

Гольцов В.А., Гольцова Л.Ф. Полиморфизм металлов – важная составляющая научно-технической основы современной человеческой цивилизации «после Чернова» // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2019. – Т. 21, № 3. – С. 5–13. DOI: 10.15593/2224-9877/2019.3.01

Goltsov V.A., Goltsova L.F. Polymorphism of metals is an important constituent of scientific and technical basis of modern human civilization “after Chernov”. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2019, vol. 21, no. 3, pp. 5–13. DOI: 10.15593/2224-9877/2019.3.01

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 21, № 3, 2019
Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2019.3.01

УДК 669.788.11:54-17:930.85

В.А. Гольцов, Л.Ф. Гольцова

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Донецкая Народная Республика

**ПОЛИМОРФИЗМ МЕТАЛЛОВ – ВАЖНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ
ОСНОВЫ СОВРЕМЕННОЙ ЧЕЛОВЕЧЕСКОЙ ЦИВИЛИЗАЦИИ «ПОСЛЕ ЧЕРНОВА»**

Посвящена прежде всего выдающемуся открытию великого русского ученого и инженера Д.К. Чернова, которое предопределило деление века железа на две эпохи: «до Чернова» и «после Чернова». В 1868 г. Д.К. Чернов на заседании Русского технического общества в своем докладе показал, что на температурной шкале обработки стали особое значение имеют две точки: 'а' и 'b', вошедшие затем в науку как точки Чернова. Д.К. Чернов первым установил, что стали являются полиморфными твердыми телами и при закалке от температуры выше точки 'а' претерпевают фазовое превращение. Физический смысл точки 'b' авторы настоящей статьи связывают с температурным порогом рекристаллизации стали.

Показано, что в эпоху «после Чернова» цивилизация железа достигла совершенно удивительного прогресса и, по сути, стала эпохой металлов. Однако большое количество металлов (около половины) не являются полиморфными от природы (Pd, Nb и т.д.). Их можно подвергать полиморфным превращениям с помощью воздействия водородом – водородной обработки. Подробно изложено явление водородофазового наклепа, которое является основой водородной обработки металлических материалов, основой новой парадигмы материаловедения. Эта новая область материаловедения успешно решает проблемы надежности таких важных областей техники, как металлургия, атомная энергетика, химические и нефтехимические производства, авиация и космонавтика и т.д.

В долгосрочной перспективе практическая задача водородного материаловедения в целом и ВОРМ в особенности состоит в том, чтобы держать на должном уровне материаловедческое обеспечение вхождения в жизнь водородной энергетики, а в последующем – обеспечить материаловедческую базу движения человечества по экологически чистому вектору «водородная энергетика → водородная экономика → водородная цивилизация».

Ключевые слова: полиморфизм, металл, металловедение, материал, материаловедение, водород, индуцированный водородом полиморфизм, водородное материаловедение, водородная обработка, водородофазовый наклеп, новая парадигма материаловедения.

V.A. Goltsov, L.F. Goltsova

Donetsk National Technical University, Donetsk, Donetsk People's Republic

**POLYMORPHISM OF METALS IS AN IMPORTANT CONSTITUENT OF SCIENTIFIC
AND TECHNICAL BASIS OF MODERN HUMAN CIVILIZATION "AFTER CHERNOV"**

The work is dedicated, foremost, to the prominent discover of great Russian scientist and engineer D. K. Chernov, that predetermined dividing of “Iron Age” by two epochs: “TILL CHERNOV” and “AFTER CHERNOV”. In 1868 D. K. Chernov in his lecture during the meeting of the Russian Technical Society showed that on the temperature scale of steel treatment two points have the special value: 'a' and 'b'. Further they will enter science as “Chernov’s points”. D. K. Chernov was the first to show that iron and steel are polymorphic solids and during hardening temperature higher than point 'a' they undergo phase transformations. Physical sense of point 'b' authors of the article connect with the temperature threshold of the recrystallization.

It is shown that in an epoch “AFTER CHERNOV” civilization of iron attained quite surprising progress and essentially became the epoch of metals. However large group of metals (about a half) are not polymorphic from nature (Pd, Nb etc.). They can be subjected to polymorphic transformations with a help of hydrogen exposure – hydrogen treatment. The phenomenon of the hydrogen phase naklep (HPN) is described in detail. It is shown that HPN is a basis of hydrogen treatment of metallic materials (HTM), a basis of a new paradigm of materials science. This new area of materials science successfully works out the problems of reliability of such important areas of technique, as metallurgy, atomic energy, chemical and petrochemical productions, aviation and cosmonautics etc.

In a long-term prospect practical task of hydrogen materials science on the whole and HTM, in particular, consists of that, to hold up-to-the-mark the materials providing of including the hydrogen energy in life, and in subsequent – to provide the materials base of humanity motion along an ecologically clean vector ‘Hydrogen energy → Hydrogen economy → Hydrogen civilization’.

Keywords: polymorphism, metal, metal science, material, material science, hydrogen, hydrogen-induced polymorphism, hydrogen material science, hydrogen treatment, hydrogen phase naklep, new paradigm of materials sciene.

*Посвящается памяти выдающегося
русского ученого и инженера
Дмитрия Константиновича Чернова*

Великое открытие Д.К. Чернова: научная сущность и цивилизационные последствия

Широко используемая в настоящее время периодизация становления человеческой цивилизации (*civilis* – гражданский, государственный) основана прежде всего на том, какой материал является фундаментом обеспечения жизни человека в данную историческую эпоху:

– эпоха первобытного человека (до 4-го тысячелетия до н.э.) – это каменный век.

Далее последовательно фиксируются эпохи металлов:

– медный век – 4–3-е тысячелетия до н.э.;

– бронзовый век – конец 4-го–начало 1-го тысячелетия до н.э.;

– железный век – от 1-го тысячелетия до н.э. вплоть до наших дней.

Мы не будем касаться существующих разносторонних мнений об эпохе железа, основанных на общефилософских, социальных и иных общенаучных представлениях. Одна из задач настоящей работы состоит в том, чтобы письменно зафиксировать новую формирующуюся цивилизационную идею. По мнению донецких ученых, великое научно-техническое открытие Д.К. Чернова предопределило зарождение новой цивилизационной парадигмы: век железа должен быть разделен на две цивилизационные эпохи – до и после Чернова.

В век железа «до Чернова» в течение многих тысячелетий отдельные народы и человечество в целом постепенно осваивали производство и использование железа. Начало всему положило метеоритное железо. В последующем в течение долгих тысячелетий народные умельцы разных стран освоили производство железа в «копанках», в которых поджигалась смесь железной руды и древесного угля. Получаемый многокомпонентный слиток многократно ковали. Этот железный материал очень часто обладал удивительно высокими потребительскими свойствами: дамасская сталь, булат. Постепенно технология совершенствовалась, а в XIX в. в Европе было разработано массовое производство чугуна и производство стали [1].

Д.К. Чернов (1839–1921) в девятнадцать лет с отличием окончил Петербургский практический технологический институт, работал на Монетном дворе и в 27 лет перешел на Обуховский сталелитейный завод, производивший стальные артиллерийские орудия, некоторые из которых разрывались в процессе испытаний. Спустя 2 года упорного научного труда, имея возможность определять

температуру металла только «на глаз» по цвету нагреваемых слитков, Д.К. Чернов сделал доклад (1868) на заседании Русского технического общества, в котором он провозгласил: на температурной шкале обработки стали особое значение имеют две точки – ‘a’ и ‘b’, вошедшие впоследствии в науку как «точки Чернова» [1].

Вот собственные слова Дмитрия Константиновича:

«Сталь, как бы тверда она ни была, *будучи нагрета ниже точки ‘a’, не принимает закалки*, как бы быстро ее ни охлаждали...».

Перед закалкой стальное изделие требуется нагреть несколько выше этой точки и быстро охладить. Таким образом, именно Д.К. Чернов первым показал, что стали являются *поллиморфными твердыми телами и при их термической обработке претерпевают фазовые превращения* [2].

Физический смысл точки ‘b’ Чернова авторы обсудят в дальнейшем.

Великая значимость открытия Д.К. Черновым полиморфизма стали наиболее ярко проявилась в том, что в эпоху железа «после Чернова» всего за несколько десятилетий (после 1868 г.) цивилизация железа достигла совершенно удивительного прогресса.

Напомним главные достижения начальной стадии 2-й ступени эпохи железа «после Чернова»:

– сформирована новая техническая наука: металлостроение и термическая обработка металлов (МиТОМ), разработаны сотни новых полиморфных сталей и сплавов – они служат основой новых (неизвестных при Чернове) областей современной техники;

– разработаны новые области МиТОМ на базе новых полиморфных металлов и сплавов, например на базе титана и его сплавов, – без них были бы невозможны целые области современной техники: авиация, ракетостроение и т.д.;

– сформирована новая область физики – металлофизика, раскрывающая строение металлов на атомном, квантовом уровне;

– на базе открытия Д.К. Чернова в СССР сформировались ведущие научные школы металлостроения и металлофизики. Традиции этих школ свято чтут и продолжают развивать ученые ДонНТУ.

Хорошо известно, что многие металлы (около половины) не являются полиморфными от природы (Pd, Nb и т.д.). Соответственно, методы их обработки и практического использования весьма ограничены.

В 1976 г. В.А. Гольцов и Н.И. Тимофеев сделали выдающееся открытие [3]: они показали, что водород, введенный в неполиморфный металл, на-

деляет его новым свойством – быть полиморфным. Это явление получило название «индуцированный водородом полиморфизм». Оно имеет место как в полиморфных, так и в неполиморфных от природы металлах. Соответственно, на кафедре физики ДонНТУ в рамках Проблемной научно-исследовательской лаборатории взаимодействия водорода с металлами и водородных технологий (ПЛВМ-ВТ) несколько десятилетий исследователи изучают не только традиционные полиморфные стали и сплавы, но и такие неполиморфные металлы, как палладий, ниобий, ванадий и др. Применяя новую методику обработки таких металлов и сплавов в среде очищенного водорода, физики ДонНТУ научились вызывать развитие в них фазовых гидридных превращений. Главное: водород наделяет неполиморфные металлы новым фундаментальным свойством – быть полиморфными. За эти десятилетия сформировалась новая область МиТОМ, получившая название «Водородная обработка материалов» (ВОМ) [4]. Это действительно новая веха железного века человеческой цивилизации «После Чернова».

Это открытие физиков ДонНТУ высоко оценили величайшие ученые – академики АН СССР Г.В. Курдюмов и В.Д. Садовский. По их рекомендации сущность этого открытия была первоначально раскрыта на страницах главного научного журнала СССР «Доклады АН СССР» [5–8].

Вклад донецких ученых в понимание эпохи развития технической цивилизации человечества на стадиях «до Чернова» и «после Чернова» – достойная память выдающемуся ученому металлургу Дмитрию Константиновичу Чернову.

Настоящая работа выполнена под эгидой Российской инженерной академии в соответствии с договором о международном сотрудничестве.

Фазовый наклеп сталей. В эпоху «после Чернова» в 30-х гг. прошлого века академик АН СССР А.А. Бочвар сформулировал положение, что в процессе фазовых превращений должен иметь место внутренний (фазовый) наклеп сталей, обусловленный разностью значений удельного объема превращающихся α - и γ -фаз. В последующем В.Д. Садовский, К.А. Малышев и их ученики В.Г. Горбач и В.В. Сагарадзе разработали основы технологии упрочнения аустенитных сталей методом фазового наклепа. В.И. Архаров и Ю.Д. Козманов впервые показали, что упрочнение при фазовом наклепе зависит не только от разности значений удельного объема превращающихся α - и γ -фаз, но и от формы растущих кристалликов новой фазы. М.М. Штейнберг, В.А. Гольцов, П.В. Гельд, Л.Г. Журавлев впервые изучили фазовый наклеп железомарганцевого аустенита при

$\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \gamma$ -превращениях. Было установлено [4], что фазовый наклеп ускоряет проникновение водорода в аустените, что позволило сделать вывод, что фазовый наклеп является более «широким» физическим явлением, чем просто упрочнение стали.

Классический пример фазового наклепа в сплавах железа заключается в следующем. Химсостав двойных (или дополнительно легированных) железоникелевых сплавов подбирается таким образом, чтобы при комнатной температуре сплав находился в аустенитном состоянии и имел при этом мартенситную точку при температуре несколько ниже комнатной. Тогда при охлаждении в жидком азоте в сплаве развивается мартенситное превращение и образуется 70–95 % мартенсита. После этого этапа обработки сплав находится в двухфазном состоянии: мартенсит + остаточный аустенит. Далее, на втором этапе обработки, сплав нагревается выше температурного интервала развития обратного $\alpha \rightarrow \gamma$ -мартенситного превращения, и он переходит в однофазное аустенитное состояние, которое отличается от исходного тем, что аустенит оказывается существенно упрочненным.

О точке 'b' Чернова. Точка 'b' – это температура, более высокая, чем температура точки 'a'; сталь (по Чернову), будучи нагрета ниже точки 'b', не изменяет своей структуры. Другими словами, говоря современным языком, сталь подвергается ковке при температуре ниже точки 'b', всегда оказывается крупнозернистой. Нагрев кованой, наклепанной стали выше точки 'b' может приводить к исправлению ее крупнозернистой структуры на мелкозернистую.

В 1968 г. на специальной Всесоюзной конференции, посвященной 100-летию научного открытия Д.К. Чернова, академик АН СССР В.Д. Садовский выступил с пленарным докладом, посвященным, в частности, физическому смыслу точки 'b' Чернова. Он подробно рассмотрел фазовый наклеп стали при ее нагреве и указал, что сразу после завершения $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения сталь в аустенитном состоянии может оказаться сильно упрочненной, но крупнозернистой. При этом в результате выдержки при температуре завершения $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения измельчения зерна не происходит. Для измельчения зерна стали необходим нагрев до некоторой более высокой температуры (т.е. выше точки 'b' Чернова). В этом случае в результате развития рекристаллизации зерно стали при определенных условиях может измельчиться. Как сказал В.Д. Садовский в своей последней фразе доклада: «...В этом состоит смысл точки 'b' Чернова» [9].

Таким образом, обобщая, исходя из современных знаний можно утверждать, что точка 'b' Чернова и наблюдавшаяся Черновым в некоторых

случаях мелкозернистость орудийной стали после весьма непростой тепловой и механической обработки связаны с фундаментальным физическим явлением – рекристаллизацией упрочненного металла, многие тонкости которого не имеют однозначного физического толкования вплоть до наших дней. Быть может, наиболее разумно ассоциировать точку 'b' Чернова с температурным порогом рекристаллизации стали, наклепанной и обработанной в заданных температурно-временных и силовых условиях.

Явление водородофазового наклепа – основа новой парадигмы материаловедения

Научно-исторический аспект. Концепция о водородофазовом наклепе, основанном на особых свойствах водородного воздействия на металлы, была выдвинута, обоснована и экспериментально подтверждена в 1972 г., а в 1976 г. получила государственное признание [3].

Исторически идея о возможности существования этого физического явления, о фундаментальности водородного воздействия на материалы была весьма необычной для того времени [4, 10].

Выдвинутая гипотеза противоречила основному знанию классического металловедения, классической теории термической обработки металлов, которая автоматически подразумевает (точнее – гласит): в неполиморфных металлах нет «родных» фазовых превращений и поэтому фазовый наклеп в них невозможен в принципе.

Системы водород–металл в то время были еще недостаточно изучены. Было широко распространено представление, что образование гидридов – это чисто диффузионный процесс, описываемый адекватно уравнениями Фика: водород равномерно по всему объему постепенно диффузионно проникает в металл до его полного перехода в гидридное состояние. Очевидно, что переходы такого типа в металле не могут сопровождаться фазовым наклепом.

История техники начиная со времен Первой мировой войны знает целый ряд катастроф, обусловленных неуправляемой деградацией металлических материалов под воздействием растворенного в них водорода (водородная хрупкость, флокены, водородная коррозия и т.д.). Соответственно, в течение десятилетий в сообществе водородных материаловедов формировалось (вполне однозначно и непререкаемо) представление, что водород есть всегда вредная (и только так!) примесь в металле. Совершенно очевидно, что идея о возможности *управляемого, положительного* воздействия водорода на структуру и свойства металлов и сплавов

была с абсолютной однозначностью вне рамок мышления инженерно-материаловедческого сообщества того времени.

Таким образом, идея о возможности существования фазового наклепа нового типа – явления водородофазового наклепа (в соответствии с весьма оригинальной оценкой новых идей великим ученым Н. Бором) – была вполне «безумной». По Бору, вопрос состоял только в том, была ли эта идея *достаточно* «безумной»? В этом плане интересно и важно, что первые же исследования (1972), выполненные на палладии, экспериментально подтвердили, что, воздействуя водородом и вызывая развитие гидридных превращений, можно вполне управляемо и очень сильно упрочнить металл. Иными словами, новое физическое явление водородофазового наклепа (ВФН) было экспериментально установлено.

Особенности водородофазового наклепа металлов как физического явления проанализированы в работе [4, 10, 11]. Показано, что только водород, обладая комплексом уникальных возможностей, в состоянии возбудить столь характерное явление в металлах, каковым является управляемый ВФН. Все другие элементы внедрения (углерод, бор, кислород и т.д.), формирующие во многих металлах растворы и фазы внедрения, имеют недостаточно высокие коэффициенты диффузии, а их фазы внедрения слишком стабильны (высокая теплота образования). Для разложения этих фаз необходим, как правило, нагрев материала до чрезвычайно высоких температур, так что явления, подобные ВФН, оказываются невозможными.

Далее следует подчеркнуть, что именно развитие гидридных превращений, т.е. собственно процесс осуществления фазовых переходов, – непременная предпосылка реализации ВФН, лежащая в основе его управляемости. При этом наличие гидридной фазы в конечной водородофазонаклепанной структуре *не есть* обязательное условие и отличительный признак явления – конечная упороченная структура может как содержать гидридные фазы (полифазонаклепанное состояние), так и не содержать их (монофазонаклепанное состояние).

Конкретные схемы и режимы обработки на ВФН заключаются, например, в термоциклировании или бароциклировании с развитием $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращений, в насыщении водородом (из газовой фазы, электрохимическим методом) с развитием только прямого $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения заданной полноты и т.д. На завершающем этапе металл либо дегазируется полностью (монофазонаклепанное состояние), либо не дегазируется совсем или дегазируется частично (полифазонаклепанное состояние) [11].

Эффект упрочнения. Водородофазовый наклеп вызывает регулируемое и весьма сильное упрочнение металлов. Например, отожженный палладий имеет относительно невысокие механические свойства: $\sigma_b = 180 \dots 200$ МПа; $\sigma_{0,2} = 50 \dots 100$ МПа и $\delta = 20 \dots 25$ %. Изменения механических свойств палладия при водородофазовом наклепе представлены на рис. 1. Водородофазовый наклеп осуществляется путем термоциклической обработки в атмосфере водорода ($20 \leftrightarrow 250$ °С) с последующей *полной дегазацией образцов* (проволока диаметром 0,5 мм). Наглядно видно вполне закономерное и сильное (в 2–4 раза) упрочнение палладия в результате ВФН при одновременном нормальном уменьшении пластичности. Итак, упрочнение при ВФН по величине и характеру вполне сопоставимо с упрочнением при пластической деформации.

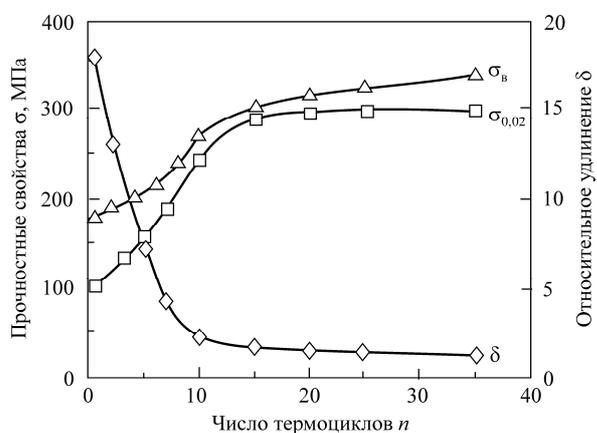


Рис. 1. Упрочнение палладия при водородофазовом наклепе (монофазонаклепанное, дегазированное состояние). Термоциклирование в водороде в интервале $20 \leftrightarrow 250$ °С

Физическая природа упрочнения металла при ВФН (монофазонаклепанное состояние) в общем достаточно ясна [4–11] и состоит в резком возрастании плотности дислокаций и соответствующей перестройке субструктуры.

Таким образом, палладий, будучи металлом, не обладающим полиморфизмом, может быть упрочнен водородофазовым наклепом в столь же сильной степени, как и при пластической деформации, но при определенных условиях – без изменения размеров и формы.

Гидридный трип-эффект. ВФН приводит к формированию весьма высокопрочных сплавов металла с водородом, в которых одновременно проявляется высокая гидридная пластичность (гидридный трип-эффект) [4].

Интересно, что при первых циклах бароциклической обработки палладия в водороде ($T = 100$ °С, $P = 0,2$ МПа \leftrightarrow 1,33 Па) достигается одновременно сильное упрочнение и весьма высо-

кая пластичность. В целом аналогичная картина наблюдалась при термоциклической ВФН-обработке, а также при насыщении водородом палладия и его сплавов из газовой фазы или электролитически с развитием $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Наиболее ярко гидридный трип-эффект проявляется при содержании гидридной фазы 10–40 об. %.

Поразительные эффекты имеют место при ВФН сильно деформированного палладия, когда, казалось бы, ресурсы его упрочнения и пластичности исчерпаны и металл находится в состоянии предразрушения. Явление ВФН обуславливает и в этом случае дополнительное, достаточно сильное (30–40 %) упрочнение при одновременном, совершенно удивительном росте пластичности (в 10–20 раз) предварительно деформированного металла. В целом двойная обработка путем внешней пластической деформации с последующей обработкой на водородофазовый наклеп позволяет получить особо прочный сплав металла с водородом, который имеет предел текучести в 10 раз выше, чем у исходного отожженного металла, и обладает при этом более высокой пластичностью.

Достаточно подробную информацию о влиянии ВФН на структуру, механические и физические свойства палладия и ниобия интересующийся читатель найдет в обзорной работе [4].

Рекристаллизация. Впервые рекристаллизация после ВФН была установлена на палладию рентгеноструктурным и металлографическим методами [6].

Отожженный палладиевый образец был подвергнут ВФН путем термоциклической обработки в атмосфере водорода с последующей дегазацией на монофазонаклепанное состояние. Была достигнута при этом высокая степень упрочнения ($\sigma_{0,2}$ возрастает в 2,4 раза). При последующем отжиге первые четкие рефлексы от рекристаллизованных зерен в виде отдельных «уколов» были зафиксированы при 300 °С. Металлографическая картина рекристаллизации была получена на образцах, предварительно отожженных на крупное зерно при 900 °С в течение 6 ч. После ВФН и отжига при 300 °С было наглядно металлографически зафиксировано развитие первичной рекристаллизации: вблизи границ исходного крупного зерна появились новые рекристаллизованные зерна, как мелкие порядка 15 мкм, так и более крупные. Первичная рекристаллизация завершалась при ~ 500 °С, а далее получала развитие собирательная рекристаллизация.

Таким образом, скрытая энергия, запасенная металлом при ВФН, оказывается столь велика, что при отжиге развиваются не только процессы возврата, но и рекристаллизация металла. Таким обра-

зом, ВФН в этом отношении столь же эффективен, что и классический фазовый наклеп.

О практической значимости явления управляемого водородофазового наклепа. Явление ВФН и новые виды обработки – водородной обработки – несомненно, являются практически значимыми для различных областей современной индустрии (особенно для таких водородоопасных областей техники, как атомная энергетика, химия и нефтехимия, газотранспортная индустрия и т.д.) и водородной энергетики будущего (термоядерные реакторы и т.д.) [4, 12, 13].

Думая о практической значимости явления управляемого водородофазового наклепа, о его практическом применении (в настоящем и будущем), необходимо прежде всего опираться на известный материаловедческий принцип, который гласит: всякое новое металлофизическое явление требует создания новых специальных сплавов, которые должны удовлетворять двум требованиям:

- новые сплавы должны быть чувствительны к новому физическому явлению и новым принципам обработки;

- новые сплавы должны удовлетворять конкретным запросам техники, прежде всего новой техники.

Рассмотрим в качестве примера одну такую проблему. В настоящее время сплавы на основе палладия используются как диффузионные мембраны фильтров для получения ультрачистого водорода и его изотопов. Водородные диффузионные фильтры эксплуатируются в настоящее время при температурах до 600 °С и при разности значений давления на мембране до 30 МПа. Ввиду этого палладиевые сплавы для диффузионных фильтров должны иметь не только высокую водородопроницаемость, но и обладать высокими прочностными свойствами, а также удовлетворять другим требованиям.

При разработке мембранных палладиевых сплавов исследователи могли использовать ранее только комплексное легирование палладия (неполнформный металл). Однако на этом пути трудно получить нужное сочетание высокой водородопроницаемости и высоких механических свойств: высоколегированные сплавы палладия с условным пределом текучести выше 25 МПа имеют недостаточную водородопроницаемость (производительность по водороду). Новый метод упрочнения, основанный на явлении ВФН, позволяет разработать и использовать высокопроницаемые мембранные сплавы палладия при среднем или малом их легировании. ВФН-обработка позволяет затем поднять механические свойства этих сплавов до необходимого, более высокого уровня.

В рамках этой проблемы нашей научной школой разработан новый класс ВФН-упрочняемых палладиевых мембранных сплавов. Рассмотрим для примера упрочнение сплава В-2 при ВФН-обработке (рис. 2) [12].

Сплав В-2 (Pd–15Ag–1,5In–0,2Y, вес. %) в виде проволоки диаметром 0,58 мм обрабатывали в водороде путем термоциклирования в интервале значений температуры 20–350 °С аналогично тому, что описано выше для чистого палладия. После водородной обработки сплав полностью дегазировали (монофазонаклепанное состояние). Результаты испытаний обобщены на рис. 2.

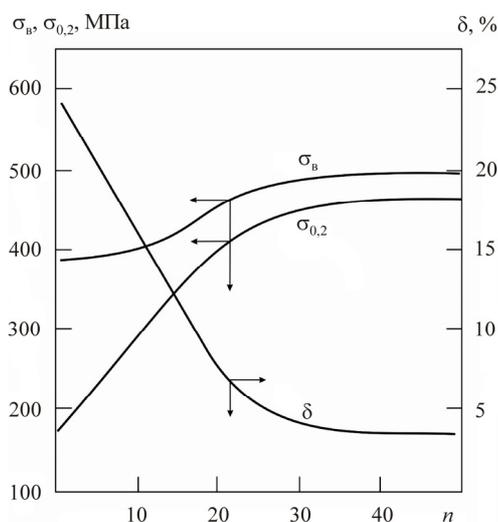


Рис. 2. Влияние ВФН-обработки на механические свойства сплава В-2 (монофазонаклепанное состояние): n – число термоциклов

Наглядно видно, что этот сплав исключительно чувствителен к ВФН-обработке. Его характеристики при растяжении σ_B и $\sigma_{0,2}$ после 30–40 термоциклов возрастают от 38 и 17 МПа (отожженное состояние) до 49 и 45 МПа (фазонаклепанное состояние). Существенно, что пластичность сплава снижается с ростом числа упрочняющих циклов медленнее, чем это имело место в случае чистого палладия. Например, чистый палладий имеет относительное удлинение 3 % после 10 термоциклов ВФН-обработки (см. рис. 1), а при аналогичной обработке сплав В-2 имеет $\delta = 17$ %. В целом сплав В-2 имеет отличное сочетание необходимой повышенной прочности и достаточной пластичности в широком интервале упрочняющих циклов (см. рис. 2). Необходимо особо подчеркнуть, что достигаемые в результате ВФН-обработки свойства сплава В-2 вполне стабильны при рабочих значениях температуры его эксплуатации в диффузионных фильтрах.

Заканчивая настоящий краткий обзор, особо подчеркнем фундаментальный аспект научной и практической значимости открытия нового металлофизического явления – управляемого водородофазового наклепа (явления ВФН). При этом будем руководствоваться, во-первых, давно известным научным принципом, который гласит, что в науке самое эффективное достижение состоит собственно в обнаружении (открытии) нового физического (химического и т.д.) явления – основы новой концепции, теории, практики. В этом плане значимость явления ВФН для науки и практики, как мы считаем, является вполне очевидной [14, 16].

В то же время в современном науковедении, по Куну, оценка значимости новых научных открытий вот уже много десятилетий, вплоть до наших дней, связывается с возможными дальнейшими путями развития науки, как с необходимой и своевременной сменой научных парадигм [17, 19].

По Куну, парадигма – это система общепринятых научных положений данного времени, которая дает научному сообществу подходы и возможности формировать проблемы и решать их. Другими словами, парадигма – это совокупность взаимообусловленных и самосогласованных научных представлений, понятий, принципов и концепций, которые задают образ (стандарты) научного мышления данного времени в данной области (проблеме) науки [20].

В этом плане необходимо подчеркнуть, что открытие, осмысление и дальнейшая разработка явления ВФН обусловили зарождение новой парадигмы материаловедения [4, 21, 22], зарождение и формирование новой области материаловедения, называемой ныне водородной обработкой материалов (ВОМ) [4].

Современная практическая задача ВОМ и водородного материаловедения состоит в обеспечении эффективного функционирования современных водородоопасных производств и современной техники (атомная энергетика, химические и нефтехимические производства, газотранспортная индустрия, авиация и космонавтика и т.д.).

В долгосрочной перспективе практическая задача водородного материаловедения в целом и ВОМ в особенности состоит в том, чтобы держать на должном уровне материаловедческое обеспечение вхождения в жизнь водородной энергетика, а в последующем – обеспечить материаловедческую базу движения человечества по экологически чистому вектору «водородная энергетика → водородная экономика → водородная цивилизация».

Заключение

Великий русский ученый и инженер Дмитрий Константинович Чернов в 1868 г. обнаружил на заседании Русского технического общества свое выдающееся в мировом масштабе открытие: стали являются полиморфными твердыми телами и при их термической обработке претерпевают фазовые превращения. Это открытие Д.К. Чернова предопределило деление века железа человеческой цивилизации на две эпохи: «до Чернова» и «после Чернова».

Великая значимость открытия Д.К. Черновым полиморфизма стали наиболее ярко проявилась в том, что в эпоху железа «после Чернова» всего за несколько десятилетий (после 1868 г.) цивилизация железа достигла совершенно удивительного прогресса.

При этом одновременно с исключительно быстрым общим прогрессом инженерного мышления постоянно приходилось решать очень сложные «отрицательные» технические задачи. Например, начиная со времен Первой мировой войны металлургические, химические и нефтехимические производства постоянно претерпевали неполадки и даже крупные аварии, обусловленные тем, что водород, попадающий в сталь при производстве и эксплуатации, вызывал непредсказуемые аварии и даже крупномасштабные разрушения соответствующих производств. В 70-е гг. XX в. была выдвинута гипотеза и экспериментально подтверждено существование явления управляемого ВФН – внутреннего фазового наклепа металлов неизвестного ранее типа. Соответственно, зародилась и сформировалась новая область материаловедения, а именно водородная обработка материалов.

Впервые появилась возможность с помощью водорода упрочнять, пластифицировать, рекристаллизовать, изменять фазовый состав и подвергать дальнейшей необходимой обработке такие металлы, которые не обладают природным полиморфизмом (палладий, ниобий и др.).

Новая парадигма материаловедения, основанная на явлении ВФН и выявившейся фундаментальности водородного воздействия на материалы, была осмыслена, когда В.А. Гольцов как приглашенный профессор читал лекции на факультете металлургии и материаловедения Карнеги – Меллон университета в Питтсбурге и на факультете металлургии и горной инженерии Иллинойского университета в Урбана-Шампэнь (08.01.1980–20.05.1980) [9, 10].

Результаты работы донецких ученых в последующие годы XX–XXI вв. интересующийся читатель найдет в обзорной работе [3], которая наглядно демонстрирует те изменения, которые про-

изошли во всей совокупности взаимообусловленных и самосогласованных научных понятий, принципов и концепций, вызванных открытием явления ВФН и зарождением новой области материаловедения – водородной обработки материалов.

Список литературы

1. Федоров А.С. Творцы науки о металле [Электронный ресурс]. – М.: Наука, 1980. – 218 с. – Гл. IV. Металлургия становится точной наукой. – URL: <http://metallurgu.ru/books/item/f00/s00/z0000010/st005.shtml> (дата обращения: 20 мая 2019 г.).
2. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: учебк. – 4-е изд., испр. и доп. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
3. Способ упрочнения гидридообразующих металлов и сплавов: а.с. 510529 СССР, МПК С 22 F 1/00 / Гольцов В.А., Тимофеев Н.И.; Донец. политехн. ин-т (СССР). – № 1936144; заявл. 11.06.73; опубл. 15.04.76, Бюл. № 14.
4. Гольцов В.А. Водородная обработка материалов – новая область физического материаловедения // Перспективные материалы: учеб. пособие / под ред. Д.Л. Меерсона; Тольяттин. гос. ун-т. – Тольятти, 2017. – С. 5–118.
5. Гольцов В.А., Тимофеев Н.И., Мачикина И.Ю. Явление фазового наклепа в гидридообразующих металлах и сплавах // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 235, № 5. – С. 1060–1063.
6. Гольцов В.А., Мачикина И.Ю., Тимофеев Н.И. Рекристаллизация водородофазонаклепанного палладия // Доклады АН СССР. – 1979. – Т. 247, № 1. – С. 94–98.
7. Гольцов В.А., Кириллов В.А., Железный В.С. Структурные изменения палладия при водородофазовом наклепе // Доклады АН СССР. – 1981. – Т. 259, № 2. – С. 355–359.
8. Гольцов В.А., Лобанов Б.А. Изменение субструктуры палладия при водородофазовом наклепе и последующем отжиге // Доклады АН СССР. – 1985. – Т. 283, № 3. – С. 598–601.
9. Садовский В.Д. Структурная наследственность стали. – М.: Металлургия, 1973. – 208 с. – (Успехи современного материаловедения.)
10. Goltsov V.A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials and its classification // Int. J. Hydrogen Ener. – 1997. – Vol. 22. – P. 119–124.
11. Гольцов В.А. Явление управляемого водородофазового наклепа // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1 (141). – С. 20–41.
12. Progress in hydrogen treatment of materials / ed. by V.A. Goltsov. – Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – 543 p.
13. Гольцова М.В. Водородные технологии в литье и металлургии: настоящее и будущее (обзор) // Литье и металлургия. – 2019. – № 4 (83). – С. 145–154.
14. Гольцов В.А. Индуцированные водородом фазовые превращения – основа новой области материаловедения (аналитический обзор) // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2016. – № 11(737). – С. 42–51.

15. Гольцов В.А., Гольцова М.В. Индуцированный водородом полиморфизм и фазово-структурные основы водородной обработки материалов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение. – 2016. – Т. 18, № 3. – С. 7–29.

16. Гольцов В.А. Фундаментальные основы водородной обработки материалов // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1 (141). – С. 42–69.

17. Goltsova L.F. Hydrogen community progress in comprehending the great importance of hydrogen materials interactions for Hydrogen Energy future: history and up-to-date Web status // Hydrogen Energy Progress XIII / eds. by Z.Q. Mao and T.N. Veziroglu. – Beijing, China, 2000. – Vol. 1. – P. 122–126.

18. Гольцова Л.Ф. Мировое водородное движение: научные сообщества по водородной энергетике и водородному материаловедению – исторические и современные аспекты (обзор) // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1 (141). – С. 198–211.

19. Гольцова Л.Ф., Гольцов В.А. Мировое водородное движение: научные сообщества по водородной энергетике и водородному материаловедению. Исторические и современные аспекты (обзор) // Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении (ИТММ-2016): матер. 3-й Междунар. науч.-практ. конф. (г. Пермь, 3–7 октября 2016 г.). – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2016. – С. 45–48.

20. Kuhn T. The Structure of scientific revolution : 2nd ed. – Chicago: The University of Chicago Press, 1970. – 210 p.

21. Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and the prospects for its use in Metal Science and Engineering // Materials Sci. and Eng. – 1981. – Vol. 49, no. 2. – P. 109–125.

22. Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and the prospects of its use in Metal Science and Engineering // Metal–Hydrogen Systems : proceedings Int. Symp., Miami–Beach, Flo., Apr. 13–15, 1981. – Oxford e.a.: Pergamon Press, 1982. – P. 211–223.

References

1. Fedorov A.S. Tvortsy nauki o metalle [Creators of metal science]. Moscow: Nauka, 1980, 218 p. Glava IV. Metallurgiiia stanovitsia tochnoi naukoj. URL: <http://metallurgu.ru/books/item/f00/s00/z0000010/st005.shtml> (accessed 20 May 2019).
2. Novikov I.I. Teoriia termicheskoi obrabotki metallov [Theory of heat treatment of metals]. 4nd ed. Moscow: Metallurgiiia, 1986, 480 p.
3. Gol'tsov V.A., Timofeev N.I. Sposob uprochneniia gidridoobrazuiushchikh metallov i spлавov [Method of hardening of hydride-forming metals and alloys]. Hatent Donetskii politekhnicheskii institut (SSSR) no. 1936144 (1976).
4. Gol'tsov V.A. Vodородnaia obrabotka materialov – novaia oblast' fizicheskogo materialovedeniia [Hydrogen processing of materials - a new field of physical materials science]. Perspektivnye materialy. Ed. D.L. Meer-sona; Tol'iattinskii gosudarstvennii universitet, 2017, pp. 5–118.

5. Goltsov V.A., Timofeev N.I., Machikina I.Iu. Iavlenie fazovogo naklepa v gidridoobrazuiushchikh metallakh i splavakh [Phenomenon of phase adhesion in hydride-forming metals and alloys]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1977, vol. 235, no. 5, pp. 1060–1063.

6. Goltsov V.A., Machikina I.Iu., Timofeev N.I. Rekrystallizatsiia vodorodofazonaklepannogo palladiia [Recrystallization of hydrogen-phase palladium]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1979, vol. 247, no. 1, pp. 94–98.

7. Goltsov V.A., Kirillov V.A., Zheleznyi V.S. Strukturnye izmeneniia palladiia pri vodorodofazovom naklepe [Structural changes in palladium with hydrogen-phase adhesive]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1981, vol. 259, no. 2, pp. 355–359.

8. Goltsov V.A., Lobanov B.A. Izmenenie substrukturny palladiia pri vodorodofazovom naklepe i posleduiushchem otzhige [Changes in the substructure of palladium by hydrogen phase bonding and subsequent annealing]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1985, vol. 283, no. 3, pp. 598–601.

9. Sadovskii V.D. Strukturnaia nasledstvennost' stali [Structural heredity has become]. Moscow: Metallurgii, 1973, 208 p. (Uspekhi sovremennogo metallovedeniia.)

10. Goltsov V.A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials and its classification. *Int. Journal Hydrogen Ener.*, 1997, vol. 22, pp. 119–124.

11. Goltsov V.A. Iavlenie upravliaemogo vodorodofazovogo naklepa [The phenomenon of a controlled hydrogen-phase sticker]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia*, 2014, no. 1 (141), pp. 20–41.

12. Progress in hydrogen treatment of materials. Ed. V.A. Goltsov. Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001, 543 p.

13. Goltsova M.V. Vodorodnye tekhnologi v lit'e i metallurgii: nastoiashchee i budushchee (obzor) [Hydrogen technologies in foundry and metallurgy: present and future (review)]. *Lit'e i metallurgii*, 2019, no. 4 (83), pp. 145–154.

14. Goltsov V.A. Indutsirovannye vodorodom fazovye prevrashcheniia – osnova novoi oblasti metallovedeniia (analiticheskii obzor) [Hydrogen-induced phase transformations are the basis of a new field of metal science (analytical review)]. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka metallov*, 2016, no. 11(737), pp. 42–51.

15. Goltsov V.A., Goltsova M.V. Indutsirovannii vodorodom polimorfizm i fazovo-strukturnye osnovy vodorodnoi obrabotki materialov [Hydrogen-induced polymorphism and phase structure of hydrogen treatment of materials]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroyeniie. Materialovedenie*, 2016, vol. 18, no. 3, pp. 7–29.

16. Goltsov V.A. Fundamental'nye osnovy vodorodnoi obrabotki materialov [Fundamental principles of hydrogen treatment of materials]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia*, 2014, no. 1(141), pp. 42–69.

17. Goltsova L.F. Hydrogen community progress in comprehending the great importance of hydrogen materials interactions for Hydrogen Energy future: history and up-to-date Web status. *Hydrogen Energy Progress XIII*.

Ed. Z.Q. Mao, T.N. Veziroglu. Beijing, China, 2000, vol. 1, pp. 122–126.

18. Goltsova L.F. Mirovoe vodorodnoe dvizhenie: nauchnye soobshchestva po vodorodnoi energetike i vodorodnomu materialovedeniiu – istoricheskie i sovremennye aspekty (obzor) [The Global Hydrogen Movement: the hydrogen energy and materials science research communities - Historical and contemporary aspects (review)]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia*, 2014, no. 1(141), pp. 198–211.

19. Goltsova L.F., Goltsov V.A. Mirovoe vodorodnoe dvizhenie: nauchnye soobshchestva po vodorodnoi energetike i vodorodnomu materialovedeniiu. Istorieskie i sovremennye aspekty (obzor) [Global hydrogen movement: hydrogen energy and hydrogen materials science communities. Historical and contemporary aspects (review)]. *Innovatsionnye tekhnologii v materialovedenii i mashinostroyeniie (ITMM-2016): materialy 3-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii*. Izdatel'stvo Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta, 2016, pp. 45–48.

20. Kuhn T. The Structure of scientific revolution: 2nd ed. Chicago: The University of Chicago Press, 1970, 210 p.

21. Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and the prospects for its use in Metal Science and Engineering. *Materials Sci. and Eng.*, 1981, vol. 49, no. 2, pp. 109–125.

22. Goltsov V.A. The phenomenon of controllable hydrogen phase naklep and the prospects of its use in Metal Science and Engineering. *Metal-Hydrogen Systems: proceedings Int. Symp., Miami-Beach, Flo.* Oxford e.a.: Pergamon Press, 1982, pp. 211–223.

Получено 22.07.19

Опубликовано 26.09.19

Сведения об авторах

Гольцов Виктор Алексеевич (Донецк, Донецкая Народная Республика) – доктор технических наук, профессор, завкафедры физики Донецкого национального технического университета; e-mail: goltsov@physics.donntu.org; lyudmila-ya@mail.ru.

Гольцова Людмила Федоровна (Донецк, Донецкая Народная Республика) – кандидат технических наук, ведущий инженер кафедры физики Донецкого национального технического университета; e-mail: lyudmila-ya@mail.ru.

About the authors

Victor A. Goltsov (Donetsk, Donetsk People's Republic) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Physics, Donetsk National Technical University; e-mail: goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua; lyudmila-ya@mail.ru.

Lyudmila F. Goltsova (Donetsk, Donetsk People's Republic) – Ph.D. in Technical Sciences, Senior Engineer, Department of Physics, Donetsk National Technical University; e-mail: lyudmila-ya@mail.ru.