

УДК 669.234'788:620.1

ВОДОРОДНАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ:
ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И
ПЕРСПЕКТИВЫ

М.В. Гольцова

Донецкий национальный технический университет

Надано огляд розвитку та сучасного стану відносно нової області матеріалознавства: водневої обробки матеріалів (ВОМ), – її теорії, технології та перспектив розвитку.

На протяжении многих десятилетий, со времен Первой Мировой войны вплоть до первой половины 1970-х включительно, водород был печально известен как примесь, сильно ухудшающая структуру и свойства металлических материалов. Неудивительно: вызываемая им водородная коррозия обуславливала непредсказуемые разрушения химического и нефтехимического оборудования, флокены и водородная хрупкость становились причиной железнодорожных и авиакатастроф. Поэтому первые экспериментальные данные об улучшении водородом деформируемости литых металлов, полученные Цвиккером и Шляйхером при изучении водородной хрупкости титановых сплавов в конце 1950-х годов, хоть и не остались незамеченными, но не получили своего развития в течение последующих двадцати лет. И только в 1970 году в МАТИ были начаты систематические исследования по благоприятному влиянию водорода на технологичность титановых сплавов [1].

Первая работа по благоприятному влиянию водорода на технологическую пластичность высокоалюминиевых титановых сплавов была опубликована в 1972 году; впоследствии этот эффект получил название «водородное пластифицирование». В том же году было открыто явление водородофазового наклепа (явление ВФН) [2]. Сущность его состоит в том, что посредством водорода и вызываемых им гидридных превращений можно сильно и управляемо упрочнить металлы, изменить их физические свойства. После эвакуации водорода из металла изделие остается упрочненным, без изменения его размеров и формы. Особая ценность ВФН в том, что это явление позволяет упрочнить металлы, не обладающие полиморфизмом. Не случайно наиболее широко ВФН был изучен вначале на палладии, затем – на ниобии. Таким образом, было точно установлено, что при определенных условиях водород и *индуцируемые им фазовые превращения* могут весьма успешно использоваться для обработки гидридообразующих металлов с

целью улучшения их структуры и свойств. Возникшее направление материаловедения, называемое ныне водородной обработкой материалов, интенсивно развивается вот уже 35 лет, и «полезное» влияние водорода, вызывавшие в свое время множество дискуссий, теперь реализуется применительно к широкому спектру материалов [3]. К настоящему времени уже полностью сформировались термо-водородная обработка и водородные технологии титановых сплавов [1,4-6], водородная обработка алюминиевого литья [7], водородная обработка (HDDR-процесс) сплавов для постоянных магнитов [8].

Изменился взгляд и на «вредное» влияние водорода на материалы, теперь и оно находит свое практически важное применение в некоторых технологических целях. Так, водородная технология отделения литников и прибылей от титановых отливок основана на водородной хрупкости титановых сплавов. Она позволяет механизировать операции отделения элементов литниково-питающей системы и прибылей от отливок и существенно повысить производительность труда (подробно см. в [1], с.345-352).

В то же время, системы металл–водород имеют большое научное и прикладное значение: фактически все основные современные направления развития энергетики, от атомной энергетики до топливных элементов, предполагают их использование. А система палладий-водород, обладающая относительно простой диаграммой состояния, остается универсальным модельным материалом для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами [9] и разработки теоретических основ ВОМ.

Согласно [10], водородная обработка материалов делится на теорию ВОМ и технологию ВОМ.

Технологическое направление ВОМ можно развивать в двух направлениях, в зависимости от целей конечной обработки. Так, если на финальной стадии ВОМ-обработки водород полностью удаляется из обрабатываемого материала, то получаем исходный материал в новом, измененном состоянии с улучшенной структурой и свойствами. Целью такой обработки является улучшение структуры материала и его рабочих свойств. В качестве примера можно привести ВОМ-обработку для упрочнения металла, измельчения его зеренной и фазовой структуры, улучшения магнитных свойств, и т.д.

Если на финальной стадии обработки водород не полностью удаляется из материала, то получаем фундаментально новый, водородо-содержащий материал со структурой и свойствами, недостижимыми любым другим путем. Такие типы ВОМ-обработки известны. Например, ВОМ для получения высокопрочных сплавов Pd-H с ТРИП-

эффектом, сплавов V-H с эффектом памяти формы, упрочненные сплавы ниобий-водород, и т.д.

Таким образом, в технологическом направлении ВОМ водород, во-первых, используется для улучшения существующих технологий производства и обработки материалов, во-вторых, задача этого направления заключается в создании новых технологий, которые в принципе невозможны без использования водорода.

Теория ВОМ разрабатывается с учетом того, что водородное воздействие на материалы включает в себя несколько компонент [10]: физическую, химическую, физико-химическую и механическую.

Физическая компонента водородного воздействия проявляется в изменении электронной структуры материала, возможных изменениях фононного спектра кристаллической решетки матрицы, увеличении равновесной концентрации вакансий, и соответственно, в сильном росте диффузионной подвижности атомов компонентов сплавов (как атомов замещения, так и внедрения), а также во взаимодействии водорода с дефектами кристаллической решетки и изменении их подвижности, и т.д.

Химическая компонента водородного воздействия обусловлена, прежде всего, тем фактом, что водород – высокоактивный реагент и восстановитель, что позволяет осуществлять не прямое легирование матрицы путем его реакций с оксидами, карбидами, модифицировать поверхностные слои материала, принципиально ускорять все процессы порошковой металлургии, и т.д.

Физико-химическая компонента водородного воздействия состоит в том, что водород приводит к потере материалом термодинамической стабильности и, соответственно, к нарушениям термодинамических условий существования материала и его отдельных фаз. В результате возникает необходимость в гидридных и других, индуцированных водородом фазовых превращениях (классификацию см. ниже). Это явление классифицируется как «искусственный», индуцированный водородом полиморфизм. Кроме того, изменяются и термодинамические условия для осуществления природного полиморфизма (Ti, Zr и т.д.): изменяются критические точки, механизм и кинетика фазовых переходов, морфология и химсостав продуктов превращений, и т.д.

Механическая компонента водородного воздействия обусловлена тем фактом, что водород, растворенный в материале, вызывает сильное расширение кристаллической решетки. Соответственно, любые неоднородности и перераспределения, любые градиенты концентрации водорода, обусловленные внешними или внутренними факторами, приводят к появлению, перераспределению и релаксации внутренних водородных напряжений.

Таким образом, воздействие водорода на материалы является столь же фундаментальным, как и воздействие температурой, давлением, полем, потоком частиц. Принципиально важно, что из-за высокой диффузионной подвижности водорода после осуществления ВОМ водород можно удалять из материалов вплоть до очень низких температур. В этом смысле водородное воздействие является обратимым.

Сплавы металл-водород состоят из двух подсистем: подсистемы внедрений водорода и металлической подсистемы (матрицы). Обе эти подсистемы сильно отличаются по своей диффузионной подвижности: при нормальных условиях атом водорода подвижнее атома металла на величину $10^{20}-10^{30}$.

Эта особенность делает системы металл-водород уникальными по своей природе. Даже в сравнении с другими сплавами внедрения (металл-углерод, или металл-азот, или металл-бор и др.) металл-водородные системы занимают совершенно особое место, вследствие того, что диффузионная подвижность водорода намного больше (более чем 10^{12} раз) диффузионной подвижности больших атомов внедрения. Столь уникальная природа систем металл-водород порождает другие особенности на атомно-, микро-, мезо-, и макроуровнях, и обуславливает возможность явлений и эффектов, невозможных в других системах.

В зависимости от материала, в котором реализуется фазовое превращение, и от температуры его осуществления, различают несколько классов фазовых превращений, индуцированных водородом.

1. Диффузионно-кооперативные (гидридные) фазовые переходы. Превращения этого класса имеют место в гидридообразующих материалах при низких температурах ($T < 0,25 \div 0,45 T_{пл}$). При этих температурах диффузия больших атомов, составляющих кристаллическую решетку, полностью подавлена. Любые перераспределения водорода в подсистеме междоузлий осуществляются диффузионным путем, а взаимообусловленная перестройка кристаллической решетки происходит кооперативным, сдвиговым механизмом.

Фазовые переходы этого класса лежат в основе многих видов водородной обработки металлических материалов, например, с целью их упрочнения и разработки специальных сплавов MeH_x с гидридной памятью формы и других.

2. Диффузионные, индуцированные водородом фазовые переходы.

Превращения этого класса имеют место в материалах, в состав которых входят как гидридообразующие, так и негидридообразующие элементы. Эти материалы, при их насыщении водородом, теряют термодинамическую стабильность в целом или в отношении отдель-

ных фаз, и при низких температурах существуют в нестабильном или метастабильном состояниях. При $T > 0,25 \div 0,45 T_{пл}$ становится возможной диффузия больших атомов – компонентов, и эти материалы претерпевают фазовые превращения с образованием гидрида и металлической матрицы (как правило, α -Fe). При дегазации имеют место обратное превращение и восстанавливается исходное фазовое состояние, но с «измельченной» структурой и улучшенными физическими свойствами.

Фазовые переходы этого класса лежат в основе процесса, позволяющего улучшать свойства постоянных магнитов из материалов типа $Nd_2Fe_{14}B$: так называемого HDDR-процесса [8]. Этот процесс – перспективный метод обработки сплавов для постоянных магнитов, широко используется сейчас во всем мире.

3. Индуцированные водородом промежуточные переходы.

Эти фазовые переходы имеют место в пограничной температурной области ($T \sim 0,25 \div 0,45 T_{пл}$). Они обуславливают структурные превращения двух подклассов: или атомное упорядочение, дальнейшее или ближее, или расслоение, что определяется характером изменений сил межатомного взаимодействия атомов матрицы. Характерным примером фазового перехода промежуточного класса является переход под воздействием водорода конденсированных веществ из кристаллического в аморфное состояние (интерметаллиды типа Zr_3Rh). Таким образом, возможности для обработки материалов с использованием фазовых переходов этого класса очень велики, например, разработка технологий получения аморфных материалов.

4. Фазовые превращения, управляемые водородным воздействием.

Превращения этого класса имеют место в Ti и Zr – металлах, обладающих полиморфизмом и образующих гидриды, а также в сплавах на основе этих металлов. Здесь водород используется для управления полиморфными и сопутствующими фазовыми переходами с целью изменения термодинамических и кинетических условий их протекания, изменения механизма превращения, перераспределения легирующих элементов между фазами и т.д. [1,4-6]. Очень важно, что технологии временного легирования водородом титановых сплавов, основанные на сочетании обратимого легирования с термическим воздействием, детально разработаны и применяются в серийном промышленном производстве, как полуфабрикатов, так и готовых изделий. Так, в "МАТИ" - Российском государственном технологическом университете им. К.Э. Циолковского в 1999 году, на базе лаборатории перспективных материалов и технологий кафедры "Материаловедение и технология обработки материалов" был создан Инженерно-

медицинский центр (ИМЦ) "МАТИ-Медтех" [11]. ИМЦ "МАТИ-Медтех" осуществляет научно-техническое и кадровое обеспечение деятельности производственных предприятий и медицинских учреждений по проектированию, производству и применению современной продукции медицинского назначения, в том числе, производит компоненты эндопротезов крупных суставов человека с помощью разработанных в МАТИ технологий термоводородной обработки материалов на основе титана и его сплавов.

В настоящее время во всех ведущих странах мира началась бурная коммерциализация проектов водородной энергетики и сопутствующих технологий. Вводятся в эксплуатацию водородные автомобили и водородные заправочные станции, ветро-водородные станции и др. Материаловедческое обеспечение водородных проектов, однако, ведется на недостаточном уровне. Несомненно, что в этом аспекте дальнейшее развитие ВОМ особенно актуально.

Выводы

Водородная обработка материалов – бурно развивающаяся область материаловедения, зародившаяся в 70-е годы двадцатого столетия и основанная на свойствах водорода как универсального агента, изменяющего структуру и свойства материалов. К настоящему моменту уже разработаны и применяются водородные технологии получения и обработки многих металлов и сплавов (сплавы титана, палладия, алюминия, магнитожесткие материалы). Теоретические и технологические основы ВОМ требуют дальнейшей разработки в связи с необходимостью материаловедческого обеспечения перспектив развития водородной экономики.

Библиографический список

1. Ильин А.А. 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.
2. Гольцов В.А. Способ упрочнения гидридообразующих металлов и сплавов: А.с. 510529 СССР, МКИ С 22 F 1/00 / В.А. Гольцов, Н.И. Тимофеев (СССР). – № 1936144; Заявл. 11.06.73; Опубл. 15.04.76; Бюл. № 14.– 1 с.
3. Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – V.A. Goltsov, Editor. Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – 543 p.
4. Ильин А.А. Фазовые и структурные превращения в титановых сплавах, легированных водородом//Изв.вузов. Цветная металлургия, 1987, №1, с.96-101.
5. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.

6. A.A.Ilyin, B.A.Kolachev, and V.K. Nosov. The achievements and prospects of hydrogen technology of titanium alloys production and treatment // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – 543 p. – P. 299-314.
7. G.P.Borisov and F.M. Kotlyarski. Hydrogen in technologies for aluminum alloys casting. // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – 543 p. – P. 315-326.
8. V.A.Goltsov, D.Fruchart, S.B. Rybalka and V.A. Didus. Kinetics and some general features of hydrogen-induced diffusive phase transformations in NdFe14B type alloys . // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd. – 2001. – 543 p. – P. 367–390.
9. Goltsova M.V., Artemenko Yu.A., Zhirov G.I. Hydride transformations: nature, kinetics, morphology // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd, 2001. – 543 p. – P. 161–184.
10. V.A. Goltsov. Fundamentals of hydrogen Treatment of materials. // Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd, 2001. – 543 p. – P. 3–36.
11. www.implants.ru