

НЕКОТОРЫЕ ВОДОРОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ (обзор)

Гольцова М.В.

Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь
mgoltsova@bntu.by

Водород практически всегда присутствует в кристаллической решетке металлов и сплавов, благодаря его малому атомному диаметру и высокой диффузионной подвижности. Известный своим негативным влиянием на прочность сплавов, водород при определённых условиях может быть применен для улучшения структуры и свойств металлических сплавов («водородная обработка материалов», см. в [1,2]). В этом докладе рассмотрены примеры технологий, в которых с помощью водородного воздействия целенаправленно достигаются улучшения структуры и свойств металлов и сплавов.

1. Термоводородная обработка титановых сплавов.

Титан – это материал, с которого началось рассмотрение возможности применения водорода для позитивного воздействия. Вследствие того, что титан склонен к водородной хрупкости, нормы содержания водорода в титановых сплавах установлены на уровне меньше, чем (0,002–0,003) мас.%. Поэтому термоводородная обработка (ТВО) титана обязательно включает в качестве заключительного этапа вакуумный отжиг для удаления водорода из металла до безопасных концентраций. Условия наилучшего влияния водорода на титановые сплавы в течение десятилетий систематически изучались в работах ученых разных стран мира. Технологии термоводородной обработки (ТВО) титановых сплавов обобщены в [3].

Кратко, (ТВО) титана включает в себя водородное пластифицирование для повышения технологичности титановых сплавов и термоводородную обработку для формирования в полуфабрикатах и изделиях оптимального структурного состояния. Она состоит из трех стадий:

1. исходное наводороживание металла до заданных концентраций водорода;
2. технологическое воздействие на металл;
3. вакуумный отжиг для удаления водорода из металла до безопасных концентраций.

Результаты, которые дает ТВО титановых сплавов, обуславливают ее применение на практике. Так, в экономно легированных ($\alpha+\beta$)-сплавах при обратимом легировании водородом имеет место образование структуры с размером зерен меньше одного микрона, что повышает их прочностные характеристики. Разработаны и используются:

- водородные технологии холодной листовой прокатки и холодной листовой формовки изделий из высокопрочных титановых сплавов;
- водородная технология тёплой листовой прокатки жаропрочных титановых сплавов;
- водородная технология горячей пакетной листовой прокатки фольги из жаропрочного интерметаллидного титанового сплава на основе α -фазы.

2. Водород в литейном производстве алюминиевых сплавов

Водородные технологии в литейном производстве учитывают особенности взаимодействия конкретного материала с водородом. В оптимальном количестве водород изменяет форму и характер распределения фаз Mg_3Al_2 , $CuAl_2$, а также уменьшает величину α -зерен [4]. Нужная концентрация водорода в алюминиевых сплавах обеспечивается разными способами наводороживания шихты. Для сплавов Al–11%Mg и Al27-1 используется предварительное наводороживание магния, что обеспечивает повышение пластичности и прочности. Предварительное наводороживание путем обработки расплава паром длительностью от 5 до 25 минут приводит к увеличению предела прочности на 20–30%, а относительного удлинения – на 15–45% для сплавов Al–5%Cu, Al–7%Cu, Al–3%Fe, Al–2,4%Fe. Столь же сильное

изменение свойств достигается также и в сплавах Al–Ti, Al–Si, Al–Ni.

3. Водородная обработка сварных соединений

Для производства сварных соединений тех металлов и сплавов, чья структура и свойства могут быть улучшены с помощью водородного воздействия, можно применить водородную обработку сварных швов. Так, например, обычная термическая обработка сварных швов титановых сплавов не может полностью ликвидировать неоднородность структуры и механических свойств; кроме того, комплекс механических свойств сварных швов титановых сплавов, как это часто и бывает в металлах со сварными соединениями, в целом понижен по сравнению с механическими свойствами основного металла. Наводораживающий отжиг и регламентированное по скорости охлаждение сварных швов титановых сплавов приводят к формированию во всех зонах мелкодисперсной структуры, а последующий вакуумный отжиг удаляет водород из сплава. Такая обработка применяется как для сплава ВТ20, так и для литейного титанового сплава ВТ6Л. Например, для сплава ВТ6Л прочность сварного соединения в результате ТВО возрастает на 20%, значения пластичности и ударной вязкости сохраняются на том же уровне, циклическая долговечность увеличивается в 2–2,5 раза [5].

4. Сплавы для мембранной технологии

Высокочистый водород необходим для производства полупроводников, применения в термоядерной энергетике, металлургической промышленности и некоторых других отраслях. И хотя к настоящему времени разработано немало способов производства водорода, что связано с развитием *водородной энергетики*, водород с чистотой 99,9999% может быть получен только с использованием металлических (палладиевых) мембран. Их работа основана на уникальном проникновении водорода в кристаллическую решетку палладия и высоком коэффициенте диффузии водорода.

Водород в палладии, от природы изоморфном металлу, вызывает *искусственный полиморфизм*. Явление искусственного полиморфизма заключается в том, что при проникновении водорода в металл при определенных условиях происходит образование гидридов, и, соответственно, возникает способность металла претерпеть гидридное превращение и водородофазовый наклеп (ВФН). ВФН не только приводит к увеличению прочности и уменьшению пластичности непалиморфных металлов [6], изменяет тонкую структуру палладия, не влияя на зеренную [7], но и обуславливает замедление дегазации водорода из сплавов PdH_x, так, что при определенной степени ВФН дегазация полностью прекращается и гидрид палладия становится стабильным при выдержке на воздухе [8].

Явление ВФН открывает широкие возможности для воздействия и формирования свойств сплавов. При этом, систематическими исследованиями показано, что для гидридов системы Pd–H исключительно важным фактором является *путь их получения*. Если гидрид палладия получен с осуществлением гидридного превращения, то он оказывается высокопрочным и малоэластичным материалом. Так, механические испытания образцов, претерпевших 100% фазового превращения, показали, что водородофазонаклепанный гидрид палладия имеет высокие прочностные свойства: $\sigma_b = 243 \text{ Н/мм}^2$; $\sigma_{0,2} = 178 \text{ Н/мм}^2$ и практически полную потерю пластичности – $\delta = 1,8\%$ [9]. Однако гидрид палладия, полученный путем медленного насыщения палладия водородом «в обход» купола двухфазного состояния, то есть, без осуществления гидридного превращения, напротив, оказался малопрочным и высокоэластичным материалом. Его механические свойства ($\sigma_b = 200 \text{ Н/мм}^2$; $\sigma_{0,2} = 31 \text{ Н/мм}^2$; $\delta = 34\%$) в целом оказались близки к свойствам чистого отожженного палладия, а относительное удлинение практически соответствовало уровню

отожженного палладия. Этот экспериментально зарегистрированный результат является тем более удивительным и важным с точки зрения технологических свойств сплавов, поскольку обычно гидриды рассматривались как высокохрупкие материалы.

Таким образом, при многочисленном количестве научных работ, публикуемых в области взаимодействия водорода с металлами и сплавами, до сих пор существуют неизученные аспекты влияния водорода на металлические материалы, с помощью которых можно усовершенствовать уже существующие технологии или создать новые. Подробнее о теории и технологии водородной обработки материалов можно прочитать в [10,11].

Список использованных источников

1. Progress in Hydrogen Treatment of Materials. Donetsk–Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. – 543 p.
2. Альтернативная энергетика и экология. Международный научный журнал. Спецвыпуск, 2014. – 238 с.
3. Ильин А.А. Водородная технология титановых сплавов / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов / Под общ. редакцией А.А. Ильина. – М. : МИСиС, 2002. – 392 с.
4. Котлярский Ф.М. О двойственной роли водорода в процессах формирования отливок из алюминиевых сплавов / Ф.М. Котлярский., Г.П. Борисов // В кн.: «50 лет в Академии наук Украины: ИЛП, ИПЛ, ФТИМС». – Киев : Редакция журнала «Процессы литья», 2008. – 500 с.
5. Лясоцкая В.С. Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов. – М. : Экомет, 2003. – 352 с., Глава 7. Термоводородная обработка сварных соединений титановых сплавов. – С. 322.
6. Гольцов В.А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А.П. Захаров. – М. : Наука, 1987. – 295 с. – Гл.9. – С. 264–292.
7. Гольцова М.В. Изменение зеренной и тонкой структуры палладия в результате водородофазового наклепа / М.В. Гольцова, Г.И. Жиров // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2007. – №3 (621). – С. 49–54.
8. Гольцова М.В. Влияние степени водородофазового наклепа на кинетику дегазации водорода из гидрида палладия // Металлофизика и новейшие технологии. – 2017. – Т.39, №4. – С. 465–475.
9. Гольцова М.В. Модуль упругости и нанотвердость ненаклепанного гидрида палладия / М.В. Гольцова, Е.Н. Любименко, Г.Н. Толмачева, Г.И. Жиров // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т.37, №8. – С. 1135–1146.
10. Гольцова М.В., Жиров Г.И. Основы водородной обработки материалов (обзор). / В кн.: «Актуальные проблемы прочности: монография». В 2-х т. Т.2. / Под ред. В.В. Рубаника. – Витебск: УО «ВГТУ», 2018. – 512 с. – Гл. 16. – С. 329–352.
11. Гольцова М.В. Водородные технологии в литье и металлургии: настоящее и будущее (обзор) // Литье и металлургия. – 2018. – №4. – С. 145–154. [https://doi.org/ 10.21122/1683-6065-2018-4-145-154](https://doi.org/10.21122/1683-6065-2018-4-145-154).