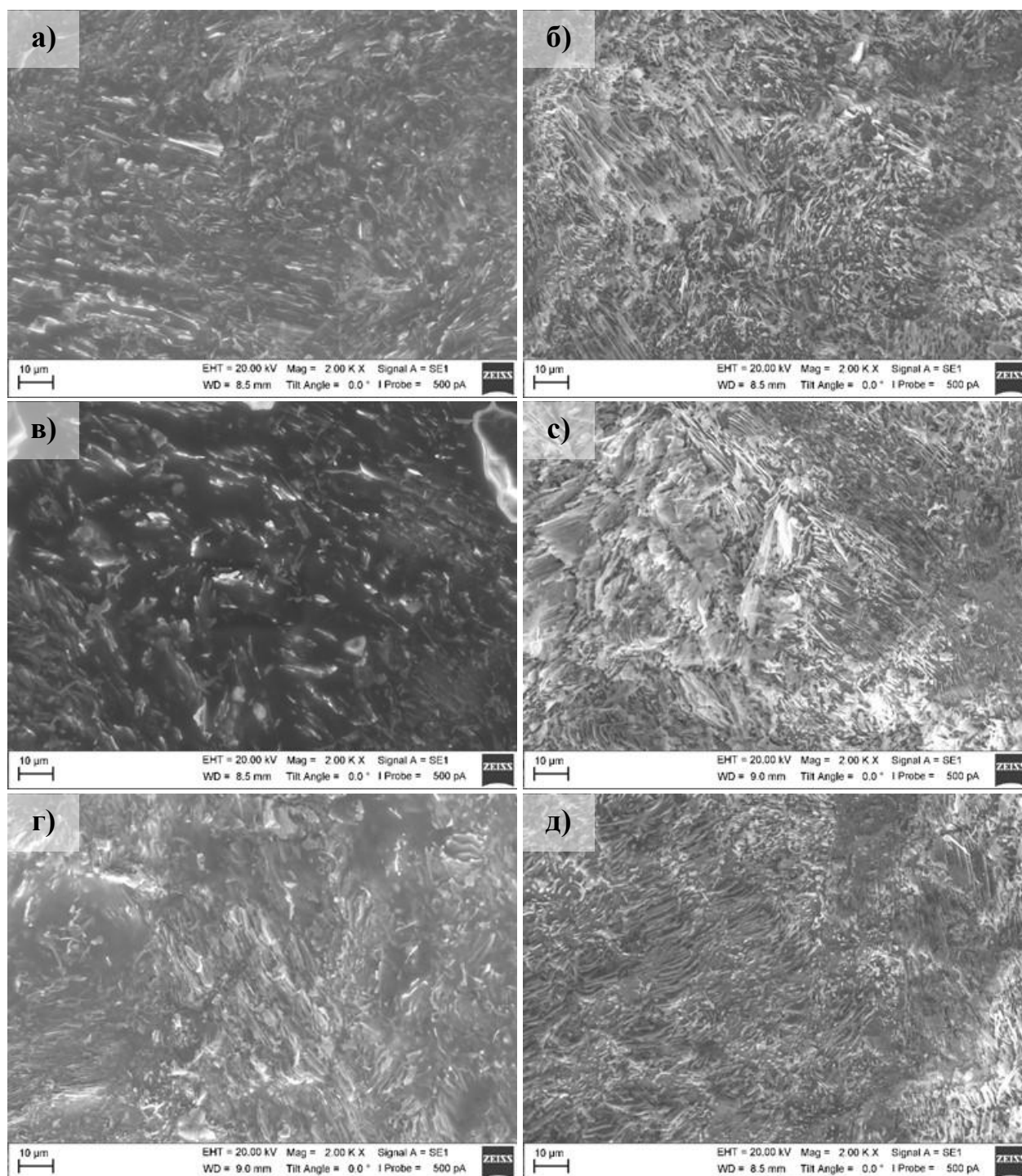


Рисунок П.1 – РЭМ изображения У8А обработанные с ингибиторами:

- а) ПЭГ-400 до травления;
- б) ПЭГ-400 после травления;
- в) ПЭГ-400+НЧ до травления;
- г) ПЭГ-400+НЧ с втиркой до травления;
- ж) ПЭГ-400+НЧ УЗ до травления;
- е) ПЭГ-400+НЧ УЗ с втиркой до травления;
- з) ПЭГ-400+НЧ УЗ после травления;
- и) ПЭГ+НЧ УЗ с втиркой после травления.

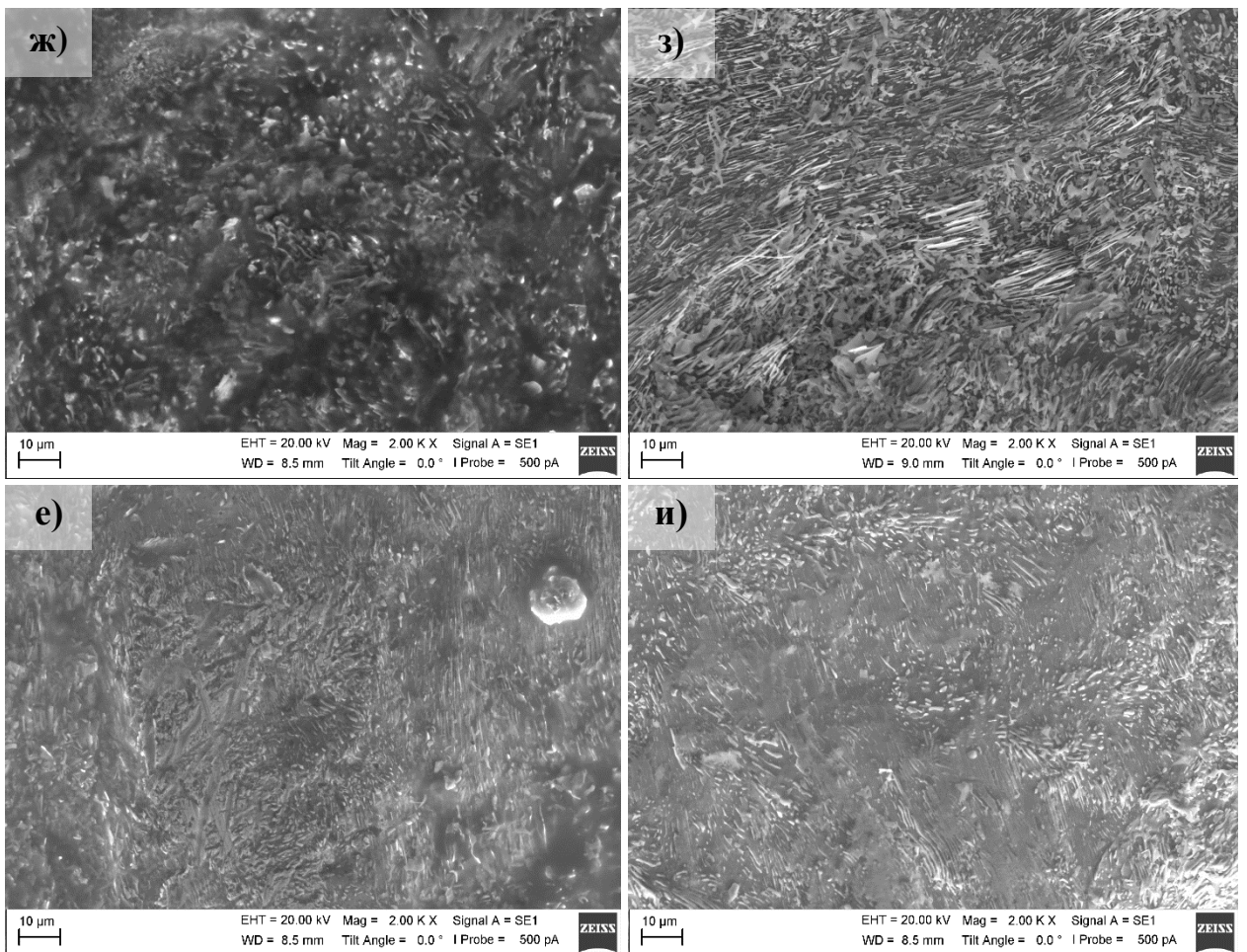


Рисунок П.1 – РЭМ изображения У8А обработанные с ингибиторами:

- | | |
|--------------------------------------|---|
| а) ПЭГ до травления; | б) ПЭГ после травления; |
| в) ПЭГ+НЧ до травления; | с) ПЭГ+НЧ после травления; |
| г) ПЭГ+НЧ с втиркой до травления; | д) ПЭГ+НЧ с втиркой после травления; |
| ж) ПЭГ+НЧ УЗ до травления; | з) ПЭГ+НЧ УЗ после травления; |
| е) ПЭГ+НЧ УЗ с втиркой до травления; | и) ПЭГ+НЧ УЗ с втиркой после травления. |

ПРИЛОЖЕНИЯ

III

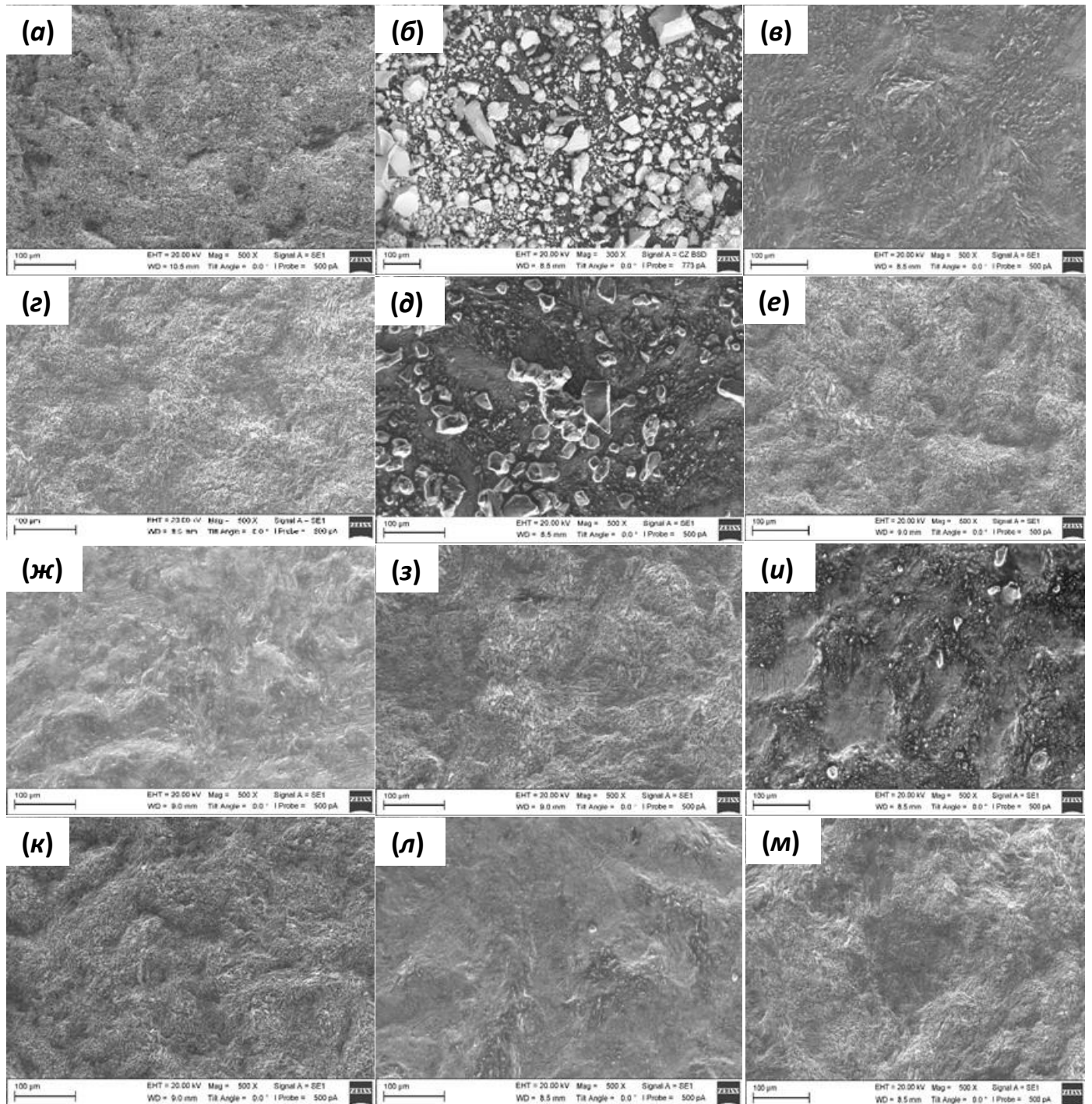


Рисунок III.1 – РЭМ изображения стали У8А

- (а) – У8А;
- (б) – ПЭГ-400 до травления;
- (в) – ПЭГ-400+НЧ до травления;
- (г) – ПЭГ-400+НЧ+втирка до травления;
- (д) – ПЭГ-400+НЧ+УЗ до травления;
- (е) – ПЭГ-400+НЧ+УЗ+втирка до травления;

- (б) – НЧ ZrO_2
- (г) – ПЭГ-400 после травления;
- (д) – ПЭГ-400+НЧ после травления;
- (е) – ПЭГ-400+НЧ+втирка после травления;
- (з) – ПЭГ-400+НЧ+УЗ после травления;
- (и) – ПЭГ-400+НЧ+УЗ+втирка после травления;
- (м) – ПЭГ-400+НЧ+УЗ+втирка после травления;