

УДК 669.295.5:539.43:669.788

## ДВОЇСТІТЬ ДІЇ ВОДНЮ НА МЕХАНІЧНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛЕЙ І СТРУКТУРНА ОПТИМІЗАЦІЯ ЇХ ВОДНЕВОТРИВКОСТІ

О. П. ОСТАШ, В. І. ВИТВИЦЬКИЙ

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

На підставі власних і літературних результатів досліджень запропоновано феноменологічну модель двоїстого характеру впливу водню, яка враховує пластифікуювальну і окрихчувальну його дію на деформування та руйнування металів. На основі цієї моделі сформульовано нові критерії, за якими можна розробляти водневотривкі хромонікелеві сталі, а також отримано аналітичні залежності для прогнозування їх механічних характеристик у водні за визначеними на повітрі. Пластифікуювальну дію водню застосовано в деяких технологічних методах підвищення роботоздатності і довговічності сталевих виробів.

**Ключові слова:** водень, пластифікування, окрихчування, критерії водневотривкості, механічні властивості, прогнозування.

Актуальність досліджень матеріалознавчих аспектів природи і наслідків взаємодії водню з металами зумовлена тим, що він є практично постійним складником технологічних середовищ на етапах виробництва, оброблення та експлуатації конструкційних і функціональних матеріалів. Крім цього, в останні роки водень використовують як екологічно чисте паливо, через що необхідно вирішувати проблеми його надійного зберігання і транспортування. Володіючи особливою атомно-молекулярною будовою і фізико-хімічними властивостями, водень під час взаємодії з металами обумовлює формування їх фазового складу, зокрема, гідридоутворення [1, 2] і відновлення оксидів [3]; кінетику фазових перетворень і структуроутворення [4–6]; механічну поведінку, тобто особливості їх деформування і руйнування [7, 8].

Перші дві групи взаємодії водню з металами пов'язані з фізико-хімічними процесами за підвищених і високих температур, хоча їх наслідки проявляються, як правило, у механічній поведінці металів за нормальної температури експлуатації. Тому особливо актуальними для обґрунтування роботоздатності конструкційних матеріалів і забезпечення цілісності елементів конструкцій є дослідження, пов'язані з третьою групою впливу водню.

У 1875 р. вперше встановлено [9] факт зниження пластичності і напружень руйнування заліза і сталі під впливом водню. Подальші дослідження різних класів матеріалів виявили, що він окрихчує метали, змінюючи їх в'язкий череззеренний механізм руйнування на відкольний через- і міжзеренний. Так з'явився термін “воднева крихкість металів” і сформувалося усталене твердження про пришвидшене руйнування металів у водні, яке залежить від кристалічної структури матеріалу, концентрації водню в локалізованому об'ємі металу, напружено-деформованого стану металу тощо [2, 8, 10, 11]. Встановлено, що газоподібний водень найбільше впливає на механічні характеристики металів і сплавів за температур, близьких до кімнатної [12].

Сьогодні є низка моделей і гіпотез про механізми впливу водню на механічну поведінку металів (моделі тиску водню, його адсорбційного і декогезивного

впливів тощо [2, 7, 8, 10, 11]). Проте вони пояснюють, як правило, окрихчувальну його дію на стадії руйнування і не враховують вплив на деформування металів до моменту руйнування. Водночас ще дослідження 70–80-х років минулого століття [13–16] і, особливо, виконані в останні роки [7, 17–20], виявили, що на стадії деформування (яка завжди передує руйнуванню) водень сприяє зародженню дислокацій, пришвидшує їх рух, знижує енергію дефектів упаковки і активує поперечне ковзання, призводить до зниження напружень текучості матеріалу і зростання релаксації напружень, тобто проявляється пластифікувальна його дія. В англійській літературі широко використовують термін HELP (hydrogen-enhanced localized plasticity) – mechanism [17, 19, 20]. Це, зокрема, протирічить існуючим моделям гальмування воднем руху дислокацій т. зв. атмосферами Котрелла [8].

Відомі також результати про пластифікувальну дію водню на стадіях деформування і руйнування, зокрема, про пришвидшення повзучості та інтенсифікацію в'язкого механізму руйнування сталей [21, 22]. Таким чином, сьогодні потрібно розглядати двоїстість впливу водню на механічну поведінку металів, тобто його пластифікувальну чи окрихчувальну дію.

Нижче розглянуто феноменологічну модель, яка враховує двоїстість дії водню на механічну поведінку сталей за кімнатної температури, проаналізовано її застосування для створення хромо-нікелевих водневотривких сталей і розроблення технологій оброблення матеріалів з використанням пластифікувальної дії водню як технологічного середовища.

**Концепція двоїстої дії водню.** Вихідним її постулатом є розгляд стадій деформування і руйнування з єдиних позицій як дислокаційного процесу пластичної деформації і зародження тріщин. На підставі аналізу власних і літературних результатів його можна подати так.

1. Водневі кластери в металі понижують енергії взаємодії атомів металу, дефектів упаковки та деформації ґратки [7, 23–26], що *полегшує рух дислокацій у різних системах ковзання*, зокрема активує поперечне ковзання; спричиняє зростання кількості дислокацій і фрагментів зсуву, згину–закруту і повороту та зменшення напружень локальної текучості матеріалу [7, 16, 17, 19].

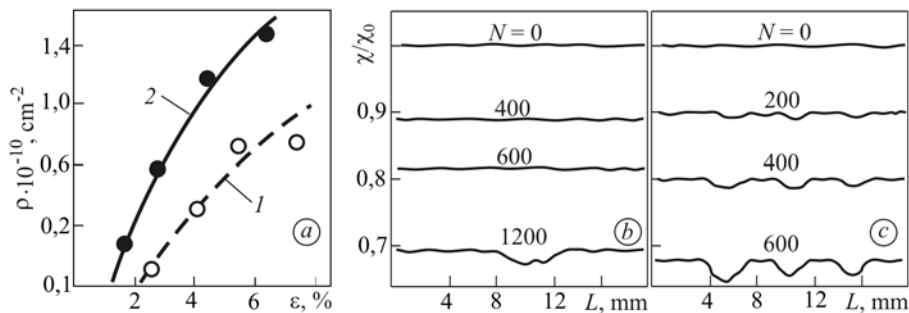


Рис. 1. Зміна густини дислокацій залежно від деформації розтягу (а) зразків із армко-заліза на повітрі (крива 1) і після наводнювання (крива 2) [16], а також питомої електропровідності  $\chi/\chi_0$  ( $\chi_0$  – початкове значення), пов'язаної з накопиченням пластичної деформації в різних зонах по довжині  $L$  зразка зі сталі 12X18H10T, під малоцикловим навантаженням на повітрі за амплітуди циклічної деформації  $\varepsilon = 1,4\%$ :  $b$  – вихідний стан;  $c$  – після електролітичного наводнювання ( $D_k = 100 \text{ A/m}^2$ , 2 h);  $N$  – кількість циклів навантаження.

Fig. 1. Dislocation density change depending on tensile strain (a) for Armco iron specimens in air (curve 1) and after hydrogenation (curve 2) [16] and also the change of specific electric conductivity  $\chi/\chi_0$  ( $\chi_0$  – initial value) related with plastic strain accumulation in various zones along the length of 12X18H10T steel specimen under low-cycle loading in air with cyclic strain amplitude  $\varepsilon = 1.4\%$ :  $b$  – as-received state;  $c$  – after electrolytic hydrogenation ( $D_k = 100 \text{ A/m}^2$ , 2 h);  $N$  – number of loading cycles.

Це підтверджують експериментальні дані про зміну густини дислокацій (рис. 1а); зменшення кількості циклів навантаження (рис. 1b, c), коли починає змінюватися питома електропровідність металу, пов'язана з накопиченням пластичної деформації в кількох осередках (рис. 1c), на відміну від одноосередкового на повітрі (рис. 1b); зростання прогину мембрани під пониженим навантаженням (рис. 2; лінії 2 порівняно з лініями 1). У цьому проявляється пластифікувальна дія водню.

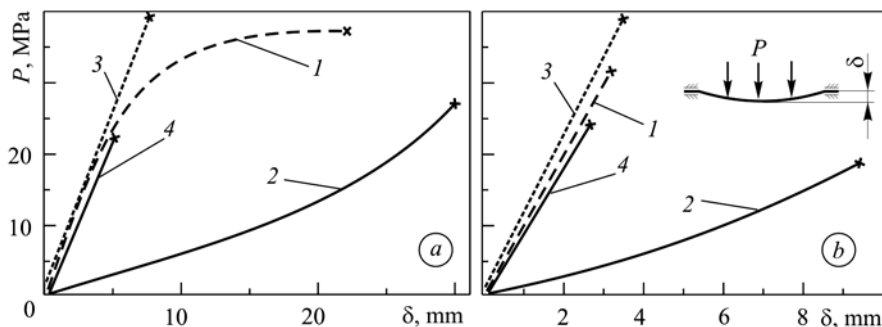


Рис. 2. Діаграми руйнування за двовісного згину круглих тонких мембран із сталей 12X18H10T (а) і 03X11H8M2T (b): 1 – на повітрі; 2 – у газоподібному водні; 3 і 4 – на повітрі і у водні після поверхневої піскоструминної обробки; x – момент руйнування.

Fig. 2. Fracture diagrams under biaxial bending of round thin membranes of 12X18H10T (a) and 03X11H8M2T (b) steels: 1 – in air; 2 – in gaseous hydrogen; 3 and 4 – in air and in hydrogen, respectively, after surface sand-blasting; x – fracture point.

2. За дислокаційною теорією пластичного деформування з інтенсифікацією руху дислокацій збільшується їх кількість, у результаті чого вони скупчуються біля структурних бар'єрів (меж зерен, виділень вторинних фаз тощо). Пластична деформація починає локалізуватися (рис. 1b, c), а водень сприяє цьому [19, 20, 27]. Це підтверджують експериментальні дослідження зміни ширини рентгенівської лінії, визначеної для циклічно деформованої сталі на повітрі і після наводнювання (рис. 3). На початку ( $N < 100$  cycles) деформація у водні більша, ніж на повітрі (стадія I за кривою 2 проти цієї ж стадії за кривою 1). Але надалі деформація наводненого металу різко зменшується (стадія II).

Рис. 3. Кінетика стадій інтенсифікації (I) та вичерпання ресурсу пластичної деформації (II) за результатами зміни півширини  $\beta$  рентгенівської лінії під час малоциклової втоми зразків зі сталі 08X17T на повітрі (лінія 1) і після електролітичного наводнювання ( $D_k = 100 \text{ A/m}^2$ , 2 h; лінія 2).

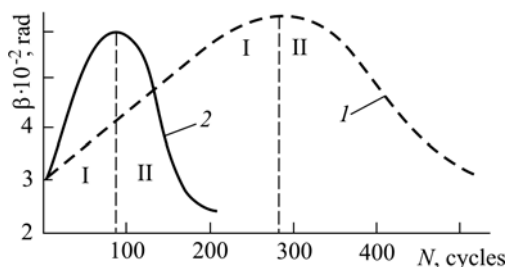


Fig. 3. Kinetics of the stages of intensification (I) and exhaustion (II) of plastic strain detected by X-ray method ( $\beta$  is a half-width line) under low-cycle fatigue of 08X17T steel specimens in air (line 1) and after electrolytic hydrogenation ( $D_k = 100 \text{ A/m}^2$ , 2 h; line 2).

3. Подальший рух дислокацій гальмується (вичерпується ресурс пластичності мікрооб'ємів матеріалу); зростають локальні напруження, які релаксують шляхом тріщиноутворення за мікромеханізмами через- і міжзеренного відколу за відомими дислокаційними схемами Стро, Мотта, Зінера тощо [28]. Водень хемосорбується на новоутворених ювенільних поверхнях і полегшує подолання мікротріщиною потенційного бар'єра, який гальмує її поширення [29, 30]. Так про-

являється окрихчувальна його дія. При цьому через зумовлену ним інтенсифікацію пластичної деформації в різних системах ковзання (див. п. 1) виникають кілька осередків локалізації пластичної деформації (рис. 1с) і множинне тріщиноутворення (рис. 4b), невластиве руйнуванню на повітрі (рис. 4a).

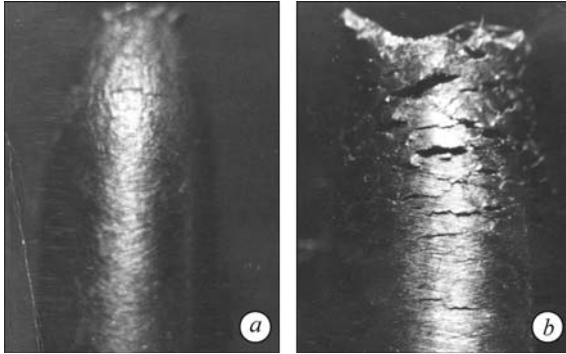


Рис. 4. Одно- (a) та багато-осередкове (b) тріщиноутворення на повітрі і у водні.

Fig. 4. Single (a) and multisite (b) cracking in air and in hydrogen.

4. Контрольований структурою матеріалів, розподілом водню, швидкістю деформування та напружено-деформованим станом пластифікувальний чи окрихчувальний впливи водню залежать від стадійності деформації [20, 27]. *За рівномірної пластичної деформації (“легкої пластичності”), коли забезпечується вільний рух дислокацій, маємо пластифікувальну дію, а за умов локалізації (обмеження) пластичної деформації – окрихчувальну.* Встановлено (див. рис. 2), що через обмеження вільного виходу дислокацій на поверхню після її піскоструминної обробки (поверхневого наклепу) пластифікувальна дія водню (лінії 2) змінюється на окрихчувальну (лінії 4). При цьому руйнівне навантаження суттєво менше, ніж на повітрі (лінії 4 проти лінії 3). Тому для підвищення водневотривкості матеріалів (їх здатності чинити опір окрихчувальній дії водню) *необхідно створювати такий їх структурно-фазовий стан, який максимально віддалятиме стадію локалізації пластичної деформації.*

5. Дія водню на деформований метал пов’язана з локальними пластичними деформаціями. Тому вона у першу чергу повинна відбиватися на пластичності ( $\delta$  і  $\psi$ ), а також сильно пов’язаний з нею малоциклової довговічності ( $N_f$ ) матеріалів, які визначають на гладких зразках. Але особливо вона повинна проявитися на статичній, циклічній і динамічній тріщиностійкості ( $K_c$ ,  $K_{Ic}$ ,  $K_{Ih}$ ,  $K_{fc}$ ,  $K_{Id}$ ), яку визначають в умовах локалізації пластичної деформації. При цьому поперечне звуження зразка  $\psi$  як характеристика матеріалу має перевагу перед його відносним видовженням  $\delta$ , яке може залежати не тільки від пластичності матеріалу, а й від його локального мікророзтріскування (розкриття системи мікротріщин) [31].

Підсумовуючи наведені вище міркування, можна записати співвідношення

$$\bar{S} = \bar{v}_d \cdot \bar{\tau}_d, \quad (1)$$

де  $\bar{S}$  – усереднений вільний пробіг дислокацій, який залежить від структури матеріалу;  $\bar{v}_d$  і  $\bar{\tau}_d$  – відповідно усереднені швидкість і час їх руху. Час вільного руху дислокацій  $\tau_d$  за рівномірної пластичної деформації лімітує момент вичерпання ресурсу пластичності (локалізованої пластичної деформації), за яким наступає локальне руйнування, тоді  $\tau_d \approx \tau_f$ , а зі співвідношення (1) маємо:

$$\tau_f = f(\bar{S} / \bar{v}_d). \quad (2)$$

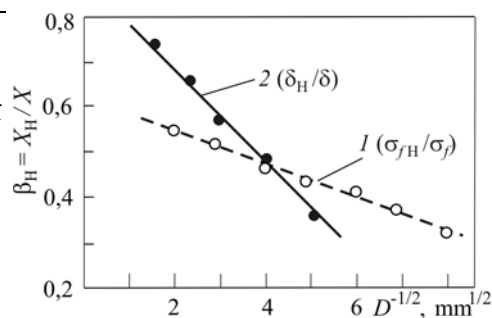
Таким чином, довговічність металу  $\tau_f$  залежить від структурного фактора  $\bar{S}$  та параметра  $\bar{v}_d$ , який визначають рівень прикладених напружень  $\sigma$ , коефіцієнт їх концентрації  $K_t$ , концентрація водню  $C_H$  тощо. З ростом величин  $\sigma$ ,  $K_t$  і  $C_H$  підви-

щується швидкість  $v_d$  і, згідно зі співвідношенням (2), зменшується час  $\tau_f$ . Отже, підвищити водневотривкість металів можна тільки за зростання параметра  $\bar{S}$ .

**Структурні аспекти водневотривкості сталей.** Параметр  $\bar{S}$ , який визначає тривалість стадії рівномірної пластичної деформації, залежить від типу кристалічної ґратки металів, зокрема кількості площин ковзання і координаційного числа, яке визначає силу міжатомних зв'язків атомів-сусідів; енергії дефектів упаковки, яка обумовлює можливість поперечного ковзання; розміру зерна (довжини їх меж) і виділень вторинних фаз як бар'єрів для руху дислокацій тощо. Тому найвищі його значення повинна забезпечувати ГЦК-ґратка, притаманна аустенітним сталям. Параметр  $\bar{S}$  також підвищується з ростом розміру зерна матеріалу і, навпаки, зменшується, коли збільшується кількість виділень вторинних фаз. Тобто щодо впливу розміру зерна на підвищення водневотривкості сталей маємо зовсім іншу ситуацію проти встановленої за відомим співвідношенням Холла–Петча для міцності матеріалів. Це підтверджують (рис. 5) залежності напружень руйнування  $\sigma_f$  [2] і пластичності (відносного видовження  $\delta$ ) [32] від розміру зерна  $D$  армко-заліза і сталі у водні порівняно з повітрям, де феритна структура забезпечує “чистий” вплив розміру зерна. Зауважимо, що ці результати засвідчують більшу чутливість характеристик пластичності, ніж міцності, до впливу водню.

Рис. 5. Відносна зміна ( $\beta_H$ ) механічних характеристик у водні ( $X_H$ ) і на повітрі ( $X$ ) залежно від розміру зерна  $D$  маловуглецевої сталі (лінія 1) [2] і армко-заліза (лінія 2) [32].

Fig. 5. Relative change ( $\beta_H$ ) of mechanical characteristics in hydrogen ( $X_H$ ) and in air ( $X$ ) depending on the grain size  $D$  for low-alloy steel (line 1) [2] and Armco iron (line 2) [32].



Перевагу аустенітної структури (ГЦК-ґратки) у забезпеченні водневотривкості сталей демонструють експериментальні результати про відносну зміну (у водні порівняно з повітрям) пластичності ( $\delta$ ) і тріщиностійкості ( $K_c$ ) за статичного навантаження та малоциклової довговічності ( $N_f$ ), коли амплітуда циклічної деформації  $\varepsilon = 1,6\%$ , отримані нами для сталей у різному структурно-фазовому стані (рис. 6): мінімальну водневотривкість ( $\beta_H \ll 1$ ) мають сталі з феритною і мартенситною структурами (варіанти 1 і 2 на рис. 6), а максимальну ( $\beta_H \approx 1$ ) – сталь з гомогенізованою аустенітною структурою (варіант 5). Якщо в аустенітній структурі є виділення вторинної фази (варіант 4) або в сталі частина її ресурсу пластичності вичерпується під час деформаційного мартенситного перетворення (варіант 3), тобто в обох цих випадках скорочуються вільний пробіг дислокацій і стадія рівномірної пластичної деформації, то водневотривкість цих сталей знижується. У той же час її можна підвищувати, подовжуючи тривалість цих процесів різними технологічними обробками [33–36].

Така поведінка сталей, звичайно, залежить від концентрації водню  $C_H$ , яка за законом Сівертса  $C_H \sim \sqrt{P}$  обумовлена тиском  $P$  водневого середовища [8]. Результати наших досліджень закономірності зміни малоциклової довговічності (як однієї з найчутливіших до водневого окрихнення характеристик сталей) від тиску водню свідчать (рис. 7) про існування певного критичного тиску водню ( $P_H^{cr}$  і, відповідно,  $C_H^{cr}$ ), вище якого його негативний вплив стабілізується, а значення

$P_H^{cr}$  (символи на рис. 7) та ступінь окрихчення сталей, що відповідає положенню горизонтальної ділянки залежностей ( $N_{fH}^{cr}$ ), залежать від їх структурно-фазового стану.

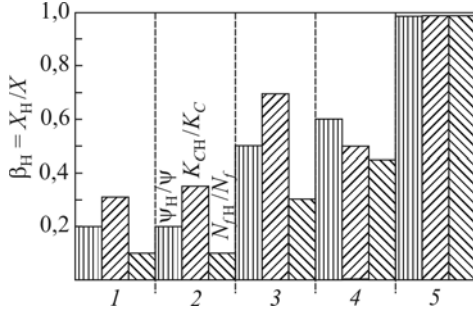


Рис. 6. Відносна зміна ( $\beta_H$ ) механічних характеристик різних сталей у водні за тиску 32 МПа ( $X_H$ ) і на повітрі ( $X$ ): 1 – сталь 08X17HT (феритна структура); 2 – 20X14H3M2T (мартенситна); 3 – 12X18H10T (нестабільна аустенітна); 4, 5 – 03X19H23B2T (аустенітна з інтерметалідним зміцненням та гомогенізована аустенітна відповідно).

Fig. 6. Relative change ( $\beta_H$ ) of mechanical characteristics of various steels in hydrogen at a pressure of 32 MPa ( $X_H$ ) and in air ( $X$ ): 1 – 08X17HT steel (ferritic structure); 2 – 20X14H3M2T (martensitic); 3 – 12X18H10T (unstable martensitic); 4 and 5 – 03X19H23B2T (austenitic with intermetallic hardening and homogenized austenitic, respectively).

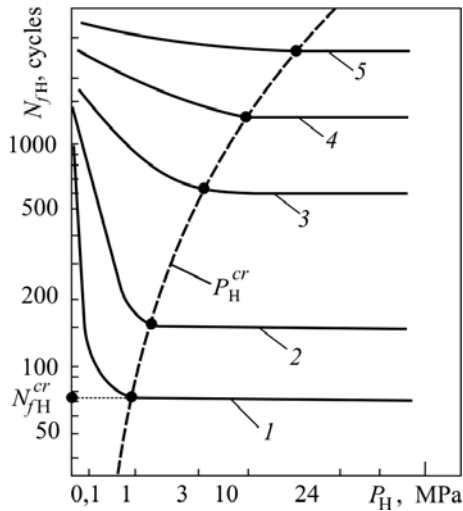


Рис. 7. Залежність малоциклової довговічності  $N_{fH}$  від тиску водню  $P_H$  за амплітуди циклічної деформації  $\varepsilon = 1,6\%$  для різних сталей (лінії 1–5 згідно з підписом до рис. 6).

Fig. 7. Relationship of low-cycle durability,  $N_{fH}$ , versus hydrogen pressure,  $P_H$ , with cyclic strain amplitude  $\varepsilon = 1.6\%$  for various steels (lines 1–5 according to Fig. 6 capture).

### Нові підходи для оптимізації структури водневотривких сталей.

Для підвищеної водневотривкості сталей необхідно забезпечити в їх структурі максимально можливий вміст аустенітної фази і якомога тривалішу стадію

рівномірної пластичної деформації. Для кількісної оцінки такої ситуації пропонуємо два показники [37, 38]: фазовий  $k_F$ , який характеризує структурно-фазовий стан сталі за її хімічним складом, і механічний  $k_M$ , який описує здатність сталі до рівномірної пластичної деформації.

Показник  $k_F$  для сталі, яка відповідає за хімічним складом точці B (рис. 8), необхідно визначати за діаграмою Шеффлера [39], яка апроксимована параболою (штрихова лінія), за таким співвідношенням:

$$k_F = E(\text{Ni})/E(\text{Ni})_{\min}, \quad (3)$$

де

$$E(\text{Ni}) = [\text{Ni}] + [\text{Co}] + 0,5[\text{Mn}] + 0,3[\text{Cu}] + 25[\text{N}] + 30[\text{C}]; \quad (4)$$

$$E(\text{Ni})_{\min} = 0,05[E(\text{Cr})]^2 - 1,84E(\text{Cr}) + 28,6; \quad (5)$$

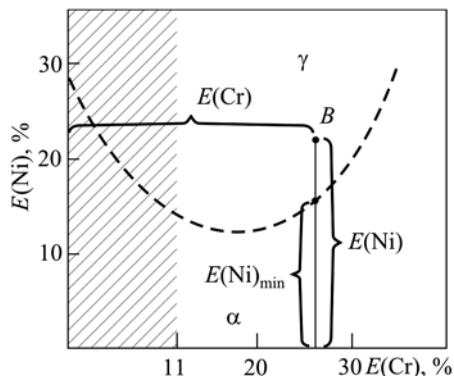
$$E(\text{Cr}) = [\text{Cr}] + 2[\text{Si}] + 1,5[\text{Mo}] + 5[\text{V}] + 5,5[\text{Al}] + 1,75[\text{Nb}] + 1,5[\text{Ti}] + 0,75[\text{W}]. \quad (6)$$

Тут  $E(\text{Ni})$  і  $E(\text{Cr})$  – відповідно нікелевий і хромовий еквіваленти;  $[\text{Ni}]$ ,  $[\text{Cr}]$ ,  $[\text{N}]$  і т.д. – вміст хімічних елементів у масових процентах. При цьому вводиться обме-

ження на вміст елементів:  $\geq 11\%$  Cr;  $\leq 0,15\%$  C;  $< 0,007\%$  S, P, As, O. Якщо  $k_F \geq 1$ , сталь має переважно аустенітну структуру, а коли  $k_F < 1$  – змішану з малою часткою аустенітної або переважно мартенситну чи феритну (рис. 8).

Рис. 8. Зміна фазового стану в сталях залежно від нікелевого  $E(\text{Ni})$  і хромового  $E(\text{Cr})$  еквівалентів: штрихова лінія розмежує  $\gamma$ - та  $\alpha$ -фази, де  $\gamma$  – аустеніт,  $\alpha$  – ферит або перехідні структури [39], а також схема для визначення показника  $k_F$ .

Fig. 8. Change of the steels phase state depending on nickel  $E(\text{Ni})$  and chromium  $E(\text{Cr})$  equivalents: dashed line divides  $\gamma$ - and  $\alpha$ -phases, where  $\gamma$  is austenite,  $\alpha$  is ferrite or transition structures [39], and also a scheme for factor  $k_F$  estimation.



Показник  $k_M$ , який відтворює відношення енергії рівномірного деформування  $U_B$  (тобто до моменту локалізації пластичної деформації) до повного енергопоглинання  $U$  під час руйнування стандартного зразка статичним розтягом, необхідно визначати на основі істинної діаграми розтягу (рис. 9) на повітрі за співвідношеннями

$$k_M = U_B / U, \quad (7)$$

$$U_B = 0,5(S_{0,2} + S_B) \ln(1 + \delta_B), \quad (8)$$

$$U = 0,5[S_{0,2} + S_k] \ln(1 + \delta); \quad (9)$$

тут  $S_{0,2} = \sigma_{0,2}$ ;  $S_B = \sigma_B(1 + \delta_B)$ ;  $S_k = \sigma_B[1 + \ln(1/(1 - \psi))]$ , де  $\sigma_{0,2}$  і  $\sigma_B$  – границі текучості і міцності відповідно;  $\delta_B$ ,  $\delta$  – рівномірне (при  $S = S_B$ ) і повне (під час руйнування) відносні видовження;  $\psi$  – відносне звуження. Що вищий показник  $k_M$ , то сталь здатніша до рівномірного деформування.

Значення показників  $k_F$  і  $k_M$  для низки хромонікелевих і хромонікельмарганцевих сталей різного рівня міцності наведено в табл. 1. Зіставлення цих значень з експериментально встановленими для них величинами  $P_H^{cr}$  і  $N_{fH}^{cr}$ , коли негативний вплив водню максимальний (див. рис. 7), виявило чітку залежність між ними (рис. 10), що вказує на ефективність запропонованих показників для оцінювання водневотривкості сталей. При цьому, якщо їх використовувати одночасно (рис. 10b, d), вдається точніше описати ці залежності, ніж коли вживати тільки показник  $k_F$  (рис. 10a, c), про що свідчить відхилення (коефіцієнти кореляції  $R$ ) експериментальних точок від апроксимувальних кривих. Водневотривкі сталі повинні відповідати критеріям  $k_F > 1,5$  і  $k_F^2 \sqrt{k_M} > 2,0$ , які важливі для вибору їх хімічного складу.

Зокрема, користуючись ними, можна економити дефіцитні легувальні елементи, наприклад, нікель, вибираючи хімічний склад сталей та технології їх оброблення, які забезпечують мінімально допустимі значення показників  $k_F$  і  $k_M$ .

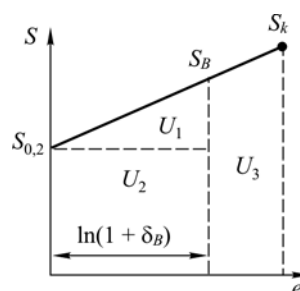


Рис. 9. Схема для визначення показника  $k_M = U_B / U$  за істинною діаграмою розтягу:  $U_B = U_1 + U_2$ ;  $U = U_1 + U_2 + U_3$ .

Fig. 9. Scheme for factor  $k_M = U_B / U$  estimation using the true tensile diagram:

$$U_B = U_1 + U_2;$$

$$U = U_1 + U_2 + U_3.$$

Таблиця 1. Досліджувані матеріали та їх характеристики

№ за/п	Сталь	Структура	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_B$	$\delta_B$	$\delta$	$\psi$	$k_F$	$k_M$
			МПа		%				
1	03X19H23B2T	A	220	550	40	48	50	1,74	0,738
2	08X18H10T	A+M <sub>st</sub>	310	610	48	61	61	1,00	0,668
3	08X17HT	Ф	360	507	26	34	66	0,15	0,545
4	06X12Г20АН5	A	420	800	43	54	62	1,64	0,650
5	06X26H16Г6АФ	A	470	890	66	52	40	1,74	0,594
6	03X11H43M2T	A	505	815	25	37	38	2,52	0,632
7	06X14Г20H10AM	A	570	810	48	62	73	2,44	0,589
8	20X14H3M2B	A+M+K	790	1000	9	17	55	0,72	0,399
9	04X12H36T3ЮB	A+I	810	1100	20	31	51	1,86	0,534
10	03X11H43M2T	A+I	820	1250	18	29	49	2,52	0,512
11	X11H21T2PЮ	A+I	890	1180	20	30	46	2,04	0,573
12	02X11H11TM	A+M+I	930	1000	9	20	75	0,79	0,288
13	03X12H9TM	A+M	940	1080	10	20	70	0,93	0,335
14	03X11H8K4M2ФВД	A+M+I	1070	1100	9	18	65	1,07	0,355

Примітка: Ф – ферит; М – мартенсит; А – аустеніт; К – карбіди; І – інтерметаліди; M<sub>st</sub> – мартенсит деформації (strain-induced martensite).

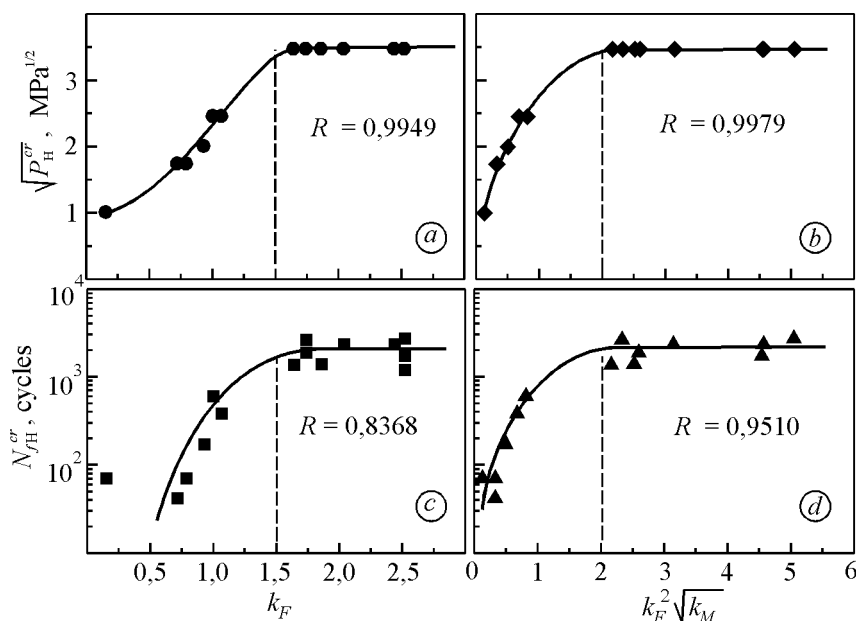


Рис. 10. Залежність критичного тиску водню (*a, b*) і відповідного значення малоциклової довговічності (*c, d*), за яких досягається максимально негативний вплив водню, від фазового (*a, c*) та фазового і механічного (*b, d*) показників сталей, перелічених в табл. 1.

Fig. 10. Relationship of critical hydrogen pressure (*a, b*) and relevant low-cycle durability (*c, d*), at which the negative influence of hydrogen is maximal, versus phase (*a, c*) and both phase and mechanical (*b, d*) factors of steels listed in Table 1.



**Розроблення нової водневотривкої сталі.** Запропоновані вище підходи апробовані під час розроблення нової водневотривкої сталі підвищеної міцності з урахуванням її роботоздатності за підвищених температур (500...550°C) в силових агрегатах водневої енергетики. Вміст легувальних елементів вибирали за нікелевим  $[E(\text{Ni})]$  і хромовим  $[E(\text{Cr})]$  еквівалентами (залежностями (4) і (6)), приймаючи  $k_F = 1,6 \dots 1,8$ , тобто розглядали варіант економнолегованої нікелем сталі. Для цього додатково нікель замінили на дешевший марганець, беручи до уваги, що за вмісту 6...8% Mn високотемпературні властивості хромонікелевих сталей не погіршуються [40]. Щодо вмісту хрому виходили з таких міркувань. Оптимальне поєднання властивостей хромонікелевих сталей досягається за сумарного вмісту хрому і нікелю 40...45% [41]. При цьому вміст хрому не повинен перевищувати 26%, оскільки тоді вздовж меж зерен сталі формується виділення крихкої  $\sigma$ -фази [41], що неприпустимо для водневотривкої сталі.

Сталі з гомогенною аустенітною структурою мають низькі характеристики міцності (див. варіант 1 в табл. 1). Основними шляхами їх підвищення є дисперсійне і твердорозчинне зміцнення аустеніту. Але перший з них недоцільний, бо скорочує стадію рівномірної пластичної деформації (зменшує параметр  $\bar{S}$ ), тому вибрали другий шлях. При цьому мали на увазі, що  $\gamma$ -твердий розчин найбільше зміцнюють елементи втілення азот і вуглець, будучи при цьому стабілізаторами аустеніту [42–44]. Азот зміцнює аустенітні сталі, впливаючи на дислокаційну структуру і утворюючи зони з упорядкованою структурою поруч з неупорядкованою матрицею [44]. Проте за підвищеного вмісту вуглецю (0,1...0,2%) і азоту (0,5... 0,6%) зростають чутливість сталей до концентрації напружень і схильність до окрихчення їх зварних з'єднань внаслідок виділення карбонітридів вздовж меж зерен [44], тому для розроблюваної сталі використали твердорозчинне зміцнення азотом за його вмісту 0,46 % з одночасним обмеженням вмісту вуглецю до 0,04... 0,06%.

Підвищення жароміцності забезпечили легуванням ванадієм (до 1%), який обумовлює вищу (порівняно з молібденом, ніобієм і вольфрамом) однорідність і дисперсність виділень під час старіння. Для диспергації і глобуляризації виділень вторинної фази на межах зерен сталь модифікували рідкісноземельними елементами з додатком гафнію. У результаті отримали стабільну аустенітну сталь марки 06X26N16Г6АФ при  $k_F = 1,74$  і  $k_F^2 \sqrt{k_M} = 2,33$  з підвищеною міцністю (варіант 5 в табл. 1), а також стабільними (до 500°C) механічними властивостями, яка не схильна до водневого окрихчення [45].

**Прогнозування характеристик водневотривкості сталей.** Для оцінювання роботоздатності сталей у водневому середовищі важливо спрогнозувати їх механічну поведінку у водні за вихідними даними, отриманими на повітрі, що унеможливило б вартісні і технологічно складні випробування у водні високих параметрів. Аналіз даних про пластичність і малоциклову довговічність (які є одними з найчутливіших до водневого окрихчення) низки хромонікелевих і хромонікель-марганцевих сталей не виявив чіткої залежності (див., наприклад, рис. 11а) між характеристиками  $\delta$ ,  $\psi$  і  $N_f(\epsilon)$ , які встановлені на повітрі ( $\epsilon$  – розмах циклічної деформації), і  $\delta_H$ ,  $\psi_H$  і  $N_{fH}(\epsilon)$ , що властиві сталям в максимально окрихченому стані (при  $P_H > P_H^{cr}$ , тобто  $C_H > C_H^{cr}$ ). Тому спробували встановити таку залежність, використовуючи показники  $k_F$  і  $k_F^2 \sqrt{k_M}$ , які описують їх поведінку у водні.

На підставі аналізу чисельних даних і підбору функцій, які описують експериментальні результати з коефіцієнтом кореляції  $R > 0,95$ , виявлено [37, 38, 46], що в координатах  $XOY$ , де  $x = k_F^2 \sqrt{k_M}$ , а  $y = k_F^2 \sqrt{\delta_H / \delta}$  (або  $k_F^2 \sqrt{\psi_H / \psi}$ , або

$k_F^2 \sqrt{N_{fH} / N_f}$ ), існують чіткі степеневі або поліномні залежності з коефіцієнтами кореляції  $R > 0,95$  (див., наприклад, рис. 11b).

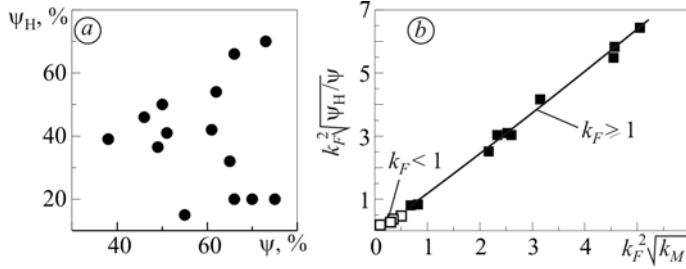


Рис. 11. Залежності між характеристиками пластичності на повітрі ( $\psi$ ) і у водні ( $\psi_H$ ) без (а), а також з урахуванням (б) фазового ( $k_F$ ) і механічного ( $k_M$ ) показників сталей, перелічених у табл. 1.

Fig. 11. Relationship between the plasticity in air ( $\psi$ ) and in hydrogen ( $\psi_H$ ) without (a) and taking into account (b) the phase ( $k_F$ ) and mechanical ( $k_M$ ) factors of steels listed in Table 1.

На підставі цих залежностей встановлено такі співвідношення:

при  $k_F \geq 1$

$$\delta_H = 1,422\delta k_F^{0,2064} k_M^{1,0516}, \quad (10)$$

$$\psi_H = 1,28\psi k_F^{0,3156} k_M^{1,0756}, \quad (11)$$

$$N_{fH} = N_f \left( 0,0824k_F^2 k_M + 0,5634\sqrt{k_M} - \frac{0,0813}{k_F^2} \right)^2, \quad \text{якщо } \varepsilon = 0,8\%;$$

$$N_{fH} = N_f \left( 0,1818k_F^2 k_M + 0,3834\sqrt{k_M} + \frac{0,1791}{k_F^2} \right)^2, \quad \text{якщо } \varepsilon = 1,2\%; \quad (12)$$

$$N_{fH} = N_f \left( 0,0538k_F^2 k_M + 0,9773\sqrt{k_M} - \frac{0,2027}{k_F^2} \right)^2, \quad \text{якщо } \varepsilon = 1,6\%;$$

при  $k_F < 1$

$$\delta_H = 1,817\delta k_F^{0,0196} k_M^{1,0049}, \quad (13)$$

$$\psi_H = 0,70\psi k_F^{-0,3172} k_M^{0,9207}, \quad (14)$$

$$N_{fH} = N_f \left( -0,0434k_F^2 k_M + 0,2799\sqrt{k_M} + \frac{0,0011}{k_F^2} \right)^2, \quad \text{якщо } \varepsilon = 0,8\%;$$

$$N_{fH} = N_f \left( 0,9478k_F^2 k_M - 0,001\sqrt{k_M} + \frac{0,0063}{k_F^2} \right)^2, \quad \text{якщо } \varepsilon = 1,2\%; \quad (15)$$

$$N_{fH} = N_f \left( 0,6974k_F^2 k_M + 0,135\sqrt{k_M} + \frac{0,0042}{k_F^2} \right)^2, \quad \text{якщо } \varepsilon = 1,6\%.$$

Результати прогнозу характеристик  $\delta_H$ ,  $\psi_H$  і  $N_{fH}$  за формулами (10)–(15) наведені в табл. 2. Встановлено, що розходження між фактом і розрахунком для характеристик пластичності становить у середньому 9%, а для малоциклової довговічності – 14%, тобто запропонований підхід ефективно прогнозує роботоздатність сталей у водні.

**Таблиця 2. Експериментальні (чисельник) та прогнозовані (знаменник) механічні характеристики досліджуваних матеріалів у водні за тиску 35 МПа**

№ за/п	Сталь	$\delta_H$	$\psi_H$	$N_{fH}$ , cycles, при $\varepsilon$ , %		
		%		0,8	1,2	1,6
1	03X19H23B2T	48/56	50/55	9200/8431	4000/3600	1850/1475
2	08X18H10T	48/57	42/51	2100/2263	1200/1131	600/719
3	08X17HT	12/12	20/20	410/425	180/185	70/67
4	06X12Г20АН5	54/58	54/54	7211/8707	3507/3846	1350/1691
5	06X26H16Г6АФ	48/52	57/66	12000/8649	4800/4045	2600/2454
6	03X11H43M2T	37/39	37/39	12600/12719	5400/5304	2690/2455
7	06X14Г20H10AM	62/61	70/69	9634/9944	3920/4420	2310/2433
8	20X14H3M2B	12/12	15/18	322/260	150/133	42/56
9	04X12H36T3ЮВ	27/26	41/40	6050/8172	2550/2807	1370/1566
10	03X11H43M2T	25/25	37/41	12100/11926	3800/3917	1700/1775
11	03X11H21T2РЮ	30/28	46/40	7830/8342	3500/3708	2300/1788
12	02X11H11TM	13/10	20/18	258/328	120/136	70/54
13	03X12H9TM	10/12	20/18	600/597	420/420	170/171
14	03X11H8K4M2ФВД	10/9	32/28	1680/1513	820/906	380/311

**Примітка:** експериментальні дані подано за усередненими результатами випробувань п'яти зразків.

Для використання формул (12) і (15) необхідно мати значення  $N_f(\varepsilon)$  на повітрі, що потребує тривалих втомних випробувань. Для цього випадку Коффін, Менсон, Ленджер, Лібертіні встановили пряму залежність між малоцикловою довговічністю і характеристиками короткочасової міцності і пластичності, визначеними за діаграмою статичного розтягу зразків [47]. Спробуємо врахувати значення  $N_f(\varepsilon)$  у співвідношеннях (12) і (15) через показник  $k_M$ , який визначають на основі саме такої діаграми, і побудувати залежності для малоциклової довговічності в координатах  $x = k_F^2 \sqrt{k_M}$  і  $y = k_F \varepsilon \sqrt{N_{fH}}$ . Це дасть можливість прогнозувати величину  $N_{fH}(\varepsilon)$  за відсутності даних про малоциклову втому на повітрі за співвідношеннями

$$N_{fH} = \left( -0,0384 \frac{k_F^3 k_M}{\varepsilon} + 0,6177 \frac{k_F \sqrt{k_M}}{\varepsilon} - \frac{0,0741}{k_F \varepsilon} \right)^2, \text{ коли } k_F \geq 1, \varepsilon = 0,8 \dots 1,6\%; \quad (16)$$

$$N_{fH} = \left( 0,8132 \frac{k_F^3 k_M}{\varepsilon} - 0,0608 \frac{k_F \sqrt{k_M}}{\varepsilon} + \frac{0,021}{k_F \varepsilon} \right)^2, \text{ коли } k_F < 1, \varepsilon = 0,8 \dots 1,6\%. \quad (17)$$

Розрахунки за формулами (16) і (17) показали, що їх прогнозувальна здатність також задовільна: розходження між експериментальними і розрахованими значеннями  $N_{fH}$  становить у середньому 17%.

**Використання пластифікувального впливу водню.** Відомо, що довговічність виробів у багатьох випадках, особливо за циклічних навантажень, визначає стан поверхні і приповерхневих шарів. Зокрема, суттєву негативну роль відіграють розтягальні залишкові напруження. Цей стан можна змінювати, використовуючи вищезгаданий HELP-механізм впливу водню. Механічна обробка шліфуванням поверхні підшипників зі сталі ШХ15 обумовлює значні залишкові напруження розтягу (рис. 12, крива 1). Аналогічна ситуація в оболонках зі сталі 45 після наплавлення сталлю 12X18H10T шару товщиною 0,5 mm (крива 2). Встановлено

[48, 49], що після насичення воднем приповерхневих шарів за різної густини струму катодної поляризації і наступної дегазації металу через вплив водню на локальну пластичну деформацію можна досягнути значної релаксації (криві 3 і 4) і навіть зміни знака (крива 5) залишкових напружень.

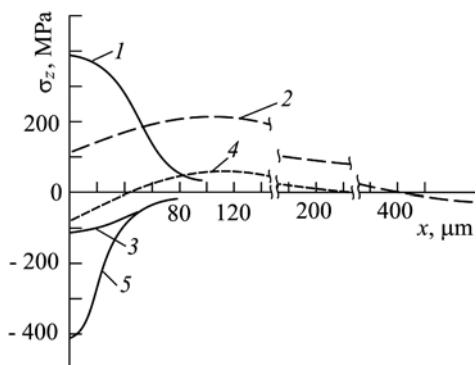


Рис. 12. Розподіл залишкових напружень  $\sigma_z$  залежно від відстані  $x$  від поверхні зразків сталі ШХ15 після шліфування (криві 1, 3, 5) і в наплавці сталь 12X18H10T – сталь 45 (2, 4) у вихідному стані (1, 2) та після наводнювання за густини катодного струму поляризації 5 (3) і 15  $\text{A}/\text{m}^2$  (4, 5).

Fig. 12. Distribution of residual stresses,  $\sigma_z$ , depending on the distance,  $x$ , from the surface of SHX15 steel specimens after grinding (curves 1, 3, 5) and in the surfacing 12X18H10T steel – 45 steel (2, 4) in as-received state (1, 2) and after hydrogenation at the density of polarization cathode current:  $D_k = 5$  (3) and 15  $\text{A}/\text{m}^2$  (4, 5).

Активацию воднем пластичної деформації використано для підвищення ефективності оброблення виробів різанням [50]. Для цього робочу поверхню металорізального інструменту насичують воднем, обдуваючи плазмовим потоком з домішками органічної речовини, яка у факелі плазми виділяє іонізований водень. Після охолодження водень фіксується на ріжучій кромці і виділяється в зоні контакту інструмент–виріб. Зменшуючи опір текучості поверхневого шару виробу, він полегшує обробку різанням і підвищує роботоздатність інструменту в 2–4 рази залежно від матеріалу виробу [50].

В області багаточислової втоми за напружень, близьких до границі витривалості, в матеріалах відсутня макроскопічна пластична деформація, тому вплив водню на границю витривалості гладких зразків практично відсутній (рис. 13, криві 1 і 2). Гострокінцеві вирізи, підвищуючи локальну концентрацію напружень, за випробувань на повітрі зумовлюють значне зниження границі витривалості матеріалів (крива 3). Проте, насичуючи матеріал у вершині такого вирізу воднем, який його локально пластифікує [51], можна підвищити багаточислову витривалість зразків з гострими вирізами у 1,5 рази (крива 4 проти кривої 3), очевидно, внаслідок затуплення вершини вирізу і зменшення ефективного коефіцієнта концентрації напружень.

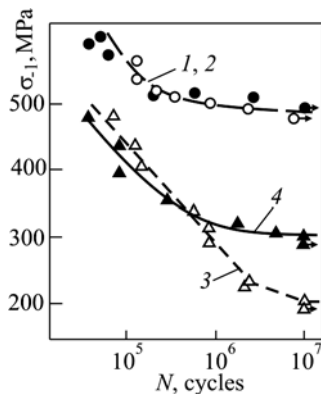


Рис. 13. Криві втоми сплаву ХН55МБЮ на повітрі (криві 1, 3) і у водні за тиску 35 МПа (криві 2, 4), отримані на гладких зразках (1, 2) і з вирізом за радіуса закруглення вершини  $\rho = 0,1$  mm (3, 4).

Fig. 13. Fatigue curves of XH55MBЮ alloy in air (lines 1, 3) and in hydrogen at pressure 35 MPa (2, 4) obtained on smooth (1, 2) and notched specimens with root radius  $\rho = 0.1$  mm (3, 4).

Запропоновано використовувати двоїстість дії водню для підвищення живу-

чості тіл з тріщинами [52]. Для цього тіло навантажують у газоподібному водні чи після електролітичного наводнювання за коефіцієнта інтенсивності напружень біля вершини тріщини, близького до порогового значення  $K_{ISCC}$ . Це обумовлює утворення біля вершини тріщини пластичної зони специфічної морфології, де під впливом водню відбулося багатосистемне ковзання та інші акти локальної пластичної деформації. Після дегазації за певним режимом і подальшого навантаження внаслідок галуження в околі вершини ріст магістральної тріщини суттєво гальмується, що дає можливість підвищити в 3–5 разів довговічність виробів [52].

## ВИСНОВКИ

Запропоновано концепцію двоїстого характеру впливу водню на метали, яка враховує спочатку пластифікувальну, а далі окрихчувальну його дію на механічну поведінку металів залежно від стадії їх деформування. Показано, що вплив водню змінюється за переходу від рівномірної (розсіяної) до локалізованої пластичної деформації мікрооб'ємів металів. Констатовано, що закономірності його впливу на механічні характеристики металів визначає усереднений вільний пробіг дислокацій, який залежить від структурно-фазового стану металу. Встановлено, що, використовуючи запропоновані фазовий ( $k_F$ ) і механічний ( $k_M$ ) показники, можна аналізувати роботоzдатність сталей у водневовмісному середовищі. На підставі цих показників сформульовано критерії, за якими можна розробляти нові водневотривкі сталі, а також отримано аналітичні залежності для прогнозування механічних характеристик сталей у водні за визначеними на повітрі. Запропоновано деякі технологічні методи для практичного використання пластифікувальної дії водню, щоб підвищити ефективність поверхневої обробки сталевих виробів та їх довговічність.

*РЕЗЮМЕ.* На основании собственных и литературных результатов исследований предложена феноменологическая модель, учитывающая пластифицирующее и охрупчивающее воздействие водородной среды на деформирование и разрушение металлов. С ее помощью сформулированы новые критерии, по которым можно разрабатывать водородостойкие хромоникелевые стали, а также построены аналитические зависимости для прогнозирования механических характеристик сталей в среде водорода по полученным на воздухе. Пластифицирующее воздействие водорода использовано в некоторых технологических методах повышения работоспособности и долговечности стальных изделий.

*SUMMARY.* A phenomenological model that takes into account the plasticization and embrittlement of hydrogen environment on deformation and fracture of metals is proposed based on the own and known literature data. Proceeding from this model new criteria for chromium-nickel hydrogen-resistant steels development and also analytical relationships for prediction of mechanical characteristics of such steels are elaborated. Hydrogen plasticization influence is applied in some technological methods to increase the serviceability and durability of steel products.

**Автори висловлюють подяку академіку НАН України В. В. Панасюку за обговорення статті та корисні зауваження.**

1. Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачев Л. Г. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
2. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 217 с.
3. Sarantaridis D. and Atkinson A. Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: a review // Fuel Cells. – 2007. – № 3. – P. 246–258.
4. Похмурский В. И., Федоров В. В. Некоторые особенности влияния водорода на магнитные и структурные превращения в переходных металлах и сплавах на их основе // Физ.-хим. механика материалов. – 1981. – № 1. – С. 3–11.
5. Шаповалов В. И. Влияние водорода на структуру и свойства низкоуглеродистых сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – 230 с.
6. Гольцов В. А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами – М.: Наука, 1987. – С. 267–292.
7. Robertson I. M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics // Eng. Fract. Mech. – 2001. – 68. – P. 671–692.

8. *Андрейків О. С., Гембара О. В.* Механіка руйнування та довговічність металевих матеріалів у водневомісних середовищах. – К.: Наук. думка, 2008. – 344 с.
9. *Johnson W. H.* On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids // Proc. of the Royal Society of London. – 1875. – V. 23 (reproduced in “Hydrogen damage”. – Ohio: American Society for Metals, 1977).
10. *Effect of Hydrogen on Materials.* Proc. of the 2008 Int. Hydrogen Conf. / Eds B. Somerday, P. Sofronis, and R. Jon. – Ohio: ASM International, 2009. – 766 p.
11. *Панасюк В. В., Дмитрах І. М.* Міцність конструкційних металів у водневомісних середовищах // Фізико-механічний інститут (До 60-річчя з часу заснування) / Під ред. В. В. Панасюка. – Львів: Сполом, 2011. – С. 101–120.
12. *Томпсон А. У., Бернштейн И. М.* Роль металлургических факторов в процессах разрушения с участием водорода // Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее. Коррозионное растрескивание металлов. – М.: Металлургия, 1985. – С. 47–149.
13. *Bilby B. A. and Hewitt J.* Hydrogen in steel – the stability of microcracks // Acta Met. – 1962. – **10**, № 6. – P. 587–600.
14. *Beachem C. D.* A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement) // Metallurgical Trans. (Ser. A). – 1972. – **3**. – P. 437–451.
15. *The effect of hydrogen on the solid solution strengthening and softening of nickel* / J. Eastman, F. Heubaum, T. Matsumoto, and H. K. Birnbaum // Acta Met. – 1982. – **30**. – P. 1579–1586.
16. *Швед М. М.* Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – К.: Наук. думка, 1985. – 119 с.
17. *Nibur K. A., Bahr D. F., and Somerday B. P.* Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel // Acta Mater. – 2006. – **54**. – P. 2677–2684.
18. *Hydrogen – enhanced dislocation emission, motion and nucleation of hydrogen induced cracking for steel* / Lu Hong, Li Midan, Zhang Tiancheng, and Chu Wuyang // Science in China (Ser. E). – 1997. – **40**. – P. 530–538.
19. *Hydrogen effects on localized plasticity in SUS310S stainless steel investigated by nano-indentation and atomic forcemicroscopy* / Lin Zhang, Bai An, Seiji Fukuyama, Kiyoshi Yokogawa // Japanese J. of Appl. Physics. – 2009. – **48**. – P. 1–4.
20. *Gerberich W. W., Stauffer D. D., and Sofronis P.* A coexistent view of hydrogen effects on mechanical behavior of crystals: HELP and HEDE // Effects of Hydrogen on Materials. Proc. of the 2008 Int. Hydrogen Conf. / Eds. B. Somerday, P. Sofronis, R. Jon. – Ohio: ASM International, 2009. – P. 38–45.
21. *Ткачов В. І.* Механізм оборотного впливу водню на механічні властивості сталі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – № 4. – С. 29–37.  
(*Tkachov V. I.* Mechanism of Reversible Effect of Hydrogen on Mechanical Properties of Steel // Materials Science. – 1999. – № 4. – P. 477–484.)
22. *Повзучість у водні експлуатованої сталі 2,25Cr–Mo* / Л. О. Бабій, О. З. Студент, А. Загурський, А. Д. Марков // Там же. – 2007. – № 5. – С. 91–96.  
(*Babii L. O., Student O. Z., Zagorski A., and Markov A. D.* Creep of Degraded 2.25Cr–Mo Steel in Hydrogen // Materials Science. – 2007. – № 5. – P. 701–707.)
23. *Кикута Е. И.* Изучение водородной хрупкости и роль водорода в микроструктуре // Есэуу гаккайси. – 1976. – **45**, № 2. – С. 1016–1021.
24. *Ваєрух М. В., Соловьян В. Б.* Локализация примесей водорода в металле // Физ.-хим. механика материалов. – 1985. – № 4. – С. 26–29.
25. *Юхновский П. И., Ткачев В. И.* О состоянии водорода в металле // Там же. – 1987. – № 4. – С.107–108.
26. *Добротворский А. М., Арчаков Ю. И.* Теоретическое исследование влияния водорода на механические свойства железа // Там же. – 1989. – № 3. – С. 3–7.
27. *Витвицький В. І.* Воднетривкість сплавів на основі заліза, нікелю та титану // Там же. – 2004. – № 6. – С. 7–18.  
(*Vytvyts'kyi V. I.* Strength of Alloys Based on Iron, Nickel, and Titanium in High-Pressure Hydrogen // Materials Science. – 2004. – № 6. – P. 717–730.)
28. *Panasyuk V. V.* Fracture and strength of metallic materials in hydrogen environment // Fracture of Materials and Structures from Macro to Macro Scale: 18<sup>th</sup> European Conf. on Fracture, Dresden, Germany 30.08.–03.09.2010. – Dresden: DVM (on CD).
29. *Походня І. К., Швачко В. І., Уткін С. В.* Вплив водню на рівновагу дислокаційної субмікротріщини в  $\alpha$ -залізі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – № 1. – С. 7–15.  
(*Pokhodnya I. K., Shvachko V. I., and Utkin S. V.* Influence of Hydrogen on the Equilibrium of a Dislocation Submicrocrack in  $\alpha$ -Iron // Materials Science. – 2002. – № 1. – P. 1–10.)

30. *Металлургия* дуговой сварки. Взаимодействие металла с газами / И. К. Походня, М. Р. Явдошин, А. П. Пальцевич и др. – К.: Наук. думка, 2004. – 441 с.
31. *Вплив експлуатаційної розсіяної пошкодженості на закономірності деградації властивостей конструкційних сталей* / Г. Никифорчин, Е. Лунарська, О. Цирульник та ін. // Пошкодження матеріалів під час експлуатації, методи його діагностування і прогнозування: Пр. міжнар. наук.-техн. конф. (Під ред. В. Т. Троценка). – Тернопіль: ТДТУ, 2009. – С. 90–96.
32. *Янчишин Ф. П., Яремченко Н. Я., Швед М. М.* Влияние водорода на предел текучести и кратковременную прочность железа различной дисперсности // *Физ.-хим. механика материалов*. – 1974. – № 3. – С. 98–100.
33. *Витвицький В. І.* Механічні властивості сталі 12Х18Н12Т у водні після обтиснення за 293 та 77К // *Машинознавство*. – 2005. – № 2. – С. 54–56.
34. *Патент* України №27690. Спосіб покращення механічних властивостей аустенітних сталей у середовищі водню високого тиску / В. І. Ткачов, В. І. Витвицький, М. П. Бережницька, С. О. Гребенюк. – Опубл. 12.11.2007; Бюл. № 18.
35. *Ткачев В. И., Иваськевич Л. М.* Способ повышения сопротивления водородному охрупчиванию дисперсионно-твердеющих железоникелевых сплавов // *Тяжелое машиностроение*. – 2007. – № 4. – С. 37–39.
36. *Патент* України №48814. Спосіб покращення механічних властивостей сталей у газових середовищах водню високого тиску / О. І. Балицький, В. І. Витвицький, Л. М. Іваськевич та ін. – Опубл. 12.04.2010; Бюл. № 7.
37. *Патент* України №17684. Спосіб визначення довговічності сталі у водні / В. І. Витвицький, Л. М. Іваськевич, М. П. Бережницька, Р. В. Чепіль. – Опубл. 16.10.2006; Бюл. № 10.
38. *Рішення* про встановлення дати подання заявки на патент на корисну модель № u 2011 07136 від 06.06.2011. Спосіб прогнозування воднетривкості сталей / О. П. Осташ, В. І. Витвицький, Р. В. Чепіль.
39. *Пикеринг Ф. Б.* Физическое металловедение и разработка сталей / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 184 с.
40. *Ульянин Е. А., Свистунова Т. В., Левин Ф. Л.* Коррозионностойкие сплавы на основе железа и никеля. – М.: Металлургия, 1986. – 262 с.
41. *Бабаскин Ю. З., Штицын О. Я., Кирчу И. Ф.* Конструкционные и специальные стали с нитридной фазой. – К.: Наук. думка, 2005. – 372 с.
42. *Гудремон Э.* Специальные стали. – М.: Металлургия, 1966. – Т. 1. – 740 с.
43. *Грикуров Г. Н. Тавадзе Ф. М.* Хромомарганцевые стали для криогенной техники // *Изв. АН СССР. Сер. Металлы*. – 1977. – № 5. – С. 211–219.
44. *Солнцев Ю. П., Степанов Г. А.* Материалы в криогенной технике: Справ. – Л.: Машиностроение, 1982. – 312 с.
45. *Патент* України №79176. Водневостійка сталь / Л. М. Іваськевич, В. І. Витвицький, В. І. Ткачов, В. І. Холодний, С. О. Гребенюк. – Опубл. 25.05.2007; Бюл. № 7.
46. *Витвицький В. І.* Кореляційні залежності між механічними характеристиками корозійностійких сталей // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2007. – № 1. – С. 54–60.  
(*Vytvyts'kyi V. I.* Correlation Dependences between the Mechanical Characteristics of Corrosion-Resistant Steels // *Materials Science*. – 2007. – № 1. – P. 53–61.)
47. *Троценка В. Т., Сосновский Л. А.* Сопротивление усталости металлов и сплавов: Справ. – К.: Наук. думка, 1987. – Т. 1. – 505 с.
48. *Патент* РФ 2083689. Способ обработки стальных изделий / В. И. Ткачев, В. И. Витвицкий, М. Ф. Бережницкая, С. А. Гребенюк. – Опубл. 10.07.97; Бюл. № 19.
49. *Патент* України №19356. Спосіб обробки сталевих виробів / В. І. Витвицький, В. І. Ткачов, М. П. Бережницька, С. О. Гребенюк. – Опубл. 25.12.97; Бюл. № 6.
50. *Патент* України №21741А. Спосіб обробки різального інструменту / В. І. Витвицький, В. І. Ткачов, С. О. Гребенюк та ін. – Опубл. 20.01.98; Бюл. № 9.
51. *Особливості* деформації сталей у водні / В. І. Ткачов, В. І. Витвицький, М. П. Бережницька, Л. М. Іваськевич // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2008. – № 4. – С. 85–89.  
(*Tkachov V. I., Vytvyts'kyi V. I., Berezhnyts'ka M. P., and Ivaskyevych L. M.* Specific features of the deformation of steels in hydrogen // *Materials Science*. – 2008. – № 4. – P. 561–565.)
52. *Ткачев В. И., Витвицкий В. И., Бережницкая М. Ф.* Изменение остаточных напряжений и остановка трещин воздействием водовода // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2005. – 29, № 9. – С. 11–14.

Одержано 29.06.2011