

ИНДУЦИРОВАННЫЙ ВОДОРОДОМ ПОЛИМОРФИЗМ МЕТАЛЛОВ И ОСНОВЫ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

Гольцов¹ В. А., Гольцова² М. В.

¹ ГОУВПО “Донецкий национальный технический университет”,
г. Донецк, e-mail: goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

² Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь;
e-mail: m_goltsova@mail.ru

*Посвящается 150-летию выдающегося научного открытия
Д. К. Чернова, великого русского ученого и инженера*

Современная индустриальная цивилизация с древних времен своего зарождения была основана на необыкновенном свойстве железа “принимать” закалку. В последующем, в течение многих столетий “цивилизация железа” жила и развивалась, опираясь на “тайные” знания древних умельцев (дамасская сталь). Необходимо подчеркнуть, что и современная пост-индустриальная цивилизация при всех разносторонних успехах современной науки и техники продолжает в своей технической основе опираться на металлические материалы, среди которых железо и стали занимают свое достойное место.

Истоки научной разработки материаловедческой базы современной индустриальной цивилизации восходят к поистине великому открытию (1868 г.) выдающегося русского ученого и инженера Дмитрия Константиновича Чернова. Именно Д. К. Чернов первым экспериментально установил и осмыслил, что способность сталей “принимать” закалку обусловлена их свойством претерпевать фазовые превращения при тепловом воздействии или, говоря современным языком [1], именно Д. К. Чернов первым показал, что железо и стали являются полиморфными твердыми телами. Это научное открытие Д. К. Чернова справедливо считается исходной точкой зарождения металловедения и термической обработки металлов (МиТОМ), как технической науки, а в последующем вызвало зарождение и бурное развитие структурной металлофизики.

Наши учителя в полной мере осознавали значимость научного открытия Д. К. Чернова. В 1968 году металловеды и металлофизики СССР торжественно отметили столетие великого научного открытия Д. К. Чернова. На базе Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР была проведена большая общесоюзная конференция и каждому участнику конференции была вручена почетная медаль Д. К. Чернова. Получил эту памятную медаль и В. А. Гольцов.

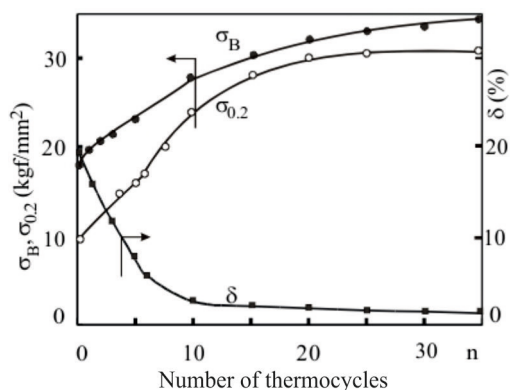
Полиморфизм (от греческого *polymorphos* – многообразный) весьма и весьма широкое научное понятие, символизирующее основополагающие явления в различных областях науки: биологии, минералогии, МиТОМ, металлофизике и др.

Многие металлы являются полиморфными, например: Fe, Ti, Mn, Cr, Co, La, Zr, Hf, U. В то же время многие металлы и материалы (Pd, Nb, V и др., некоторые интерметаллиды и иные материалы) не обладают природным полиморфизмом, и, соответственно, возможности их термической обработки оказываются весьма ограниченными (отжиг после холодной пластической деформации и все!). Что делать?!

В 1972 г. впервые была сформулирована гипотеза о том, что (говоря современным языком) водород при его проникновении в гидридообразующие металлы наделяет эти металлы (неполиморфные и полиморфные от природы) новым фундаментальным свойством быть исходно или дополнительно полиморфными, испытывать при соответствующей обработке гидридные $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ фазовые превращения, претерпевать фазовый (водородофазовый) наклеп (ВФН) и т. д.

Первое экспериментальное подтверждение жизнеспособности этой гипотезы было осуществлено на неполиморфном металле – палладии, насыщаемом водородом при термоциклической обработке в водороде ($250 \leftrightarrow 20^\circ\text{C}$) с осуществлением

гидридных $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ фазовых превращений с конечной полной дегазацией палладия. Было установлено (см. рисунок), что при термоциклической обработке в газообразном водороде (повторимся, с конечной полной дегазацией образцов) палладий претерпевает в результате водородофазового наклепа очень сильное и управляемое упрочнение [2, 3].



Изменение механических свойств отожженного палладия при ВФН.

Главное: водород наделяет неполиморфный металл палладий новым фундаментальным свойством — быть полиморфным.

В последующие годы индуцированный водородом полиморфизм, гидридные фазовые превращения, водородофазовый наклеп, основы водородной обработки (ВОМ) металлов, металлических и интерметаллических материалов интенсивно изучались многими отечественными и зарубежными научными школами [4, 5].

Из всего массива имеющейся информации остановимся далее только на водородных фазовых превращениях в металлических материалах, как на следствиях индуцированного водородом полиморфизма металлов.

Аналогично тому, как в МиТОМ исторически были обобщенно классифицированы фазовые превращения в сталях, мы классифицировали индуцированные водородом фазовые превращения (ИВФ-превращения) нижеследующим образом.

- **Высокотемпературные** ($T > (0,2-0,45)T_{пл.}$) *диффузионные* ИВФ-превращения. Такие превращения происходят в многокомпонентных сплавах (интерметаллидах), атомы-компоненты которых обладают различным сродством к водороду. В результате превращений этого класса исходно стабильные многокомпонентные сплавы претерпевают по механизму зарождения и роста распад на фазы, характеризующиеся различным равновесным содержанием в них водорода (обзор см. в [6]).

- **Низкотемпературные** ($T < (0,2-0,45)T_{пл.}$) *диффузионно-кооперативные* (гидридные) ИВФ-превращения [4]. Главная особенность превращений этого класса (отличающая их от мартенситных превращений) состоит в том, что взаимосвязанные и взаимообусловленные атомные перестройки в металлической и водородной подсистемах осуществляются принципиально различными механизмами. Перестройка водородной подсистемы происходит только диффузионным путем, а перестройка кристаллической матрицы при достаточно низких температурах — только по бездиффузионному, сдвиговому, мартенситоподобному механизму. При температурах вблизи комнатной развитие гидридных ИВФ-превращений осуществляется вплоть до завершения по механизму зарождения и роста [4]. Из-за разницы удельных объемов превращающихся фаз гидридные ИВФ-превращения всегда сопровождаются водородофазовым наклепом, вызывающим упрочнение и изменение всех свойств материала.

- **Среднетемпературные** ($T \approx (0,2-0,45)T_{пл.}$) *промежуточные* ИВФ-превращения имеют место в многокомпонентных сплавах, атомы-компоненты которых обладают разным сродством к водороду. В результате превращений этого класса реализуются фазовые и структурные состояния, требующие относительно малой перегруппировки атомов — компонентов сплава. Это индуцированные водородом атомное упорядочение, атомная сегрегация, аморфизация кристаллического вещества в твердом состоянии (!) и т. д. (обзор см. в [6]).

Фундаментальная особенность водородного воздействия на полиморфные материалы состоит в том, что водородное воздействие (кроме того, что оно само по себе вызывает фазово-структурные превращения в металле) может теперь использоваться как мощнейший инструмент, с помощью которого могут управляться и принципиальным образом трансформироваться 'родные' фазовые и структурные превращения, обусловленные именно полиморфизмом материала, данным ему от природы. Этот класс управляемых водородом превращений в основном изучался на примере титановых сплавов и послужил основой большого числа новых водородных технологий [7].

С точки зрения кинетики фазовых и структурных ИВФ-превращений, очень важно, что растворенный водород сильно ускоряет диффузию атомов – компонентов материала. Вследствие этого, индуцированные водородом структурные перестройки атомных, нано-, микро- и макромасштабов развиваются в материалах при значительно более низких температурах, чем это мыслилось ранее.

Заключение. Водородное воздействие приводит металлы и материалы в неравновесное состояние. Возникает термодинамическая необходимость фазовых и структурных превращений, обеспечивающих их движение к термодинамически равновесному состоянию. Это означает, что под воздействием водорода металлы и материалы приобретают фундаментальное свойство быть полиморфными. Явление индуцированного водородом полиморфизма весьма эффективно 'работает' в металлах и материалах как обладающих, так и не обладающих природным полиморфизмом [6].

Литература

1. Гольцов, В. А. Индуцированный водородом полиморфизм и фазово-структурные основы водородной обработки материалов / В. А. Гольцов, М. В. Гольцова // Вестник ПНИПУ. Машиностроение. Материаловедение. – 2016. – Т. 18, № 3. – С. 7–29.
2. А. с. 510529 СССР. МКИ2 С 22F 1/00. Способ упрочнения гидридообразующих материалов и сплавов / В. А. Гольцов, Н. И. Тимофеев (СССР). – № 1936144/01; заявл. 11.06.73; опубли. 06.07.76, Бюл. № 14.
3. Goltsov, V. A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and prospects for its use on Metal Science and Engineering / V. A. Goltsov // Materials Science and Engineering. – 1981. – Vol. 49, No. 2. – P. 109–125.
4. Гольцова, М. В. Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология / М. В. Гольцова, Ю. А. Артеменко, Г. И. Жиров // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1. – С. 70–84.
5. Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Ed. V. A. Goltsov. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya, 2001. – 543 pp.
6. Гольцов, В. А. Водородная обработка материалов – новая область физического материаловедения / В. А. Гольцов // Перспективные материалы: учебное пособие / под ред. Д. Л. Мерсона. – Тольятти: ТГУ, 2017. – С. 5–118.
7. Водородная технология титановых сплавов / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, В. К. Носов, А. М. Мамонов / под общей редакцией чл.-кор. РАН А. А. Ильина. М.: МИСИС, 2002. – 392 с.