

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
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

УДК 669.141.24.018.25:620.193

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ02	Ван Синьсинь		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОМ ИШНПТ	Божко И.А.	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОСГН ШБИП	Гасанов М.А.	д-р.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Антоневич О.А.	к.б.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

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

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

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

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

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ02	Ван Синьсинь

Тема работы:

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ	
Утверждена приказом директора ИШНПТ	Приказ № 33-33/С от 02.02.2022
Срок сдачи студентом выполненной работы:	09.06.2022

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исследование морфологии поверхности стали У8А и фазового состава продуктов коррозии, формируемых в различных агрессивных средах до и после нанесения ингибитора на поверхности исследуемых образцов. Изучить влияние наночастиц ZnO на коррозионное поведение стали.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Задачи работы: 1) Выполнить сбор, обработку и анализ данных, представленных российскими и зарубежными учеными в научной литературе по теме научного исследования; 2) Осуществить синтез наночастиц ZnO и получить растворы ингибиторов на основе тиомочевины с добавлением наночастиц ZnO; 3) Провести коррозионные испытания образцов стали марки У8А в морской воде, в водном растворе хлорида натрия (W=9 масс.%) и в атмосфере соляного тумана; 4) Исследовать морфологию поверхности образцов стали У8А до и после коррозионных испытаний; 5) Провести качественный и количественный рентгенофазовый анализ продуктов коррозии исследуемых образцов стали У8А до и после нанесения ингибитора.
Перечень графического материала	Электронно-микроскопические изображения подготовленных наночастиц оксида цинка и рентгенограммы РФА образцов стали после коррозионных испытаний.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Гасанов М.А., Профессор ОСГН ШБИП
Социальная ответственность	Антоневич О.А., доцент ООД ШБИП
Приложение А (английская часть)	Демьяненко Н.В., ст. преп. ОИЯ ШБИП
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
На русском языке: литературный обзор, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, социальная ответственность. На английском языке: отдельные пункты литературного обзора	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы	

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Божко И.А.	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ02	Ван Синьсинь		

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

Школа – Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки – 22.04.01. «Материаловедение и технологии материалов»
 Уровень образования – магистратура
 Отделение школы (НОЦ) – Отделение материаловедения
 Период выполнения весенний семестр 2022 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:	09.06.2021
--	------------

Дата Контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
09.05.2022	Литературный обзор	15
10.05.2022	Методика эксперимента и расчета	30
01.05.2021	Результаты и их обсуждение	15
08.04.2021	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
07.04.2021	Социальная ответственность	15
23.05.2021	Раздел ВКР, выполненный на иностранном языке	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Божко И.А.	к.ф.-м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП

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

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

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ02	Ван Синьсинь

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

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта
2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований	Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НТИ
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Проведение исследования структурно-фазового состояния продуктов коррозии инструментальной углеродистой стали

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НТИ
4. Расчёт денежного потока
5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОСГН ШБИП	Гасанов Магеррам Али оглы	д.э.н.		08.04.22

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ02	Ван Синьсинь		08.04.22

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 4БМ02		ФИО Ван Синьсинь	
Школа	Инженерная школа новых производственных технологий	Отделение (НОЦ)	Материаловедения
Уровень образования	магистратура	Направление/ специальность	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

Тема ВКР:

Исследование структурно-фазового состояния продуктов коррозии инструментальной углеродистой стали	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>Введение</p> <ul style="list-style-type: none"> – Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения. – Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации 	<p><i>Объект исследования: продукты коррозии стали У8А до и после нанесения на ней поверхности ингибитора на основе тиомочевины и наночастиц ZnO.</i></p> <p><i>Область применения: машиностроения, нефтехимическая промышленность и инструментальная промышленность.</i></p> <p><i>Рабочая зона: лаборатория</i></p> <p><i>Размеры помещения составляет 8×5×3.2 м, при общей площади 40 м², и искусственное освещение.</i></p> <p><i>Используемые приборы для получения и приготовления ингибиторного суспензий – нанораспылительная сушилка Nano Spray Dryer B-90. Аналитические весы, ультразвуковая ванна, растровый электронный микроскоп и для проведения рентгеноструктурных и рентгенофазовых исследований продукты коррозии стали – рентгеновский дифрактометр XRD-7000s.</i></p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p><i>"Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197ФЗ (ред. от 09.03.2021).</i></p> <p><i>ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения);</i></p> <p><i>ГОСТ Р 12.0.001-2013 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Основные положения.</i></p> <p><i>ГОСТ 12.2.032-78. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.</i></p> <p><i>ГОСТ 12.2.033-78. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования.</i></p>
<p>2. Производственная безопасность при разработке проектного решения:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов – Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора 	<p>Вредные факторы:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего; 2. Превышение уровня шума; 3. Недостаточная освещенность рабочей зоны; 4. Производственные факторы, связанные с чрезмерным загрязнением воздушной среды в зоне дыхания;

	<p>5. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека;</p> <p>6. Повышенный уровень ионизирующего излучения.</p> <p>Опасные факторы: Повышенное значение напряжения в электрической цепи</p> <p>Предлагаемые средства защиты в лаборатории: коллективная защита (вытяжные шкафы, вентиляция); индивидуальные средства защиты (перчатки, маски, очки, ухваты, респираторы).</p> <p>Расчет: расчет системы искусственного освещения.</p>
3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения:	<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>
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения:	<p>Возможные ЧС: пожар в лаборатории.</p> <p>Наиболее вероятными ЧС: пожар</p>
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
07.04.2022	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Антоневич Ольга Алексеевна	к.б.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ02	Ван Синьсинь		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа «Исследование структурно-фазового состояния продуктов коррозии инструментальной углеродистой стали» состоит из 113 страниц печатного текста, содержит 34 рисунка, 33 таблицы и 61 источник использованной литературы.

Ключевые слова: продукты коррозии, структурно-фазовое состояние, коррозионное испытание, наночастиц оксида цинка, ингибитор коррозии.

Объектом исследования являются образцы стали У8А до и после нанесения на их поверхность ингибитора в виде суспензии наночастиц ZnO на основе тиомочевины.

Работа посвящена исследованию морфологии поверхности, фазового состава и количественного соотношения продуктов коррозии, формируемых на образцах стали У8А до и после нанесения на их поверхность ингибитора в виде суспензии наночастиц ZnO на основе тиомочевины в зависимости от вида коррозионной среды. В процессе исследования был выполнен обзор литературы, осуществлён синтез наночастиц ZnO и получены ингибиторы в виде суспензии наночастиц ZnO на основе тиомочевины, проведён качественный и количественный рентгенофазовый анализ продуктов коррозии исследуемых образцов стали У8А до и после нанесения ингибитора.

В результате исследования установлено, что морфология поверхности, состав и количественное соотношение продуктов коррозии образцов стали У8А, различаются и зависят от вида коррозионной среды. Нанесение ингибитора в виде суспензии наночастиц ZnO в тиомочевине на поверхность образцов стали У8А способствует формированию нерастворимых продуктов коррозии в виде сплошной защитной плёнки, которая изолирует сталь У8А от воздействия агрессивных сред, таких как морская вода и раствор NaCl. Также показано, что при экспонировании образцов стали У8А с ингибитором в атмосфере соляного тумана наблюдается замедление процессов превращения α -Fe в γ - и α -оксигидроксиды железа.

Сокращения

НЧ	–	наночастицы
ГНЧ	–	гибридные наночастицы
СЭМ	–	сканирующий электронный микроскоп
РЭМ	–	растровый электронный микроскоп
EP	–	эпоксидная смола
EPС	–	эпоксидно-полидиметилсилоксановый контроль
EPZ	–	эпоксид-полидиметилсилоксан-ZnO
h-PDMS	–	полидиметилсилоксан-гидроксильный конец
ТЕТА	–	отвердитель триэтиленetetрамин
АРТЕS	–	3-аминопропилтриэтоксисилан
EIS	–	электрохимическая импедансная спектроскопия
РФА	–	рентгенофазовый анализ
ГОСТ	–	государственный стандарт
ВКР	–	выпускная квалификационная работа

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	12
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Продукты атмосферной коррозии	14
1.2 Структура и особенности метацидоксиов железа	16
1.3 Коррозия стали в газовой среде	19
1.4 Коррозия стали в жидкой среде	22
1.5 Применения наночастиц ZnO для антикоррозионной обработки стали	26
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Объекты исследования	34
2.2 Подготовка нанопорошки ZnO методом распылительной сушки ...	35
2.3 Растровая электронная микроскопия	37
2.4 Коррозионные испытания	38
2.5 Методика рентгенофазового анализа	39
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	41
3.1 Исследование морфологии полученных нанопорошков ZnO	41
3.2 Морфология поверхности углеродистой стали	42
3.3 Исследование структурно-фазового состояния продуктов коррозии стали У8А	46
4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	55
4.1 Предпроектный анализ	56
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	56
4.1.2 Анализ конкурентных решений	56

4.1.3 SWOT-анализ	58
4.2 Инициация проекта.....	61
4.3 Планирование научно-исследовательских работ.....	63
4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	63
4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ	64
4.3.3 Разработка графика проведения исследования	65
4.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	67
4.4 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	73
5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	77
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .	77
5.1.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.....	77
5.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	78
5.2 Производственная безопасность.....	79
5.3 Экологическая безопасность.....	88
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
Приложение А.....	101

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия - явление, которое с большой вероятностью может возникать при использовании стальных материалов в различных агрессивных средах. Коррозия стальных материалов является естественным явлением, при котором под действием различных сред происходят химические реакции, приводящие к снижению свойств материалов и изменению их структуры вследствие коррозионных повреждений или разрушений. Вред от коррозии достаточно серьезен и широко распространен. Поэтому защита стали от коррозии является одной из актуальных проблем, привлекающая внимание исследователей во всем мире.

В настоящее время разработано множество методов защиты стали от коррозионных процессов, таких как гальваника, покраска и нанесение покрытий и т.д. Одним из наиболее эффективных, экономичных и экологически чистых методов защиты от коррозии является использование многофункциональных органических ингибиторов. Исследования доказали, что ингибиторы коррозии на основе тиомочевины могут эффективно замедлять скорость коррозии стали с помощью электрохимических и физических методов. Добавление наночастиц оксидов металлов позволяет повышать эффективность действия ингибиторов благодаря большой пропорции поверхности к объему по сравнению с их обычными макроскопическими материалами. Однако для прогнозирования ингибирующих свойств таких систем и оценки их эффективности требуется проведение исследований влияния вышеуказанных ингибиторов коррозии на морфологию поверхности стальных образцов и фазовый состав продуктов коррозии.

Цель работы – Исследование морфологии поверхности, фазового состава и количественного соотношения продуктов коррозии, формируемых на образцах стали У8А до и после нанесения на их поверхность ингибитора в виде суспензии наночастиц ZnO на основе тиомочевины в зависимости от вида коррозионной среды.

Задачи работы:

1. Выполнить сбор, обработку и анализ данных, представленных российскими и зарубежными учеными в научной литературе по теме научного исследования;
2. Осуществить синтез наночастиц ZnO и получить растворы ингибиторов на основе тиомочевины с добавлением наночастиц ZnO;
3. Провести коррозионные испытания образцов стали марки У8А в морской воде, в водном растворе хлорида натрия (W=9 масс.%) и в атмосфере соляного тумана;
4. Исследовать морфологию поверхности образцов стали У8А до и после коррозионных испытаний;
5. Провести качественный и количественный рентгенофазовый анализ продуктов коррозии исследуемых образцов стали У8А до и после нанесения ингибитора.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Продукты атмосферной коррозии

Продукты атмосферной коррозии железа, называемые ржавчиной, состоят из различных типов оксидов, гидроксидов, метагидроксидов и различных кристаллических и аморфных веществ (хлориды, сульфаты, нитраты, карбонаты и т.д.), которые образуются в результате реакции между железом и атмосферой [1] (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Потенциальные продукты коррозии, образующиеся на поверхности железа и его сплавов при воздействии различных агрессивных сред [1]

Тип	Название	Химическая формула
Оксиды	Магнетит	Fe_3O_4
	Магемит	$\gamma-Fe_2O_3$
	Гематит	$\alpha-Fe_2O_3$
Гидроксиды	-	$Fe(OH)_2$
	Берналит	$Fe(OH)_3$
	Green rust	$e_x^{III} Fe_y^{II} (OH)_{3x+2y-z} (A^-)_z$ где $A^- = Cl^-; \frac{1}{2}SO_4^{2-}$
	Ферридрит	$Fe_5O_8H \cdot H_2O$
Метагидроксиды	Гегит	$\alpha-FeOOH$
	Лепидокрокит	$\gamma-FeOOH$
	Акаганейт	$\beta-FeOOH$
	Фероксихит	$\delta-FeOOH$
	Швертманнит	$Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$

В морской среде могут формироваться и другие продукты коррозии, не указанные в таблице 1.1, в некоторых случаях довольно в значительных количествах. К ним относятся хлориды железа ($FeCl_2$ и $FeCl_3$), $[Fe_4Cl_2(OH)_7]$ и т.д., которые очень стабильны и поэтому легко выщелачиваются из слоев продуктов коррозии при атмосферном воздействии. В таблице 1.2 приведены виды коррозии железа, которые содержат хлор в своем составе. Гилберг и Сили [2] представили результаты своих исследований, согласно которым ионы Cl^-

могут находиться в продуктах коррозии железа. Так в своей работе они отмечают, что FeCl_3 и FeOCl неустойчивы к гидролизу и преобразуются в $\beta\text{-FeOOH}$.

Таблица 1.2 – Продукты коррозии железа, содержащие ионы Cl [2]

Название	Химическая формула
Хлорид железа (II)	FeCl_2
Хлорид железа (III)	FeCl_3
Оксихлорид железа	FeOCl
Гидрооксихлорид железа	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Green rust	GR1 (GR Cl)
β -метагидроксид (акаганеит)	$\beta\text{-FeOOH}$

После кратковременного атмосферного воздействия основными кристаллическими продуктами, образующими слой ржавчины, являются метагидроксиды (лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ и акаганеит $\beta\text{-FeOOH}$) и оксиды (магнетит Fe_3O_4 и маггемит Fe_2O_3). Состав слоя ржавчины зависит от условий в водном слое и, следовательно, варьируется в зависимости от типа атмосферы.

Одним из вопросов, который еще не до конца изучен, является содержание и состав аморфной фазы ржавчины. Ученые часто пытались исследовать структуру продуктов коррозии с помощью рентгенофазового качественного и/или количественного анализа. Аморфная фаза представляет собой разницу между суммой всех фракций кристаллической фазы и 100 %.

Ученые в целом согласны, что лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$) является основным кристаллическим продуктом коррозии, образующимся в атмосфере. В морской воде, где поверхностный электролит содержит хлориды, также образуется акаганеит ($\beta\text{-FeOOH}$). По мере увеличения времени воздействия и увеличения толщины слоя ржавчины активный лепидокрокит частично преобразуется в гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) и шпинель (магнетит (Fe_3O_4)/маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)). Увеличение скорости осаждения Cl^- в воздухе сопровождается падением содержания лепидокрокита в ржавчине и увеличением содержания гетита, акаганеита и шпинели [3]. Общей чертой группы оксидов и гидроксидов железа является то, что они состоят из различных укладок близко расположенных

кислородных/гидроксильных листов, с различным расположением ионов железа в октаэдрических или тетраэдрических промежутках.

1.2 Структура и особенности метагидроксидов железа

Существует много типов оксидов железа, до сих пор было обнаружено целых семнадцать видов оксидов железа, отличающихся по своей структуре и физико-химическим свойствам. Среди них FeOОН (метагидроксид железа) является важным компонентом оксида железа, и он имеет множество кристаллических форм в природе, в основном α -FeOОН (гетит, goethite), β -FeOОН (акаганит, akaganéite), γ -FeOОН (лепидокрокит, lepidocrocite), δ -FeOОН (фероксигит, feroxyhyte) и др. Кристаллическая структура и физические параметры метагидроксида железа представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Кристаллическая структура и физические свойства метагидроксидов железа

Хим. формула	Название	Сингония	Параметры решётки	Пространственная группа	Плотность, г/см ³	Цвет
α -FeOОН	гетит	ромбическая	a = 4,64, b = 10, c = 3,02 [Å]	Pbnm	3,3 – 4,3	оттенки коричневого, жёлтый
β -FeOОН	акаганит	моноклинная	a = 10,561, b = 3,031 c = 10,483 [Å]; $\beta = 90.63^\circ$	I2/m	3 – 3,52	от желто-коричневого и красно-бурого до черновато-коричневого
γ -FeOОН	лепидокрокит	ромбическая	a = 3,88, b = 12,54, c = 3,07 [Å]	Cmc21	3,96 – 4,13	рубиново-красный, вишнево-красный, оранжево-бурый, иногда с золотистым оттенком
δ -FeOОН	фероксигит	гексагональная	a = 2,93, c = 4,6 [Å]	неизвестно	4,2	коричневый

α -FeOОН, гетит. Минерал, цвет которого варьируется от желтого (дисперсный) до темно-коричневого или черного (крупнокристаллический). α -FeOОН является одним из самых термодинамически стабильных соединений среди оксидов, гидроксидов и оксидов-гидроксидов железа. Структура гетита

была подтверждена как гексагонально тесно упакованный массив анионов O^{2-} и OH^- с Fe^{3+} в центре октаэдра [1]. Два октаэдра образуют двойные цепочки октаэдров, сформированные путем обмена гранями, идущими параллельно направлению $[0\ 0\ 1]$. На рис. 1а показано, что эти цепочки связаны с соседними двойными цепочками путем деления углов с одной цепочкой, а группы OH связаны с другим атомом O в цепочке, расположенной по диагонали напротив. Принадлежит орторомбической сингонии ($Pnma$ или в другой установке – $Pbnm$). Параметры ячейки: $a=4,64$, $b=10$, $c=3,02$ Å [4]. Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N=400$ К [5].

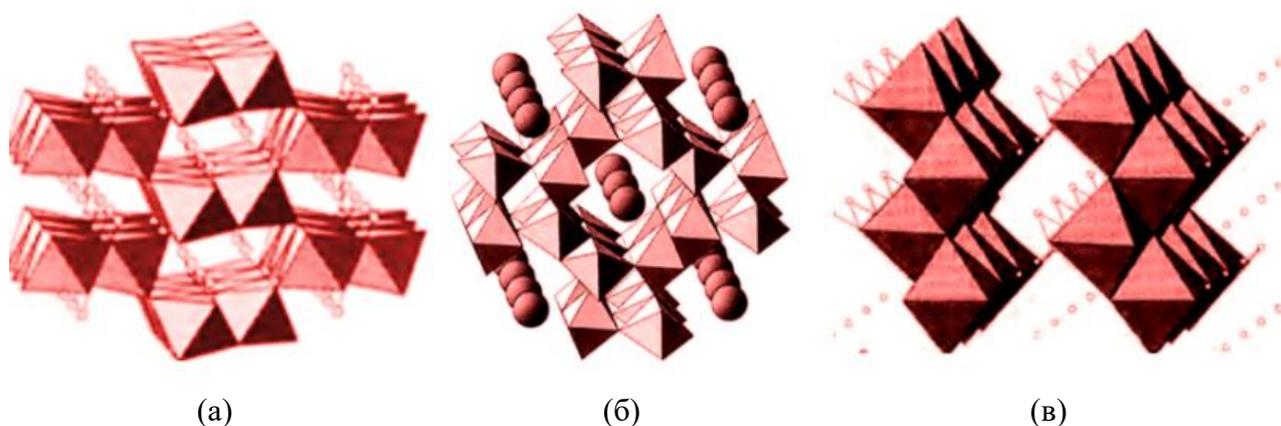


Рисунок 1.1 – Кристаллические структуры гетита α -FeOOH (а), акаганеита β -FeOOH (б) и лепидокрокита γ -FeOOH (в) [1].

β -FeOOH, акагенит. Цвет варьируется от коричневого до ярко-желтого. β -FeOOH имеет схожую структуру с марганец-бариевым голландитом ($BaMn_8O_{16}$), который представляет собой тетрагональную кристаллическую структуру. Он содержит моноклинные кристаллы, и каждая элементарная ячейка содержит восемь FeOOH. В отличие от однородного полиморфа α , γ -FeOOH из группы игольчатых ферритов, анионы в структуре β -FeOOH расположены в кубической плотной укладке, центрированной по телу, поэтому он менее плотный, чем α , γ -FeOOH. β -FeOOH имеет Fe^{3+} в пустотах октаэдров, а структура содержит двухцепочечные октаэдры, которые имеют общие ребра и параллельны своим четырем осям симметрии. Двойные цепи и соседние цепи образуют трехмерную двухрядную октаэдрическую полостную структуру

туннельного типа, простирающуюся в направлении оси c через общий угол. В β -FeOОН имеется большое количество водородных связей, но они слабые, а длина самой короткой водородной связи намного больше, чем в H_2O . Кристаллическая структура β -FeOОН показана на рисунке 1б. Принадлежит моноклинной сингонии ($I2/m$). Параметры ячейки: $a = 10,561$, $b = 3,031$, $c = 10,483$ Å; $\beta = 90,63^\circ$ [1]. Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N = 250 - 300$ К [4].

γ -FeOОН, лепидокрокит. Минерал оранжево-бурого цвета. γ -FeOОН является вторым по распространенности оксигидроксидным полиморфом железа, термодинамически стабильным после гетита. Кристаллическая структура γ -FeOОН орторомбическая, основанная на кубической плотной упаковке, построенной двойными цепочками Fe-октаэдров, расположенных по углам. Эти углы прикреплены к соседним углам, образуя зигзагообразные листы, стабилизированные атомами водорода между слоями. Слои расположены перпендикулярно (010) базальной грани в направлении оси c . Параметры ячейки: $a = 3,88$, $b = 12,54$, $c = 3,07$ Å. Антиферромагнетик с точкой Нееля $T_N = 77$ К [4].

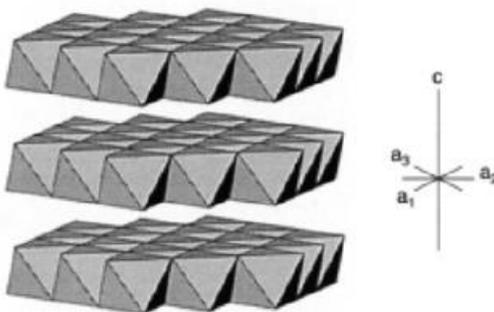


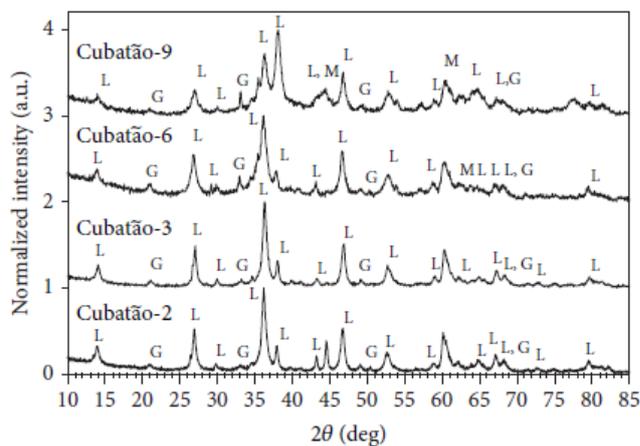
Рисунок 1.2 – Упаковка слоев соединенных ребрами октаэдров в структуре δ -FeOОН

δ -FeOОН, фероксигит. Получают искусственным путем. Его природный аналог δ' -FeOОН плохо окисляется. Минерал имеет красновато-коричневый цвет. Структура искусственного материала состоит из неупорядоченных ГПУ слоев анионов (октаэдры, соединенные ребрами), причем катион Fe^{3+} занимает половину октаэдрической полости, но может также занимать небольшую часть тетраэдрической позиции (рис. 2). В природных материалах катионы неупорядоченные. Это гексагональный симбиоз (группа не определена). Параметры ячейки: $a = 2,94$, $c = 4,49$ Å (в природных материалах: $a = 2,93$, $c = 4,6$

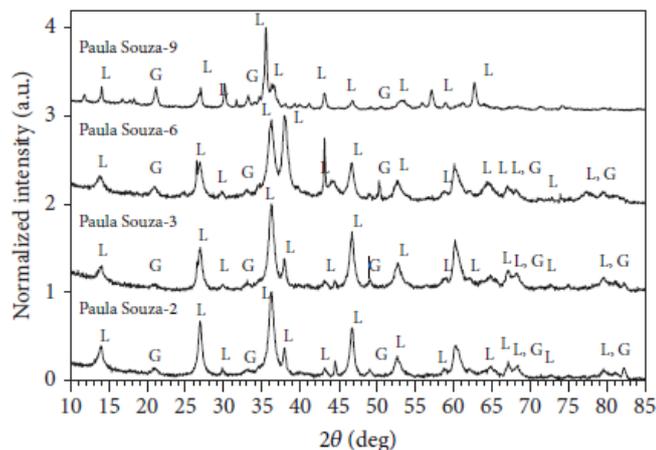
Å) [4, 5]. Различные структурные модели приведены в [6], и в одном из вариантов (модель Дритса) считается, что он принадлежит к группе $R-3m1$. Ферромагнетик с точкой Кюри $T_C=440-460$ К [4]

1.3 Коррозия стали в газовой среде

В работе [7] идентификация продуктов коррозии, образовавшихся на образцах, подвергнутых атмосферному воздействию в естественных условиях и ускоренным коррозионным испытаниям, была выполнена с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы образцов, подвергшихся воздействию на станции Cubatao и Paula Souza, представлены на рисунках 1.3 (а) и (б) соответственно.



(а). на станции Cubatao



(б). на станции Paula Souza

Рисунок 1.3 – Дифрактограммы образца, экспонированного в атмосфере в разные периоды, G = α -FeOOH; A = β -FeOOH; L = γ -FeOOH; M = Fe_3O_4

Количественный рентгеновский анализ показывает, что основными продуктами коррозии образцов, экспонированных в течение 6 месяцев на Cubatao, были лепидокрокит γ -FeOOH (58,6%) и гетит α -FeOOH (34,0%). Также на поверхности образцов, экспонированных в течение 6 месяцев в качестве второстепенного компонента, было обнаружено формирование фазы Fe_3O_4 (7,4%). После 9 месяцев экспонирования Fe_3O_4 выступал в качестве основной фазы в слое ржавчины, объемная доля которого увеличилась до 50,9 %, в результате превращения γ -FeOOH в α -FeOOH, а затем α -FeOOH в Fe_3O_4 , который

является конечной формой продукта коррозии углеродистой стали. Присутствие лепидокрокита γ -FeOOH (60,0%) и гетита α -FeOOH (40,0%) также наблюдалось на поверхности исследуемых образцов, экспонируемых на станции Paula Souza. Это основные фазы ржавчины, образующейся на углеродистых сталях в процессе естественного выветривания. Формирование Fe_3O_4 по данным РФА ни на одном из образцов, экспонированных на Paula Souza, обнаружено не было.

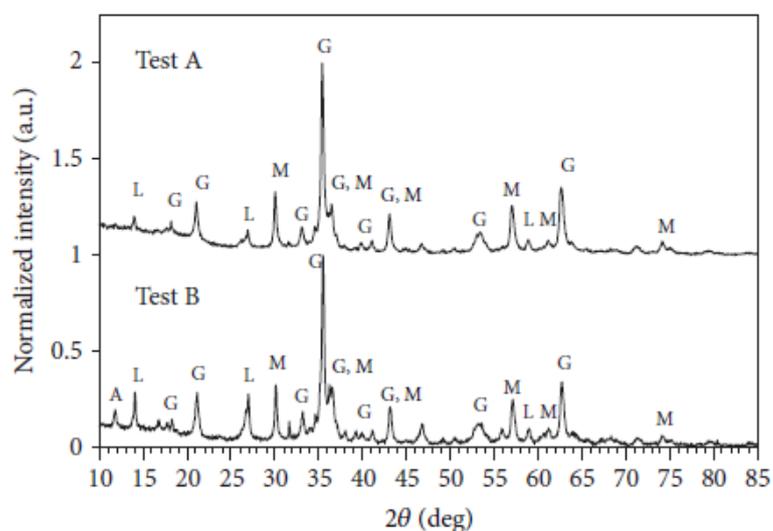


Рисунок 1.4 – Дифрактограммы образца, отправленного на ускоренные испытания А и В, G = α -FeOOH; A = β -FeOOH; L = γ -FeOOH; M = Fe_3O_4 .

Были проведены два ускоренных испытания на коррозию – испытание А и испытание Б. Испытание А основано на стандарте ASTM 5894-96 [8], и испытание цикла сухой-влажный проводят в течение 7 дней в солевом тумане, состоящем из 0,35 масс. % $(NH_4)_2PO_4$ и 0,05 масс. % NaCl. Условием испытания Б является воздействия на исследуемые объекты солевого тумана в течение 7 суток в соответствии с ASTM B-117 [9], а затем использование УФ-излучения и времени конденсации в соответствии с ASTM G53 [10] для попеременного воздействия в течение 7 суток в шкафу UVCON. Полный цикл включает 7 суток выдержки в каждом кабинете. Основной оксидной фазой на образце, подвергнутого испытанию А, был Fe_3O_4 , за ним следовали α -FeOOH и меньшее количество γ -FeOOH. В случае испытания Б также были обнаружены вышеуказанные три фазы, а также установлено формирование β -FeOOH, который является типичным компонентом продуктов коррозии в морской среде.

В работе [11] в качестве объекта исследования использовалась сталь Q235, а его химический состав (масс. %): С 0,20, Si 0,05, Mn 0,05, P 0,013, S 0,008, Cr 0,03, Ni <0,01, Cu <0,01, остальное Fe. Среднемесячная температура экспериментального участка 23,4 °С, среднемесячная относительная влажность (RH) 73,1%, осадки Cl⁻ 0,037 мг / (100 см² · сут), осадки SO₂ 0,279 мг / (100 см² · сут). Образец находится примерно в 1000 м от южного берега и 1500 м от берега с западной стороны. Продолжительность коррозионных испытаний - 10, 20, 30, 60 и 120 суток.

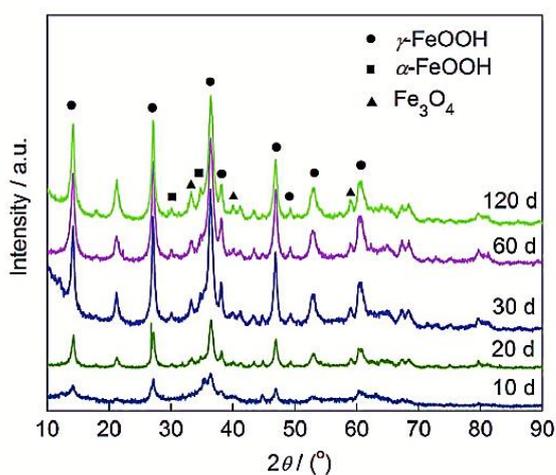


Рисунок 1.5 – Дифрактограммы слоя ржавчины, образовавшейся на поверхности углеродистой стали Q235

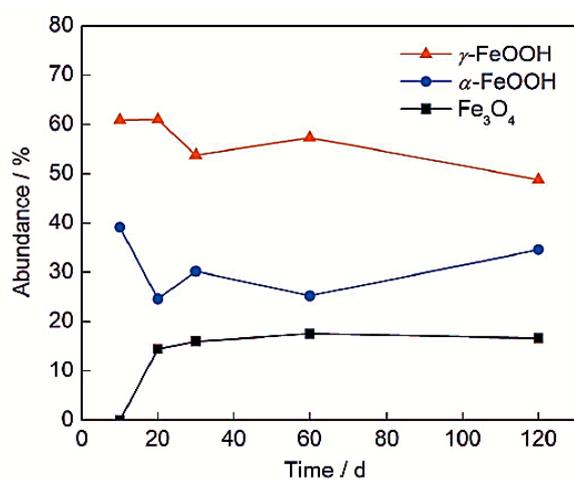


Рисунок 1.6 – Относительное количество продуктов коррозии, образующихся на поверхности углеродистой стали Q235 в зависимости от времени воздействия

На рисунке 1.5 представлены дифрактограммы от слоя ржавчины, образованного на поверхности образца углеродистой стали Q235, а на рисунке 1.6 представлены результаты полуколичественного анализа содержания продуктов коррозии в зависимости от продолжительности коррозионных испытаний. Видно, что основными компонентами продуктов коррозии углеродистой стали Q235 после 10 суток являются γ -FeOOH и α -FeOOH, в то время как через 20 суток в продуктах обнаруживается определенное содержание Fe₃O₄. Установлено, что с увеличением времени коррозионных испытаний содержание γ -FeOOH имеет тенденцию к снижению, в то время как содержание α -FeOOH возрастает. При этом содержание Fe₃O₄ в исследуемых образцах с увеличением

продолжительности коррозионных испытаний практически не изменяется. Полученные результаты свидетельствуют о том, что формируемая на поверхности стали Q235 фаза γ -FeOOH в процессе увеличения продолжительности коррозионных испытаний претерпевает постепенное превращение в α -FeOOH или Fe_3O_4 , что согласуется с данными работы [12]. Однако этот процесс превращения γ -FeOOH \Rightarrow α -FeOOH достаточно длительный процесс. Ямасита с соавторами в работе [13], посвященной изучению изменения фазового состава продуктов коррозии для атмосферостойкой и низколегированной стали, установили, что за 26-летний период воздействия γ -FeOOH (внешний слой) постепенно превращается в однородный и стабильный α -FeOOH (внутренний слой).

1.4 Коррозия стали в жидкой среде

В работе [14] в качестве объекта исследования используется сверхвысокопрочная сталь 23Co14Ni12Cr3Mo, а эксперимент по полной иммерсионной коррозии использовали для моделирования условий полного погружения в морскую воду [15]. Коррозионные испытания проводили в растворе NaCl (3,5 масс. %), pH которого составлял 8,1, при температуре (35 ± 1) °C. Максимальное время коррозии составляло 720 часов.

На рисунке 1.7 показана дифрактограмма слоя ржавчины, образующейся на поверхности высокопрочной стали 23Co14Ni12Cr3Mo после полной иммерсионной коррозии в течение 20 дней. На рисунке 1.7 (а) показан слой ржавчины, отделенный от подложки после полной коррозии погружением. Рисунок 1.7 (b) представляет собой рентгенограмму плотного продукта коррозии с сильной адгезией, соскребанного со стальной поверхности после коррозии. Их можно рассматривать как слой ржавчины внешнего слоя и внутреннего слоя соответственно.

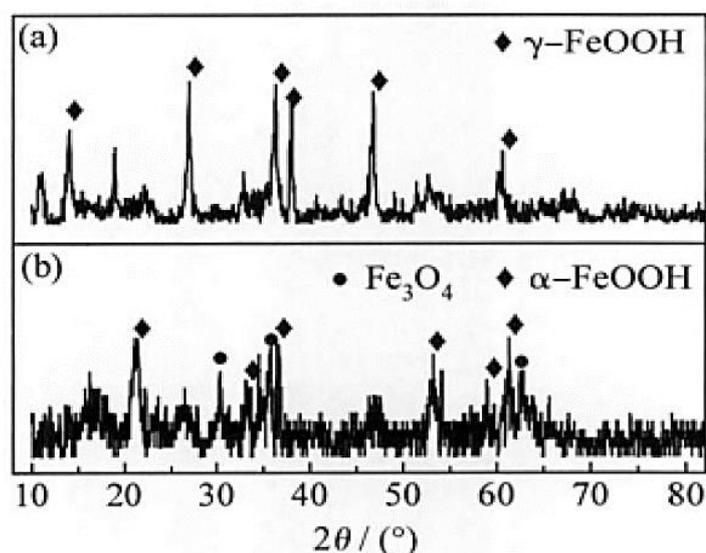


Рисунок 1.7 Участки дифрактограмм слоя ржавчины, образующейся на поверхности сверхвысокопрочной стали 23Co14Ni12Cr3Mo
(а) внешний слой ржавчины; (б) внутренний слой ржавчины

Рисунок 1.7 (а) сравниваются PDF08-0098 — это γ -FeOOH, рыхлый и слабый по адгезии. Основным компонентом внешнего слоя ржавчины является γ -FeOOH. На рисунке 1.7 (б) сравниваются PDF29-0713 и PDF26-1136, в основном α -FeOOH и небольшое количество Fe_3O_4 , то есть внутренний слой ржавчины в основном плотный, с сильной адгезией α -FeOOH, по всему сечению, это будет постепенно препятствовать диффузии кислорода и замедлять скорость коррозии.

В работе [16] представлены результаты исследований, посвященных изучению фазового состава продуктов коррозии, образующихся на углеродистой стали в естественной морской воде. На рисунке 1.8 показана дифрактограмма продуктов коррозии, образующихся на поверхности образца углеродистой стали, погруженного на 6 месяцев в естественную морскую воду.

Здесь обнаруживаются все основные кристаллические твердые фазы, которые составляют такие слои продуктов коррозии. В частности, были идентифицированы два метгидроксида Fe (III), а именно гетит α -FeOOH и лепидокрокит γ -FeOOH. Они формируют на поверхности стальных образцов оранжево-коричневый внешний слой. Также идентифицирован магнетит, оксид Fe (II, III) смешанной валентности Fe_3O_4 . Другими продуктами коррозии, идентифицированными с помощью дифрактограммы на рисунке 1.8 (а), являются

соединения грин раст (GR), а именно сульфатный GR, карбонатный GR и хлоридный GR. Соединения грин-раста представляют собой слоистые двойные гидроксиды (СДГ) смешанной валентности Fe (II, III), в основном содержащие катионы Fe (II) (от 67% до 75%). Напротив, магнетит содержит в основном катионы Fe (III) (67%, т.е. только 33% катионов Fe (II)).

На рисунке 1.8 (б) показана дифрактограмма внутреннего слоя продуктов коррозии, покрывающего катодные зоны образца углеродистой стали после 1 года в естественной морской воде. Наиболее интенсивный пик в этом случае — это основной дифракционный пик M311 магнетита. Дифракционные пики других соединений ГР теперь четко обнаруживаются, а пики карбонатного ГР особенно интенсивны. Также четко идентифицирован арагонит.

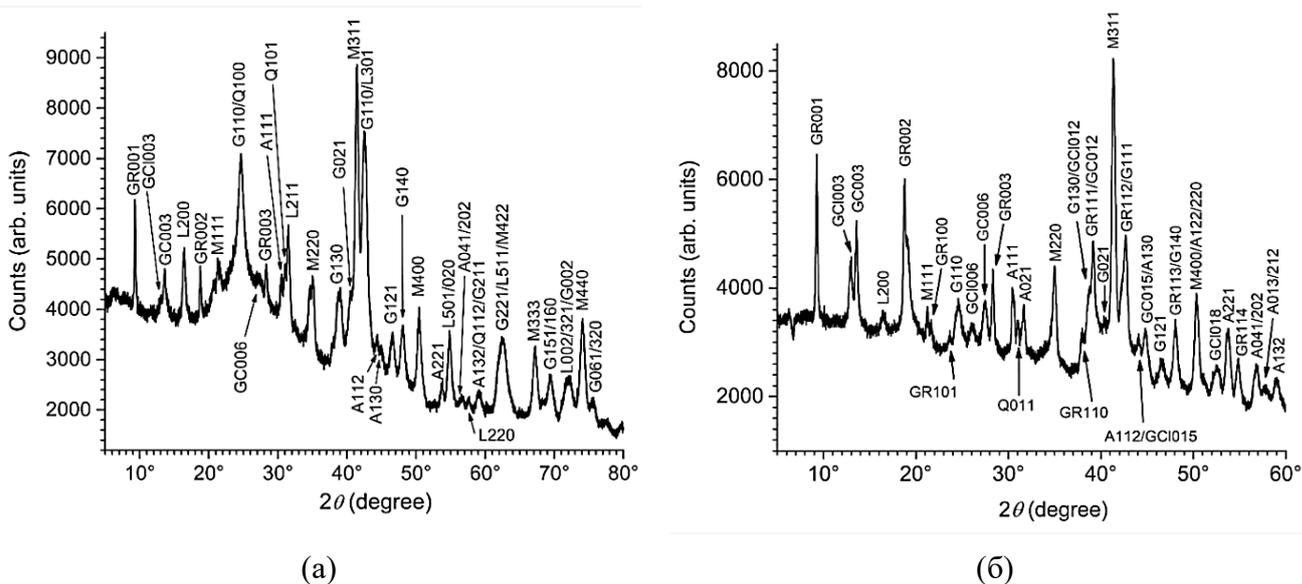


Рисунок 1.8 – Рентгеноструктурный анализ слоя продуктов коррозии, покрывающего купон из углеродистой стали, после (а) 6 месяцев (б) 1 года в естественной морской воде. А = арагонит, G = гетит, GR = сульфатный грин раст, GC = карбонатный грин раст, GC1 = хлоридный грин раст, L = лепидокрокит, M = магнетит и Q = кварц. Дифракционные линии обозначены соответствующим индексом Миллера.

Оксигидроксиды Fe (III) являются второстепенными компонентами слоя продуктов коррозии, образующегося в этой катодной области, что согласуется с его внешним видом (черный цвет). Это демонстрирует, что состав слоя продуктов коррозии зависит от анодного / катодного характера лежащей под ним металлической поверхности.

В работе [17] используются ортогональные эксперименты для изучения влияния ионов и температуры в соленой воде на скорость коррозии буровой инструментальной стали (G105). Все переменные, участвующие в ортогональном эксперименте (концентрация ионов в растворе, температура), показаны в таблице ниже. Ортогональный эксперимент использует метод управления одной переменной, и набор тестов проводится для каждой переменной в таблице.

Таблица 1.4 – Фактор и уровень ортогонального эксперимента

level, mol/L	factor				
	A	B	C	D	E
1	1	0.04	0.004	0.008	40
2	3	0.08	0.008	0.016	60
3	5	0.12	0.012	0.024	80

A Cl⁻ ; B Mg²⁺ ; C Ca²⁺ ; D Br⁻ ; E temperature(°C)

Экспериментальным показателем является скорость коррозии (мм / год), и по результатам каждой группы испытаний получена следующая диаграмма зависимости (рис. 1.9).

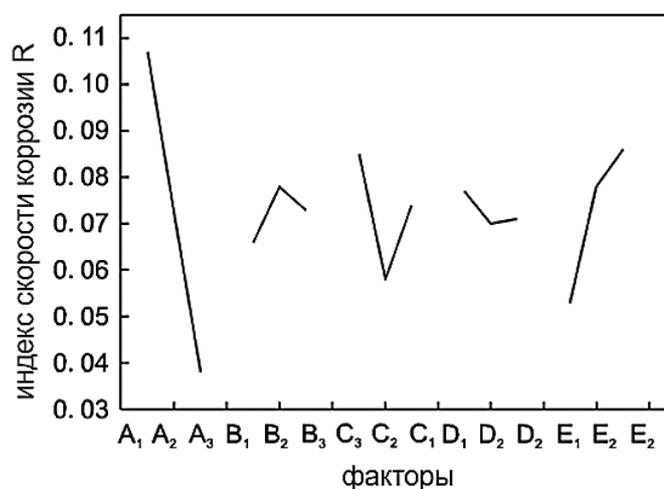


Рисунок 1.9 – Связь фактора и результатов эксперимента.

Диапазон $\Delta R = R_{\text{макс}} - R_{\text{мин}}$ может быть рассчитан на основе наилучшего результата и наихудшего результата, который может использоваться для выражения влияния изменения каждого параметра на скорость коррозии.

Результаты расчетов, следующие:

$$\Delta R_A > \Delta R_E > \Delta R_C > \Delta R_B > \Delta R_D$$

То есть влияние на скорость коррозии:

$$\text{Cl}^- > \text{Температура} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Br}^-$$

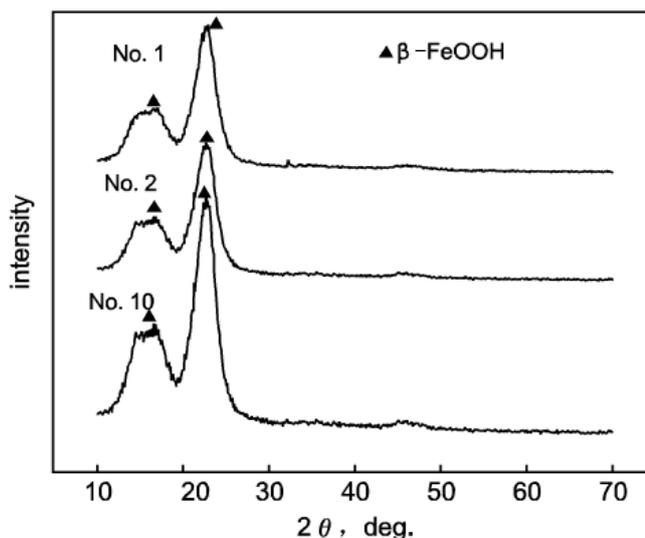


Рисунок 1.10 – Рентгенограмма стали С105 после экспериментов № 1, 2 и 10

На рисунке 1.10 представлена дифрактограмма продуктов коррозии экспериментов 1, 2 и 10. Видно, что продуктами коррозии в основном является β -FeOOH. В растворе основными продуктами коррозии являются α -FeOOH и β -FeOOH, а также присутствует большое количество Cl^- . β -FeOOH является основным продуктом коррозии и наиболее вредным для углеродистой стали, потому что структура β -FeOOH содержит Cl^- .

1.5 Применения наночастиц ZnO для антикоррозионной обработки стали

Композитные материалы, состоящие из НЦ ZnO в различных полимерных матрицах, демонстрируют превосходные характеристики с точки зрения коррозионной стойкости, поскольку присутствие наночастиц улучшает свойства простых покрытий в двух аспектах. Первый эффект - в активном антикоррозионном действии самого материала ZnO, а второй заключается в

повышении барьерных характеристик полимерного покрытия в присутствии нанопорошка ZnO в качестве наполнителя [18].

В работе [19] систематически изучена устойчивость к коррозии низкоуглеродистой стали с покрытием из наночастиц ZnO. Наночастицы ZnO со средним диаметром в диапазоне 18–22 нм были нанесены на низкоуглеродистую сталь в растворе никелевой ванны. Антикоррозионные свойства мягкой стали с покрытием были тщательно протестированы в 3,5% растворе NaCl путем измерения потенциодинамической поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса. Покрытие НЧ ZnO показало отличную защиту от коррозии, и экранирующая способность находится в диапазоне 86–95%. Введение наночастиц ZnO улучшило процесс производства мягкой стали во всех исследуемых коррозионных средах.

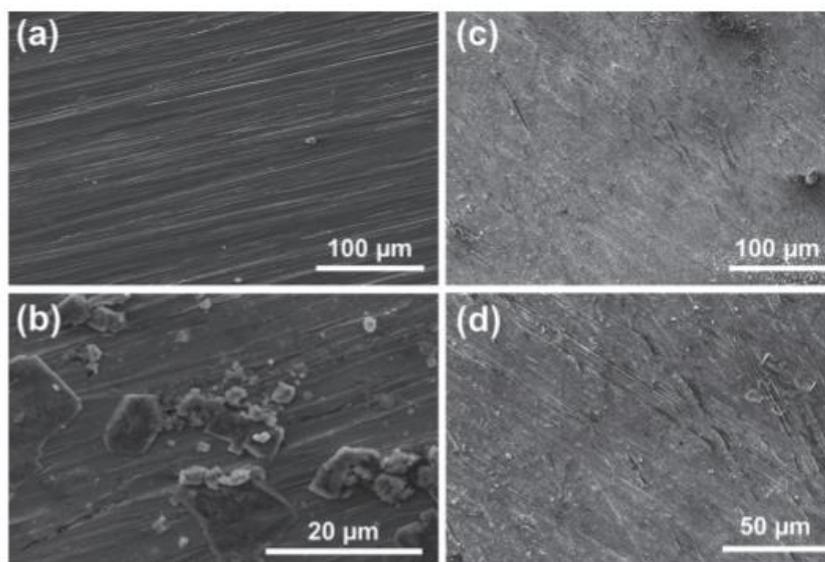


Рисунок 1.11 – СЭМ-изображения (а) низкоуглеродистой стали без покрытия (b) с покрытием НЧ ZnO (c) без покрытия, погруженной в 3.5% раствор NaCl (d) с покрытием НЧ ZnO, погруженной в 3.5% раствор NaCl.

Сталь с покрытием НЧ ZnO после погружения на 24 часа в 3,5% -ный электролит NaCl (рис. 1.11 (d)), не показал никаких трещин или дефектов. Покрытие выглядело более плотным и однородным, однородной и сплошной плотноупакованной структурой на мягкой стали и обеспечивало более высокую защиту от коррозии металлической основе.

Кроме того, нанопорошки оксида цинка часто используются в качестве наполнителей для синергии с полимерными покрытиями для повышения барьерных свойств полимерного покрытия, образуя нанокompозитное покрытие.

В работе [20] показан синтез нанокompозитных покрытий EPZ (эпоксид-полидиметилсилоксан-ZnO) проводился с постоянным составом EP (эпоксидная смола): h-PDMS (полидиметилсилоксан-гидроксильный конец) как 70:30 путем добавления 1 мас. % ZnO. Был проведен подробный сравнительный анализ между EPC (эпоксидно-полидиметилсилоксановым контролем) и покрытиями, усиленными ZnO, для определения влияния загрузки ZnO на различные свойства. Включение ZnO в EPC привело к увеличению среднеквадратичной шероховатости до 126,75 нм и улучшению гидрофобности, показав максимальный контактный угол $123,5^\circ$ при низкой поверхностной энергии 19,75 мН/м нанокompозитного покрытия по сравнению с контрольным покрытием. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали улучшение температуры стеклования нанокompозитных покрытий с самой высокой T_g , полученной при $83,69^\circ\text{C}$ в случае загрузки 1 масс. % ZnO. Увеличение гидрофобности системы сопровождалось улучшением антикоррозионных характеристик, демонстрируя 98,8% эффективность ингибирования коррозии (СІЕ) по сравнению с контрольным покрытием и более низкую скорость коррозии $0,12 \times 10^{-3}$ мм/год, демонстрируя улучшенную барьерную способность против коррозии стальных подложек.

В работе [21] наночастицы ZnO и отвердитель (ТЕРА) добавляли в эпоксидную смолу при надлежащем перемешивании с помощью магнитной мешалки до полного смешивания. Покрытие наносили на стальную подложку методом окунания. Толщина сухой пленки всех покрытий составляет 70 ± 10 мкм. Покрытые стали были погружены в тестовые растворы (3 мас. % NaCl и 3 мас. % щавелевой кислоты).

Активные переменные растворения, включая сопротивление переносу заряда (R_{ct}), потенциал коррозии (E_{corr}) и плотность тока коррозии (I_{corr}), приведены в таблице 1.5 для неингибированной и ингибированной стали.

Заметно, что добавление ZnO в обычное эпоксидное покрытие существенно увеличило сопротивление переносу заряда R_{ct} в 32 раза в 3% растворе NaCl и в 11 раз в 3% растворе щавелевой кислоты. По сравнению с голым и обычным эпоксидным покрытием, сталь с нанокompозитным покрытием ZnO-Еpoxy демонстрирует значительную пассивность с почти низкой плотностью тока в обеих коррозионных средах. Увеличение эффективности ингибирования %IE при включении ZnO связано с образованием защитного слоя на поверхности сплава из низкоуглеродистой стали вследствие адсорбции молекулы ингибитора наноксидом цинка. Значительное снижение скорости коррозии указывает на эффективность ингибитора наноксида цинка в простом эпоксидном покрытии.

Таблица 1.5 – Параметры EIS и коррозии для низкоуглеродистой стали без покрытия и с покрытием после 2 часов погружения

Образец	Агрессивная среда	R_{ct}, Ω	$E_{Corr}, мВ$	$I_{Corr}, \mu A/cm^2$	%IE	Скорость коррозии, м / год
Подложка	3% NaCl	180,9	-987,7	696,996	–	0,00818
	3% щавелевой кислоты	123,6	531,84	637,229	–	0,00748
Эпоксидная смола	3% NaCl	3629	-822,8	12,194	95,01	0,00014
	3% щавелевой кислоты	42,1	512,62	20,270	85,32	0,00023
Эпоксидно-ZnO	3% NaCl	5852	-609,2	3,852	96,90	0,00004
	3% щавелевой кислоты	1424	498,223	13,951	91,32	0,00016

В работе [22] исследовали полиакриламидные наночастицы размером 20 нм, которые были получены методом эмульсионной полимеризации. Нанокompозиты состоят из функционального ядра наночастиц оксида цинка, окруженные оболочкой из полиакриламида, также были приготовлены методом эмульсионной полимеризации *in situ*.

Кривые анодной и катодной поляризации были построены в отсутствие и в присутствии синтезированных ПАМ (полиакриламид), НЧ ZnO/ПАМ (1, 5 и 10% ZnO) в качестве ингибиторов, как показано на рисунке 1.12. Поляризационные кривые показали, что плотность тока коррозии ($I_{Corr.}$) уменьшалась при увеличении концентрации ZnO по сравнению с раствором без

ингибитора, что свидетельствует об образовании хорошего защитного слоя на поверхности углеродистой стали и эффективности ингибирования коррозии.

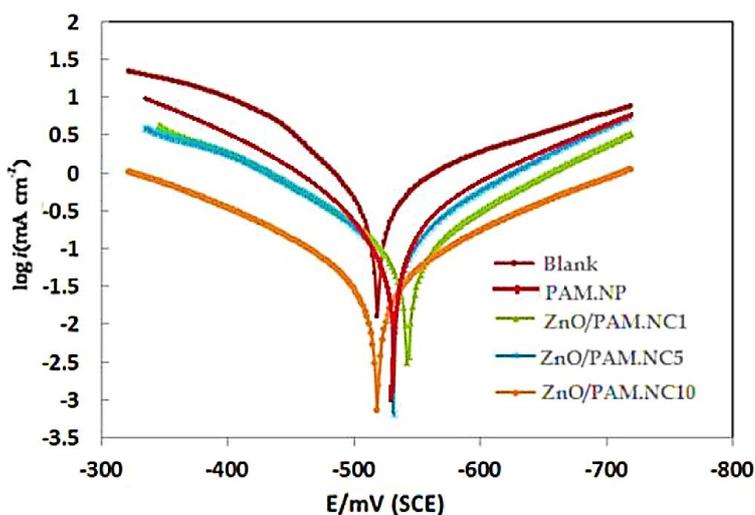


Рисунок 1.12 – Поляризационные кривые для углеродистой стали в 1М НСl в отсутствие и в присутствии различных концентрациях НЧ ZnO/ПАМ

В работе [23] ученые разработали нанокompозитное покрытие из оксида цинка (ZnO)/полиуретана (ПУ) с использованием массивов ZnO в качестве неорганических каркасов и полиуретана в качестве полимерной матрицы. Эксперименты проводились на нержавеющей стали.

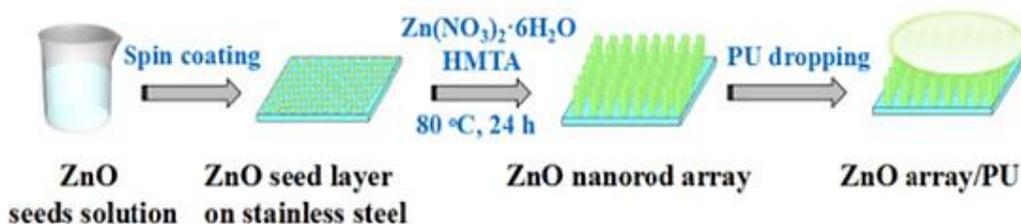


Рисунок 1.13 – Принципиальная схема процесса синтеза массива ZnO/ПУ

Столбчатые массивы ZnO получали из нитрата цинка и гексаметилентетрамина методом выращивания с последующим добавлением связующего ПУ (рис. 1.13). Массивы ZnO расположены перпендикулярно подложке стали и состоят из массивных наностержней с шестигранными концами. Массивы ZnO – это гексагональный вюрцит. Во время синтеза массивов ZnO использовались различные концентрации нитрата цинка 0,025M, 0,05M и 0,075M (в статье помечены ZnOarray/PU-1, ZnOarray/PU-2 и ZnOarray/PU-3). Размер наностержней максимально достигал ≈ 700 нм.

Значения потенциала коррозии (E_{corr}) и плотности тока коррозии (I_{corr}) засчитывались из поляризационных кривых Тафеля (рис. 1.14). При модификации ПУ и добавлении различных количеств ZnO E_{corr} становится более положительным, а значение I_{corr} уменьшается. Чем ниже ток поляризации, тем выше коррозионная стойкость. Наибольшее значение I_{corr} нанокompозитных покрытий составило $0,578 \times 10^{-9}$ А/см ($E_{\text{corr}} = -0.235$ В), что на три порядка меньше, чем у подложки стали. Результаты показывают, что покрытия ZnO/ПУ инертны к коррозии в 3,5% -ный раствор NaCl. Это объясняется сшитой барьерной структурой ПУ и наностержней ZnO. Коррозионную стойкость можно регулировать количеством ZnO в покрытиях.

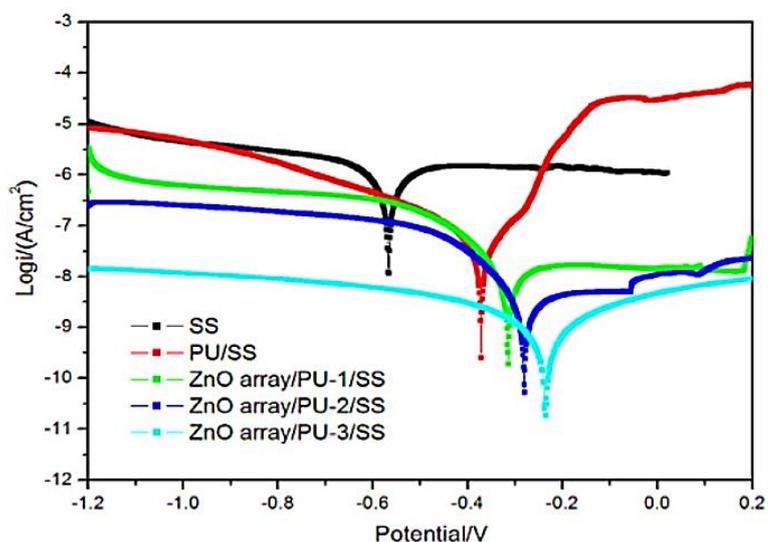


Рисунок 1.14 – Кривые потенциодинамической поляризации образцов в 3,5 мас. % NaCl

По результатам анализа несколько различных антикоррозионных покрытий на основе наночастиц ZnO или гибридных наночастиц, представленных в данной работе, была составлена критериальная таблица, для сравнения их антикоррозионные свойства.

В таблице 1.6 представлены сравнительные характеристики, полученные в различных исследованиях.

Таблица 1.6 – Критериальный анализ антикоррозионных покрытий на основе НЧ ZnO

Источник	Основа покрытия	Сложность нанесения покрытия	Размер НЧ и ГНЧ	Коррозионная среда	$E_{\text{согг}}, \text{В}$	$I_{\text{согг}}, \text{мкА/см}^2$	Эффективность защиты, % ИЕ	Скорость коррозии (мм / год)
[19]	НЧ ZnO-0.1г	1	18-22 нм	3.5% масс. Раствор NaCl	-0.704	39.82	86.56	1.858
	НЧ ZnO-0.2г				-0.672	35.75	90.64	1.668
	НЧ ZnO-0.3г				-0.673	20.45	92.13	0.95
	НЧ ZnO-0.4г				-0.682	12.7	94.23	0.57
	НЧ ZnO-0.5г				-0.715	6.35	95.02	0.29
[20]	Эпоксид-полидиметил силоксан-НЧ ZnO.	3	20 нм	3.5% масс. Раствор NaCl	-0.631	0.01	98.8	0.12×10^{-3}
[21]	Эпоксид + НЧ ZnO	2	20-25 нм	3% масс. Раствор NaCl	-0.609	3.852	96.9	0.04
				3% масс. Раствор щавелевой кислоты	-4.982	13.951	91.32	0.16
[22]	Полиакриламид + НЧ ZnO 1% масс.	2	20 нм	1 М Раствор HCl	-0.55	231	56.08	-
	Полиакриламид + НЧ ZnO 5% масс.				-0.545	101	80.79	-
	Полиакриламид + НЧ ZnO 10% масс.				-0.52	31.2	94.06	-
[23] *	Массив нано-ZnO + полиуретан - 1	4	8 нм	3.5% масс. Раствор NaCl	-0.303	0.741×10^{-2}	-	-
	Массив нано-ZnO + полиуретан - 2				-0.272	0.195×10^{-2}	-	-
	Массив нано-ZnO + полиуретан - 3				-0.235	0.578×10^{-3}	-	-

* Подложка - нержавеющая сталь; остальные - низкоуглеродистая сталь.

Из представленных в таблице 1.6 значений можно сделать следующие выводы:

- как покрытия на основе простых наночастиц ZnO или гибридных наночастиц, так и композитные нанопокрyтия на их основе в сочетании с

полимерами обеспечивают более высокую защиту от продуктов коррозии стали в нейтральной среде, чем в кислой.

- увеличение концентрации наночастиц ZnO в покрытии в определенной степени положительно влияет на антикоррозионные свойства покрытия.

- Технология процесса осаждения покрытий на основе чистых наночастиц ZnO относительно проста, но их эффективность защиты от коррозии также низка по сравнению с композитными покрытиями.

- сравнивая источники [20] и [21], можно сделать вывод, что добавление полидиметилсилоксан в композитное покрытие Эпоксид - НЧ ZnO образует сшитую сетевую структуру, которая способствует коррозионной стойкости композитного покрытия, в то время как получение покрытия становится затруднительным.

- среди проанализированных покрытий композитное структурное покрытие Массив nano-ZnO + полиуретан - 3 имеет самую высокую антикоррозионную эффективность, но его подложкой является нержавеющая сталь с собственными сильными антикоррозионными свойствами, и исследований этого покрытия для низкоуглеродистой стали не найдено; а для других покрытий подложкой является низкоуглеродистая сталь, и композитное покрытие Эпоксид - полидиметилсилоксан - НЧ ZnO имеет самую высокую антикоррозионную эффективность.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объекта исследования выступали образцы инструментальной стали марки У8А, химический состав которой представлен в таблице 2.

Таблица 2.1 – Химический состав стали У8А (масс. %)

Химический состав стали У8А (масс. %)							
С	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
0,75-0,84	0,17-0,33	0,17-0,28	<0,025	<0,018	<0,2	<0,25	<0,25

Перед испытанием часть образцов стали были подвергнуты обработке ингибитором коррозии, который представлял собой наночастицы ZnO, распределенных в тиомочевине. Полученную суспензию наночастиц ZnO в тиомочевине перед нанесением на поверхность стальных образцов подвергали воздействию ультразвуковых волн с целью уменьшения степени агломерации наночастиц в жидкости. Нанесение ингибитора коррозии осуществлялось путем полного погружения образцов стали У8А в раствор тиомочевины, содержащего наночастицы ZnO, после чего образцы вынимали из раствора и их поверхность протирали тканью с нанесенным ингибитором.

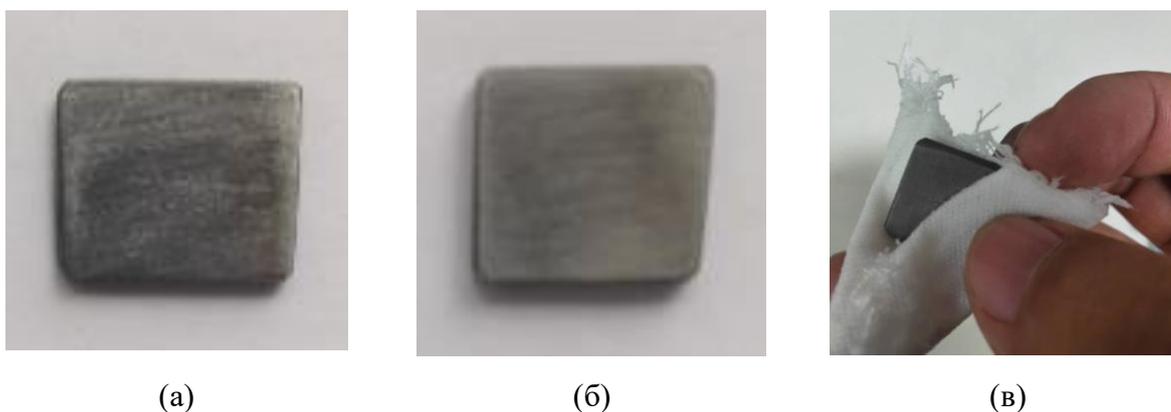


Рисунок 2.1 – Общий вид поверхности образцов стали У8А: (а) – образец стали У8А без ингибитора, (б) – образец стали У8А после обработки ингибитором, (в) – процесс нанесения ингибитора с помощью ткани, смоченной в ингибиторе

2.2 Подготовка нанопорошки ZnO методом распылительной сушки

Технология нано-распылительной сушки — это новое поколение сушильных технологий для прямой сушки наночастиц в одном рукаве, в которых инновационно используются вибрирующие сетчатые распылители и высокоэффективный электростатический порошокосборник. По сравнению с другими методами сушки, устройство подходит для производства тонких частиц с удовлетворительным выходом, даже для небольших количеств образцов (миллиграммы). Процесс нагрева является щадящим, что помогает сохранить стабильность термочувствительного материала.

Нано-распылительная сушилка В- 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.

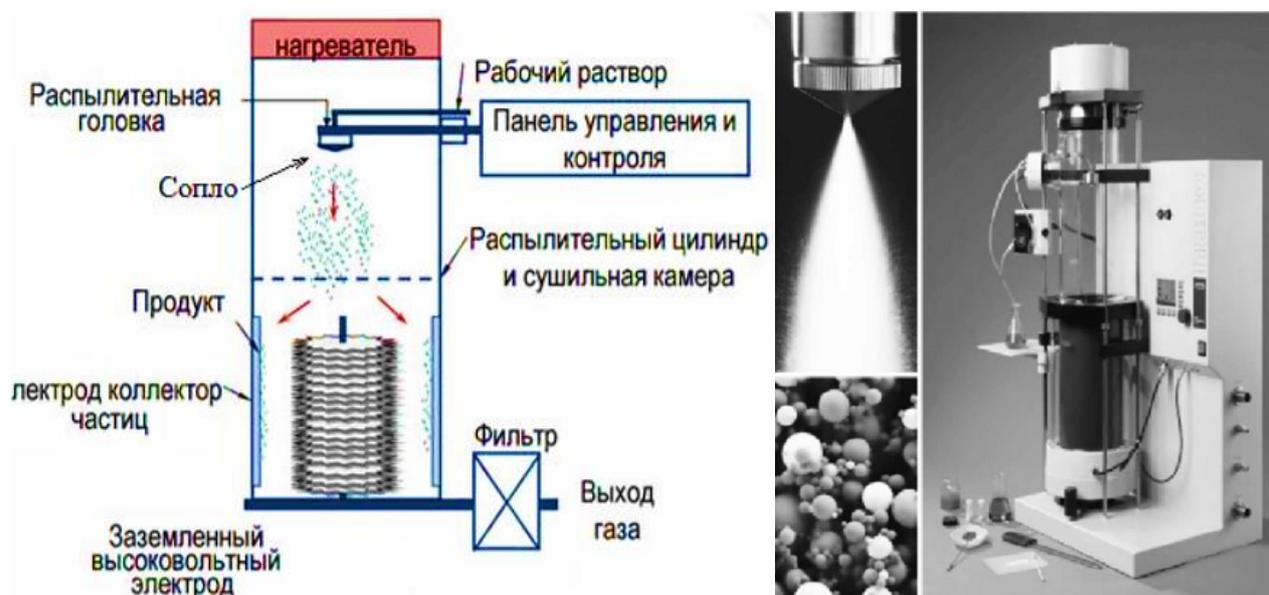


Рисунок 2.2 – Схема работы установки Nano Spray Dryer В-90

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.

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.

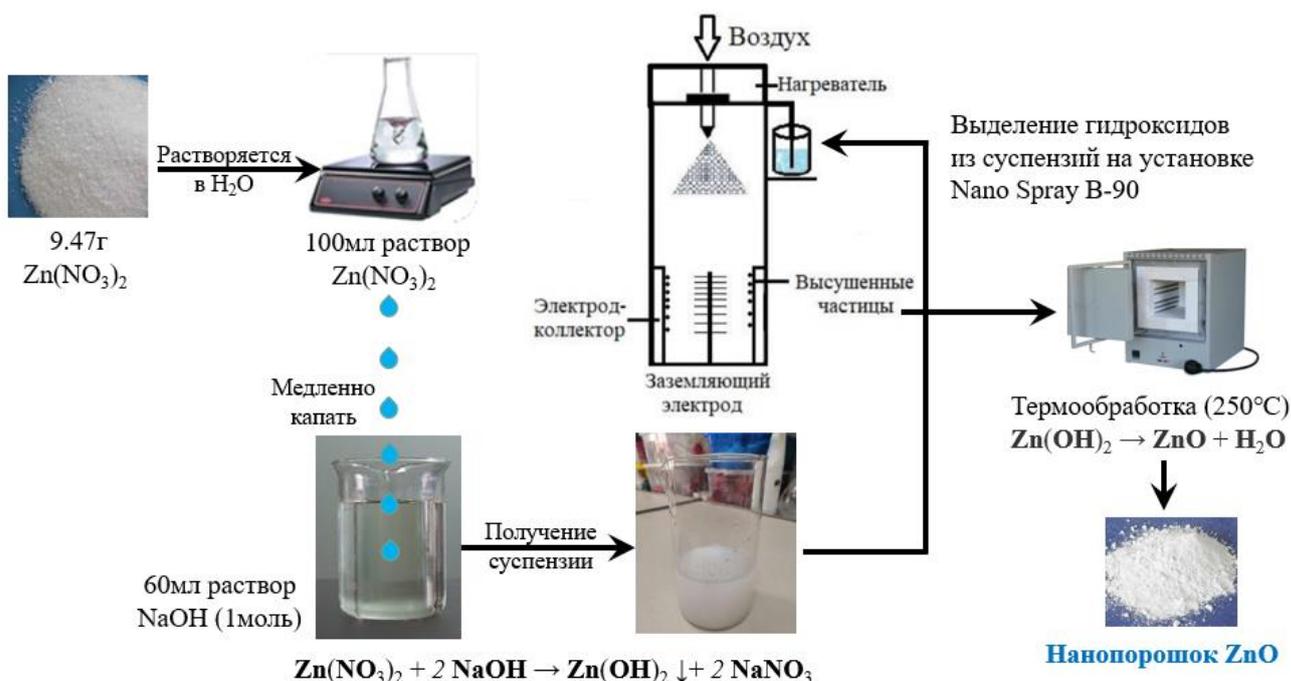


Рисунок 2.3 – Процесс получения наночастиц ZnO с помощью распылительной сушки

На рисунке 2.3 представлена схема процесса получения наночастиц ZnO с помощью распылительной сушки. Суспензию для распылительной сушки готовят следующим образом: 100 мл раствора нитрата цинка (0,5 моль / л) медленно и равномерно добавляют в 60 мл раствора гидроксида натрия (1 моль / л), чтобы получить суспензию гидроксида цинка. Потом выделение гидроксидов из суспензий на установке Nano Spray B-90. В ходе эксперимента использовали

следующие параметры распылительной сушилки: скорость газового потока 103-105 л/мин, относительная интенсивность распыления – 45 - 59 %, $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 31 \text{ Па}$. Нанопорошки собираются из цилиндра и отжига при температуре $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч.

2.3 Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) — это использование электронной пушки для испускания электронного пучка, который фокусируется и затем сканируется по поверхности образца в виде растровой схемы для наблюдения и анализа состава, морфологии и структуры образца путем обнаружения сигналов, генерируемых при взаимодействии электронов с образцом. Падающие электроны взаимодействуют с образцом и возбуждают разнообразную информацию, такую как вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, электроны поглощения, осциллирующие электроны, катодолюминесценция и характеристические рентгеновские лучи (рисунок 2.4).

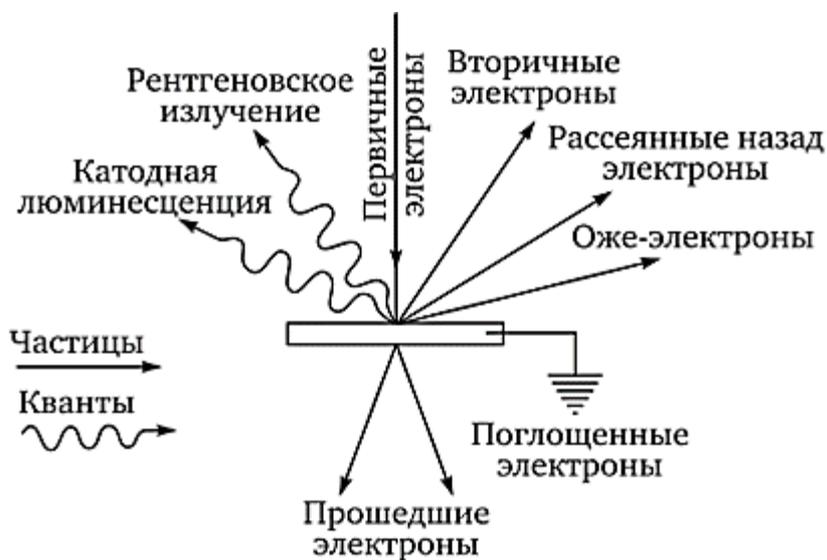


Рисунок 2.4 – Различные сигналы, возникающие при взаимодействии электронов с образцом

Наиболее распространенным способом растровый электронной микроскопии является обнаружение вторичных электронов, испускаемых атомами, возбужденными электронным пучком. Количество вторичных электронов, которые могут быть обнаружены, зависит от отображения образца, а

также от других факторов. Сканируя образец и используя специальный детектор для сбора испускаемых вторичных электронов, создается изображение, которое показывает морфологию поверхности. Также можно получить изображение поверхности образца с высоким разрешением в трех измерениях, определяя структуру поверхности образца [24].

По сравнению с оптической, а также просвечивающей электронной микроскопией и другими методами аналитического анализа, РЭМ обладает многими преимуществами, такими как: - высокое разрешение; - широкий диапазон фокусировки; - простота подготовки образца; - простота визуализации (сравнение изображений РЭМ часто не требует специальной обработки зрительного восприятия); - высокая информативность (возможность использования различных сопутствующих микрондочных методов анализа) [25].

2.4 Коррозионные испытания

Коррозионные испытания проводились в лабораторных условиях путем воздействия различных агрессивных сред на стальные образцы У8А до и после нанесения на их поверхность ингибитора.

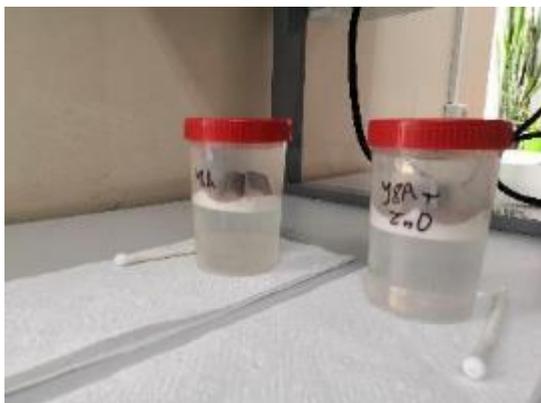


Рисунок 2.5 – Моделирование морской воды и коррозионных испытаний в растворе NaCl

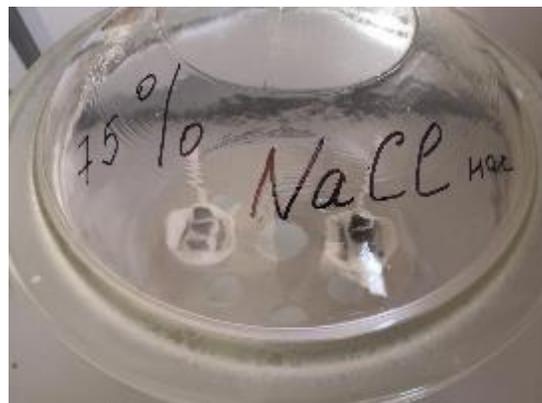


Рисунок 2.6 – Моделирование коррозионных испытаний в соляном тумане

Испытания были выполнены путем полного погружения исследуемых образцов стали в раствор, имитирующего морскую воду (состав раствора: 18 г морской соли на 1 л. воды), 9%-ный водный раствор NaCl и моделирования среды соляного тумана реализовано с использованием перенасыщенного раствора NaCl

в эксикаторе при комнатной температуре влажность соляного тумана составляет 75%. Общее время выдержки исследуемых образцов в среде морской воды составляло 14 суток.

В таблице 2.2 приведены наименование образцов, время выдержки и агрессивные среды для испытания на коррозию.

Таблица 2.2 – Наименование образца, время выдержки и агрессивные среды для испытания на коррозию

Образцы	Время выдержки, сут.	Атмосфера коррозионных испытаний		
		Морская вода (18 г. морской соли на 1 л. воды)	Соляной туман (перенасыщенный раствор NaCl в эксикаторе)	NaCl 9%-ный водный раствор
Сталь У8А	7	У8А_М-7	У8А_С-7	У8А_Н-7
	14	У8А_М-14	У8А_С-14	У8А_Н-14
Сталь У8А+ ингибитор ZnO	7	У8А-ZnO_М-7	У8А-ZnO_С-7	У8А-ZnO_Н-7
	14	У8А-ZnO_М-14	У8А-ZnO_С-14	У8А-ZnO_Н-14

2.5 Методика рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ является основным методом исследования, который используется для определения фазового состава продуктов коррозии, имеющих кристаллическую структуру. Это обусловлено тем, что с помощью рентгенофазового анализа может быть проведен как качественный, так и количественный анализ фазового состава продуктов коррозии вне зависимости от вида коррозионного процесса, механизма коррозии, природы коррозионной среды и характера разрушения исследуемого образца. Соединения железа, которые образуются в процессе коррозионных испытаний, позволяют судить об условиях, в которых протекает процесс коррозии. На основании этого могут быть выявлены механизмы коррозионного разрушения исследуемых образцов и параметры среды, что позволит определить наиболее эффективные способы защиты их поверхности от коррозии [26].



Рисунок 2.7 – Общий вид рентгеновского дифрактометра XRD-7000s (Shimadzu)

Исследование фазового состава продуктов коррозии, формируемых на поверхности стальных образцов до и после нанесения ингибитора осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии [27] на дифрактометре «XRD-7000s» (Shimadzu, Япония) (рис. 2.7). Съемка дифракционного спектра объектов стали проводилась при непрерывном 2θ -сканировании с фокусировкой по Брэггу-Брентано в излучении медного анода (длина волны излучения $\text{Cu K}\alpha \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Съемка велась с полированной поверхности с шагом 0.03° , время экспозиции составляло 1,5 секунд. Профильный анализ и количественная обработка дифрактограмм были выполнены с использованием программного пакета PowderCell. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием базы порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) картотеки ICDD.

4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Темой дипломного проекта является «Исследование структурно-фазового состояния продуктов коррозии инструментальной углеродистой стали».

Коррозия сталей является одной из основных проблем в промышленности, поскольку она причиняет серьезный ущерб промышленному оборудованию и окружающей среде. В настоящее время разработано множество методов защиты стали от коррозии. Исследования доказали, что ингибиторы коррозии могут эффективно замедлять скорость коррозии стали с помощью электрохимических и физических методов. Таким образом, изучение фазового состава и структуры стали и продуктов коррозии стали является очень актуальным направлением. Целью данной ВКР является исследованием фазового состава продуктов коррозии инструментальной углеродистой стали марки У8А при воздействии различных агрессивных сред. Рассмотрено влияние наночастиц ZnO на коррозионное поведение стали У8А.

Основная цель данного раздела – оценить перспективы разработки ингибиторов коррозии на основе нанопорошков ZnO, задействованных в данной работе, и спланировать финансовую и коммерческую ценность конечного продукта, представленного в рамках исследовательской программы. 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 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В последнее десятилетие контроль скорости коррозии металла наноматериалами – это способ подчеркнуть новое открытие в области нанотехнологий. Наноматериалы обладают более высокой адгезионной способностью и являются хорошими добавками для ингибиторов коррозии благодаря большой пропорции поверхности к объему по сравнению с их обычными макроскопическими материалами.

В данной ВКР предлагается использовать частицы ZnO в качестве ингибитора коррозии. Воздействие металлов на растворы наночастиц позволяет расположить их в основном в трещинах, сглаживая дефектные поверхности и, таким образом, повышая коррозионную стойкость. Полученные продукты представляют практический интерес для решения проблем защиты стали от коррозии. Предлагаемое в исследовании решение актуально как для производителей деталей из низколегированной стали, компаний транспортировки металлоизделий, так и для предприятий, эксплуатирующих металлическое оборудование и нефтеперерабатывающих компаний.

4.1.2 Анализ конкурентных решений

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

В процесс исследования рассматривались две конкурирующие разработки:

1. Исследование гидрофобного нано-TiO₂ покрытия и его свойств для коррозионной защиты металлов (к1);

2. Исследование антикоррозионной способности наносмешанного оксида металла пигментное дисперсное алкидное покрытие и его оптимизация для стали А36 (к2).

В таблице 4.1 представлено сравнение разработок-конкурентов и разработки данного НИ с точки зрения технических и экономических критериев оценки эффективности.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

№	Критерии оценки	Вес критерия V_i	Баллы			Конкурентоспособность		
			B_{Φ}	B_{K1}	B_{K2}	K_{Φ}	K_{K1}	K_{K2}
	1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности								
1	Устойчив к агломерации	0,14	5	3	3	0,7	0,42	0,42
2	Размер частицы	0,13	5	2	4	0,65	0,26	0,52
3	Выдерживание высоких температур	0,08	4	5	1	0,32	0,4	0,08
4	Коррозионная стойкость	0,08	5	3	2	0,4	0,24	0,16
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	3	5	0,12	0,09	0,15
3	Предполагаемая цена	0,08	5	3	5	0,4	0,24	0,4
4	Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	4	3	0,4	0,32	0,24
5	Финансирование научной разработки конкурентных товаров и разработок	0,03	5	5	4	0,15	0,15	0,12
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	3,36	3,33

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.

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.

Расчет конкурентоспособности, на примере стабильности срабатывания,

определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i$$

где K – конкурентоспособность проекта; B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл i -го показателя.

Из анализа существующих конкурентных технических решений (табл. 1.1) следует, что предлагаемая технология использования золь наночастиц ZnO в качестве ингибиторов коррозии основана на новых способах изготовления высокоэффективных антикоррозионных суспензии вводя наночастицы в состав традиционных ингибиторов. Кроме того, можно отметить, что у конкурентов комплексный подход к проблеме коррозии практически не описан. Основная часть исследования описывает либо методы очистки поверхности, либо методы ингибирования металлов. Важно отметить, что такие критерии, как эффективность ингибитора, устойчивость к агломерации и размер частиц, выше, чем у конкурентов, поэтому использование наночастиц ZnO в составе органических ингибиторов более перспективно.

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

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ представляет собой сводную таблицу, иллюстрирующую связь между внутренними и внешними факторами проекта. Целью данного анализа является описание сильных и слабых сторон проекта, выявление возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Матрица SWOT представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Матрица SWOT-анализа

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

На втором этапе на основании матрицы SWOT строятся интерактивные матрицы возможностей и угроз, позволяющие оценить эффективность проекта, а также надежность его реализации. Соотношения параметров представлены в таблицах 4.3–4.6.

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и сильные стороны»

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

Таблица 4.4 – Интерактивная матрица проекта «Возможности проекта и слабые стороны»

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

Таблица 4.5 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и сильные стороны»

Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4
	У1	+	+	+	+
	У2	–	+	–	–
	У3	–	–	–	–
	У4	–	–	–	–

Таблица 4.6 – Интерактивная матрица проекта «Угрозы проекта и слабые стороны»

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

Результаты анализа представлены в итоговую таблицу 4.7.

Таблица 4.7 – Итоговая таблица SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта С1. Простое в сборке и обращении оборудование. С2. Квалифицированная проектная команда С3. Доступность сырья. С4. Наличие бюджетного финансирования.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта Сл1. Дороговизна оборудования Сл2. Получение продукта в малых количествах Сл3. Необходимость поддерживать качество готового продукта Сл4. Высокие требования к точности изготовления продукта.</p>
<p>Возможности В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на технологию. В3. Получение чистого продукта. В4. Спрос на экологически безопасную продукцию.</p>	<p>Направления развития В1С1С2С3. Оборудование ИШНПТ ТПУ позволяют изготавливать изделия по данной технологии. В2С1С3. Высокая эффективность продукции с экологичностью позволяют расширить спрос, использование новейшей информации и технологий соответствует потенциальному спросу на новые разработки. В3С2С3. Высокая антикоррозионные свойства продукции являются хорошим основанием для внедрения</p>	<p>Сдерживающие факторы В1Сл3Сл4. Никакие возможности оборудования не убергут на 100% продукцию от погрешностей и неточностей. В2Сл1Сл2Сл4. Появлению спроса может помешать наличие традиционных предложений на рынке ингибиторов.</p>

	технологии в промышленные области. В4С2С3С4. Простота изготовления, использование малого объема сырья, высокая коррозионная стойкость продукции являются основой для экспорта за рубеж и выхода на мировой рынок.	
Угрозы У1. Отсутствие спроса на технологии производства У2. Ограничения на экспорт технологии У3. Введения дополнительных государственных требований к стандартизации и сертификации продукции У4. Возможный рост стоимости сырья	Угрозы развития У1С1С2С3С4. Несмотря на снижение стоимости разработок конкурентов, наши продукты имеют лучшие механические свойства, больше перспектив развития. У1С2. Наши продукты обладают лучшими механическими свойствами, являются более привлекательными мировом рынке	Уязвимости: У2Сл1Сл2 Недостаточность литературных данных, долгая реализация цикла производства вместе с исследованиями могут дать выиграть время конкурентам.

В результате SWOT-анализа показано, 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.

4.2 Инициация проекта

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.

Информацию по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидание заинтересованных сторон
Производители ингибиторов коррозии	Разработанная методика по изготовлению зольных суспензии на основе традиционных органических ингибиторов коррозии сдобавлением наночастиц
Производителей деталей из низколегированной стали	Эффективная технология защиты стальных изделий от атмосферной и солевой коррозии
Студент	Выполненная выпускная квалификационная работа. Получение высшего образования.

В таблице 4.9 представлена информацию о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4.9 – Цели и результаты проекта

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

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 4.10 демонстрирует ограничения проекта.

Таблица 4.10 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения
Бюджет проекта	300 000 рублей
Источник финансирования	НИТПУ
Сроки проекта	03.02.2022 – 30.05.2022
Фактическая дата утверждения плана управления проектом	03.02.2022
Дата завершения проекта	30.05.2022

4.3 Планирование научно-исследовательских работ

4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

Важным этапом данного проекта является составления графика проведения научного исследования, который предназначен для распределения обязанностей по выполнению работ и определения временных рамок производимой работы. Данный раздел содержит этапов в рамках проведения научного исследования, а также в данном разделе проведено распределение исполнителей по видам работ.

Порядок этапов работ и распределение исполнителей для данной научно-исследовательской работы, приведен в таблице 4.11.

Таблица 4.11 — Список производимых задач и работ и их исполнители

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	Научный руководитель
	2	Составление и утверждение плана магистерской диссертации	Инженер, научный руководитель
Выбор способа решения поставленной задачи	3	Обзор научной литературы	Инженер
	4	Выбор методов исследования	Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Планирование эксперимента	Инженер, научный руководитель
	6	Получение наночастиц ZnO и подготовка образцов для коррозионных испытаний	Инженер
	7	Проведение коррозионных испытаний стали при воздействии различных агрессивных сред	Инженер
	8	Проведение рентгенофазового анализа продуктов коррозии стали	Инженер
Обобщение и оценка результатов	9	Обработка полученных данных	Инженер
	10	Оценка правильности полученных результатов	Инженер, научный руководитель
Оформление отчета по НИР	11	Составление пояснительной записки.	Инженер

4.3.2 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 человеко-днях и носит вероятностный характер, так как зависит от множества трудно учитываемых факторов.

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

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{мин}i} + 2t_{\text{макс}i}}{5},$$

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

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

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

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

$$T_{pi} = \frac{t_{\text{ож}i}}{Ч_i},$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, рабочие дни;

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

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

4.3.3 Разработка графика проведения исследования

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. В связи с этим необходимо воспользоваться формулой:

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

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

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

$k_{кал}$ – календарный коэффициент.

Календарный коэффициент определяется по формуле:

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

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

Расчеты временных показателей проведения научного исследования обобщены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Временные показатели проведения научного исследования

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

5. Планирование эксперимента	2	2	4	4	2,8	2,8	2,8	4
6. Получение наночастиц ZnO и подготовка образцов для коррозионных испытаний	-	7	-	9	-	7,8	7,8	11
7. Проведение коррозионных испытаний стали при воздействии различных агрессивных сред	-	8	-	10	-	8,8	8,8	13
8. Проведение рентгенофазового анализа продуктов коррозии стали	-	5	-	7	-	5,8	5,8	9
9. Обработка полученных данных	-	7	-	10	-	8,2	8,2	12
10. Оценка правильности полученных результатов	2	6	4	8	3,4	6,8	6,8	10
11. Составление пояснительной записки.	-	7	-	10	-	8,2	8,2	12
Итого	8	53	18	76	12,6	62,6	64,8	96

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

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Диаграмма Ганта

№	Вид работ	Исп	T_{ki} , кал. дн.	Продолжительность работ, 2022 г.												
				Февраль			Март			Апрель			Май			
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	Исп2	3	1												
2	Составление и утверждение плана магистерской диссертации	Исп1 Исп2	7	1	2											
3	Обзор научной литературы	Исп1	12		1	2										
4	Выбор методов исследования	Исп1	3			1										
5	Планирование эксперимента	Исп1 Исп2	4				1									
6	Получение наночастиц ZnO и подготовка образцов для коррозионных испытаний	Исп1	11				1	2								
7	Проведение коррозионных испытаний стали при воздействии различных агрессивных сред	Исп1	13					1	2	3						

№	Вид работ	Исп	T _{кi} , кал. дн.	Продолжительность работ, 2022 г.												
				Февраль			Март			Апрель			Май			
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
8	Проведение рентгенофазового анализа продуктов коррозии стали	Исп1	9													
9	Обработка полученных данных	Исп1	12													
10	Оценка правильности полученных результатов	Исп1	12													
11	Составление пояснительной записки.	Исп1	12													

Примечание:



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

4.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета научно-технического исследования учитывались все виды расходов, связанных с его выполнением. В этой работе использовать следующую группировку затрат по следующим статьям:

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

4.3.4.1 Материальные затраты НТИ

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 4.14).

Таблица 4.14 – Затраты на получение суспензии, состоящие из НЧ ZnO – 0,15 % и тиомочевины – 0,5 %.

№	Наименование статей	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Итого затраты, руб.
1	Тиомочевина ГОСТ 6344-73	кг.	0,1	347,80	34,78
2	Порошок цинка азотнокислый, кг.	кг.	0,295	1900	580,21
3	Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72	л.	1	14	14
4	Мыло туалетное	шт.	1	35	35
5	Очки защитные ГОСТ Р 12.4.013- 97	шт.	1	58	58
6	Перчатки резиновые, технические ГОСТ 20010-93, пар	пар.	1	12	12
Итого:					733,99

4.3.4.2 Затраты на специальное оборудование для научных работ

При приобретении специальное оборудование необходимо учесть затраты по его доставке и монтажу в размере 15% от его цены. Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного НТИ и имеющегося в данной научно-технической организации, учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации: рассчитывается по формуле:

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

где n – срок полезного использования.

Амортизация оборудования рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{H_A \cdot I}{12} \cdot m,$$

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

Результаты расчета затрат по данной работе представлены в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Затраты на оборудование

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

4.3.4.3 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:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p,$$

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_0} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.},$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.; F_0 – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического

персонала, раб. дней; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

- при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;
- при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$Z_{\text{он}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.}$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

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

– для инженера:

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

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 4.16 – 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 4.17 – Расчет основной заработной платы исполнителей

Исполнители НИ	$Z_{\text{мс}}$, руб	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$, руб	$Z_{\text{он}}$, руб	$T_{\text{р}}$, раб.дн.	$Z_{\text{осн}}$, руб
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,3	51285	2147,3	12,6	27055,98
Инженер	17000	0,3	0,2	1,3	33150	1743,1	62,6	109118,06
Итого:								136174,04

4.3.4.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 15% от основной заработной платы, работников, участвующих в выполнении работы. Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

– для руководителя:

$$З_{доп} = k_{доп} \cdot З_{осн} = 0,15 \cdot 27055,98 = 4058 \text{ руб.},$$

– для инженера:

$$З_{доп} = k_{доп} \cdot З_{осн} = 0,15 \cdot 109118,06 = 16367 \text{ руб.},$$

4.3.4.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$З_{внеб} = k_{внеб} (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (27055,98 + 4058) = 9566,19 \text{ руб.},$$

– для инженера:

$$З_{внеб} = k_{внеб} (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (109118,06 + 16367) = 37666,5 \text{ руб.},$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование).

4.3.4.6 Накладные расходы

Накладными расходами учитываются прочие затраты организации, например: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$\begin{aligned} З_{накл} &= (\text{сумма статей} 1 \div 5) \cdot k_{нр} \\ &= (733,99 + 3502,79 + 136174,04 + 20425 + 47232,69) \cdot k_{нр} = 208068,51 \cdot 0,2 = 41613,7 \text{ руб.} \end{aligned}$$

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 наночастиц оксида циркония как ингибитор в коррозии стали» по форме, приведенной в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Группировка затрат по статьям

Статьи							
1	2	3	4	5	6	7	8
Сырье, материалы	Амортизация	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов	Накладные расходы	Стоимость бюджета
733,99	3502,79	136174,04	20425	47232,69	208068,51	41613,7	249682,2

4.3.4.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется бюджет работы влияния наночастиц ZnO на коррозионное поведение стали У8А по форме, приведенной в таблице 4.19. В таблице также представлено определение бюджета затрат двух конкурирующих научно-исследовательских проектов.

Таблица 4.19 – Расчет итоговой бюджетной стоимости.

№	Наименование статьи	Сумма, руб.		
		Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1	Материальные затраты НИР	6142,38	3438,23	3052
2	Затраты на специальное оборудование	21334,64	9844,5	5188
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	136174,04	136174,04	141620,6
4	Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	20425	20425	21243,09
5	Отчисления во внебюджетные фонды	47232,69	47232,69	48859,11
6	Накладные расходы	35766	34255	43992,56
Итого бюджетная стоимость		249682,2	267075	251369

4.4 Определение ресурсной, 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 процессе 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 НИР рассмотрены:

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

2) Исследование гидрофобного нано-TiO₂ покрытия и его свойств для коррозионной защиты металлов (Аналог 2).

Интегральный финансовый показатель разработки рассчитывается как:

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

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

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

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения.

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Таблица 4.20 – Расчет Интегрального финансового показателя.

№ исполнения	Стоимость исполнения	Максимальная стоимость исполнения	Интегральный финансовый показатель
1. Текущий проект	249682,2	267075	0,935
2. Аналог 1	267075		1
3. Аналог 2	251369		0,941

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

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов выполнения НИР (I_{pi}) определен путем сравнительной оценки их характеристик, распределенных с учетом весового коэффициента каждого параметра (таблица 4.21).

Таблица 4.21 – Сравнительная оценка характеристик вариантов НИР

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Устойчив к агломерации	0,14	5	3	3
2. Размер частицы	0,13	5	2	4
3. Коррозионная стойкость	0,08	5	3	2
4. Эффективность работы	0,16	5	2	2
5. Реализация продукта	0,1	5	5	5
ИТОГО	1	3,05	1,74	1,92

Расчет интегрального показателя для разрабатываемого проекта:

$$I_{p-m.n} = 0,14 \cdot 5 + 0,13 \cdot 5 + 0,08 \cdot 5 + 0,16 \cdot 5 + 0,1 \cdot 5 = 3,05;$$

$$I_{p-a1} = 0,14 \cdot 3 + 0,13 \cdot 2 + 0,08 \cdot 3 + 0,16 \cdot 2 + 0,1 \cdot 5 = 1,74;$$

$$I_{p-a2} = 0,14 \cdot 3 + 0,13 \cdot 4 + 0,08 \cdot 2 + 0,16 \cdot 2 + 0,1 \cdot 5 = 1,92;$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки вычисляется на основании показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.i} = \frac{I_{p-исп.i}}{I_{финр}^{исп.i}},$$

$$I_{p-m.n} = \frac{3,05}{0,935} = 3,26, \quad I_{p-a1} = \frac{1,74}{1} = 1,74, \quad I_{p-a2} = \frac{1,92}{0,941} = 2,04.$$

Далее интегральные показатели эффективности каждого варианта НИР сравнивались с интегральными показателями эффективности других вариантов с целью определения сравнительной эффективности проекта (таблица 4.22).

Таблица 4.22 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,935	1	0,941
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,05	1,74	1,92
3	Интегральный показатель эффективности	3,26	1,74	2,04
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,53	0,63

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

Выводы по разделу

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. Результатом анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации НИР как наиболее подходящего и оптимального по сравнению с другими.

2. В ходе планирования для руководителя и инженера был разработан график реализации этапа работ, который позволяет оценивать и планировать рабочее время исполнителей. Определено следующее: общее количество дней для выполнения работ составляет 96 дней; общее количество дней, в течение

которых работал инженер, составляет 86 дней; общее количество дней, в течение которых работал руководитель, составляет 15 дней;

3. Для оценки затрат на реализацию проекта разработан проектный бюджет, который составляет 249682,2 руб.;

4. Результат оценки эффективности НИР показывает следующие выводы:

1) значение интегрального финансового показателя НИР составляет 0,935, что является показателем того, что НИР является финансово выгодной по сравнению с аналогами;

2) значение интегрального показателя ресурсоэффективности НИР составляет 3,05, по сравнению с 1,74 и 1,92;

3) значение интегрального показателя эффективности НИР составляет 3,26, по сравнению с 1,74 и 2,04, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в НИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.

Приложение А

STUDY OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF CORROSION PRODUCTS OF TOOL CARBON STEEL

Студент:

Группа	ФИО.	Подпись	Дата
4БМ02	Ван Синьсинь		

Консультант школы ИШНПТ:

Должность	ФИО.	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Божко И.А.	к.ф.-м.н.		

Консультант школы ШБИП:

Должность	ФИО.	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
старший преподаватель	Демьяненко Н.В.			

Chapter 1. Literary Review

1.1 Atmospheric corrosion products

Atmospheric corrosion products of iron, called rust, consist of various types of oxides, hydroxides, oxyhydroxides, and various crystalline and amorphous substances (chlorides, sulfates, nitrates, carbonates, etc.) that are formed by the reaction between iron and the atmosphere [1] (Table 1.1).

Table 1.1 – Potential corrosion products formed on the surface of iron and its alloys under the influence of various aggressive media [1]

Type	Name	Chemical formula
Oxides	Magnetite	Fe_3O_4
	Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Hydroxides	-	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
	Bernalite	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	Green rust	$e_x^{\text{III}} \text{Fe}_y^{\text{II}} (\text{OH})_{3x+2y-z} (\text{A}^-)_z$ where $\text{A}^- = \text{Cl}^-; \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$
	Ferrydrite	$\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$
Oxyhydroxides	Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$
	Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$
	Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$
	Feroxyhite	$\delta\text{-FeOOH}$
	Schwertmannite	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Other corrosion products not listed in Table 1.1 can also form into the marine environment, in some cases in rather significant amounts. These include iron chlorides (FeCl_2 и FeCl_3), $[\text{Fe}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_7]$, etc , which are very stable and therefore easily leached from the layers of corrosion products when exposed to the weather . Table 1.2 shows the types of iron corrosion that contain chlorine in their composition. Gilberg and Seeley [2] presented their findings that Cl^- ions may be present in iron corrosion products. So, in their work they note that FeCl_3 and FeOCl are unstable to hydrolysis and are converted into $\beta\text{-FeOOH}$.

Table 1.2 - Iron corrosion products containing Cl ions [2]

Name	Chemical formula
Ferrous chloride (lawrencite)	FeCl ₂
Ferric chloride (molysite)	FeCl ₃
Ferric oxychloride	FeOCl
Ferrous hydroxychloride	β-Fe ₂ (OH) ₃ Cl
Green rust	GR1 (GR Cl)
β-oxihydroxide (akaganeite)	β-FeOOH

After short-term atmospheric exposure, oxyhydroxides (lepidocrocite γ -FeOOH, goethite α -FeOOH, and akaganeite β -FeOOH) and oxides (magnetite Fe₃O₄ and maghemite Fe₂O₃) are the main crystalline products comprising the rust layers. The composition of the rust layer depends on the conditions in the aqueous adlayer and thus varies according to the type of atmosphere.

One issue that has not yet been fully understood is the content and composition of the amorphous rust phase. Scientists have often attempted to investigate the structure of corrosion products using qualitative and/or quantitative X-ray phase analysis. The amorphous phase is the difference between the sum of all fractions of the crystalline phase and 100%.

Scientists generally agree that lepidocrocite (γ -FeOOH) is the main crystalline corrosion product formed in the atmosphere. Akaganeite (β -FeOOH) also forms in seawater, where the surface electrolyte contains chlorides. As exposure time and rust layer thickness increase, the active lepidocrocite partially converts to goethite (α -FeOOH) and spinel (magnetite (Fe₃O₄)/maghemite (γ -Fe₂O₃)). An increase in the rate of Cl⁻ deposition in the air is accompanied by a decrease in the content of lepidocrocite in the rust and an increase in the content of goethite, akaganeite and spinel [3]. A common feature of the group of iron oxides and hydroxides is that they consist of different stacking of closely spaced oxygen/hydroxyl sheets, with different arrangement of iron ions in octahedral or tetrahedral intervals.

1.2 Structure and features of iron oxyhydroxides

There are many types of iron oxides, as many as seventeen kinds of iron oxides have been discovered so far, differing in their structure and physicochemical properties. Among them FeOOH (iron oxyhydroxides) is an important component of iron oxide, and it has many crystal forms in nature, mainly α -FeOOH (goethite), β -FeOOH (akageneite), γ -FeOOH (lepidocrocite), δ -FeOOH (feroxyhyte), etc. The crystal structure and physical parameters of iron oxyhydroxide are presented in Table 1.3.

Table 1.3 - Crystal structure and physical properties of iron oxyhydroxides

Chemical formula	Name	Crystal system	Lattice parameters	Space group	Density, g/cm ³	Colour
α -FeOOH	Goethite	Orthorhombic	a = 4,64, b = 10, c = 3,02 [Å]	Pbnm	3,3 – 4,3	shades of brown, yellow
β -FeOOH	Akageneite	Monoclinic	a = 10,561, b = 3,031, c = 10,483 [Å]; $\beta = 90.63^\circ$	I2/m	3 – 3,52	yellow-brown and red-brown to blackish brown
γ -FeOOH	Lepidocrocite	Orthorhombic	a = 3,88, b = 12,54, c = 3,07 [Å]	Cmc21	3,96 – 4,13	ruby-red, cherry-red, orange-brown, sometimes with a golden hue
δ -FeOOH	Feroxyhyte	Hexagonal	a = 2,93, c = 4,6 [Å]	unknown	4,2	brown

α -FeOOH, goethite. A mineral whose color varies from yellow (dispersed) to dark brown or black (coarse-crystalline). α -FeOOH is one of the most thermodynamically stable compounds among iron oxides, hydroxides and oxide-hydroxides. The structure of goethite was confirmed as a hexagonally closely packed array of O²⁻ and OH⁻ anions with Fe³⁺ in the center of the octahedron [1]. Two octahedrons form double chains of octahedrons formed by exchanging faces running parallel to the [0 0 1] direction. Fig. 1a shows that these chains are connected with neighboring double chains by splitting corners with one chain, and OH groups are connected with another O atom in the chain diagonally opposite. Belongs to the

orthorhombic syngony (Pnma or in another setting, Pbnm). Lattice parameters: $a=4.64$, $b=10$, $c=3.02$ Å [4]. Antiferromagnetic with Neel point $T_N=400$ K [5].

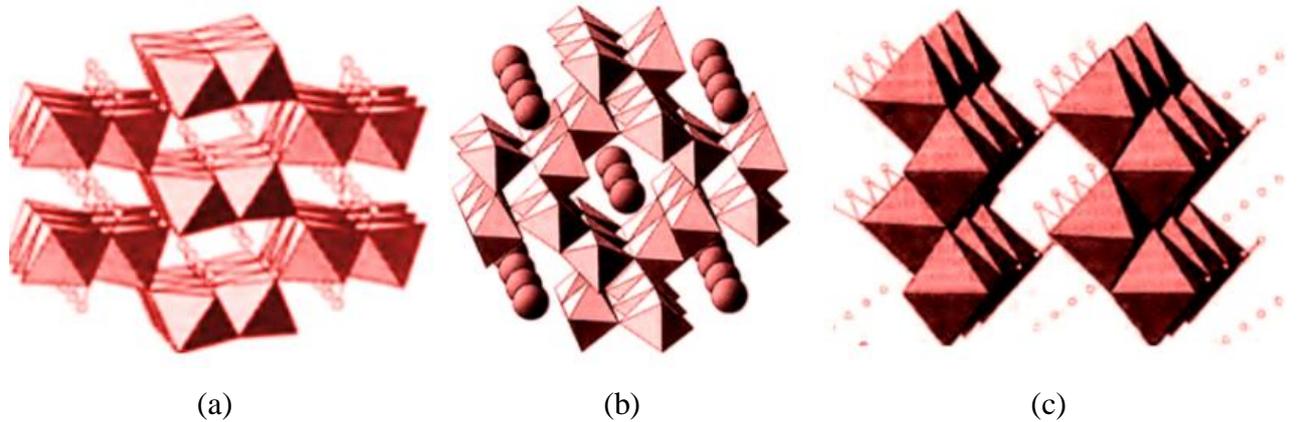


Figure 1.1 – Crystal structures of goethite α -FeOOH (a), akageneite β -FeOOH (b) and lepidocrocite γ -FeOOH (c) [1].

β -FeOOH, akageneite. The color varies from brown to bright yellow. β -FeOOH has a similar structure to manganese-barium hollandite ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$), which is a tetragonal crystal structure. It contains monoclinic crystals and each unit cell contains eight FeOOH. In contrast to the homogeneous α , γ -FeOOH polymorph from the acicular ferrite group, the anions in the β -FeOOH structure are arranged in a body-centered cubic dense packing, so it is less dense than α , γ -FeOOH. β -FeOOH has Fe^{3+} in the voids of the octahedra, and the structure contains double-stranded octahedra that share edges and are parallel to their four axes of symmetry. The double strands and neighboring strands form a tunnel-type three-dimensional two-row octahedral cavity structure extending in the direction of the c -axis through a common angle. β -FeOOH has a large number of hydrogen bonds, but they are weak, and the length of the shortest hydrogen bond is much longer than in H_2O . The crystal structure of β -FeOOH is shown in Figure 1b. It belongs to the monoclinic system (I2/m). Cell parameters: $a = 10.561$, $b = 3.031$, $c = 10.483$ Å; $\beta=90.63^\circ$ [1]. Antiferromagnet with Neel point $T_N=250\text{--}300$ K [4].

γ -FeOOH, lepidocrocite. The mineral is orange-brown in color. γ -FeOOH is the second most common iron oxyhydroxide polymorph, thermodynamically stable after goethite. The crystal structure of γ -FeOOH is orthorhombic, based on a cubic dense packing built by double chains of Fe octahedrons arranged at the corners. These

corners are attached to adjacent corners, forming zigzag sheets stabilized by hydrogen atoms between the layers. The layers are arranged perpendicular to (010) the basal face in the direction of the c -axis. Cell parameters: $a=3.88$, $b=12.54$, $c=3.07$ Å. Antiferromagnetic with Neel point $T_N=77$ K [4].

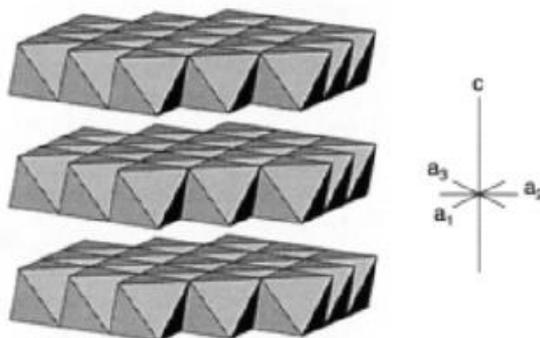
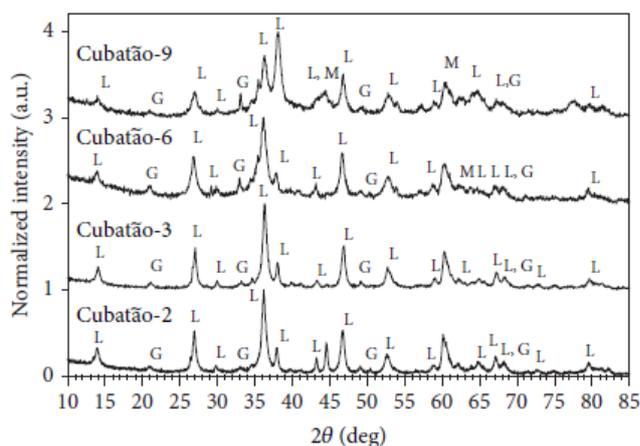


Figure 1.2 – Packing of layers connected by octahedron edges in δ -FeOOH structure

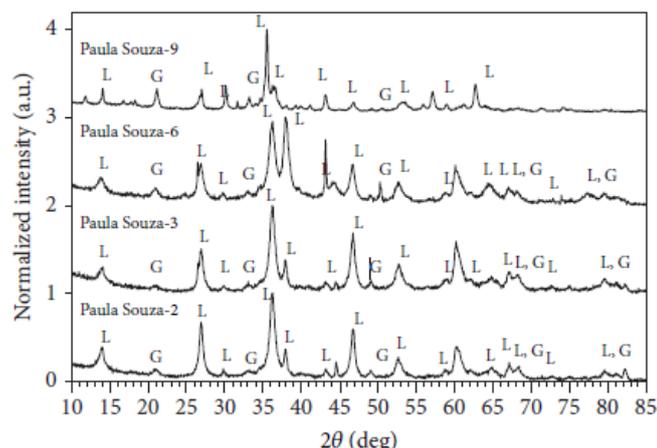
δ -FeOOH, feroxyhyte. Obtained artificially. Its natural analogue δ' -FeOOH is poorly oxidized. The mineral has a reddish-brown color. The structure of the artificial material consists of disordered hcp layers of anions (octahedrons connected by edges), and the Fe^{3+} cation occupies half of the octahedral cavity, but can also occupy a small part of the tetrahedral position (Fig 1.2). In natural materials, cations are disordered. This is a hexagonal symbiosis (group not defined). Cell parameters: $a = 2.94$, $c = 4.49$ Å (in natural materials: $a = 2.93$, $c = 4.6$ Å) [4, 5]. Various structural models are given in [6], and in one version (the Drits model) it is considered to belong to the P-3m1 group. Ferrimagnet with Curie point $T_C=440-460$ K [4]

1.3 Corrosion of steel in a gas environment

In work [7], the identification of corrosion products formed on samples subjected to atmospheric action in natural conditions and accelerated corrosion tests was performed using X-ray diffraction analysis. X-ray patterns of samples exposed at the Cubatao and Paula Souza stations are presented in Figures 1.3 (a) and (b), respectively.



(a). at Cubatao station



(b). at Paula Souza station

Figure 1.3 - Diffractograms of a sample exposed to the atmosphere in different periods,
 G = α -FeOOH; A = β -FeOOH; L = γ -FeOOH; M = Fe_3O_4

Quantitative X-ray analysis shows that the main corrosion products of samples exposed for 6 months on Cubatao were lepidocrocite γ -FeOOH (58.6%) and goethite α -FeOOH (34.0%). Also, Fe_3O_4 phase formation (7.4%) was detected on the surface of samples exposed for 6 months as a minor component. After 9 months of exposure, Fe_3O_4 acted as the major phase in the rust layer, whose volume fraction increased to 50.9%, as a result of the conversion of γ -FeOOH to α -FeOOH and then α -FeOOH to Fe_3O_4 , which is the final form of the corrosion product of carbon steel. The presence of lepidocrocite γ -FeOOH (60.0%) and goethite α -FeOOH (40.0%) was also observed on the surface of the examined samples exposed at Paula Souza station. These are the main phases of rust formed on carbonaceous steels during natural weathering. Formation of Fe_3O_4 according to XRD data was not detected on any of the samples exposed at Paula Souza.

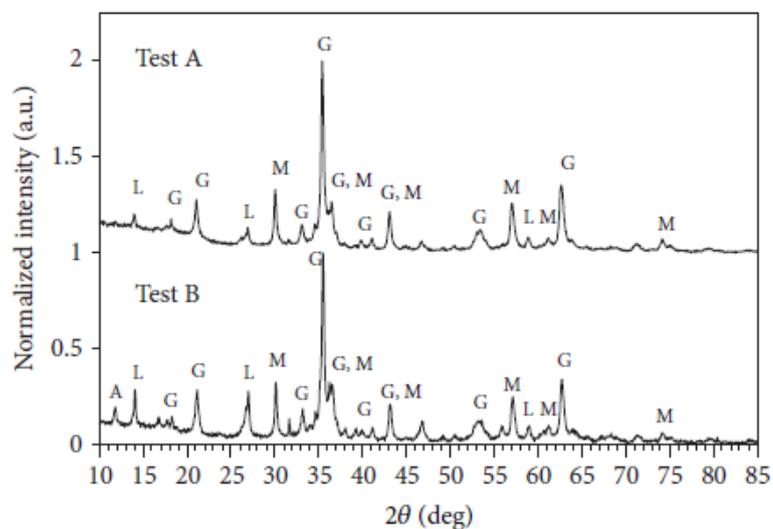


Figure 1.4 - Diffractograms of the sample sent for accelerated tests A and B, G = α -FeOOH; A = β -FeOOH; L = γ -FeOOH; M = Fe_3O_4 .

Two accelerated corrosion tests were performed, Test A and Test B. Test A is based on ASTM 5894-96 [8] and the dry-wet cycle test is performed for 7 days in a salt spray consisting of 0.35 wt% $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ and 0.05 wt% NaCl. Test condition B is to expose the test objects to salt mist for 7 days in accordance with ASTM B-117 [9], followed by the use of UV light and condensation time in accordance with ASTM G53 [10] for alternate exposure for 7 days in a UVCON cabinet. A complete cycle includes 7 days of exposure in each cabinet. The main oxide phase on the specimen subjected to test A was Fe_3O_4 , followed by α -FeOOH and smaller amounts of γ -FeOOH. In test B, the above three phases were also detected, and the formation of β -FeOOH, which is a typical component of corrosion products in marine environments, was also found.

In work [11], Q235 steel was used as an object of study, and its chemical composition (mass %): C 0.20, Si 0.05, Mn 0.05, P 0.013, S 0.008, Cr 0.03, Ni < 0.01, Cu < 0.01, the rest is Fe. The average monthly temperature of the experimental site is 23.4 °C, the average monthly relative humidity (RH) is 73.1%, the precipitation is Cl⁻ 0.037 mg / (100 cm² · day), the precipitation is SO₂ 0.279 mg / (100 cm² · day). The sample is located approximately 1000 m from the south coast and 1500 m from the coast on the western side. Duration of corrosion tests - 10, 20, 30, 60 and 120 days.

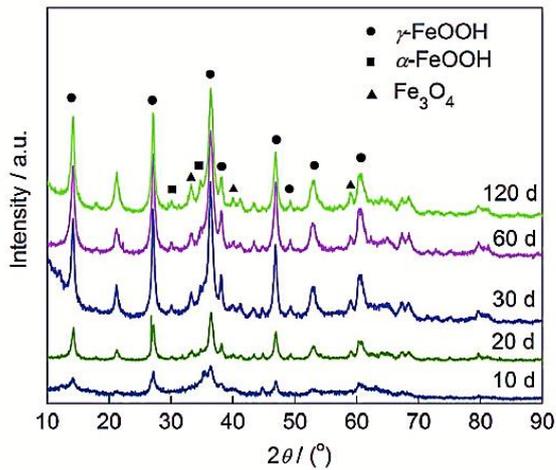


Figure 1.5 - Diffractograms of the rust layer formed on the surface of carbon steel Q235

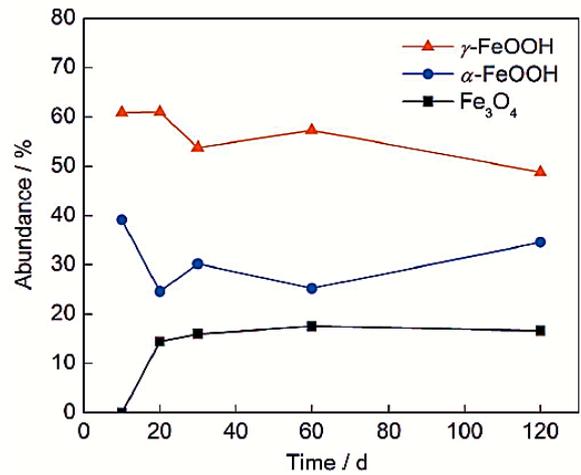


Figure 1.6 - Relative amount of corrosion products formed on the surface of carbon steel Q235 as a function of exposure time

Figure 1.5 shows diffractograms from the rust layer formed on the surface of the sample of carbon steel Q235, and Figure 1.6 shows the results of semi-quantitative analysis of corrosion products depending on the duration of corrosion tests. It can be seen that the main components of corrosion products of carbon steel Q235 after 10 days are γ -FeOOH and α -FeOOH, while after 20 days the products show a certain content of Fe_3O_4 . It was found that with increasing time of corrosion tests, the content of γ -FeOOH tends to decrease, while the content of α -FeOOH increases. At the same time, the Fe_3O_4 content in the examined samples practically does not change with increasing duration of corrosion tests. The obtained results indicate that the γ -FeOOH phase formed on the surface of steel Q235 in the process of increasing the duration of corrosion tests undergoes a gradual transformation into α -FeOOH or Fe_3O_4 , which agrees with the data of [12]. However, this process of transformation γ -FeOOH \Rightarrow α -FeOOH is quite a long process. Yamashita et al. in their work [13], dedicated to the study of changes in the phase composition of corrosion products for weather-resistant and low-alloy steel, found that over a 26-year period of exposure γ -FeOOH (outer layer) gradually turns into a homogeneous and stable α -FeOOH (inner layer).

1.4 Corrosion of steel in a liquid medium

In the work [14] the ultra-high strength steel 23Co14Ni12Cr3Mo is used as an object of study, and the experiment on complete immersion corrosion was used to simulate the conditions of complete immersion in seawater [15]. Corrosion tests were performed in a NaCl solution (3.5 wt%) with a PH of 8.1 at $(35 \pm 1) ^\circ\text{C}$. The maximum corrosion time was 720 hours.

Figure 1.7 shows a diffractogram of the rust layer formed on the surface of 23Co14Ni12Cr3Mo high strength steel after full immersion corrosion for 20 days. Figure 1.7 (a) shows the rust layer separated from the substrate after full immersion corrosion. Figure 1.7 (b) is a radiograph of a dense corrosion product with strong adhesion scraped from the steel surface after corrosion. They can be thought of as an outer layer rust layer and an inner layer rust layer, respectively.

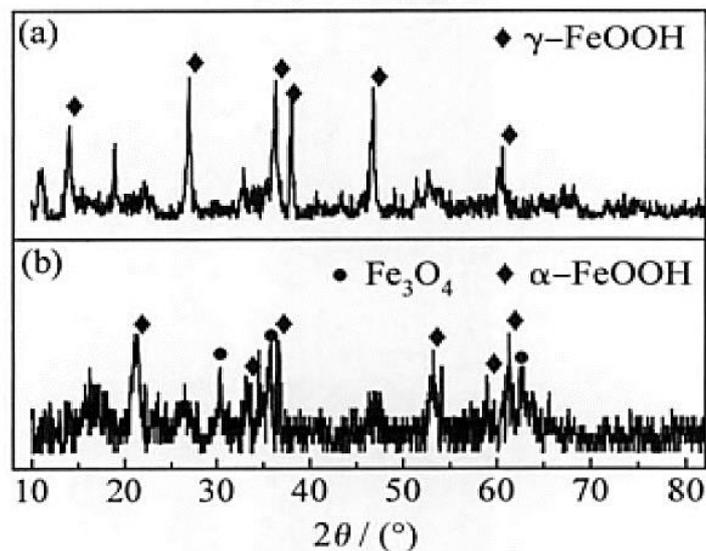


Figure 1.7 Sections of diffractograms of a rust layer formed on the surface of ultrahigh-strength steel 23Co14Ni12Cr3Mo
(a) outer rust layer; (b) inner rust layer

Compared PDF08-0098 figure 1.7 (a) is $\gamma\text{-FeOOH}$, loose and weak in adhesion. The main component of the outer rust layer is $\gamma\text{-FeOOH}$. Figure 1.7 (b) compares PDF29-0713 and PDF26-1136, mainly $\alpha\text{-FeOH}$ and a small amount of Fe_3O_4 , that is, the inner rust layer is mainly dense, with strong $\alpha\text{-FeOH}$ adhesion, throughout the cross section, this will gradually prevent oxygen diffusion and slow down the corrosion rate.

In work [16] the results of investigations devoted to the study of the phase composition of corrosion products formed on carbon steel in natural sea water are presented. Figure 1.8 shows a diffractogram of corrosion products formed on the surface of a carbon steel sample immersed for 6 months in natural seawater.

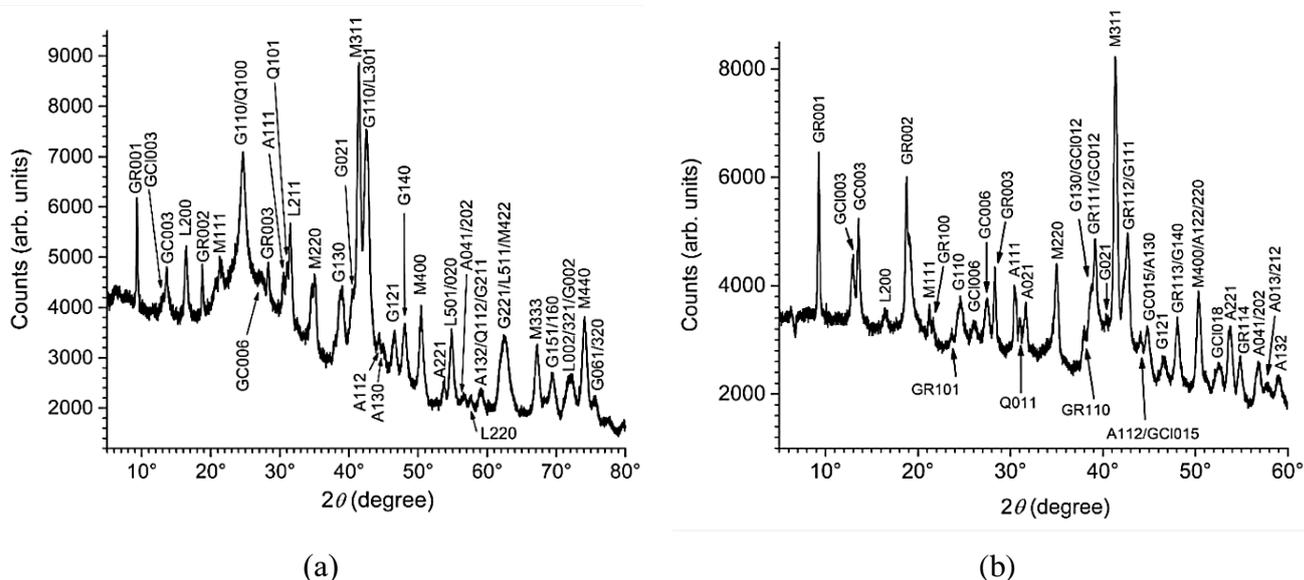


Figure 1.8 - X-ray diffraction analysis of a layer of corrosion products covering a carbon steel coupon after (a) 6 months (b) 1 year in natural sea water. A = aragonite, G = goethite, GR = sulfate green rust, GC = carbonate green rust, GCl = chloride green rust, L = lepidocrocite, M = magnetite, and Q = quartz. The diffraction lines are indicated by the corresponding Miller index.

All of the major crystalline solid phases that make up such layers of corrosion products are found here. In particular, two Fe (III) metahydroxides were identified, namely goethite α -FeOOH and lepidocrocite γ -FeOOH. They form an orange-brown outer layer on the surface of the steel samples. Magnetite, a mixed valence Fe (II, III) oxide of Fe_3O_4 , has also been identified. The other corrosion products identified via the XRD pattern of Figure 2 are green rust (GR) compounds, namely the sulfate GR, the carbonate GR, and the chloride GR. Green rust compounds are mixed-valence Fe (II,III) layered double hydroxides (LDH) mainly containing Fe (II) cations (67% to 75%). In contrast, magnetite contains mostly Fe (III) cations (67% i.e., only 33% of Fe (II) cations).

Figure 1.8 (b) shows the diffraction pattern of the inner layer of corrosion products covering the cathode zones of a carbon steel sample after 1 year in natural sea water. The most intense peak is in this case the main diffraction peak M311 of magnetite. The diffraction peaks of other GR compounds are now clearly detected, and

those of the carbonate GR are particularly intense. Aragonite is also clearly identified. The Fe (III)-oxyhydroxides are minor components of the corrosion product layer formed in this cathodic area, in agreement with its visual aspect (black color). This demonstrates that the composition of the corrosion product layer depends on the anodic/cathodic character of the underlying metal surface.

In work [17], orthogonal experiments are used to study the effect of ions and temperature in salt water on the corrosion rate of drilling tool steel (G105). All variables involved in the orthogonal experiment (ion concentration in solution, temperature) are shown in the table below. An orthogonal experiment uses a single variable control method and a set of tests is run for each variable in the table.

Table 1.4 - Factor and level of orthogonal experiment

level, mol/L	factor				
	A	B	C	D	E
1	1	0.04	0.004	0.008	40
2	3	0.08	0.008	0.016	60
3	5	0.12	0.012	0.024	80

A Cl^- ; B Mg^{2+} ; C Ca^{2+} ; D Br^- ; E temperature($^{\circ}\text{C}$)

The experimental indicator is the corrosion rate (mm / year) and the following dependence diagram is obtained from the results of each test group (Fig. 1.9).

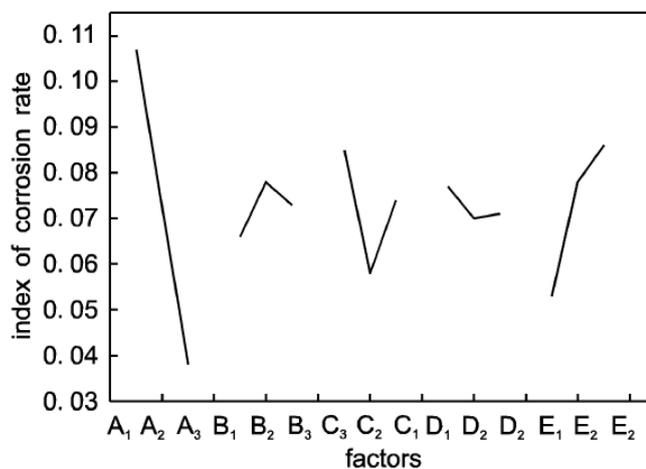


Figure 1.9 - Relationship between the factor and the results of the experiment.

$$\Delta R = R_{\max} - R_{\min}$$

The ΔR range can be calculated based on the best result and the worst result, which can be used to express the effect of changing each parameter on the corrosion rate.

The calculation results are as follows:

$$\Delta R_A > \Delta R_E > \Delta R_C > \Delta R_B > \Delta R_D$$

I.e the effect on the corrosion rate is:

$$\text{Cl}^- > \text{Temperature} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Br}^-$$

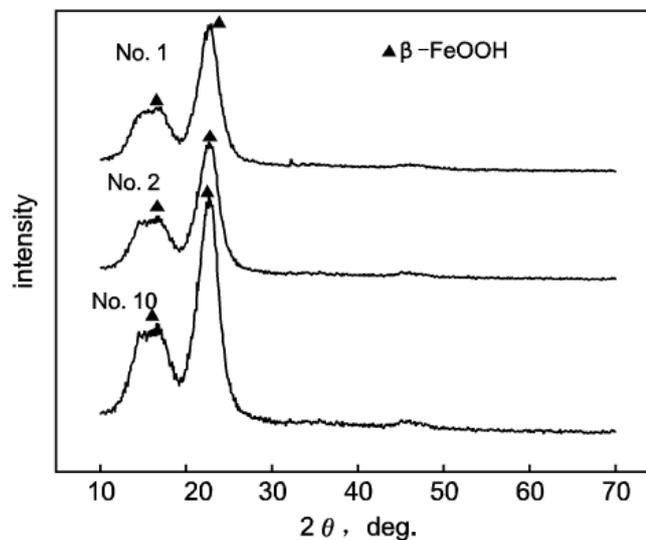


Figure 1.10 - X-ray pattern of steel C105 after experiments No. 1, 2 and 10

Figure 1.10 shows the diffractogram of the corrosion products of experiments 1, 2 and 10. It can be seen that the corrosion products are mainly β -FeOOH. In solution, the main corrosion products are α -FeOOH and β -FeOOH, and a large amount of Cl^- is also present. β -FeOOH is the main corrosion product and the most detrimental to carbon steel because the β -FeOOH structure contains Cl^- .