

**ВНЕСОК ФІЗИКО-МЕХАНІЧНОГО ІНСТИТУТУ
ІМ. Г. В. КАРПЕНКА НАН УКРАЇНИ У ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ
ВОДНЮ НА ДЕФОРМУВАННЯ ТА РУЙНУВАННЯ МЕТАЛІВ (Огляд)**

В. В. ПАНАСЮК

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

Проаналізовано результати досліджень взаємодії водню з металами під час їх деформування. Сформульовано висновки про руйнування та міцність конструкційних матеріалів за даними випроб, виконаних у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка (ФМІ) НАН України за минулих 70 років (з 1951 р.). Головну увагу приділено двоїстому характеру впливу водню на деформування металів: за малих концентрацій він сприяє їх пластифікації, а за високих – окрихченню. Ці особливості його взаємодії з металами є основою для прогнозування довговічності металевих конструкцій у воденьвмісних середовищах, а також розроблення виробів з високими фізико-механічними характеристиками.

Ключові слова: *металічні матеріали, водень, деформація, воднева декогезія між-атомних зв'язків у кристалічній ґратці металів, пластифікування та окрихчення металів, пластифікувальна дія водню.*

The research results on the problems of hydrogen interaction with metals during their deformation are analyzed. The conclusions on the fracture and strength of structural materials using the test data obtained by the scientists of H. V. Karpenko Physico-Mechanical Institute NASU for the last 70 years (beginning from 1951) are formulated. Main attention is paid to the double character of hydrogen influence on metals deformation: at low concentrations it promotes plastification of the metals, and at high – embrittlement. These peculiarities of its interaction with metals are the basis for prediction of the metal structure life time in hydrogen – containing environments as well as the development of products with high physico-mechanical characteristics.

Keywords: *metallic materials, hydrogen, deformation, hydrogen decohesion of interatomic bonds in crystal lattice of metals, plastification and embrittlement of metals, plastifying effect of hydrogen.*

Вступ. Водень – особливе середовище, тому його взаємодія з деформованим металом проявляється по-різному: полегшується пластичне течіння, метали окрихчуються та розтріскуються, зокрема, в зоні зварних швів, зменшується міцність виробів тощо. Отже, вплив водню на фізико-механічні властивості матеріалів – одна з актуальних проблем матеріалознавства, механіки руйнування матеріалів і науки про надійність і роботоздатність конструкцій тривалої експлуатації у воденьвмісних середовищах. В інженерній практиці зафіксовано чимало випадків, коли машини чи устаткування, які надійно працювали у звичайних (інертних) середовищах, у воденьвмісному втрачали роботоздатність і руйнувалися передчасно.

Дослідження у ФМІ НАН України у другій половині 20-го століття. Тут значну увагу приділяли взаємодії водню з металами, зокрема, впливу різних робочих середовищ на міцність деталей машин і споруд. У 50-ті роки під керівництвом Г. В. Карпенка почали досліджувати різні їх аспекти. Учений та його учні вперше отримали вагомні результати у цій царині, які синтезували та узагальнили

у монографіях [1, 2], де подано інформацію про наводнення металів під час електрохімічних процесів, вплив стану поверхні металу та складу середовища, а також інших чинників на інтенсивність процесу. Узагальнено (на той час) теоретичні положення про механізми взаємодії водню з металом, які мають важливе значення для оптимізації режимів нанесення електролітичних покриттів, розроблення відповідних інгібіторів тощо. В монографії [2] ґрунтовно проаналізовано досягнення з цієї проблематики. Розвинуто ці дослідження у працях Г. В. Карпенка, К. Б. Кацова, А. К. Литвина, В. І. Ткачова, які встановили [3–6], що за певних умов навантаження у водневому середовищі пластичне течіння металів не слабшає, а посилюється. Це явище пізніше стало предметом додаткового вивчення, щоб використати воденьмісні середовища як технологічні і полегшити оброблення металевих виробів [4–6].

У 70–80-ті роки у ФМІ досліджували вплив водню на деформування і руйнування заліза та сталей і розширили тематику досліджень (В. І. Похмурський, М. М. Швед, В. В. Федоров та ін. [7, 8]), зокрема, зосередили увагу на високотемпературній проникливості водню у метали (Р. І. Крип'якевич, Р. Г. Пархета, І. Й. Сидорак та ін. [9, 10]).

Починаючи з другої половини 70-х років, в Інституті інтенсивно розвиваються теоретичні дослідження взаємодії водню з металами на базі концепцій механіки руйнування [11–15]. Для вирішення актуальних науково-технічних проблем водневого окрихчення конструкційних матеріалів космічної техніки у першій половині 80-х років за підтримки Академії наук УРСР та авіакосмічних організацій СРСР, зокрема КБ “Химпромавтоматика” (Воронеж), тут створили спеціальну експериментальну базу – Центр комплексних досліджень взаємодії водню з металами “Протон” (К. Б. Кацов, В. В. Панасюк, В. І. Ткачов, О. Є. Андрейків та ін.), де працювали над вибором матеріалів для елементів конструкцій згідно з космічною програмою СРСР “Енергія-Буря”, а також вивчали взаємодію водню з деформованими металами [16].

Ці експерименти активізували дослідження з теорії водневого окрихчення металів і в Інституті. В цей період розроблено дислокаційну концепцію впливу водню на руйнування металів [17]. Одержані результати стали предметом доповідей співробітників Інституту на 6- і 8-й Міжнародних конференціях з механіки руйнування матеріалів (на ICF-6, що відбулася у Нью Делі в 1984 р., та на ICF-8, що проходила в Києві у 1993 р.).

Науковці ФМІ розробили нові композиції матеріалів-поглиначів водню, механоводневі технології диспергування магнетних матеріалів тощо. Їх результати одержали загальне визнання і у 1996 р. послужили основою для створення в рамках Європейського товариства з цілісності конструкцій (ESIS) спеціального підкомітету “Воднева деградація металів” (першим його головою був проф. О. Є. Андрейків, а з 2002 р. – проф. Г. М. Никифорчин). Його базовою організацією є ФМІ. Результати у цій галузі, одержані в Україні, синтезовано в спеціальному номері журналу “Фізико-хімічна механіка матеріалів” (1997, № 4), у збірнику праць 4-ої Міжнародної конференції “Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій” [18], а також у ювілейних книгах ФМІ [19, 20].

Нижче проаналізовано найважливіші досягнення науковців Інституту за 2001–2020 рр.

На початку 21-го століття важливим досягненням у розв’язанні теоретичних проблем взаємодії водню з металами стала монографія О. Є. Андрейківа і О. В. Гембари [21]. У ній наведені нові теоретичні концепції, розрахункові моделі та методи оцінювання міцності та довговічності конструкційних металів за їх напружено-деформованого стану та дії воденьмісних середовищ. Подано експериментальні результати з визначення опору металічних матеріалів руйнуван-

ню за статичного та циклічного навантажень за цих умов. Приділено увагу ролі дефектів-тріщин різного розміру під час оцінювання міцності та довговічності металевих конструкцій, навантажених у воденьвмісних середовищах.

У монографії є шість розділів, де проаналізовано основні аспекти взаємодії водню з металами; подано математичні методи визначення його концентрації в матеріалах і елементах конструкцій; розрахункові моделі для розрахунку росту тріщин у наводненому металі за статичного та циклічного навантажень; експериментальну методику визначення циклічної тріщиностійкості (в'язкості руйнування) металів у водні; оцінено залишкову міцність та довговічність металевих конструкцій за дії воденьвмісних середовищ і механічних навантажень.

Необхідно також зауважити, що в книзі детально проаналізовано вітчизняну та зарубіжну літературу з цієї проблематики.

Двоїстість дії водню на фізико-механічні властивості наводнених металів. У 2011 р. в журналі “Фізико-хімічна механіка матеріалів” опубліковано статтю О. П. Остаха та В. І. Витвицького [22], присвячену двоїстій дії водню на деформування та руйнування металевих матеріалів. В ній описана феноменологічна модель, яка враховує цей процес за кімнатної температури, а також запропоновані підходи для розроблення нових воденьтривких сталей підвищеної міцності з урахуванням можливості їх використання в умовах високих температур. Встановлено, що у початковий період деформування металу водень інтенсифікує зародження та рух дислокацій, що проявляється як пластифікування, яке призводить до швидкого вичерпання ресурсу його пластичності. Це зумовлює локальне утворення мікротріщини, коли рух дислокацій гальмують різні бар'єри (наприклад, межі зерен структури металевих матеріалів). В результаті, як це виявили у праці [23], ряд лінійних дислокацій, які оточені хмаринками Коттрела та зупинилися перед бар'єром, під час збільшення навантаження можуть об'єднатися та утворити мікротріщину. Така дислокаційна мікротріщина за подальшого підвищення навантаження наводненого металу може збільшувати свої розміри, а водень нагромаджуватися у ній, молізуватися та створювати там додатковий тиск. Це і стає причиною його крихкого руйнування. Про можливість такого об'єднання лінійних дислокацій і йшлося у цій праці. Крім цього, сформульована [24] також модель, подібна до описаної вище [22], про двоїстість впливу водню на деформування та руйнування наводненого металу. Вона ґрунтується на декогезивній дії водню на сили взаємодії атомів кристалічної структури металу, яка на початковому етапі стає причиною полегшеного утворення та руху дислокацій (пластифікування металу), яку за подальшого деформування металу наштовхуються на різні бар'єри, зупиняються, об'єднуються, утворюючи дислокаційні мікротріщини, в яких водень локалізується, молізується, створює тиск і викликає крихке руйнування.

У праці [22] не тільки підсумовано результати досліджень з цієї проблематики, а також відкрито нові можливості для створення нових металевих матеріалів, тривких у воденьвмісних середовищах. Крім цього, запропоновано нові підходи для розроблення сталі підвищеної міцності, яку можна використати в агрегатах водневої енергетики, що працюють за підвищених температур (500...550°C). Зауважимо також, що в публікації [22] наведені деякі патенти України [25–27], в яких запропоновані способи визначення водневої тривкості сталей. У монографії [28] вивчено вплив водню на міцність металів залежно від особливостей їх структури.

Вплив концентрації водню на деформування та руйнування металічних матеріалів. Тут важливими (фундаментальними) досягненнями є встановлення впливу концентрації водню на деформування металів. І. М. Дмитрах разом зі своїми співробітниками ґрунтовно вивчали зміну фізико-механічних властивостей

трубних сталей, які використовують для будівництва газопроводів для транспортування різних воденьвмісних середовищ [29–34]. Вони встановили, що у цих сталях існує певна концентрація водню (C_H^*), коли змінюється механізм деформування металу, зокрема, коли $C_H < C_H^*$, водень сприяє його пластифікації, а якщо $C_H > C_H^*$ – окрихченню. Виявили також, що для сталі 20 критична концентрація водню $C_H^* = 0,227$ ppm. Вперше зафіксували неоднозначну залежність швидкості росту втомної тріщини від вмісту водню. У цьому випадку $C_H^* = 0,229$ ppm, тобто вона майже така, як за статичного навантаження. Цей результат важливий для теорії та інженерної практики.

І. М. Дмитрах разом зі своїм колективом успішно співпрацював із зарубіжними науковцями [35–40], які вивчали вплив водню на міцність низьколегованих трубних сталей. Досліджено вплив концентрації водню біля різних концентраторів напружень [37–39] і встановлено взаємозв'язок між швидкістю росту втомної тріщини та його вмістом біля її вершини. Одержано [40] цінні результати про роль пасивних плівок, що виникають в умовах дії на деформований метал воденьвмісного середовища з деякими додатками.

Встановлено [29, 36] характеристичну концентрацію водню, за якої змінюється механізм його впливу на деформування та опірність руйнуванню низьколегованих трубних сталей: нижче цього значення водень сприяє підвищеній пластичності матеріалу, а вище – його окрихченню. Це зафіксували під час визначення їх границі плинності (σ_y); роботи руйнування зразків із концентратором напружень (U_p); швидкості росту втомної тріщини (da/dN). Встановили, що вплив водню на міцність і довговічність конструкційних металевих матеріалів може проявлятися по-різному, залежно від його концентрації в металі.

Тому саме зосередили на цьому і розробили нові критерії оцінювання міцності і роботоздатності конструкційних сталей та сплавів за сумісної дії статичних або циклічних навантажень та воденьвмісних середовищ.

Акумулявання та зберігання водню. Для цього потрібні не тільки ефективні методи виробництва водню у великих об'ємах, але й засоби його акумулявання та зберігання, щоб доставити безпосередньо споживачу (наприклад, для двигунів мобільного транспорту, на промислові підприємства для виготовлення необхідної продукції, використання в побутових умовах замість газу тощо).

Ще наприкінці 20-го століття було відомо, що інтерметалічну сполуку ($LaNi_5$) можна використовувати для акумулявання водню, оскільки вона може поглинати та віддавати його за близьких до кімнатної температур. Це послужило причиною інтенсивних досліджень здатності різних класів інтрметалідів поглинати, зберігати та віддавати водень. Значну кількість гідридів нових сполук та сплавів синтезовано та досліджено в ФМІ [41–43]. Крім цього, випробувано нові гетерні матеріали, які поглинають водень та інші активні гази за низьких та наднизьких тисків, а також металогідридні електродні матеріали для хімічних джерел струму [44, 45]. У цій царині група науковців Інституту під керівництвом І. Ю. Завалія впродовж перших двадцяти років 21-го століття одержала низку нових важливих результатів [46, 47].

За оцінками Міністерства енергетики США вага акумуляованого водню в гідридних акумуляторах повинна становити більше 6% від ваги акумулятора, а температура сорбції-десорбції має бути нижча 150°C . Цих параметрів на сьогодні ще не досягнуто, але вчені активно працюють над пошуком нових високоємних воденьаккумулявальних матеріалів.

Тут слід виокремити дослідження І. Ю. Завалія та інших співробітників ФМІ, синтезували гідридні композитні матеріали на основі магнію і поліпшили параметри сорбції-десорбції водню каталітичними додатками [48]. Зокрема, вперше синтезували потрійний композит магнію зі субоксидами на основі сплавів титан-залізо та вуглець, які володіють як пониженою температурою сорбції-десорбції, так і підвищеною циклічною стійкістю [49].

Результати недавніх досліджень засвідчили можливість використання гідриду магнію та борогідриду натрію для одержання водню шляхом гідролітичних реакцій та живлення паливних комірок, а також для безпілотних літальних апаратів тощо. У 2017 р. для розвитку досліджень у цьому напрямі група науковців ФМІ отримала грант “Портативне енергетичне постачання” в межах програми НАТО “Наука заради миру” (керівник від НАТО – проф. В. А. Яртись, від НАН України – проф. І. Ю. Завалій) [50].

Водневі технології. У другій половині 20-го століття Г. В. Карпенко та його учнів встановили [3–6] явище полегшеного оброблення металу наводненим різцем. У 2012 р. опубліковано статтю [51], де виявлено ефективність застосування водню як технологічного середовища для формування наноструктури у феромагнетних сплавах, що стало важливим результатом для створення високоякісних сталей магнетів. Поліпшити магнетні властивості магнетів з феромагнетних матеріалів на основі сполук рідкісноземельних та перехідних металів (РЗМ–ПМ) можна наноструктуруванням [52]. Вивчаючи взаємодію водню з металами, група науковців під керівництвом І. І. Булика [53], а також інші дослідники [54], виявили перспективність водневого оброблювання. Встановили, що внаслідок гідрування-диспропорціонування-десорбування-рекомбінування (ГДДР) мікроструктура феромагнетних сплавів здрібнюється до нанорівня. Фізична основа ГДДР – фазові перетворення, які відбуваються в інтерметалідах під час взаємодії з воднем і у вакуумі за температур до 950°C. Використовуючи цей підхід, розробили оригінальні способи [55–58] отримання високодисперсних порошоків зі здрібненою до нанорівня мікроструктурою та магнетокристалографічно анізотропних.

Експериментально доведена можливість керувати розміром зерен мікроструктури (підвищувати її дисперсність) феромагнетних сплавів на основі РЗМ–ПМ під час оброблювання методом ГДДР і пояснено його механізм [59–62]. Для цього використано залежність між дисперсністю диспропорціонованих та рекомбінованих фаз: що вища дисперсність продуктів диспропорціонування, то більша дисперсність фази/фаз після рекомбінування). Щоб поліпшити дисперсність диспропорціонованих фаз, необхідно заздалегідь здрібнити мікроструктуру матеріалу (наприклад, до розміру зерен у кілька мікрометрів) та підібрати відповідні параметри процесу (тиск водню, температуру, тривалість реакції).

Магнетокристалографічна анізотропія у сталей магнетів – необхідна умова досягнення їх найвищих магнетних характеристик. Тому спечені магнети виготовляють методом порошкової металургії. Експериментально доведено [53, 60], що необхідні магнетоанізотропні порошки вдається одержати, якщо після диспропорціонування матеріалу вони міститимуть залишки вихідної феромагнетної фази. Щоб отримати спечений магнет, високодисперсні порошки з нанорозмірною мікроструктурою треба спекти. Для збереження наноструктури слід застосувати низькотемпературне спікання. Співробітники ФМІ висунули та експериментально підтвердили ідею застосування водню, шляхом ГДДР, для спікання феромагнетних сплавів РЗМ–ПМ за нижчих температур [63–65]. За допомогою такої водневої технології одержали сталі магнети на основі сплавів РЗМ–ПМ з поліпшеними фізичними властивостями. Зокрема, спечені магнети системи SmCo_5 з високою коерцитивною силою [66].

ВИСНОВКИ

Проаналізовано результати досліджень взаємодії водню з наводненими металами під час їх деформування та руйнування, виконаних науковцями ФМІ НАН України, які свідчать про важливі здобутки у цій галузі науки. Зокрема, встановлено, що за малої концентрації він сприяє пластифікуванню металу під час деформування, а за високої – його окрихченню. У цьому і проявляється його двоїста роль.

Розроблено розрахункові моделі та методи для встановлення розподілу водню в елементах металевих конструкцій, зокрема, біля надрізів і отворів. Науковці Інституту досягли значних успіхів у створенні ефективних металогібридних акумуляторів водню, а також у використанні його як технологічного середовища для виготовлення сталей високоякісних магнетів.

1. Карпенко Г. В. Влияние водню на механические свойства стали. – К.: Вид-во АН УРСР, 1960. – 72 с.
2. Карпенко Г. В., Крипьякевич Р. И. Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургиздат, 1962. – 196 с.
3. К вопросу о механизме водородной хрупкости / Г. В. Карпенко, А. К. Литвин, В. И. Ткачев, А. И. Сошко // Физ.-хим. механика материалов. – 1973. – 9, № 4. – С. 6–11; А.с. 654062 (СССР). Способ обработки металлов / Г. В. Карпенко, К. Б. Кацов, А. К. Литвин, В. И. Ткачев. – Оpubл. 05.07.77; Бюл. № 25.
(Mechanism of hydrogen embrittlement / G. V. Karpenko, A. K. Litvin, V. I. Tkachev, and A. I. Soshko // Materials Science. – 1975. – 9, № 4. – P. 367–371.)
4. Литвин А. К., Ткачев В. И. Явление облегчения деформирования и разрушения металла в присутствии водорода // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – 12, № 2. – С. 27–34.
(Litvin A. K., Tkachev V. I. Processes facilitating the deformation and fracture of metals in the presence of hydrogen // Materials Science. – 1977. – 12, № 2. – P. 134–140.)
5. А.с. 609021 (СССР). Способ уменьшения коэффициента трения металлов / Г. В. Карпенко, К. Б. Кацов, А. К. Литвин, В. И. Ткачев. – Оpubл. 30.05.78; Бюл. № 20.
6. Житомирский В. Н., Возный Т. Д., Ткачев В. И. Влияние водорода на деформирование поверхностных слоев металла // Физ.-хим. механика материалов. – 1982. – 18, № 3. – С. 115–116.
7. Похмурский В. И., Швед М. М., Яремченко Н. Я. Влияние водорода на процессы деформирования и разрушения железа и стали. – К.: Наук. думка. 1977. – 60 с. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – К.: Наук. думка, 1985. – 118 с.
8. 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. – 17, № 1. – С. 3–11.
(Pokhmurskii V. I., Fedorov V. V. Some features of the influence of hydrogen on magnetic and structural transformations in transition metals and their alloys // Materials Science. – 1981. – 17, № 1. – P. 1–8.)
9. Методические рекомендации по определению высокотемпературной водородопроницаемости металлов / В. И. Похмурский, И. И. Сидорак, Р. Г. Пархета и др. – Львов, 1983. – 22 с. – (Препр. / АН УССР. Физ.-мех. ин-т; № 117); ОСТ 92-4949-84. Металлы. Методы определения высокотемпературной водородопроницаемости. – М., 1984.
10. Похмурський В. І. Дослідження впливу водню на метали у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1997. – 33, № 4. – С. 25–38.
(Pokhmurs'kyi V. I. Investigations of the influence of hydrogen on metals carried out in the Karpenko Physicomechanical Institute // Materials Science. – 1997. – 33, № 4. – P. 421–435.)
11. Андрейкив А. Е., Панасюк В. В., Харин В. С. Теоретические аспекты кинетики водородного охрупчивания металлов // Физ.-хим. механика материалов. – 1978. – 14, № 3. – С. 3–23.
(Andreikiv A. E., Panasyuk V. V., Kharin V. S. Theoretical aspects of the kinetics of hydrogen embrittlement of metals // Materials Science. – 1978. – 14, № 3. – P. 227–244.)

12. Панасюк В. В., Андрейкив А. Е., Харин В. С. Модель роста трещины в деформированных металлах при воздействии водорода // Физ.-хим. механика материалов. – 1987. – **23**, № 2. – С. 3–17.
(Panasyuk V. V., Andreikiv A. E., Kharin V. S. A model of crack growth in deformed metals under the action of hydrogen // Materials Science. – 1987. – **23**, № 2. – P. 111–124.)
13. Панасюк В. В., Андрейкив А. Е., Обухивский О. И. Расчетная модель роста трещины в металлах при воздействии водорода // Физ.-хим. механика материалов. – 1984. – **20**, № 3. – С. 3–6.
(Panasyuk V. V., Andreikiv A. E., Obukhivskii O. I. A calculation model of crack growth in metals under the action of hydrogen // Materials Science. – 1984. – **20**, № 3. – P. 199–200.)
14. Андрейкив А. Е., Голиян О. М. Докритический рост усталостных трещин в металлах при воздействии водорода // Физ.-хим. механика материалов. – 1985. – **21**, № 4. – С. 5–8.
(Andreikiv A. E., Golian O. M. Subcritical fatigue crack growth in metals under the action of hydrogen // Materials Science. – 1985. – **21**, № 4. – P. 298–301.)
15. Водородное растрескивание металлов и сплавов и его акустико-эмиссионный контроль / А. Е. Андрейкив, Н. В. Лысак, В. Р. Скальский, И. Л. Парасюк, О. Н. Сергиенко // Физ.-хим. механика матеріалів. – 1992. – **28**, № 4. – С. 63–69.
(Acoustic-emission monitoring of hydrogen cracking in metals and alloys / A. E. Andreikiv, N. V. Lysak, V. R. Skal'skii, I. L. Parasuyk, O. N. Sergienko // Materials Science. – 1992. – **28**, № 4. – P. 378–382.)
16. Фрактографии конструкционных сталей и сплавов, эксплуатируемых в среде водорода / И. Н. Левина, К. Б. Кацов, В. И. Ткачев, Ю. Г. Бушуев, В. Б. Спиридонов, Е. К. Зенков. – Львов; Москва, 1988.
17. Influence of hydrogen containing elements on cyclic crack growth resistance of metals / V. V. Panasyuk, O. Ye. Andrejkiv, O. I. Darchuk, N. V. Kuznyak // Handbook of Fatigue Crack Propagation in Metallic Structures / Ed.: A. Carpinteri. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – P. 1205–1242.
18. Федоров В., Булик І., Панасюк В. Використання водню як технологічного середовища для виготовлення сталей магнетів на основі сплавів РЗМ // Зб. пр. 4-ої Міжнар. конф. “Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій”. – Львів: ФМІ, 2009. – С. 603–608.
19. Андрейків О. Є., Никифорчин Г. М., Ткачов В. І. Міцність і руйнування металічних матеріалів і елементів конструкцій у воденьвмісних середовищах // Фізико-механічний інститут: поступ і здобутки (до 50-річчя з часу заснування). – Львів: ФМІ, 2001. – С. 248–286.
20. Панасюк В. В., Дмитрах І. М. Міцність конструкційних матеріалів у водневовмісних середовищах // Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка (до 60-річчя з часу заснування). – Львів: Сполом, 2011. – С. 101–120.
21. Андрейків О. Є., Гембара О. В. Механіка руйнування та довговічність металевих матеріалів у воденьвмісних середовищах. – К.: Наук. думка, 2008. – 344 с.
22. Осташ О. П., Витвицький В. І. Двоїстість дії водню на механічну поведінку сталей і структурна оптимізація їх водневотривкості // Физ.-хим. механика матеріалів. – 2011. – **47**, № 4. – С. 5–19.
(Ostash O. P., Vytvyts'kyi V. I. Duality of the action of hydrogen on the mechanical behavior of steels and structural optimization of their hydrogen resistance // Materials Science. – 2011. – **47**, № 4. – P. 421–437.)
23. Панасюк В. В., Андрейкив А. Е., Харин В. С. Зарождение и рост микротрещин, порождаемых заблокированным скоплением дислокаций // Физ.-хим. механика материалов. – 1985. – **21**, № 2. – С. 5–16.
(Panasyuk V. V., Andreikiv A. E., Kharin V. S. Origin and growth of microcracks produced by blocked accumulations of dislocations // Materials Science. – 1985. – **21**, № 2. – P. 105–115.)
24. Панасюк В. В. Концепція декогезивного впливу водню на метал // Физ.-хим. механика матеріалів. – 2014. – **50**, № 2. – С. 7–15.
(Panasyuk V. V. Decohesive concept of the interaction of hydrogen with metals // Materials Science. – 2014. – **50**, № 2. – P. 161–169.)
25. 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.

26. Рішення 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.
27. Патент України № 21741А. Спосіб обробки різального інструменту / В. І. Витвицький, В. І. Ткачов, С. О. Гребенюк та ін. – Опубл. 20.01.98; Бюл. № 6.
28. Осташ О. П. Структура матеріалів і втомна довговічність елементів конструкцій. – Львів: Сполом, 2015. – 198 с.
29. Dmytrakh I. M., Smiyan O. D., Syrotyuk A. M. Experimental study of fatigue crack growth in pipeline steel under hydrogenating conditions [Електронний ресурс] // Fracture of Materials and Structures from Micro to Macro Scale: 18th European Conf. on Fracture (ECF-18), 30.08–03.09.2010: Dresden (Germany): DVM, 2010.
30. Вплив об'ємної концентрації водню в металі на особливості деформування низьколегованої трубопровідної сталі / І. М. Дмитрах, Р. Л. Лещак, А. М. Сиротюк, О. Л. Лутицький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – **50**, № 2. – С. 16–23.
(Influence of the bulk concentration of hydrogen in the metal on the specific features of deformation of low-alloy pipe steel / I. M. Dmytrakh, R. L. Leshchak, A. M. Syrotyuk, O. L. Lutytskyi // Materials Science. – 2014. – **50**, № 2. – P. 170–178.)
31. Дмитрах І., Сиротюк А., Лещак Р. Особливості наводнювання та опір руйнуванню низьколегованих сталей для трубопроводів // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій // Зб. пр. V Міжнар. наук-техн. конф., 24–27 черв. 2014 р. / Під заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка, 2014. – С. 581–592.
32. Dmytrakh I. M., Leshchak R. L., Syrotyuk A. M. Effect of hydrogen concentration on strain behaviour of pipeline steel // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2015. – **40**, № 10. – P. 4011–4018.
33. Крутерії міцності та працездатності конструкційних сталей у водневому середовищі із урахуванням їх наводнювання біля дефектів – концентраторів напружень / І. М. Дмитрах, М. Г. Стащук, А. М. Сиротюк та ін. // Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях / За ред. В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. – К.: КІМ, 2015. – С. 339–348.
34. Effect of hydrogen concentration on fatigue crack growth behaviour in pipeline steel / I. M. Dmytrakh, R. L. Leshchak, A. M. Syrotyuk, and R. A. Barna // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2017. – **42**, № 9. – P. 6401–6408.
35. Capelle J., Dmytrakh I., Pluvinage G. Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength // Corr. Sci. – 2010. – **52**, № 5. – P. 1554–1559.
36. The effect of hydrogen concentration on fracture of pipeline steels in presence of a notch / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, and G. Pluvinage // Eng. Fract. Mech. – 2011. – **78**, № 2. – P. 364–373.
37. Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, and G. Pluvinage // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2008. – **33**, № 24. – P. 7630–7641.
38. Evaluation of electrochemical hydrogen absorption in welded pipe with steel API X52 / J. Capelle, I. Dmytrakh, Z. Azari, and G. Pluvinage // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2013. – **38**, № 33. – P. 14356–14363.
39. Relationship between fatigue crack growth behaviour and local hydrogen concentration near crack tip in pipeline steel / I. M. Dmytrakh, O. D. Smiyan, A. M. Syrotyuk, and O. L. Bilyy // Int. J. of Fatigue. – 2013. – **50**. – P. 26–32.
40. Дмитрах І. М., Сиротюк А. М., Лещак Р. Л. Особливості деформування та руйнування низьколегованих сталей у воденьвмісних середовищах: вплив концентрації водню в металі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 3. – С. 7–19.
(Dmytrakh I. A., Syrotyuk A. M., Lrshchak R. L. Specific features of the deformation and fracture of low-alloy steels in hydrogen-containing media: influence of hydrogen concentration in the metal // Materials Science. – 2018. – **54**, № 3. – P. 295–308.)
41. Яртыс В. А., Харіс І.-Р., Панасюк В. В. Нові металеві гідридні матеріали та технології: сучасні досягнення і перспективи // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1997. – **33**, № 4. – С. 39–52.
(Yartys V. A., Harris I. R., Panasyuk V. V. Novel metal-hydride materials and technologies: Recent advances and further prospects // Materials Science. – 1997. – **33**, № 4. – P. 436–439.)

42. *Hydrogen ordering and H-induced phase transformations in Zr-based intermetallic hydrides* / V. A. Yartys, H. Fjellvåg, I. R. Harris, B. C. Hauback, A. B. Riabov, M. H. Sørby, and I. Yu. Zavalii // *J. Alloys and Compounds*. – 1999. – № 293. – P. 74–87.
43. *Hydrogenation of Zr_6FeAl_2 and crystal structure of $Zr_6FeAl_2D_{10}$* / F. Gingl, K. Yvon, I. Yu. Zavalii, V. A. Yartys, and P. Fischer // *J. Alloys and Compounds*. – 1995. – № 226. – P. 1–4.
44. *Oxygen-, boron- and nitrogen -containing zirconium-vanadium alloys as hydrogen getters with enhanced properties* / V. A. Yartys, I. Yu. Zavalii, A. B. Riabov, M. V. Lototsky, and Y. F. Shma' lko // *Zeitschrift fur Physicalische Chemie*. – 1944. – № 183. – P. 485–489.
45. *Phase-structural characteristics of $(Ti_{1-x}Zr_x)_4Ni_2O_{0.3}$ alloys and their hydrogen gas and electrochemical absorption-desorption properties* / I. Yu. Zavalii, G. Woicik, G. Mlynarek, I. V. Saldan, V. A. Yartys, and M. Koczyk // *J. Alloys and Compounds*. – 2001. – № 314. – P. 124–131.
46. *New $CeMgCo_4$ and Ce_2MgCo_9 compounds: hydrogenation properties and crystal structure of hydrides* / R. V. Denys, A. B. Riabov, R. Cerny, I. V. Kovalchuk, and I. Yu. Zavalii // *J. of Solid State Chemistry*. – 2010. – № 187. – P. 1–6.
47. *Phase equilibria in the Mg–Ti–Ni system at 500°C and hydrogenation properties of selected alloys* / R. V. Denys, I. Y. Zavalii, V. V. Berezovets, V. Paul-Boncour, and V. K. Pecharskyi // *Intermetallics*. – 2013. – № 32. – P. 167–175.
48. *Завалій І. Ю., Березовець В. В., Денис Р. В. Наноккомпозити на основі магнію для зберігання водню: досягнення та перспективи (Огляд) // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – 54, № 5. – P. 7–21.*
- (Zavalii I. Yu., Berezovets V. V., Denys R. V. Nanocomposites based on magnesium for hydrogen storage: achievements and prospects (A survey) // Materials Science. – 2019. – 54, № 5. – P. 9–20.)*
49. *Патент України №110659. Спосіб підвищення циклічної стабільності композитних воденьаккумуляуючих матеріалів на основі магнію* / І. Ю. Завалій, Р. В. Денис, В. В. Березовець, О. Б. Рябов, П. Я. Лютий. – Опубл. 25.10.2016; Бюл. № 20.
50. *Використання реакції гідролізу MgH_2 для генерування водню* / Ю. В. Вербовицький, В. В. Березовець, А. Р. Киця, І. Ю. Завалій, В. А. Яртись // *Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2020. – 56, № 1. – С. 9–20.*
- (Hydrogen generation by hydrolysis of MgH_2 / Yu. V. Verbovytskyu, V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, I. Yu. Zavalii, V. A. Yartys // Materials Science. – 2020. – 56, № 1. – С. 1–14.)*
51. *Булик І. І., Панасюк В. В. Водень як технологічне середовище для формування наноструктури у феромагнітних сплавах* // *Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 1. – С. 9–18.*
- (Bulyk I. I., Panasyuk V. V. Hydrogen as a technological medium for the formation of nanostructures in Sm–Co ferromagnetic alloys // Materials Science. – 2012. – 48, № 1. – P. 1–11.)*
52. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* / Eds.: J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D. J. Sellmyer. – New York: Springer (USA), 2009. – 731 p.
53. *Булик І. І. Застосування водню для отримання спечених анізотропних наноструктурованих магнетів зі сплавів рідкісноземельних та перехідних металів* // *Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2018. – 54, № 6. – С. 10–23.*
- (Bulyk I. I. Application of hydrogen in the production of sintered anisotropic nanostructured magnets from alloys of rare-earth and transition metals // Materials Science. – 2019. – 54, № 6. – P. 761–775. doi: 10.1007/s11003-019-00262-7.*
54. *Eldosouky A. and Skulj I. Hydrogen reaction with SmCo compounds: literature review* // *J. Sustainable Metall.* – 2018. – 4. – P. 516–527. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0195-z>.
55. *Патент України № 96810. Н 01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm–Co воднево-вакуумним термічним обробленням* / І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин. – Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.
56. *Патент України № 96811. Н 01 F 1/053; Н 01 F 1/055; В 82 В 3/00. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи Sm–Co помелом їх у водні* / І. І. Булик, В. В. Панасюк, А. М. Тростянчин. – Опубл. 12.12.2011; Бюл. № 23.
57. *Патент України № 102899. Н 01 F 7/00, Н 01 F 7/02, В 22 F 9/00. Спосіб гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДЦР) під низьким тиском водню для формування анізотропної дрібнозеренної структури порошків сплавів системи*

- Sm–Co та отримання порошків з такою структурою / І. І. Булик, А. М. Тростянчин, В. М. Дмитришин, П. Я. Лютий. – Опубл. 27.08.2013; Бюл. № 21.
58. *Патент* України № 106651. H01F 1/057, H01F 1/00, H01F 41/00, B22F 9/00, B22F 9/04. Спосіб формування анізотропної дрібнозеренної мікроструктури у порошках сплавів системи Nd–Fe–B / І. І. Булик, А. М. Тростянчин, П. Я. Лютий, В. В. Бурховецький. – Опубл. 25.09.2014; Бюл. № 18.
59. *Влияние* водородной обработки на микроструктуру и магнитные свойства сплава KC37 (SmCo₅ основа) / И. И. Булык, В. Н. Варюхин, В. Ю. Таренков, В. В. Бурховецкий, С. Л. Сидоров // *Физика и техника высоких давлений*. – 2013. – **23**, № 4. – С. 67–82.
60. *Особенности* ГДДР за низьких тисків водню у стопах системи Nd–Fe–B / І. І. Булик, А. В. Тростянчин, В. В. Бурховецький, В. Ю. Таренков // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2014. – **36**, № 7. – С. 903–916.
61. *Булик І. І., Бурховецький В. В., Тростянчин А. М.* Зміна фазово-структурного стану сплаву на основі SmCo₅ під час солід ГДДР за низького тиску водню // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2015. – № 2. – С. 169–184.
62. *Булик І. І., Бурховецький В. В.* Зміна мікроструктури розмеленого сплаву на основі SmCo₅ під час диспропорціонування у водні та рекомбінування // *Порошкова металургія*. – 2015. – **54**, № 9/10. – С. 134–146.
63. *Патент* на винахід № 116890. Україна. МПК(2018.01) H01F 7/02, H01F 1/057, B22F 9/00, H01F 1/055, B22F 9/16, B22F 3/10. Спосіб спікання порошків сплавів системи Nd–Fe–B / І. І. Булик, А. М. Тростянчин, І. В. Борух, В. В. Бурховецький. – Опубл. 25.05.2018; Бюл. № 10.
64. *Патент* на винахід № 116891. Україна. МПК(2018.01) H01F 7/02, H01F 1/057, B22F 9/00, H01F 1/055, B22F 9/16, B22F 3/10. Спосіб спікання магнітів зі сплавів на основі Sm₂Co₁₇ / І. І. Булик, М. В. Пилат. – Опубл. 25.05.2018; Бюл. № 10.
65. *Патент* на винахід № 117119. Україна. МПК⁶ H 01 F 7/00, H 01 F 7/02, B 22 F 9/00. Спосіб спікання магнітів зі сплавів на основі SmCo₅ / І. І. Булик, І. В. Борух, В. В. Бурховецький. – Опубл. 25.06.2018; Бюл. № 12.
66. *The influence* of recombination conditions on the phase content, microstructure, and magnetic properties of SmCo₅-based sintered magnets / I. I. Bulyk, V. V. Chabanenko, A. Nabiałek, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, R. Puźniak, V. V. Burkhovetskyi, V. Yu. Tarenkov, and I. V. Borukh // *Collected Abstracts XIV Int. Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Comp.* – Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019. – P. 131.

Одержано 17.07.2020