

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. В. ПАНАСЮК (головний редактор), *В. М. ФЕДІРКО* (заст. головного редактора), *Р. Р. КОКОТ* (відповідальний секретар), *О. Є. АНДРЕЙКІВ*, *С. А. БИЧКОВ*, *Л. О. ВАСИЛЕЧКО*, *Р. Є. ГЛАДИШЕВСЬКИЙ*, *І. М. ДМИТРАХ*, *І. Ю. ЗАВАЛІЙ*, *І. М. ЗІНЬ*, *Г. С. КИТ*, *Р. М. КУШНІР*, *Л. М. ЛОБАНОВ*, *З. Т. НАЗАРЧУК*, *Г. М. НИКИФОРЧИН*, *І. В. ОРІНЯК*, *О. П. ОСТАШ*, *В. І. ПОХМУРСЬКИЙ*, *О. В. РЕШЕТНЯК*, *М. П. САВРУК*, *З. А. СТОЦЬКО*, *О. В. СУБЕРЛЯК*, *Г. Т. СУЛИМ*, *В. В. ФЕДОРОВ*, *С. О. ФІРСТОВ*, *М. С. ХОМА*, *П. В. ЯСНІЙ*

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Р. АКІД (Великобританія), *С. ВОДЕНІЧАРОВ* (Болгарія), *І.-Р. ГАРРІС* (Великобританія), *І. ГЛІНКА* (Канада), *В. ДІЦЕЛЬ* (Німеччина), *О. М. ЛОКОЩЕНКО* (Росія), *Е. ЛУНАРСЬКА* (Польща), *М. А. МАХУТОВ* (Росія), *М. Ф. МОРОЗОВ* (Росія), *А. НЕЙМІЦ* (Польща), *Дж.-Ф. НОТТ* (Великобританія), *І. ПЛЮВІНАЖ* (Франція), *Я. ПОКЛЮДА* (Чехія), *Р.-О. РІЧІ* (США), *Д.-М.-Р. ТЕПЛИН* (Великобританія), *Л. ТОТ* (Угорщина), *Є. ТОРІБІО* (Іспанія)

EDITORIAL BOARD

V. V. PANASYUK (Editor-in-Chief), *V. M. FEDIRKO* (Deputy Editor-in-Chief), *R. R. KOKOT* (Secretary), *O. Ye. ANDREIKIV*, *S. A. BYCHKOV*, *I. M. DMYTRAKH*, *V. V. FEDOROV*, *S. O. FIRSTOV*, *R. Ye. GLADYSHEVSKII*, *M. S. KHOMA*, *H. S. KIT*, *R. M. KUSHNIR*, *L. M. LOBANOV*, *Z. T. NAZARCHUK*, *H. M. NYKYFORCHYN*, *I. V. ORYNIAK*, *O. P. OSTASH*, *V. I. POKHMURSKII*, *O. V. RESHETNYAK*, *M. P. SAVRUK*, *Z. A. STOTSKO*, *O. V. SUBERLYAK*, *H. T. SULYM*, *L. O. VASYLECHKO*, *P. V. YASNII*, *I. Yu. ZAVALIY*, *I. M. ZIN'*

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

R. AKID (Great Britain), *W. DIETZEL* (Germany), *I. R. HARRIS* (Great Britain), *H. HLINKA* (Canada), *J. F. KNOTT* (Great Britain), *A. M. LOKOSHCHENKO* (Russia), *E. LUNARSKA* (Poland), *N. A. MAKHUTOV* (Russia), *N. F. MOROZOV* (Russia), *A. NEIMITZ* (Poland), *G. PLUVINAGE* (France), *Ya. POKLUDA* (Czech Republic), *R. O. RITCHIE* (USA), *D. M. R. TAPLIN* (Great Britain), *J. TORIBIO* (Spain), *L. TÓTH* (Hungary), *S. VODENICHAROV* (Bulgaria)

Відповідальний за випуск чл.-кор. НАНУ, д-р техн. наук, проф. В. І. Похмурський
Responsible for issue corr.-member NASU, Dr. (Engn.), Prof. V. I. Pokhmurskii

Адреса редакції: 79601, Львів МСП, Наукова, 5. Фізико-механічний інститут
ім. Г. В. Карпенка НАН України. Тел.: (032) 263-73-74,
(032) 229-62-30. Факс: (032) 264-94-27.
E-mail: pccmm@ipm.lviv.ua

WWW-address: <http://www.ipm.lviv.ua/journal/Journal.htm>

Editorial office address: Karpenko Physico-Mechanical Institute, 5, Naukova St.,
Lviv 79601, Ukraine. Tel.: (38) 032 263-73-74,
(38) 032 229-62-30. Fax: (38) 032 264-94-27.
E-mail: pccmm@ipm.lviv.ua

Відповідальний секретар редакції **Р. Р. Кокот**

Редактори *Д. С. Бриняк*, *О. Т. Досин*, *Л. Є. Єлейко*

Технічний редактор *І. В. Калинюк*

Зав. групою комп'ютерної підготовки видання *І. В. Калинюк*

Комп'ютерний набір *Л. Г. Копчак*, *Г. М. Кулик*

Підписано до друку 27.10.2016. Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 12.
Умовн. фарбо-відбитків 12,5. Тираж 200 прим. Замовлення 011116 від 01.11.2016. Ціна договірна.
Реєстраційне свідоцтво серія КВ №203 від 10.11.93

Друкарня ТзОВ "Простір-М", 79000, Львів, вул. Чайковського, 8

© ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г. В. Карпенка НАН УКРАЇНИ,
"ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ", 2016

ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ



ТОМ 52, № 5, 2016

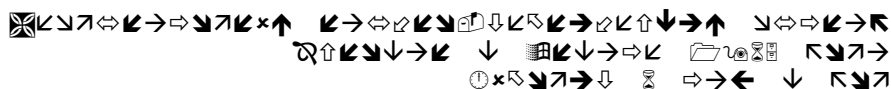
вересень – жовтень

ЗМІСТ

<i>Корній С. А., Похмурський В. І., Копилець В. І., Зінь І. М., Червінська Н. Р.</i> Квантово-хімічний розрахунок електронної структури інгібувальних комплексів рамноліпиду з металами	7
<i>Рубльова Є. Д., [Образцов В. Б.], Данилов Ф. Й.</i> Вплив рН середовища на інгібування корозії сталі модифікованими полігексаметиленгуанідинами	18
<i>Дорошенко Т. Ф., Ляцук С. М., Шевченко О. М.</i> Протикорозійні властивості похідних 8-оксихіноліну	24
<i>Ледовських В. М., Вишневська Ю. П., Бражник І. В., Левченко С. В.</i> Розроблення та оптимізація синергічних композицій для протикорозійного захисту сталі в нейтральних та кислих середовищах	30
<i>Хома М. С., Головей С. А., Івашиків В. Р.</i> Окисно-відновні процеси на армо-залізі в сульфідовмісних лужних середовищах	38
<i>Піляшенко-Новохатний А. І.</i> Теоретичне обґрунтування біохімічних механізмів, які активують мікробну корозію	44
<i>Ожигов Л. С., Митрофанов А. С., Воєводін В. М.</i> Корозія другого контуру енергоблоків АЕС з ВВЕР-1000	48
<i>Петельгузов І. А., Іщенко Н. І., Слабоспицька О. О.</i> Вплив поверхневої обробки на корозію твельних труб з цирконієвих сплавів Zr1Nb та E110	54
<i>Греділь М., Торібіо Є.</i> Чутливість арматурних прутків зі заздалегідь напруженої сталі до водневого розтріскування в лужному середовищі, яке моделює рідину в порах бетону	61
<i>Кушмирук А. І., Лінючева О. В., Косогін О. В., Мірошниченко Ю. С., Кушмирук Т. С.</i> Електрохімічна поведінка пористих титанових структур у фосфатній кислоті за наявності іонів купруму (II)	66
<i>Сахненко М. Д., Ведь М. В., Єрмоленко І. Ю., Гапон Ю. К., Козяр М. О.</i> Функціональні гальванічні покриття багатокомпонентними сплавами – проектування, синтез, діагностика	71
<i>Кублановський В. С., Нікітенко В. М., Глоба Н. І.</i> Електрохімічне осадження корозійнотривких покриттів сплавами олово–нікель	77
<i>Похмурська Г. В., Студент М. М., Дзюбик А. Р., Войтович А. А., Хлопик О. П.</i> Корозійна тривкість вібронаплавленого металу з порошкових дротів базової системи Fe–Cr–В	83

<i>Погрелюк І. М., Овчинников О. В., Скребцов А. А., Швачко Х. С., Проскурняк Р. В., Лаврись С. М.</i> Корозійні властивості титану, отриманого методом порошкової металургії	88
<i>Омельчук А. О., Андрійко О. О.</i> Корозія цирконію в галогенідних розплавах	93
<i>Андрейків О. Є., Долінська І. Я., Лисик А. Р., Сас Н. Б.</i> Розрахункова модель поширення корозійно-механічної тріщини за високих температур	99
<i>Васильєв Г. С., Герасименко Ю. С.</i> Корозиметри нового покоління на основі удосконаленого методу поляризаційного опору	106
<i>Джала Р. М., Вербенець Б. Я., Мельник М. І., Мицик А. Б., Савула Р. С., Семенюк О. М.</i> Нові методи контролю корозії підземних трубопроводів за вимірами струмів та потенціалів	115
<i>Почапський Є. П., Клим Б. П., Рудак М. О., Мельник Н. П., Канюк Ю. І.</i> Використання магнетопружної акустичної емісії для корозійних досліджень сталей	124
ЮВІЛЕЇ	
Віктор Миколайович Федірко (до 70-річчя від дня народження)	128

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ



ТОМ 52, № 5, 2016

сентябрь – октябрь

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Корний С. А., Похмурский В. И., Копылец В. И., Зинь И. Н., Червинская Н. Р.</i> Квантово-химический расчет электронной структуры ингибирующих комплексов рамнолипида с металлами	7
<i>Рублева Е. Д., [Образцов В. Б.], Данилов Ф. И.</i> Влияние рН среды на ингибирование коррозии стали модифицированными полигексаметиленгуанидинами	18
<i>Дорошенко Т. Ф., Ляцук С. Н., Шевченко О. Н.</i> Противокоррозионные свойства производных 8-оксихинолина.....	24
<i>Ледовских В. М., Вишневская Ю. П., Бражнук И. В., Левченко С. В.</i> Разработка и оптимизация синергических композиций для противокоррозионной защиты стали в нейтральных и кислых средах	30
<i>Хома М. С., Головей С. А., Ивашиков В. Р.</i> Окислительно-восстановительные процессы на армо-железе в сульфидосодержащих щелочных средах.....	38
<i>Пиляшенко-Новохатный А. И.</i> Теоретическое обоснование биохимических механизмов, активизирующих микробную коррозию.....	44
<i>Ожигов Л. С., Митрофанов А. С., Воеводин В. Н.</i> Коррозия второго контура энергоблоков АЭС с ВВЭР-1000	48
<i>Петельгузов И. А., Ищенко Н. И., Слабоспицкая Е. А.</i> Влияние поверхностной обработки на коррозию твэльных труб из циркониевых сплавов Zr1Nb и Э110	54
<i>Гредиль М., Торибио Е.</i> Чувствительность арматурных прутков из предварительно напряженной стали к водородному растрескиванию в щелочной среде, моделирующей жидкость в порах бетона	61
<i>Кушмирук А. И., Линючева О. В., Косогин А. В., Мирошниченко Ю. С., Кушмирук Т. С.</i> Электрохимическое поведение пористых титановых структур в фосфатной кислоте в присутствии ионов меди (II)	66
<i>Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Ермоленко И. Ю., Гапон Ю. К., Козяр М. А.</i> Функциональные гальванические покрытия многокомпонентными сплавами – проектирование, синтез, диагностика	71
<i>Кублановский В. С., Никитенко В. Н., Глоба Н. И.</i> Электрохимическое осаждение коррозионно-стойких покрытий сплавами олово–никель	77
<i>Похмурская А. В., Студент М. М., Дзюбык А. Р., Войтович А. А., Хлопук О. П.</i> Коррозионная стойкость вибронаплавленного металла из порошковых проволок базовой системы Fe–Cr–В	83

<i>Погрелюк И. Н., Овчинников А. В., Скребцов А. А., Швачко Х. С., Проскурняк Р. В., Лаврысь С. Н.</i> Коррозионные свойства титана, полученного методом порошковой металлургии	88
<i>Омельчук А. А., Андрийко А. А.</i> Коррозия циркония в галогенидных расплавах.....	93
<i>Андрейкив А. Е., Долинская И. Я., Лысык А. Р., Сас Н. Б.</i> Расчетная модель распространения коррозионно-механической трещины при высоких температурах.....	99
<i>Васильев Г. С., Герасименко Ю. С.</i> Коррозиметры нового поколения на основе усовершенствованного метода поляризационного сопротивления	106
<i>Джала Р. М., Вербенец Б. Я., Мельник М. И., Мыцык А. Б., Савула Р. С., Семенюк О. Н.</i> Новые методы контроля коррозии подземных трубопроводов по измерениям токов и потенциалов.....	115
<i>Почапский Е. П., Клым Б. П., Рудак М. О., Мельник Н. П., Канюк Ю. И.</i> Использование магнитоупругой акустической эмиссии для коррозионных исследований сталей	124
ЮБИЛЕИ	
Виктор Николаевич Федирко (к 70-летию со дня рождения)	128

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE
H. V. KARPENKO PHYSICO-MECHANICAL INSTITUTE

PHYSICOCHEMICAL MECHANICS OF MATERIALS



VOLUME 52, № 5, 2016

September – October

CONTENTS

Kornii S. A., Pokhmurskii V. I., Kopylets V. I., Zin I. M., and Chervinska N. R.

Quantum-chemical calculation of the electronic structure
of rhamnolipide metal complex with metals 7

РЕЗЮМЕ. Розраховано геометричну та електронну структури рамноліпиду – продукту біосинтезу бактеріального штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 із використанням квантово-хімічного методу функціонала густини (DFT). Отримано квантово-хімічні параметри комплексів рамноліпиду з металами (кальцій, цинк, алюміній, мідь), зокрема, повну енергію комплексів, їх теплоту утворення, енергії вищої зайнятої та нижчої вільної молекулярних орбіталей, значення енергетичної щілини, потенціал іонізації, розподіл атомних зарядів за схемою Маллікена та інші похідні характеристики. Квантово-хімічними розрахунками підтверджено, що комплексні сполуки рамноліпиду можуть утворюватися внаслідок його взаємодії з малорозчинними фосфатами кальцію та цинку з одночасним вивільненням у розчин аніонів PO_4^{3-} . Показано, що молекули рамноліпиду можуть підсилювати протикорозійний ефект через полегшення електролітичної дисоціації малорозчинних фосфатів кальцію і цинку та збільшення у середовищі концентрації фосфат-іонів. Крім цього, встановлено можливість утворення стійких комплексів рамноліпиду з іонами алюмінію, які можуть осаджуватись на поверхні металів бар'єрним органічним шаром, запобігаючи їх корозійному розчиненню.

РЕЗЮМЕ. Проведены расчеты геометрической и электронной структуры рамнолипида – продукта биосинтеза бактериального штамма *Pseudomonas* sp. PS-17 с использованием квантово-химического метода функционала плотности (DFT). Получены квантово-химические параметры комплексов рамнолипида с металлами (кальций, цинк, алюминий, медь), в частности, полная энергия комплексов, их теплота образования, энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей, значение энергетической щели, потенциал ионизации, распределение атомных зарядов по схеме Малликена и другие производные характеристики. Квантово-химическими расчетами подтверждено, что комплексные соединения рамнолипида могут образовываться за счет его взаимодействия с малорастворимыми фосфатами кальция и цинка с одновременным освобождением в раствор анионов PO_4^{3-} . Показано, что молекулы рамнолипида могут усиливать противокоррозионный эффект за счет облегчения электролитической диссоциации малорастворимых фосфатов кальция и цинка и увеличения в среде концентрации фосфат-ионов. Кроме того, установлена возможность образования устойчивых комплексов рамнолипида с ионами алюминия, которые мо-

гугт осаждаться на поверхности металлов барьерным органическим слоем, предотвращая их коррозионное растворение.

SUMMARY. Geometries and electronic structures were calculated for a rhamnolipid as a main product of biosynthesis of bacilla *Pseudomonas* sp. PS-17. Calculations were done by means of the functional density method (DFT). The quantum-chemical parameters for complexes of rhamnolipid with metals (calcium, zink, aluminium, copper), in particular the total energy of complexes, their heats of formation, energies of the highest occupied and the lowest unoccupied orbitals, energy gap, ionization potential, atomic charges distribution by Mulliken and other characteristics were obtained. The calculations confirmed the possibility of rhamnolipid complex formation due to its interaction with calcium and zinc phosphates (weakly soluble), accompanied by free anion PO_4^{3-} emergence in the solution. It was shown that the rhamnolipid molecules increase anticorrosion effect because of the more intensive electrolytic dissolution of weakly soluble calcium and zinc phosphates with increase of PO_4^{3-} anions. Besides, a possibility of the stable complexes formation was found for rhamnolipid and aluminum ions, suspended on the metal surface as a barrier organic layer, which prevented their corrosive dissolution.

Rublova Y. D., Obraztsov V. B., and Danilov F. I. Effect of pH on the inhibition of steel corrosion by modified polyhexamethyleneguanidines 18

РЕЗЮМЕ. Показано, що швидкість корозії сталі в присутності полігексаметиленгуанідинів знижується зі зростанням концентрації поліелектролітів (суттєвіше в кислих середовищах). Модифікація полігексаметиленгуанідину карбоксильними і фосфоновими групами призводить до збільшення його інгібувального ефекту, при цьому модифікований фосфоновими групами полігексаметиленгуанідин (ПГФ) проявляє досить високі інгібувальні властивості за корозії сталі в лужному середовищі, що обумовлено його поліамфолітними властивостями. Порівняння цих результатів з відповідними ізотермами адсорбції свідчать про адсорбційну природу інгібувального ефекту поліелектролітів. Показано, що такий ефект ПГФ пов'язаний з моделлю блокування. В інших випадках відбувається відхилення від цієї моделі, що може бути пов'язано з активаційним і конформаційним чинниками.

РЕЗЮМЕ. Показано, что скорость коррозии стали в присутствии полигексаметиленгуанидинов уменьшается с ростом концентрации полиэлектролитов (в большей мере в кислых средах). Модификация полигексаметиленгуанидина карбоксильными и фосфоновыми группами приводит к увеличению его ингибирующего эффекта, при этом модифицированный фосфоновыми группами полигексаметиленгуанидин (ПГФ) проявляет довольно высокие ингибирующие свойства при коррозии стали в щелочной среде, что обусловлено его полиамфолитными свойствами. Сравнение этих результатов с соответствующими изотермами адсорбции свидетельствуют об адсорбционной природе ингибирующего эффекта полиэлектролитов. Показано, что такой эффект ПГФ связан с моделью блокировки. В других случаях происходит отклонение от этой модели, которое может быть связано с активационным и конформационным факторами.

SUMMARY. It is shown that the decrease of the corrosion rate of steel in the presence of polyhexamethyleneguanidine (PG) increases with the concentration of polyelectrolytes. This effect is more evident in acidic media. The modification of polyelectrolytes by phosphonic and carboxyl groups leads to the increase in its inhibitory effect, wherein PG modified by phosphonic groups (PGPh) shows rather high inhibitory properties in steel corrosion in an alkaline medium because of its polyampholytic properties. Comparison of these data with the respective adsorption isotherms indicates that the inhibitory effect of polyelectrolytes is of adsorption character. It is shown that the inhibitory effect of PGPh is associated with the model of the block. In other cases there is a deviation from this model, which may be caused by activation and conformational factors.

РЕЗЮМЕ. Для пошуку нових комплексних інгібіторів кислотної корозії сталей за підходом QSPR у сірчаній кислоті досліджено протикорозійні властивості зразків арилсульфонових ефірів 8-оксихіноліну й порівняно їх електронні характеристики з даними квантово-хімічних розрахунків у напівемпіричному наближенні PM7. Вивчено серію ефірів: нафталін-1-іл-бензолсульфонат (1), 4-метилбензолсульфонат (2), 4-нітробензолсульфонат (3), 2-метилбензолсульфонат (4), нафталін-1-сульфонат (5) і, для зіставлення, – вихідну сполуку – 8-оксихінолін (0). Зразки зі сталі 20 випробувано у модельному корозивному середовищі гравіметричним методом за таких умов: 0,1 М розчин сірчаної кислоти, температура середовища 55°C, тривалість експерименту 2,5 h (у вібраційному режимі), концентрація сульфонових ефірів 0,01 mol/l. Встановлено таку послідовність підвищення протикорозійної активності сполук: (0) << (1) < (4) < (2) < (3) < (5), що повністю відповідає змінам молекулярного об'єму й Ван-дер-Ваальсівської площі поверхні молекул, розрахованих у наближенні PM7. Цей факт свідчить про домінування цих дескрипторів під час аналізу впливу структури ефірів на їхні протикорозійні властивості. Встановлено, що всі сполуки є також потенційними фунгіцидами, а отже, їх можна використати в комплексних інгібіторних композиціях як додатки у захисні лакофарбні антикорозійні покриття.

РЕЗЮМЕ. С целью поиска новых комплексных ингибиторов кислотной коррозии сталей с использованием подхода QSPR исследованы в серной кислоте антикоррозионные свойства некоторых образцов арилсульфоновых эфиров 8-оксихинолина и проведены их квантово-химические расчеты в полумпирическом приближении PM7. Изучена серия эфиров: нафталин-1-ил-бензолсульфонат (1), 4-метилбензолсульфонат (2), 4-нитробензолсульфонат (3), 2-метилбензолсульфонат (4), нафталин-1-сульфонат (5), и для сравнения в тех же условиях – исходное соединение – 8-оксихинолин (0). Образцы из стали 20 испытаны в модельной коррозионной среде гравиметрическим методом при следующих условиях: 0,1 М раствор серной кислоты, температура среды 55°C, длительность эксперимента 2,5 h (в вибрационном режиме), концентрация сульфоновых эфиров 0,01 mol/l. Установлена следующая последовательность возрастания антикоррозионной активности соединений: (0) << (1) < (4) < (2) < (3) < (5), что полностью соответствует изменениям молекулярного объема и Ван-дер-Ваальсовой площади поверхности молекул, рассчитанных в приближении PM7. Этот факт свидетельствует о доминировании этих дескрипторов при анализе влияния структуры эфиров на их антикоррозионные свойства. Показано, что все соединения являются также потенциальными фунгицидами, а, следовательно, могут использоваться в комплексных ингибиторных композициях в качестве добавки в защитные лакокрасочные антикоррозионные покрытия.

SUMMARY. With the aim of search of new complex inhibitors of acid corrosion of steels within the framework of QSPR approaches in corrosion media of sulfuric acid the anticorrosive properties of some samples of acrylsulfonyl esters of 8-oxyquinoline are investigated and is compared with the results of quantum-chemical calculations in semiempirical approximation of PM7. The following series of esters is studied: naphthalen-1-yl benzolsulfonate (1), 4-methylbenzolsulfonate (2), 4-nitrobenzolsulfonate (3), 2-methylbenzolsulfonate (4), naphthalene-1-sulfonate (5) and for comparison in the same conditions 8-oxyquinoline (0). Tests in model corrosion medium of steel 20 samples were carried out by a gravimetrical method under the following conditions: 0.1M solution of sulfuric acid, temperature of medium 55°C, time of experiment – 2.5 h (in vibrating mode), concentration of sulfonyl esters was 0.01 mol/l. The following series of anticorrosion activity of compounds is established: (0) << (1) < (4) < (2) < (3) < (5). This series completely coincides with a series of change of molecular volume and Van-der-Waals areas of the molecules calculated in PM7 approximation. This fact testifies to a dominance of these descriptors under analysis of the influence of structure of studied esters on their

anticorrosion properties. It is shown, that all compounds are also potential fungicides and, thus, can be used in the complex inhibitors composition as the additives in protective paint anticorrosion coatings.

Ledovskyykh V. M., Vyshnevskaya Yu. P., Brazhnyk I. V., and Levchenko S. V.

Development and optimisation of synergistic mixtures for corrosion
protections of steel in neutral and acidic media 30

РЕЗЮМЕ. Досліджено умови виникнення синергічних ефектів у інгібувальних сумішах для захисту сталі від корозії у нейтральних водно-сольових та кислих середовищах. Показано, що висока протикорозійна ефективність у нейтральних середовищах досягається за використання інгібіторів з різним механізмом дії, які забезпечують ефективне пасивування в широкому діапазоні потенціалів. Запропоновано підхід до оптимізації комплексоутворювальних синергічних композицій для захисту сталі в кислих середовищах, що дає змогу підвищити їх ефективність через удосконалення мікроструктури фазового шару. Показано, що метод ізомольарних серій дає широкі можливості для вивчення природи та умов виникнення синергічних ефектів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано условия возникновения синергических эффектов в ингибирующих смесях для защиты стали от коррозии в нейтральных водно-солевых и кислых средах. Показано, что высокая противокоррозионная эффективность в нейтральных средах достигается при использовании ингибиторов с различным механизмом действия, которые обеспечивают эффективное пассивирование в широком диапазоне потенциалов. Предложен подход к оптимизации комплексообразующих синергических композиций для защиты стали от коррозии в кислых средах, который позволяет повысить их эффективность за счет совершенствования структуры фазового слоя. Показано, что метод изомольарных серий дает широкие возможности для изучения природы и условий возникновения синергических эффектов.

SUMMARY. The required conditions for synergistic effects in inhibitive mixtures for the protection of steel in neutral aqueous-saline and acidic media have been investigated. It is shown that high protective efficiency in aqueous-saline solutions is achieved using inhibitors with a different mechanism of action, that ensure passivation in a wide range of potentials. The approach to the optimization of the complexing-type inhibitive compositions for the protection in acidic medium that allows us to increase the efficiency through improvement of the phase layer microstructure has been proposed. It is shown that the isomolar series method has good capabilities for studying the nature and required conditions for the synergistic effects.

Khoma M. S., Holovei S. A., and Ivashkiv V. R. Redox processes on armco-iron

in sulfide containing alkaline media 38

РЕЗЮМЕ. Методом циклічної вольтамперометрії вивчено окисно-відновні реакції на склографіті та армко-залізі у сульфідних і лужних розчинах. Виявлено, що за наводнювання електрода пік анодного окиснення десорбованого з металу водню збігається з піком окиснення армко-заліза до Fe(II). Встановлено, що за наявності на поверхні триоліту (FeS) швидкість корозії армко-заліза збільшується на ~40%, піриту (FeS₂) зменшується майже вдвічі, а канзиту (Fe₉S₈) зростає в ~3,5 рази. Сполука FeS₂ збільшує, Fe₉S₈ знижує перенапругу виділення водню на армко-залізі, а FeS її практично не змінює.

РЕЗЮМЕ. Методом циклической вольтамперометрии изучены окислительно-восстановительные реакции на склографите и армко-железе в сульфидных и щелочных растворах. Выявлено, что при наводороживании электрода пик анодного окисления десорбированного с металла водорода совпадает с пиком окисления армко-железа до Fe(II). Установлено, что при наличии на поверхности триолита (FeS) скорость коррозии армко-железа увеличивается на ~40%, пирита (FeS₂) и канзита (Fe₉S₈) уменьшается в ~2 раза, а канзита увеличивается в ~3,5 раза. Соединение FeS₂ увели-

чиваєт, Fe_9S_8 зменшуєт перенапруження виділення водорода на армко-железе, а FeS ее не змінюєт его.

SUMMARY. Using the method of cyclic voltamperometry the redox reactions on glass-graphite and armco-iron in sulfide and alkaline solutions are studied. It is shown that under electrode hydrogenation the anode oxidation peak for desorbed hydrogen coincides with the peak of armco-iron oxidation to Fe(II) . It is established that at the presence of triolite (FeS) on the surface the corrosion rate of armco-iron increases by $\sim 40\%$, at the presence of pyrite (FeS_2) and cansite (Fe_9S_8) it decreases approximately in ~ 2 times and for cansite increases in ~ 3.5 times, respectively. It is shown that FeS_2 increases an overvoltage of hydrogen release in armco-iron, Fe_9S_8 decreases it and FeS does not change it.

Pilyashenko-Novokhatny A. I. Theoretical grounds of probable biochemical mechanisms which cause activation of microbial corrosion..... 44

РЕЗЮМЕ. Досліджено участь бактерій циклу сірки в процесах підземної корозії. Показано, що метаболізм цих мікроорганізмів знижує ефективність електрохімічного захисту підземних металевих споруд практично до нуля. Доведено провідну роль бактеріальних окиснювально-відновних ферментів у цих процесах, однак питання про механізми трансформації неагресивної спільноти ґрунтових мікроорганізмів у корозійно-активні залишається відкритим. Теоретично узагальнено і сформульовано гіпотезу, яка пояснює механізм формування корозійно-активного мікробного угруповання.

РЕЗЮМЕ. Исследовано участие бактерий цикла серы в процессах подземной коррозии. Метаболизм этих микроорганизмов снижает эффективность электрохимической защиты подземных металлических сооружений практически до нуля. Доказана ведущая роль бактериальных окислительно-восстановительных ферментов в этих процессах, однако вопрос о механизмах трансформации неагрессивного сообщества почвенных микроорганизмов в коррозионно-активное остается открытым. Теоретически обобщена и сформулирована гипотеза, объясняющая механизм формирования коррозионно-активного микробного сообщества.

SUMMARY. Involvement of sulfur cycle bacteria into the processes of the underground corrosion is investigated. The metabolism of these microorganisms decreases the efficiency of electrochemical protection of underground metal structures almost to zero. The leading role of bacterial oxidation-reduction enzymes in these processes is proved, however there is no answer to the question on the mechanisms of transformation of non-aggressive community of soil microorganisms into corrosion active ones. By the analysis of the literature data and our previous results the hypothesis to explain the phenomenon of formation of corrosion active microbial community is theoretically generalized.

Ozigov L. S., Mitrofanov A. S., and Voyevodin V. N. Corrosion of the second-circuit NPP blocks with WWR-1000..... 48

РЕЗЮМЕ. Подано огляд експериментальних досліджень механізмів ерозійно-корозійних пошкоджень теплообмінного обладнання на енергоблоках ВВЕР-1000. Металознавчими методами вивчено експлуатаційні пошкоди різних ділянок. Виявлено, що характер пошкоджень товстостінних конструкцій з перлітної сталі типу 10ГН2МФА зумовлений зазвичай виразковою корозією внаслідок електрохімічної взаємодії металу з частками шламу – продуктами корозійно-ерозійного зносу обладнання, виготовленого з мідних сплавів. Зроблено висновок, що в умовах другого контуру протікають складні взаємозалежні процеси корозійно-ерозійного зносу, які завершуються корозійним розтріскуванням під напруженням. Тому, щоб запобігти експлуатаційним пошкодженням, необхідно позбутися конструкції із вмістом міді.

РЕЗЮМЕ. Сделан обзор экспериментальных исследований механизмов эрозионно-коррозионных повреждений теплообменного оборудования на энергоблоках ВВЭР-

1000. С помощью металловедческих методов изучены эксплуатационные повреждения разных участков. Выявлено, что характер повреждений толстостенных конструкций из перлитной стали типа 10ГН2МФА обусловлен изначально язвенной коррозией вследствие электрохимического взаимодействия металла с частицами шлама – продуктами коррозионно-эрозионного износа оборудования, изготовленного из медных сплавов. Сделан вывод, что в условиях второго контура происходят сложные взаимосвязанные процессы коррозионно-эрозионного износа оборудования, на конечной стадии которых развивается коррозионное растрескивание под напряжением. Для предотвращения эксплуатационных повреждений необходимо удалить медьсодержащие конструкции.

SUMMARY. A review of experimental investigation of the mechanisms of erosion-corrosion damage of heat exchange equipment at the power units of WWER-1000 is presented. Using metallographic techniques different operational damaged sites are examined. It is shown that the nature of the damage thick-walled structures made of pearlitic 10ГН2МФА steel is caused initially by pitting corrosion which is induced by electrochemical interaction of the metal with particles of sludge; these particles are the products of corrosion-erosion wear of equipment produced of copper alloys. According to the obtained results it was concluded that in the second-circuit conditions the complex interdependent processes of corrosion-erosion wear of equipment developed; at the final stage of these processes the stress corrosion cracking under stresses developed. Therefore, for the prevention of operational damage of the second circuit equipment it is necessary to remove the copper-containing construction.

Petelguzov I. A., Ishchenko N. I., and Slabospyska O. O. The influence of surface treatment of tubes for fuel from zirconium Zr1Nb and E110 alloys 54

РЕЗЮМЕ. Досліджена корозійна тривкість у воді зразків труб для захисних оболонок твєлів з цирконієвих кальцієтермічного Zr1Nb (раніше КТЦ-110) і E110, який використовують у сучасних реакторах ВВЕР-1000 і ВВЕР-440, сплавів. Випробування виконані у воді, близькій за домішками до складу води теплоносія ВВЕР, за робочої температури поверхні оболонок твєлів (350°C). Виявлено, що на початку окиснення зразків упродовж деякого часу описує закономірність, близька до кубічної, але з певного моменту окиснення (“перелом”) пришвидшується за степеневим законом, що наближається до лінійного. Проаналізовано вплив концентрації домішки кисню, способів обробки поверхні зразків труб на корозію і корозійну тривкість сплавів. Встановлено, що сплави цирконію з ніобієм (1 mass% Nb)–E110 і експериментальний Zr1Nb, розроблений в Україні, здатні зберігати високу корозійну тривкість і захисні властивості впродовж не менше семи паливних реакторних кампаній.

РЕЗЮМЕ. Исследована длительная коррозионная стойкость в воде образцов труб для защитных оболочек твєлов из циркониевых кальциетермического Zr1Nb (ранее КТЦ-110) и Э110, применяемого в современных реакторах ВВЭР-1000 и ВВЭР-440, сплавов. Испытания проведены в воде, аналогичной по добавкам к составу теплоносителя ВВЭР, при рабочей температуре поверхности оболочек твєлов (350°C). Выявлено, что в начале окисление образцов в течение некоторого времени описывает закономерность, близкая к кубической, но с какого-то момента наблюдается ускоренное окисление (“перелом”) по степенному закону, приближающемуся к линейному. Исследованы кинетика коррозии, структура оксидной пленки и сплава после 50000 h испытания. Обсуждено влияние концентрации примеси кислорода и способов обработки поверхности образцов труб на процессы коррозии и длительную коррозионную стойкость сплавов. Установлено, что сплавы циркония с ниобием (1 mass% Nb)–Э110 и экспериментальный Zr1Nb, разработанный в Украине, способны сохранять коррозионную стойкость и защитные свойства не менее семи топливных реакторных кампаний.

SUMMARY. Long-term corrosion resistance in water of the pipes samples for protecting fuels shell from calciumthermal Zr1Nb alloy (previous КТЦ-110) and E110, applicable

in fuels elements of acting reactor WWER-1000 were investigated. Tests were carried out in water close by composition to water coolant of the WWER at a working temperature of the fuel shell in the reactor 350°C. It is found that at the beginning the initial process of the sample oxidation is in the course of time described by regularity close to cubic or parabolic, but then there exists uneven increase to the velocities of oxidation, which is hereinafter described by the linear law of oxidation. In the given work corrosion tests under 350°C up to 50000 h were continued, corrosion kinetics and structure of oxide film and alloy after tests of such duration were investigated. The results of the long-term oxidation of the alloys were analyzed; the influence of oxygen admixture in alloy on the process of the oxidation was discussed. It is established that Zr alloys with niobium (1 mass% Nb)–E110 and experimental Zr1Nb, developed in Ukraine, are capable of preserving high corrosion-resistance and protective properties not less than for seven fuel reactor campaigns.

Hredil M. I. and Toribio J. Susceptibility of prestressing steel wires to hydrogen assisted cracking in alkali medium simulating concrete pore solution 61

РЕЗЮМЕ. Досліджено закономірності механічної поведінки арматурних прутків з перлітної сталі, зміцнених холодним волочінням, за їх повільного розтягу у лужно-му середовищі, яке моделює рідину в порах бетону. Схильність сталі до водневого окрихчення проявляється за наводнювання під час навантаження при потенціалі нижче $-1,1$ V. За інтенсифікації катодної поляризації максимальне напруження до руйнування, а також видовження зразків знижуються, суттєвіше за нижчої швидкості деформування. Проаналізовано фрактографічні відмінності зламів зразків на повітрі та в середовищі за наводнювання і обговорено вплив на їх руйнування поверхневих дефектів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы закономерности механического поведения арматурных прутков из перлитной стали, упрочненных холодным волочением, при их медленном растяжении в щелочной среде, которая моделирует жидкость в порах бетона. Подверженность стали водородному охрупчиванию проявляется при наводороживании в процессе нагружения при потенциале ниже $-1,1$ V. Максимальное напряжение до разрушения, а также удлинение образцов, снижаются при более интенсивной катодной поляризации, существеннее при более низкой скорости деформирования. Проанализированы фрактографические отличия поверхностей изломов образцов на воздухе и в среде при наводороживании и рассмотрено влияние на их разрушение поверхностных дефектов.

SUMMARY. Susceptibility to hydrogen assisted cracking of cold drawn pearlitic steel wires used as a concrete reinforcement is studied in an alkali environment modelling pore liquid in concrete. Prestressing steel is established to become susceptible to hydrogen embrittlement under potentials -1.1 V (SCE). The maximum fracture load as well as elongation to fracture decrease with cathodic potential increment, the effect is more notable under slow strain rate. Fracture mechanism in aggressive medium differs from that in air. The role of surface defects in the environment assisted cracking is discussed.

Kushmyruk A. I., Linyucheva O. V., Kosohin O. V., Miroshnychenko J. S., and Kushmyruk T. S. Electrochemical behavior of porous titanium structures in phosphoric acid with the addition of copper (II) ions 66

РЕЗЮМЕ. Виявлено, що титан у кислих фосфатних розчинах обмежено корозій-нотривкий. Вивчено електрохімічну поведінку пористих пресованих титанових структур у фосфатній кислоті за присутності іонів важких металів. Методами волюмометрії, циклічної вольтамперометрії та потенціометрії досліджено електрохімічні процеси на поверхні пористого титанового електрода в розчинах фосфорної кислоти. Встановлено, що після введення поверхнево-активних органічних сполук, що містять сульфур- та нітрогеновмісні групи, можна лише ненадовго відтермінувати початок корозії, що свідчить про неефективність органічних інгібіторів корозії титану. Як

ефективний інгібітор для пористих титанових структур можуть виступати іони Cu^{2+} . Окрім блокувального ефекту, мідь, що утворила самостійну фазу, може відігравати роль катодної присадки, так як перенапряга виділення водню на ній значно нижча, ніж на титані, що полегшує перебіг катодного процесу і призводить до зміщення потенціалу корозійної пари в зону пасивації титану.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що титан в фосфорнокислих розчинах має обмежену корозійну стійкість. Вивчено електрохімічне поведіння пористих пресованих титанових структур в фосфорній кислоті в присутності іонів важких металів. Методами волюмометрії, циклічної вольтамперометрії та потенціометрії досліджені електрохімічні процеси на поверхні пористого титанового електрода в розчинах фосфорної кислоти. Установлено, що після введення поверхностно-активних органічних сполучень, включаючи серо- та азот-містять групи, можна лише незначально відсрочити початок корозійного процесу, що свідчить про неефективність органічних інгібіторів корозії титану. В якості ефективного інгібітора для пористих титанових структур можуть виступати іони Cu^{2+} . Крім блокуючого ефекту, мідь, утворюючи самостійну фазу, може виступати в ролі катодної присадки. Перенапруження виділення водню на міді значно нижче, ніж на титані, що полегшує протікання катодного процесу і призводить до зміщення потенціалу корозійної пари в зону пасивації титану.

SUMMARY. Previous studies have shown that titanium in phosphoric acid solutions has a limited corrosion resistance. The aim of the investigation is to study the electrochemical behavior of the molded porous titanium structures in the phosphoric acid in the presence of heavy metal ions. By volumetric and potentiometric methods and cyclic voltammetry the electrochemical processes on the surface of porous titanium electrode in solutions of phosphoric acid are investigated. Addition of surface-active organic compounds containing sulfur and nitrogen-containing group helps only slightly to delay the onset of corrosion process, which indicates the low efficiency of organic corrosion inhibitors of titanium. It was found that Cu^{2+} -ions can be an effective inhibitor for porous titanium structures. The copper, forming an independent phase, can act as a cathode additive in addition to blocking effect. Hydrogen evolution overpotential for copper is significantly lower, than on titanium, which facilitates the flow of the cathode process and leads to a shift in the potential corrosion couple to the passivation zone of titanium.

Sakhnenko M. D., Ved M. V., Yermolenko I. Yu., Hapon Yu. K., and Koziar M. O.

Functional electrolytic coatings of multicomponent alloys – design,
synthesis, diagnostics 71

РЕЗЮМЕ. На прикладі бінарних і тернарних сплавів проаналізовані методологічні підходи до селекції легувальних компонентів, оптимізації параметрів електролізу та прогнозування властивостей. Встановлено вплив енергетичних параметрів електролізу на фазовий склад і морфологію поверхні гальванічних сплавів тріади заліза (залізо, нікель, кобальт) з тугоплавкими металами – вольфрамом, молібденом і цирконієм. Подано результати тестування синтезованих покриттів залежно від їх призначення, а також оцінено чинники синергізму, обумовлені взаємною дією легувальних елементів. Проаналізовано вплив складу покриттів на їх корозійну тривалість у середовищах різної кислотності та виокремлено роль кожного легувального елемента і морфології поверхні. Обґрунтовано рекомендації до використання вказаних матеріалів у різних галузях промисловості.

РЕЗЮМЕ. На примере бинарных и тернарных сплавов проанализированы методологические подходы к селекции легирующих компонентов, оптимизации параметров электролиза и прогнозированию свойств. Установлено влияние энергетических параметров электролиза на фазовый состав и морфологию поверхности гальванических сплавов триады железа (железо, никель, кобальт) с тугоплавкими металлами –

вольфрамом, молибденом и цирконием. Приведены результаты тестирования синтезированных покрытий в зависимости от их назначения, а также оценены факторы синергизма, обусловленные взаимным влиянием легирующих элементов. Проанализировано влияние состава покрытий на их коррозионную стойкость в средах различной кислотности и отмечена роль каждого из легирующих элементов и морфологии поверхности. Обоснованы рекомендации по использованию указанных материалов в различных отраслях промышленности.

SUMMARY. Methodological principles of alloying components selection, optimization of electrolysis parameters as well as prediction of the properties are analyzed using the example of double and triple alloys. The list of the main external factors that affect the composition, structure and determine the properties of multicomponent alloys is provided. Their role in the formation of metal deposits is analyzed. The contribution of energy electrolysis parameters into phase composition and surface morphology of the alloys formed by iron triad (iron, nickel, cobalt) with refractory metals – tungsten, molybdenum and zirconium are established. The results of the testing of the synthesized coatings, depending on their application and synergy factors caused by mutual influence of alloying elements are presented. The influence of coatings composition on their corrosion resistance in environments of varying acidity is analyzed and the role of individual alloying components and surface morphology is shown. Recommendations for the use of such materials in various industries are grounded.

Kublanovsky V. S., Nikitenko V. M., and Globa N. I. Electrochemical deposition of functional corrosion-resistant with tin-nickel alloy coatings..... 77

РЕЗЮМЕ. Запропоновано оптимальний склад полілігандного амонійно-хлоридно-фторидного електроліту та режим електролізу для отримання функціональних покриттів сплавом олово–нікель. Найперспективнішим у мікроелектроніці замість золотого є покриття сплавом олово–нікель з вмістом 65 mass% олова і 35 mass% нікелю. Такі покриття придатні до паяння з використанням низькотемпературних припоїв і флюсів, що не містять кислот, та до точкового ультразвукового зварювання. Методами потенціодинамічного та гальваностатичного циклування як аноди літій-іонних акумуляторів досліджено електролітичні осади сплавів олово–нікель. Виявлено, що осадам, отриманим з лужного тартратно-трилонатного електроліту, на перших циклах притаманна висока питома ємність до 700 mA·h/g, яка під час циклування знижується до 500 mA·h/g. Одержані сплави без механічного руйнування забезпечують високу густину зарядно-розрядного струму.

РЕЗЮМЕ. Предложен оптимальный состав полилигандного аммонийно-хлоридно-фторидного электролита и режим электролиза для получения функциональных покрытий сплавом олово–нікель. Наиболее перспективным в микроэлектронике взамен золотого покрытия является сплав олово–нікель с содержанием 65 mass% олова и 35 mass% никеля. Полученные покрытия пригодны к пайке при использовании низкотемпературных припоев и бескислотных флюсов, а также к точечной ультразвуковой сварке. Методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов исследованы электролитические осадки сплавов олово–нікель. Выведено, что осадки, полученные из тартратно-трилонатного электролита, на первых циклах характеризуются высокой удельной емкостью до 700 mA·h/g, которая в дальнейшем снижается до 500 mA·h/g. Сплавы олово–нікель способны, не разрушаясь, обеспечивать высокие плотности зарядно-разрядного тока.

SUMMARY. The optimal composition of a polyligand ammonium-chloride-fluoride electrolyte and electrolysis conditions for the deposition of functional tin–nickel alloy coatings is developed. The tin–nickel alloy with a tin content of 65 wt.% and a nickel content of 35 wt.% are the most promising in microelectronics in case of using it instead of gold coating. It is shown that the obtained coatings are suitable for soldering using the low-

temperature solders and acid-free fluxes and for ultrasonic spot welding. Electrodeposits of tin–nickel alloys as anodes of lithium ion batteries are investigated by potentiodynamic and galvanostatic cycling methods. It is shown that deposits obtained from an alkaline tartrate-trilonate electrolyte are characterized in the first cycles by a high specific capacity of up to 700 mA·h/g, which decreases to 500 mA·h/g during cycling. The tin–nickel alloys ensure high charge-discharge current densities without mechanical fracture.

Pokhmurska H. V., Student M. M., Dziubyk A. R., Voitovych A. A., and Khlopyk O. P.

Corrosion resistance of vibration weld metal of Fe–Cr–B cored wires 83

РЕЗЮМЕ. Вивчено корозійну тривкість покриттів, отриманих за допомогою наплавлення під шаром флюсу. Наплавлений метал одержано з порошкових дрітків (ПД) на основі Fe марки ПД Х10Р4Г2С. За результатами фазового аналізу виявлено, що наплавлений метал складається з матриці FeCr та твердого розчину боридів Fe₂B і (FeCr)B, що підтверджено за допомогою спектрального аналізу. Показано, що використання горизонтальної вібрації за амплітуди 300 μm призводить до диспергування фаз боридів (FeCr)B, (Fe₂B) до 2...5 μm², що підвищує зносотривкість наплавленого металу за абразивного зношування. Втрата маси за зношування закріпленням і незакріпленням абразивом зменшується у 2–2,5 рази. Встановлено, що наплавлення під дією вібрації негативно впливає на корозійну тривкість металу, отриманого з ПД Х10Р4Г2С, оскільки збільшується частка катодних включень.

РЕЗЮМЕ. Исследована коррозионная стойкость покрытия, полученного с помощью наплавки под слоем флюса. Наплавленный металл получен с использованием порошковых проволок (ПП) на основе Fe марки ПП Х10Р4Г2С. По результатам фазового анализа выявили, что наплавленный металл состоит из матрицы FeCr и твердого раствора боридов Fe₂B и (FeCr)B, что подтверждено с помощью спектрального анализа. Использование горизонтальной вибрации при амплитуде 300 μm приводит к диспергированию фаз боридов (FeCr)B, (Fe₂B) до 2...5 μm², что повышает износостойкость наплавленного металла при абразивном износе. Потеря массы при износе закрепленным и незакрепленным абразивом уменьшается в 2–2,5 раза. Установлено, что наплавление под воздействием вибрации отрицательно влияет на коррозионную стойкость металла, полученного с ПД Х10Р4Г2С, поскольку увеличивается доля катодных включений.

SUMMARY. Corrosion resistance of coatings deposited by submerged arc welding method is presented. The deposited layers have been formed using the Fe based cored wires (CW) of grade CW 10B4Mn2Si. Phase analysis results showed that the coating layer consisted of a matrix of FeCr and solid solution of borides Fe₂B, (FeCr)B, that was confirmed by the spectral analysis. The use of horizontal vibration amplitude at 300 μm during surfacing leads to the dispersed phase of (FeCr)B, (Fe₂B) to 2...5 μm², which increases the abrasive wear resistance of deposited metal. Weight loss is reduced in 2–2.5 times under wear at fixed and not fixed abrasive. It is established that the surfacing under vibration negatively affects the corrosion resistance of the weld metal obtained from CW Cr10B4Mn2Si due to increasing number of cathode particles.

Pohrelyuk I. M., Ovchynnykov O. V., Skrebtsov A. A., Shvachko H. S.,

Proskurniak R. V., and Lavrys S. M. Corrosion properties

of titanium obtained by powder metallurgy method 88

РЕЗЮМЕ. Досліджено швидкість корозії титану, отриманого методом порошкової металургії, у водних розчинах неорганічних кислот. Встановлено, що після додання гідриду титану у вихідну порошкову суміш зростає щільність матеріалу і зменшується фактична площа контакту з агресивним середовищем, а отже, підвищується корозійна тривкість. Однак не виявлено чіткого взаємозв'язку між вмістом гідриду титану у вихідній порошковій суміші та швидкістю корозії компактованого матеріалу.

РЕЗЮМЕ. Исследована скорость коррозии титана, полученного методом порошковой металлургии, в водных растворах неорганических кислот. Установлено, что после добавления гидрида титана в исходную порошковую смесь повышается плотность материала и уменьшается фактическая площадь контакта с агрессивной средой, а следовательно, улучшается коррозионная стойкость. Однако не обнаружено четкой взаимосвязи между содержанием гидрида титана в исходной порошковой смеси и скоростью коррозии компактированного материала.

SUMMARY. Corrosion rate of the titanium obtained by powder metallurgy method in aqueous solutions of inorganic acids was studied. It was established that the addition of titanium hydride to the starting powder mixture can effectively increase the density of the material and reduce the actual contact area with aggressive environment, and thus, improve corrosion resistance. However, a clear relationship between the content of titanium hydride in the initial powder mixture and the corrosion rate of the synthesized material was not found.

Omelchuk A. O. and Andrijko O. O. Corrosion of zirconium in halide melts..... 93

РЕЗЮМЕ. Запропоновано метод оцінки стійкості продуктів корозії цирконію в розплавах різного складу. В основу цього методу покладено аналіз залежності рівноважного потенціалу цирконієвого електрода від вихідної концентрації його сполук із ступенем окиснення 4+. Виявлено, що у всіх досліджених системах в рівновазі з цирконієм знаходяться його сполуки із ступенем окиснення 2+, причому їхня стійкість залежить від складу розплаву та зменшується у такій послідовності: (NaBr–KBr) > KBr ≥ KCl >> (LiCl–KCl). Встановлено, що, крім сполук цирконію із ступенем окиснення 2+, в досліджених системах присутні його сполуки з іншими ступенями окиснення, стійкість яких у бромідних розплавах зменшується так: Zr(II) (NaBr–KBr) > Zr(IV) (NaBr–KBr) > Zr(II) (KBr) > Zr(IV) (KBr). У хлоридних розплавах спостерігали іншу послідовність: Zr(II) (KCl) > Zr(IV) (KCl) > Zr(II) (LiCl–KCl). В розплаві LiCl–KCl серед продуктів корозії присутній літій. Розраховано термодинамічні характеристики (ΔH і ΔS) рівноваг продуктів корозії цирконію з дослідженими розплавами.

РЕЗЮМЕ. Предложен метод оценки устойчивости продуктов коррозии циркония в расплавах разного состава. В основу этого метода положен анализ зависимости равновесного потенциала циркониевого электрода от исходной концентрации его соединений со степенью окисления 4+. Обнаружено, что во всех исследованных системах в равновесии с цирконием находятся его соединения со степенью окисления 2+, причем их устойчивость зависит от состава расплава и уменьшается в такой последовательности: (NaBr–KBr) >> KBr ≥ KCl > (LiCl–KCl). Установлено, что, кроме соединений циркония со степенью окисления 2+, в исследованных системах присутствуют его соединения с другими степенями окисления, устойчивость которых в бромидных расплавах уменьшается так: Zr(II) (NaBr–KBr) > Zr(IV) (NaBr–KBr) >> Zr(II) (KBr) > Zr(IV) (KBr). В хлоридных расплавах наблюдали иную последовательность: Zr(II) (KCl) > Zr(IV) (KCl) > Zr(II) (LiCl–KCl). В расплаве LiCl–KCl в продуктах коррозии присутствует литий. Рассчитаны термодинамические характеристики (ΔH и ΔS) равновесий продуктов коррозии циркония с исследованными расплавами.

SUMMARY. A method for the assessment of the stability of the zirconium corrosion products in halide melts of different composition is proposed. The proposed method is based on the analysis of the dependence of zirconium electrode equilibrium potential on the initial concentration of its compounds in the oxidation state 4+. It is found that zirconium compounds in oxidation state of 2+ are in equilibrium with zirconium in all investigated systems, in this case their stability depends on the composition of the melt and decreases in the following order: (NaBr–KBr) > KCl ≥ KBr > (LiCl–KCl). There are zirconium compounds in other oxidation states besides zirconium compounds in oxidation state 2+ in the investigated systems. The stability of these compounds decreases in the following order:

Zr(II) (NaBr–KBr) > Zr(IV) (NaBr–KBr) > Zr(II) (KBr) > Zr(IV) (KBr). In chloride melts there is another sequence: Zr(II) (KCl) > Zr(IV) (KCl) > Zr(II) (LiCl–KCl). Lithium is present in corrosion products in the LiCl–KCl melt. The thermodynamic characteristics (ΔH and ΔS) of the equilibrium of corrosion products with zirconium in the investigated melts are calculated.

Andreykiv O. Ye., Dolinska I. Ya., Lysyk A. R., and Sas N. B. The calculation model of corrosion-mechanical crack propagation under high temperatures 99

РЕЗЮМЕ. Сформульовано математичну модель для дослідження руйнування тонкостінних елементів конструкцій з тріщинами під дією довготривалих статичних навантажень і корозивно-агресивних середовищ. В її основі – енергетичний підхід, а також ідеї механіки руйнування. Отримано рівняння для вивчення кінетики росту корозійно-механічних тріщин, яке разом з початковою і кінцевою умовами утворює математичну модель для визначення періоду їх докритичного росту у металевих матеріалах. Визначено вплив корозивно-кислого середовища на довговічність тонкостінної пластини з тріщиною зі сталі 20 (аналог задачі Гріффітса) за дії статичних навантажень і високотемпературної повзучості. Побудовано залежність довговічності пластини від початкового розміру дефекту у корозивному середовищі і повітрі. Виявлено, що корозивне середовище збільшує швидкість поширення тріщини повзучості, що призводить до зменшення довговічності елементів конструкцій.

РЕЗЮМЕ. Сформулирована математическая модель для исследования разрушения тонкостенных элементов конструкций с трещинами под действием длительных статических нагрузок и коррозионно-агрессивных сред. В ее основе – энергетический подход, а также идеи механики разрушения. Получено уравнение для изучения кинетики роста коррозионно-механических трещин, которое вместе с начальным и конечным условиями образует математическую модель для определения периода их докритического роста в металлических материалах. Определено влияние коррозионно-кислой среды на долговечность тонкостенной пластины с трещиной из стали 20 (аналог задачи Гриффитса) при воздействии статических нагрузок и высокотемпературной ползучести. Построена зависимость долговечности пластины от начального размера дефекта в коррозионной среде и воздухе. Выявлено, что коррозионная среда повышает скорость распространения трещины ползучести, что приводит к уменьшению долговечности элементов конструкций.

SUMMARY. The mathematical model for investigation of the fracture processes of the thin-walled construction elements with cracks under the action of long-term static loadings and corrosive aggressive environments is formulated. The energy approach and also the main ideas of fracture mechanics are used as the model basis. Equation has been obtained for description of corrosive-mechanical crack growth kinetics. This equation together with the initial and final conditions forms a mathematical model for determination of the period of corrosive-mechanical crack subcritical growth in the metallic materials. On the basis of it the influence of corrosive environments on the life time of a thin-walled plate of steel 20 with a crack (analog of the Griffith problem) under static loads and high-temperature creep are determined. The dependence of the plate life time on the initial defect size in corrosive environment and in air is graphically constructed. It is shown that corrosive environment increases the rate of the creep crack propagation, which leads to a decrease in the construction elements life time.

Vasyliiev G. S. and Gerasymenko Y. S. New generation corrosion measurement instruments based on improved polarization resistance technique 106

РЕЗЮМЕ. Застосовано метод поляризаційного опору для корозійного моніторингу у водних техногенних середовищах. Розширено уявлення про вплив на точність визначення поляризаційного опору електродної ємності та електрохімічних перетворень у шарі продуктів корозії. Результати теоретичних напрацювань лягли в

основу створення вітчизняних засобів корозійного моніторингу. Описано українські корозиметри: лабораторний восьмиканальний P5126, портативний ІК-4п і стаціонарний ІК-4с. Застосування корозиметрів дає можливість виконувати неперервний моніторинг корозійного стану трубопроводів, оперативно вживати заходів притикорозійного захисту, визначати ресурс роботи обладнання та здійснювати своєчасні ремонтні роботи.

РЕЗЮМЕ. Применен метод поляризационного сопротивления для коррозионного мониторинга в водных техногенных средах. Расширено представление о влиянии на точность определения поляризационного сопротивления электродной емкости и электрохимических превращений в слое продуктов коррозии. Результаты теоретических разработок легли в основу создания отечественных средств коррозионного мониторинга. Описаны украинские коррозиметры: лабораторный восьмиканальный P5126, портативный ИК-4п и стационарный ИК-4с. Применение коррозиметров позволяет выполнять непрерывный мониторинг коррозионного состояния трубопроводов, оперативно принимать меры противокоррозионной защиты, определять ресурс работы оборудования и проводить своевременные ремонтные работы.

SUMMARY. The application of polarization resistance technique for corrosion monitoring in technogenic water media is discussed. The main contributions include an expanded understanding of the impact of non-linearity of polarization curve on the accuracy of the polarization resistance measurement, the influence of the nature of double electric layer, the electrode capacitance influence and electrochemical transformations in the layer of corrosion products. The results of theoretical developments formed the basis for design of new generation corrosion monitoring instrument. The Ukrainian corrometers: the laboratory automatic 8-channel corrometer P5126 and industrial portable ИК-4п and stationary ИК-4с corrometers are discussed. Use of corrometers allows us to carry out continuous corrosion monitoring of pipelines, promptly the take action of corrosion protection, determine the lifetime of the equipment and perform the replacement of the worn components.

Dzhala R. M., Verbenets B. Ya., Melnyk M. I., Mytsyk A. B., Savula R. S., and Semenyuk O. M. New methods of corrosion control of underground pipelines through the measurement of currents and potentials 115

РЕЗЮМЕ. Показано, що метод безконтактних вимірювань струму (БВС) дає змогу оперативно контролювати стан захисту від корозії на різних ділянках підземних трубопроводів (ПТ), оцінювати стан і виявляти пошкодження ізоляції ПТ. Метод одночасного вимірювання постійної і змінної електричної напруги дає можливість визначати поляризаційний потенціал (з вилученням омичного складника), який вважається головним критерієм для контролю електрохімічного захисту металу від корозії в електропровідному середовищі. Реалізація цього методу в апаратурі ВПП забезпечує можливість знаходити пошкодження ізоляції як на змінному струмі (метод Пірсона), так і за різницею потенціалів на поверхні ґрунту (градієнтний метод). Використання в створеній апаратурі БВС-К модуля GPS забезпечує автоматичне визначення географічних координат і часу вимірювання струму та глибини ПТ, що значно полегшує обробку і документування результатів обстежень, зокрема, під час визначення густини струму, його витрат і перехідного опору “труба–земля” на різних ділянках ПТ. БВС разом з ВПП дозволяють визначати розподіли густин струму катодного захисту, питомих опорів ґрунту навколо труби та захисної ізоляції на різних ділянках ПТ.

РЕЗЮМЕ. Показано, что метод бесконтактных измерений токов (БИТ) позволяет оперативно контролировать состояние защиты от коррозии на различных участках подземных трубопроводов (ПТ), оценивать состояние и выявлять повреждения изоляции ПТ. Метод одновременного измерения постоянного и переменного электрического напряжения позволяет определить поляризационный потенциал (исключая

омическую составляющую), который считается главным критерием контроля электрохимической защиты металла от коррозии в электропроводящей среде. Реализация этого метода в аппаратуре ВПП обеспечивает возможность находить повреждения изоляции, как на переменном токе (метод Пирсона), так и по разнице потенциалов на поверхности почвы (градиентный метод). Использование в созданной аппаратуре БВС-К модуля GPS обеспечивает автоматическое определение географических координат и времени измерения тока и глубины ПТ, что значительно облегчает обработку и документирование результатов обследований, в частности, при определении плотности тока, его расходов и переходного сопротивления “труба–земля” на различных участках ПТ. БИТ вместе с ВПП позволяют определять распределения плотностей тока катодной защиты, удельных сопротивлений почвы, окружающей трубу, и защитной изоляции на разных участках ПТ.

SUMMARY. The method of non-contact measuring of currents (CMC) allows a quick inspection and monitoring of the state of corrosion protection on different branches of underground pipelines (UGP), assessment of the state and detection of damages of the UGP insulation. The method of simultaneous measurement of DC and AC electrical voltages allows to obtain the value of polarization potential (with the removal of ohmic component), which is considered to be the main criterion of control of electrochemical protection of metal against corrosion in the electroconductive environment. The implementation of this method in the device for measuring polarization potential (MPP) provides an opportunity to use MPP in detection of the damaged UGP insulation both at alternating current (Pearson’s method) and by the potential difference (gradient method) on the surface of the soil. The use in the created device БВС-К of GPS modulus provides automatic fixing of geographical coordinates and time of current measuring and the UGP depth, which greatly facilitates the processing and documentation of the inspection results. The coordinates define the distance between current measurements. It is necessary for computing the current density, its losses, and transition resistance “pipe–ground” in different parts of the UGP. CMC together with MPP enable us to determine the density of cathodic protection current distributions, the resistivity of the soil surrounding the pipe, and the resistivity of the protective insulation on different sections of the UGP.

Pochapskyi Ye. P., Klym B. P., Rudak M. O., Melnyk N. P., and Kaniuk Yu. I.

Application of magnetoelastic acoustic emission for investigation
of steels corrosion 124

РЕЗЮМЕ. Експериментально досліджено вплив сірководню на сигнали магнетопружної акустичної емісії (МАЕ). Вивчено дію сірководневого середовища на параметри сигналу МАЕ перемагнетчених зразків сталей 15 і 2 після 173 h витримки у ньому за кімнатної температури. Деградована структура матеріалу зумовлює зниження рухливості не 180-градусних доменних стінок, оскільки зростає кількість центрів їх закріплення, і, як наслідок, зменшується сума амплітуд сигналів МАЕ у пошкоджених зразках.

РЕЗЮМЕ. Экспериментально исследовано влияние сероводорода на сигналы магнитоакустической эмиссии (МАЭ). Изучено действие сероводородной среды на параметры сигнала МАЭ перемагнитченных образцов сталей 15 и 2 после 173 h выдержки в ней при комнатной температуре. Деградирующая структура материала приводит к снижению подвижности не 180-градусных доменных стенок, вследствие роста количества центров их закрепления, и к уменьшению суммы амплитуд сигналов МАЭ в поврежденных образцах.

SUMMARY. An experimental investigation of the effect of hydrogen sulphide on the magneto-acoustic emission (MAE) signals was conducted. The samples of the steels 15 and 2 after holding 173 h in a hydrogen sulphide environment at a room temperature were investigated. As a result of the specimens re-magnetization the effect of hydrogen sulphides damage on the MAE signal parameters was found. The decrease of the MAE amplitudes

sum in a damaged specimen could be explained by the degradation of the material structure that set conditions for reducing the mobility of the non-180° domain walls due to the increasing number of the pinning centres.

JUBILIES

Viktor Mykolayovych Fedirko (to the 70th birthday) 128