

УДК 669.018.29:620.199

## МЕТОД ЛАБОРАТОРНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ

*О. Т. ЦИРУЛЬНИК, Н. В. КРЕТ, В. А. ВОЛОШИН, О. І. ЗВІРКО*

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

На низці модельних прикладів проаналізовано роль водню в експлуатаційній деградації конструкційних сталей за кліматичних температурних умов. Розвинуто експериментальний експрес-метод моделювання деградації сталей, який полягає у штучному деформаційному старінні попередньо електролітично наводненого металу та поєднує різні механізми деградації (деформаційне зміцнення, старіння та розвиток розсіяної пошкодженості). Метод змінює стан металу подібно до його тривалої експлуатації та дає можливість прогнозувати схильність експлуатованих сталей до корозійного розтріскування.

**Ключові слова:** *сталь, деградація, водень, метод, механічні властивості, тривала експлуатація.*

Діагностування та обґрунтування на його основі залишкового ресурсу відповідальних конструкцій тривалої експлуатації є важливою науково-технічною задачею, в якій чільне місце займає врахування можливої деградації вихідних механічних властивостей, насамперед, характеристик опору крихкому руйнуванню [1]. Для конструкційних сталей проблема їхньої експлуатаційної деградації особливо актуальна для енергетичної та нафтохімічної промисловості, транспорту, старовинних конструкцій типу веж, мостів тощо. За дії на матеріал корозивно-наводнювальних середовищ вона загострюється, оскільки за сумісного впливу механічного навантаження та водню, виділеного в результаті електрохімічної взаємодії з середовищем та абсорбованого металом, його вихідні властивості погіршуються ще сильніше. Відповідно розвиваються і методи неруйнівного контролю поточних механічних властивостей, зокрема акустичні, вихроструміві, магнетні та електричні, а також метод індентування [2–6]. Недавно для діагностування деградації металічних матеріалів запропоновано використовувати електрохімічні підходи [7, 8], які базуються на кореляції між змінами механічних властивостей та певних електрохімічних показників.

Важливий аспект у прогнозуванні експлуатаційної деградації матеріалів стосується її лабораторного моделювання, особливо для нових матеріалів, технологій виготовлення чи оброблювання, коли відсутня достатня база даних зміни вихідних властивостей під час експлуатації. Відомий стандартизований експрес-метод [9], яким у лабораторних умовах імітують зміну механічних властивостей сталей внаслідок експлуатації. Він полягає у попередньому (на 10%) пластичному деформуванні металу з подальшим відпуском при 250°C впродовж 1 h. Це призводить до деформаційного старіння матеріалу (утворення на дислокаціях хмар Котрелла [10], зокрема, вуглецю, що зменшує їхню рухливість). Це зміцнює метал, однак знижує його пластичність. Нижче на низці модельних прикладів обґрунтовано роль водню в деградації сталей та розвинуто експериментальний метод її моделювання, який враховує наводнювання металу. Об'єкт досліджень – сталі X52

(аналог вітчизняної сталі типу 17ГС) та 17Г1С, які десятки років тому широко використовували для побудови магістральних нафтогазопроводів. Відповідно для таких сталей накопичена найбільша база даних їхньої експлуатаційної деградації.

**Аргументація впливу водню на експлуатаційну деградацію сталей.** Наявність корозивно-наводнювальних середовищ і навіть наводнювання металу ще не можуть бути доказом пришвидшення воднем його деградації. Нижче наведені експериментальні результати ударної в'язкості *KCV* сталей не тільки у вихідному стані та після експлуатації, але і різних ділянок експлуатованого металу, лише частина з яких контактувала з наводнювальним середовищем.

Досліджували механічні властивості різних ділянок сталі СтЗсп великоємного резервуара нафти, експлуатованої ~30 років [11]: I – верхня стінка, яка не контактувала з нафтою, лише з агресивним водним конденсатом; II – стінка ближче до дна резервуара, яка контактувала лише з нафтою; III – нижня стінка біля дна, де завжди є підтоварна вода; IV – дно. Таким чином, метал ділянок I, III і IV контактував постійно з агресивним водним середовищем, тоді як ділянка II – з неактивною нафтою.

Істотні відмінності виявлені лише для показника *KCV* (табл. 1). Високе його значення спостерігали лише для металу (ділянка II), який впродовж тривалої експлуатації не контактував з водним середовищем. Водночас сталі інших ділянок властивий майже вдвічі нижчий опір крихкому руйнуванню, що однозначно свідчить про корозійно-водневу деградацію металу.

**Таблиця 1. Механічні властивості металу різних ділянок експлуатованого резервуара нафти [11]**

Ділянка	Твердість <i>HV</i>	Границя міцності	Границя текучості	Ударна в'язкість <i>KCV</i> , J/cm <sup>2</sup>
		$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	
МПа				
I	126	488	278	72
II	108	440	263	153
III	130	478	273	62
IV	123	435	266	84

Інший приклад стосується порівняння властивостей низьколегованих трубних сталей 0,10C–1,6Mn–0,30Si у вихідному стані та після 30 років експлуатації: сталі типу 10ГС магістрального нафтопроводу [12] та X52 магістрального газопроводу [13, 14]. При цьому виділяли також верх та низ експлуатованої труби, беручи до уваги, що внизу могла збиратися залишкова т. зв. підтоварна вода. Внутрішня поверхня низу труби була сильніше прокородована, ніж верху, що вказувало на агресивний вплив саме підтоварної води, оскільки нафту та товарний газ можна вважати корозивно інертними.

Виявили (табл. 2), що ударна в'язкість зразків, вирізаних з верхніх ділянок труб, вдвічі менша за *KCV* металу у вихідному стані. Це вказує на істотне зниження опору крихкому руйнуванню внаслідок експлуатації. Показово, що значення *KCV* експлуатованого металу нижньої частини труби газопроводу суттєво нижчі не лише порівняно із сталлю у вихідному стані, але і з металом верхньої частини. Водночас зразкам з низу труби нафтопроводу властива переорієнтація площини руйнування на 90° вздовж дотичної труби (в напрямі текстури), тому не можливо визначити *KCV*, що вказує на схильність матеріалу до водневого макророзшарування [15, 16]. Отже, тривала експлуатація викликає схильність до водневого макророзшарування сталей магістральних нафтопроводів.

**Таблиця 2. Концентрація водню  $C_H$  і ударна в'язкість  $KCV$  сталей нафто- і газопроводів [12–14]**

Сталь	Стан сталі	$C_H$ , ppm	$KCV$ , J/cm <sup>2</sup>
10ГС	Вихідний	1,6	180
	Експлуатований	верх	2,6
		низ	3,4
Х52	Вихідний	1,5	196
	Експлуатований	верх	2,4
		низ	4,2

**Таблиця 3. Механічні характеристики сталі 17Г1С магістрального газопроводу**

$\tau$ , years	Твердість $HRB$ *	$KCV$ , J/cm <sup>2</sup> *
0	90 / 95	206 / 194
28	87 / 89	165 / 169
31	78 / 81	115 / 133

\* У чисельнику наведено характеристики сталі біля внутрішньої, а в знаменнику – біля зовнішньої поверхні труби.

Виявлені ефекти – результат інтенсивнішої деградації металу нижніх ділянок труб і резервуара саме через їх наводнювання впродовж експлуатації, а його джерелом слугувала електрохімічна взаємодія сталі з підтоварною водою (нафтопровід, резервуар) або водним конденсатом (газопровід). Підтверджують це такі факти. З одного боку, зниження  $KCV$  металу корелює зі збільшенням у ньому вмісту водню (табл. 2) за ударними випробами водневе окрихчення не виявляють, тому отриманий ефект пов'язали з пошкодженістю металу внаслідок тривалого сумісного впливу абсорбованого ним водню та експлуатаційних навантажень. І з іншого, властивості металу біля внутрішньої поверхні труби магістрального газопроводу, що безпосередньо контактував з водним конденсатом та сильніше наводнювався, деградували інтенсивніше (табл. 3).

Зазначимо, що твердість  $HRB$  не є достатньо чутливою характеристикою щодо оцінювання деградації металу (табл. 3). Однак виявили чітку закономірність: експлуатаційне зниження ударної в'язкості супроводжувалося синхронним зменшенням твердості металу і що інтенсивніший спад  $KCV$ , то істотніше знижується твердість. Це стосується аналізу як труб з різним терміном експлуатації, так і різних ділянок труби: ближче до її внутрішньої чи зовнішньої поверхні. З одного боку, така кореляція між твердістю та ударною в'язкістю підтверджує розвиток множинної пошкодженості в об'ємі металу впродовж тривалої експлуатації труби, оскільки при цьому твердість металу повинна зменшуватися. З іншого боку, істотніше зниження  $HRB$  на ділянках труби з сильнішим наводнюванням металу теж засвідчує визначальну роль водню в інтенсифікації такої пошкодженості та експлуатаційної деградації сталі загалом.

За тривалого впливу водень може спричинити деградацію сталей і за відсутності зовнішнього навантаження. На це вказує низька ударна в'язкість сталі СтЗсп верхньої частини резервуара зберігання нафти (82 J/cm<sup>2</sup>), порівняно із вихідним станом (153 J/cm<sup>2</sup>). Попри те, що сталь експлуатували за неістотних навантажень, на внутрішній поверхні резервуара конденсувалася волога, яка за агресивністю відповідала підтоварній воді, а це вказує на можливість експлуатаційного наводнювання металу. Тут слід брати до уваги можливість реалізації специфічного механізму прояву водневої крихкості через створення високих напружень від тиску рекомбінованого до молекулярного стану водню в дефектах металу. Ці напруження співмірні з напруженнями, які спричиняють розтріскування сталей, тому такий вид руйнування (*hydrogen induced cracking*) може реалізовуватися і без зовнішнього навантаження.

**Розвиток лабораторного методу прискореної деградації конструкційних сталей.** Наведені експериментальні результати вказують на важливу роль водню

в експлуатаційній деградації конструкційних сталей. Звідси відомий стандартизований метод [9], який базується лише на деформаційному старінні металу, модифікували додатковим електролітичним наводнюванням зразків перед їх деформуванням розтягом [17–19]. Таким чином, пластично деформували наводнений метал, щоб врахувати сумісну дію наводнювального корозивного середовища та механічного навантаження за реальних умов експлуатації.

**Експериментальні методики.** Досліджували сталь X52 труб запасу та магістрального газопроводу, який експлуатували 30 років. З труби запасу магістрального газопроводу  $\varnothing 408$  mm та товщиною стінки 12 mm вирізали в напрямі її осі заготовки розміром  $10 \times 6 \times 220$  mm. Їх розділили на дві серії: одну використали для деградації за стандартизованим методом штучного деформаційного старіння (ШДС), іншу – за запропонованим, з попереднім електролітичним наводнюванням (ПЕН–ШДС).

Заготовки першої серії навантажували розтягом до різного рівня деформації  $\epsilon$  (2,5...15%), а потім відпускали при  $250^\circ\text{C}$  впродовж 1 h.

Заготовки другої серії наводнювали у лужному електроліті (0,1 N водний розчин NaOH) за сталого струму густиною  $50 \text{ mA/cm}^2$  при температурі  $70^\circ\text{C}$  впродовж 100 h. Змагали до поміркованого режиму наводнювання, який би, з одного боку, забезпечував насичення воднем усього об'єму зразка, а з іншого – запобігав розвитку в металі пошкоджень під час наводнювання. Щоби переконатися в останньому, заготовку після наводнювання витримали при  $150^\circ\text{C}$  упродовж доби та визначили пластичність металу, яка, як виявили, не зазнала змін порівняно з вихідним станом. Відновлення характеристик пластичності сталі після десорбції водню із заготовок вказало на те, що у металі за такого значення струму під час ПЕН не розвивається воднем викликана незворотна пошкодженість. Наступна стадія у процедурі лабораторної деградації металу – розтяг наводнених заготовок до певного рівня деформації  $\epsilon$ .

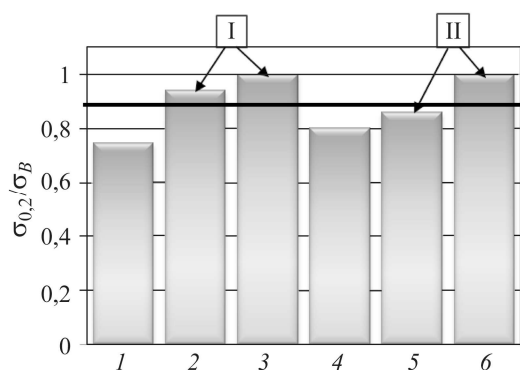


Рис. 1.  $\sigma_{0.2}/\sigma_B$  для сталі X52 у вихідному стані (I) та його зміна відносно вихідного стану після лабораторних методів деградації (2, 5 – попередня пластична деформація (ППД) 5%; 3, 6 – ППД 10%) та після тривалої експлуатації (4). I – ШДС, II – ПЕН–ШДС, 3 – ШДС згідно з ГОСТ 7268-82. Лінією позначено гранично допустиме значення.

Fig. 1. The  $\sigma_{0.2}/\sigma_B$  ratio for X52 steel in the as-received state (I) and its change after laboratory degradation methods relative to the as-received state (2, 5 – preliminary plastic deformation (PPD) 5%, 3, 6 – PPD 10%) and after long-term operation (4). I – artificial deformation aging (ADA), II – preliminary electrochemical hydrogenation and artificial deformation aging (PEH-ADA), 3 – ADA according to ГОСТ 7268-82. The maximum permissible value is marked by solid line.

Далі їх відпускали при  $250^\circ\text{C}$  впродовж 1 h для реалізації ШДС, а також екстракції водню із металу.

Із заготовок виготовляли циліндричні зразки з робочою частиною діаметром 5 mm та довжиною 25 mm для визначення границь текучості  $\sigma_{0.2}$  та міцності  $\sigma_B$ , відносних звуження  $\psi$  і видовження  $\delta$  та зразки Шарпі для визначення ударної в'язкості KCV. Аналізували також відношення  $\sigma_{0.2}/\sigma_B$  як показник резерву пластичності металу, що регламентується під час виготовлення труб.

**Результати механічних випроб.** Результати впливу експлуата-

ції впродовж 30 років та різних методів лабораторної деградації на механічні властивості сталі X52 порівняно зі значеннями для вихідного стану (труби запасу) і подано у вигляді діаграм. Випроби зразків з першої серії заготовок показали, що ШДС по-різному діє на механічні властивості: суттєво інтенсифікує деформаційне зміцнення, що спричиняє перевищення гранично допустимого значення  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  (рис. 1) і різке зниження відносного видовження (рис. 2a), чого часто не спостерігали під час дослідження експлуатованого металу [1, 13, 14, 20]. Водночас ШДС на  $\psi$  істотно не впливає (рис. 2b).

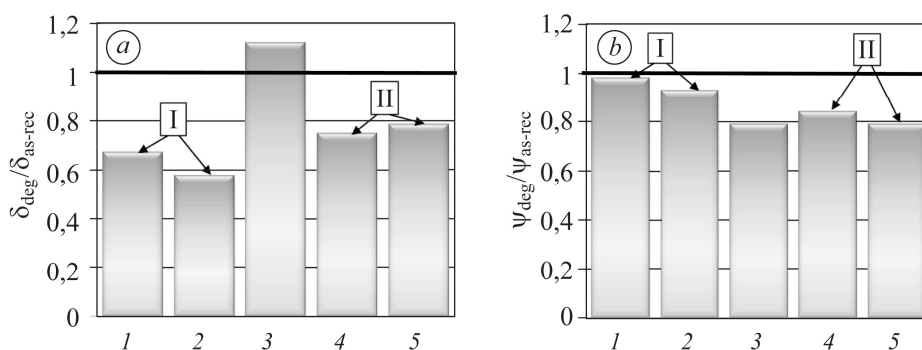


Рис. 2. Зміни показників  $\delta$  (a) і  $\psi$  (b) для сталі X52 після лабораторних методів деградації (1, 4 – ППД 5%; 2, 5 – ППД 10%) та після тривалої експлуатації (3) відносно їх значень у вихідному стані (лінія). I – ШДС, II – ПЕН–ШДС, 2 – ШДС згідно з ГОСТ 7268-82.

Fig. 2. Changes in  $\delta$  (a) and  $\psi$  (b) for X52 steel after laboratory degradation methods (1, 4 – PPD 5%; 2, 5 – PPD 10%) and after long-term operation (3) relative to the as-received state (solid line). I – ADA, II – PEN–ADA, 2 – ADA according to ГОСТ 7268-82.

Подібні результати отримали під час дослідження впливу такої обробки на механічні властивості трубної сталі 17ГС у двох вихідних станах – після контрольованого вальцювання та після нормалізації, а також трубних сталей контрольованого вальцювання 10Г2БТ, X70, 10Г2Т і 13ГС [21, 22].

Вплив ШДС на ударну в'язкість слабший порівняно із дією тривалої експлуатації (рис. 3).

Рис. 3. Зміни показників KCV для сталі X52 після лабораторних методів деградації (1, 4 – ППД 5%; 2, 5 – ППД 10%) та після тривалої експлуатації (3) відносно їх значень у вихідному стані (лінія). I – ШДС, II – ПЕН–ШДС, 2 – ШДС згідно з ГОСТ 7268-82.

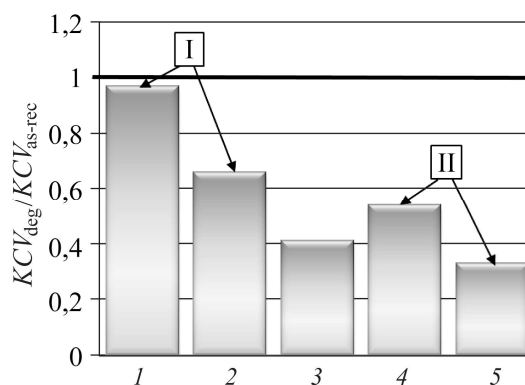


Fig. 3. Changes in KCV for X52 steel after laboratory degradation methods (1, 4 – PPD 5%; 2, 5 – PPD 10%) and after long-term operation (3) relative to the as-received state (solid line). I – ADA, II – PEN–ADA, 2 – ADA according to ГОСТ 7268-82.

Отримані результати за зміною механічних властивостей сталі вказують на те, що ШДС ненаводненого металу, особливо згідно з ГОСТ 7268-82, не узгоджується із закономірностями впливу експлуатаційної деградації: спричиняє ріст

$\sigma_{0,2}/\sigma_B$  вище гранично допустимого; вплив на відносне звуження несуттєвий, а на ударну в'язкість суттєво менший, ніж експлуатації; спричиняє занадто сильне зниження відносного видовження, а за використання методики згідно з ГОСТ 7268-82 – нижче гранично допустимого рівня.

Отже, методика ШДС конструкційних сталей, згідно з ГОСТ 7268-82, не забезпечує тих змін механічних властивостей, які спостерігали за реальних умов експлуатації, тому її використання для імітації експлуатаційної деградації трубних сталей у лабораторних умовах обмежене.

У запропонованому методі ПЕН–ШДС низький рівень попередньої пластичної деформації (ППД) зумовлює очікувано істотно меншу зміну  $\delta$  і  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  порівняно із ШДС. Однак отримали суттєво сильніше зниження іншої характеристики пластичності –  $\psi$ , а особливо  $KCV$ . Тобто, під час застосування деформаційного старіння наводненого металу одержали результати, близькі до властивостей експлуатаційного металу: без різкого зростання  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ , якщо ППД  $\leq 5\%$ ; вплив на відносне звуження та ударну в'язкість співмірний з дією експлуатації; занадто сильне зниження відносного видовження, однак менше, ніж за використання методики згідно з ГОСТ 7268-82, і не нижче гранично допустимого рівня.

Очевидно, під час ШДС у наводненому металі паралельно відбувався інший процес його окрихчення – розвиток розсіяної пошкодженості, і саме це, подібно як за тривалої експлуатації, зумовлює співмірні зміни механічних властивостей сталі.

Отже, ШДС наводненого металу реальніше відтворює сукупність всіх фізичних процесів експлуатаційної деградації металу порівняно із ШДС ненаводненого металу. Насамперед, це пов'язано із специфічною дією впродовж активного навантаження абсорбованого металом водню, який, окрім інтенсифікації деформаційного старіння (першої фази експлуатаційної деградації – зменшення відносного звуження і видовження, ударної в'язкості, збільшення  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ ), ініціює також і розвиток розсіяної пошкодженості (другої фази експлуатаційної деградації – збільшення відносного видовження, зменшення  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  і ще сильнішого зниження ударної в'язкості) [20].

**Застосування експрес-методу водневої деградації конструкційних сталей для оцінювання їх схильності до корозійного розтріскування.** Корозійне розтріскування трубних сталей є однією з найчастіших причин відмов магістральних газопроводів, особливо за дії кислих ґрунтових середовищ, незважаючи на те, що під час вибору конструкційних сталей на стадії проектування враховують їхній високий опір корозійному розтріскуванню. Отже, важливо враховувати не лише їхні первинні характеристики у стані постачання, але також і стабільність цих характеристик у часі тривалої експлуатації. Тому принципово з'ясувати можливість підвищення схильності трубних сталей до корозійного розтріскування внаслідок їх експлуатаційної деградації. Для цього застосували експрес-метод водневої деградації трубної сталі 17Г1С та виконали порівняльні дослідження схильності до корозійного розтріскування лабораторно деградованої сталі 17Г1С та сталі 17Г1С у вихідному стані [18]. Лабораторну деградацію сталі здійснювали описаним вище способом з тією відмінністю, що ПЕН зразків виконували у кислому електроліті (водний розчин  $H_2SO_4$ , рН 2) за сталого струму густиною  $20 \text{ mA/cm}^2$  за кімнатної температури впродовж 95 h. Далі наводнені зразки розтягували до деформації 2,8%, а потім відпускали при  $250^\circ\text{C}$  упродовж 1 h. Також випробовували зразки зі сталі 17Г1С після їх обробки ШДС. Випробування на схильність сталі до корозійного розтріскування здійснювали у водному розчині NS4 (рН 5,7, насичення  $CO_2$  під час випроб), що моделює кисле ґрунтове середовище. Схильність сталі до корозійного розтріскування оцінювали за зміною відносних

видовження та звуження у середовищі, які характеризували коефіцієнтами  $K_{scc}^{\Psi}$  та  $K_{scc}^{\delta}$ :

$$K_{scc}^{\Psi} = 1 - \psi_{scc} / \psi_{air}, \quad K_{scc}^{\delta} = 1 - \delta_{scc} / \delta_{air},$$

де  $\psi_{scc}$  та  $\psi_{air}$ , а також  $\delta_{scc}$  та  $\delta_{air}$  – відносні звуження та видовження зразків у корозивному середовищі та у повітрі, відповідно.

Схильності до корозійного розтріскування сталі 17Г1С у вихідному стані не виявили (табл. 4). Сталь після обробки ШДС, яка імітувала першу стадію експлуатаційної деградації, виявилась схильною до корозійного розтріскування за показником  $K_{scc}^{\delta}$ , а після обробки ПЕН–ШДС – чутливою до корозійного розтріскування за обома показниками. Таким чином, застосована експрес-методика водневої деградації трубних сталей, яка імітує другу стадію їх експлуатаційної деградації, виявила підвищення їх чутливості до корозійного розтріскування у водному розчині NS4.

**Таблиця 4. Механічні властивості сталі 17Г1С у вихідному стані та після лабораторної деградації**

Стан сталі	Середовище	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\Psi$	$\delta$	$K_{scc}^{\Psi}$	$K_{scc}^{\delta}$
		МПа		%			
Вихідний	повітря	470	301	65,9	21,2	–	–
Вихідний	NS4, насичення CO <sub>2</sub>	473	304	66,1	21,1	–	–
Деградований	NS4, насичення CO <sub>2</sub>	467	426	46,4	10,9	0,30	0,49
ШДС	NS4, насичення CO <sub>2</sub>	486	375	63,2	16,1	0,04	0,24

Отже, доцільно під час вибору конструкційних матеріалів оцінювати також їх схильність до корозійного розтріскування після певного періоду експлуатації, застосовуючи запропоновану методику ПЕН–ШДС, яка моделює експлуатаційну деградацію у лабораторних умовах.

#### ВИСНОВКИ

Методика штучного деформаційного старіння сталі X52 за ГОСТ 7268-82 спричиняє сильний ріст  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  (вище гранично допустимого рівня, згідно з ГОСТ 31447-2012 [23]), а також незначне окрихчення металу, що проявляється неістотним зниженням відносного звуження та ударної в'язкості. Це вказує на певні обмеження її застосування з огляду на сильно виражене деформаційне зміцнення сталі, чого не досягається за реальних умов експлуатації трубних сталей. Запропоновано новий метод моделювання експлуатаційної деградації трубних сталей за кліматичних температурних умов, який полягає у штучному деформаційному старінні попередньо електrolітично наводненого металу і поєднує різні механізми деградації (деформаційного зміцнення, старіння та розвитку розсіяної пошкоженості). Цей метод викликає за менших рівнів попереднього пластичного деформування і, відповідно, незначного зростання  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  лабораторно деградованої сталі співмірне зниження характеристик пластичності та різке зменшення ударної в'язкості, подібно до результатів випроб експлуатованих сталей. Запропонований експрес-метод дає можливість оцінювати схильність конструкційних матеріалів до корозійного розтріскування після певного періоду їх експлуатації, що є важливо для обґрунтування їх вибору на стадії проектування відповідальних конструкцій.

*РЕЗЮМЕ.* На ряде модельных примеров проанализирована роль водорода в эксплуатационной деградации конструкционных сталей при климатических температурных условиях. Разработан экспериментальный экспресс-метод моделирования деградации сталей, который состоит в искусственном деформационном старении предварительно электролитически наводороженного металла и совмещает разные механизмы деградации (деформационное упрочнение, старение и развитие рассеянной повреждаемости). Метод вызывает изменение механических свойств металла подобно, как при его длительной эксплуатации и позволяет прогнозировать склонность эксплуатируемых сталей к коррозионному растрескиванию.

*SUMMARY.* The role of hydrogen in operational degradation of structural steels under climatic temperature conditions has been analyzed using a number of model examples. The experimental express method that consists in the artificial deformation aging of preliminary electrolytically hydrogen charged metal and combines different mechanisms of degradation (deformation aging, aging and development of dissipated damaging) has been developed for steels degradation simulation. This method causes the changes in the mechanical properties of the metal similar to that at its due to its long-term operation, and it makes it possible to predict the susceptibility of operated steels to stress corrosion cracking.

*The research has been partially supported by the NATO in the Science for Peace and Security Programme under the Project G5055.*

1. *Технічна діагностика матеріалів і конструкцій: довідн. пос. / Під заг. ред. З. Т. Назарчука. Т. 1: Експлуатаційна деградація конструкційних матеріалів / Є. І. Крижанівський, О. П. Осташ, Г. М. Никифорчин, О. З. Студент, П. В. Ясній. – Львів: Простір-М, 2016. – 360 с.*
2. *Назарчук З. Т., Скальський В. Р. Акустико-емісійне діагностування елементів конструкцій: наук.-техн. пос. у 3 т. Т. 2: Методологія акустико-емісійного діагностування. – К.: Наук. думка, 2009. – 263 с.*
3. *Серия портативных приборов-структуроскопов, основанных на измерении величины коэрцитивной силы / Г. Я. Безлюдько, В. Ф. Мужижский, В. Б. Ремезов // Контроль. Диагностика. – 2003. – № 6. – С. 7–10.*
4. *Криничний П. Я., Молодецький І. А. Прилад для контролю фізико-механічних характеристик труб нафтового сортаменту СІГМА-5Т // Методи та прилади контролю якості. – 1998. – № 2. – С. 9–10.*
5. *Карпаш О. М., Доценко Є. Р., Карпаш М. О. Комплексний метод контролю фізико-механічних характеристик матеріалів металоконструкцій // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – 47, № 5. – С. 13–18.*  
(*Karpash O. M., Dotsenko E. R., Karpash M. O. / Complex method for checking physico-mechanical characteristics of materials of metalworks // Materials Science. – 2012. – 47, № 5. – P. 613–620.*)
6. *Оцінювання експлуатаційної деградації сталі газопроводу руйнівними і неруйнівними методами / Ю. В. Мільман, Г. М. Никифорчин, К. Е. Грінкевич, О. Т. Цирульник, І. В. Ткаченко, В. А. Волошин, Л. В. Мордель // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – 47, № 5. – С. 13–18.*  
(*Assessment of the in-service degradation of pipeline steel by destructive and nondestructive methods / Yu. V. Mil'man, H. M. Nykyforchyn, K. E. Hrinkevych, O. T. Tsyurul'nyk, I. V. Tkachenko, V. A. Voloshyn, L. V. Mordel' // Materials Science. – 2012. – 47, № 5. – P. 583–589.*)
7. *Цирульник О. Т. Використання методів електрохімії в діагностуванні технічного стану конструкційних матеріалів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – 49, № 4. – С. 103–110.*  
(*Tsyurul'nyk O. T. Application of the electrochemical methods in the diagnostics of the engineering state of structural materials // Materials Science. – 2014. – 49, № 4. – P. 449–460.*)
8. *Звірко О. І. Електрохімічні методи оцінювання деградації конструкційних сталей тривалої експлуатації // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – 52, № 4. – С. 26–131.*  
(*Zvirko O. I. Electrochemical methods for the evaluation of the degradation of structural steels intended for long-term operation // Materials Science. – 2017. – 52, № 4. – P. 588–594.*)



9. ГОСТ 7268-82. Сталь. Метод определения склонности к механическому старению по испытанию на ударный изгиб. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 4 с.
10. Cottrell A. H. and Bilby B. A. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron // Proc. of the Physical Soc. Sec. A. – 1949. – **62**. – P. 49–62.
11. Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagorski, H. Matysiak, O. Tsyurulnyk, O. Zvirko, H. Nykyforchyn, and K. Kurzydowski // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – **40**, № 3. – С. 113–117.  
(Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagorski, H. Matysiak, O. Tsyurulnyk, O. Zvirko, H. Nykyforchyn, and K. Kurzydowski // Materials Science. – 2004. – **40**, № 3. – P. 421–427.)
12. Окрихчення сталі магістрального нафтопроводу / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, О. І. Звірко, Д. Ю. Петрина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – **40**, № 2. – С. 125–126.  
(Embrittlement of the steel of an oil-trunk pipeline / О. Т. Tsyurul'nyk, H. M. Nykyforchyn, O. I. Zvirko, and D. Yu. Petryna // Materials Science. – 2004. – **40**, № 2. – P. 302–304.)
13. Nykyforchyn H. M., Kurzydowski K.-J., and Lunarska E. Hydrogen degradation of steels under long-term in-service conditions / Eds.: S. A. Shipilov, R. H. Jones, J.-M. Olive, R. B. Rebak // Environment-Induced Cracking of Materials. Prediction, Industrial Developments and Evaluations. – Amsterdam: Elsevier, 2008. – **Vol. 2**. – P. 349–361.
14. In-service degradation of gas trunk pipeline X52 steel / G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska, P. P. Zonta, O. T. Tsyurulnyk, K. Nikiforov, M. I. Hredil, D. Yu. Petryna, and T. Vuherer // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – **44**, № 1. – С. 88–99.  
(In-service degradation of gas trunk pipeline X52 steel / G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska, P. P. Zonta, O. T. Tsyurulnyk, K. Nikiforov, M. I. Hredil, D. Yu. Petryna, and T. Vuherer // Materials Science. – 2008. – **44**, № 1. – P. 104–119.)
15. Діагностика водневого макророзшарування в стінці гину труби системи магістральних газопроводів / Л. Є. Харченко, О. Є. Кунта, О. І. Звірко, Р. С. Савула, З. А. Дурягіна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – **51**, № 4. – С. 84–90.  
(Diagnostics of hydrogen macrodelamination in the wall of a bent pipe in the system of gas mains / L. E. Kharchenko, O. E. Kunta, O. I. Zvirko, and R. S. Savula // Materials Science. – 2016. – **51**, № 4. – P. 530–537.)
16. Analysis and mechanical properties characterization of operated gas main elbow with hydrogen assisted large-scale delamination / H. Nykyforchyn, O. Zvirko, O. Tsyurulnyk, N. Kret // Eng. Failure Analysis. – 2017. – **Vol. 82**. – P. 364–377.
17. Патент 85446 Україна: МПК51 G01N 3/56. Спосіб моделювання експлуатаційної деградації конструкційних сталей магістральних трубопроводів / Г. М. Никифорчин, О. Т. Цирульник, В. А. Волошин, О. І. Звірко, М. І. Греділь. – Опубл. 25.11.13; Бюл. № 22.
18. Stress corrosion cracking of gas pipeline steels of different strength / O. I. Zvirko, S. F. Savula, V. M. Tsenda, G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn // Proc. Struct. Integrity. – 2016. – **Vol. 2**. – P. 509–516.
19. Діагностування схильності трубої сталі до деградації властивостей внаслідок тривалої експлуатації / Г. М. Никифорчин, О. Т. Цирульник, О. І. Звірко, В. А. Волошин // Техн. диагностика и неразрушающий контроль. – 2016. – № 3. – С. 33–37.
20. Environmentally assisted “in-bulk” steel degradation of long term service gas trunkline / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. T. Tsyurulnyk, K. Nikiforov, M. E. Genarro, and G. Gabetta // Eng. Failure Analysis. – 2010. – **17**. – P. 624–632.
21. Влияние деформационного старения на изменение структуры и свойств металла трубопроводов из стали 17ГС / Л. А. Ефименко, О. В. Коновалова, А. А. Ячинский, О. И. Нейфельд, Ю. Д. Шаповалова // Химическое машиностроение. – 2006. – № 4. – С. 41–43.
22. Махненко В. И., Великоиваненко Е. А., Олейник О. И. Характеристики сопротивления разрушению материала трубопровода в зоне дефектов, риск отказа // Автомат. сварка. – 2008. – № 7. – С. 5–14.
23. ГОСТ 31447-2012. Межгосударственный стандарт. Трубы стальные сварные для магистральных газопроводов, нефтепроводов и нефтепродуктопроводов. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. – 31 с.

Одержано 16.08.2017