

DOI: 10.15593/2224-9877/2016.3.01

УДК 669.788:669.234.017.3

В.А. Гольцов¹, М.В. Гольцова²¹ Донецкий национальный технический университет,
Донецк, Донецкая Народная Республика² Белорусский национальный технический университет,
Минск, Республика Беларусь

ИНДУЦИРОВАННЫЙ ВОДОРОДОМ ПОЛИМОРФИЗМ И ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ ОСНОВЫ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

Полиморфизм – весьма широкое научное понятие, символизирующее основополагающие явления в различных областях науки. Многие металлы являются полиморфными, например: Fe, Ti, Mn, Cr, Co, La, Zr, Hf, U. Особенность явления полиморфизма металлов состоит в том, что, будучи уже в кристаллизованном (твердом) состоянии, полиморфные металлы при их охлаждении (нагреве) претерпевают полиморфные фазовые превращения. Исторически именно полиморфизм железа, проявлявшийся в способности сталей «принимать» закалку, послужил основой для исходного становления современной технической цивилизации. Многие металлы и материалы (Pd, Nb, V, многие интерметаллиды и другие материалы) не обладают природным полиморфизмом, и, соответственно, возможности их термической обработки оказываются весьма ограниченными.

В течение последних десятилетий сформировалась новая область материаловедения – ВОМ – водородная обработка материалов, основанная на фундаментальном физическом явлении: водородное воздействие наделяет металлы основополагающим термодинамическим свойством – быть полиморфными (индуцированный водородом полиморфизм металлов и материалов). Соответственно, в настоящей работе обобщена и проанализирована информация о фазовых превращениях, индуцируемых водородом в неполиморфных металлах и сплавах, а именно: высокотемпературные индуцированные водородом диффузионные фазовые превращения; низкотемпературные диффузионно-кооперативные (гидридные) фазовые превращения; среднетемпературные индуцированные водородом промежуточные фазовые и структурные превращения.

Таким образом, индуцированные водородом фазовые превращения могут быть поняты и температурно классифицированы подобно тому, как это осуществлено в классическом материаловедении (прежде всего на основе учета температурной зависимости диффузии атомов замещения в металлической матрице и атомов внедрения – водорода).

Дана оценка перспективам развития и использования водородного материаловедения. Показано, что в ближайшие десятилетия материаловедение в целом и водородное материаловедение в частности будут играть важную роль в уже начавшейся практической реализации движения человечества по экологически чистому вектору «водородная энергетика → водородная экономика → водородная цивилизация».

Ключевые слова: полиморфизм, металл, материаловедение, материал, материаловедение, водород, индуцированный водородом полиморфизм, водородное материаловедение, водородная обработка, фазово-структурные превращения, диффузия, атомы внедрения, атомы замещения, температурная классификация.

V.A. Goltsov¹, M.V. Goltsova²

¹ Donetsk National Technical University, Donetsk, Donetsk People's Republic

² Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

HYDROGEN INDUCED POLYMORPHISM AND PHASE-STRUCTURAL BASES OF THE HYDROGEN TREATMENT OF MATERIALS

Polymorphism is a very diverse scientific concept, symbolizing the fundamental phenomena in a lot of fields of science. Many metals are polymorphic, for example: Fe, Ti, Mn, Cr, Co, La, Zr, Hf, U. Polymorphism phenomenon feature of metals consists in the fact that polymorphic metals, being already in a crystallized (hard) state, undergo polymorphic phase transformations during their cooling (heating). Historically just polymorphism of iron, being manifested as steels ability 'to take' quenching, served as the basis for the formation of the modern technological civilization. Many metals and materials (Pd, Nb, V, many intermetallic compounds, and other materials) do not possess a natural polymorphism, and therefore, the possibilities of their heat treatment are very limited.

In recent decades, a new field of materials science has formed: HTM, hydrogen treatment of materials, based on the fundamental physical phenomenon: the impact of hydrogen gives the metal a fundamental thermodynamic property – to be polymorphic (hydrogen-induced polymorphism of metals and materials). Accordingly, information about the hydrogen-induced phase transitions in non-polymorphic metals and alloys is generalized and analyzed in the present work: hydrogen-induced high-temperature diffusive phase transformations; low-temperature diffusive-cooperative (hydride) phase transformations; intermediate (mid-temperature) hydrogen-induced phase and structural transformations.

So, hydrogen-induced phase transformations were to be understood and temperature-classified (classified by temperature) in the same way as it was performed in classical metal science (first of all, by taking into account the temperature dependence of the diffusion of metal atoms and of interstitial atoms – hydrogen).

There is esteemed the prospects of the development and employment of hydrogen materials science in near future. It is shown that in the coming decades, material science in general and particularly hydrogen materials science will play a very important role in practical implementation of the humanity movement along the 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, phase-structural transformations, diffusion, interstitial atoms, replacemental atoms, temperature classification.

Введение

Полиморфизм (от греч. *polymorphos* – многообразный) – широкое научное понятие, символизирующее основополагающие явления в различных областях науки: биологии, минералогии, металлостроении и термической обработке металлов (МиТОМ) и др. Многие металлы являются полиморфными, например: Fe, Ti, Mn, Cr, Co, La, Zr, Hf, U.

Исторически полиморфизм железа, проявлявшийся в способности сталей «принимать» закалку, послужил основой для становления современной технической цивилизации. Здесь уместно подчеркнуть, что именно Д.К. Чернов – великий русский ученый – первым экспериментально показал (1868 г.), что способность сталей «принимать» закалку обусловлена их свойством претерпевать фазовые превращения при тепловом воздействии или, говоря современным языком, что железо и стали являются полиморфными твердыми телами. Эти научные открытия Д.К. Чернова справедливо считаются исходной точкой зарождения МиТОМ как технической науки.

Многие металлы и материалы не обладают природным полиморфизмом, и, соответственно, возможности их термической обработки оказываются весьма ограниченными (отжиг после холодной пластической деформации и всё).

В течение последних десятилетий сформировалась новая область материаловедения – водородная обработка материалов (ВОМ) [1, 2]. ВОМ зародилась исторически недавно как результат осмысления экспериментального открытия явления управляемого водородофазового наклепа¹ [3] и установления ряда других физических эффектов в системах водород – металл. В настоящее время исходные научные основы ВОМ разработаны в полной мере и сформулировано новое металлофизическое представление: при водородном воздействии реализуется неизвестное ранее фундаментальное термодинамическое свойство металлов – быть полиморфными («индуцированный водородом полиморфизм» металлов и материалов [4]).

Водородная обработка материалов: первые принципы, цели и задачи

Водородная обработка материалов может быть определена как новая область металлургии и материаловедения или, более широко, как новая область науки о металлах и материалах, которая изучает водородное воздействие на металлы (материалы) и разрабатывает на этой основе практические приемы их технологической обработки с целями:

¹ А.с. № 510529 СССР. МКИ2 С 22F 1/00. Способ упрочнения гидридообразующих металлов и сплавов / В.А. Гольцов, Н.И. Тимофеев; Урал. политехн. ин-т. № 1936144; Заявл. 11.06.73; Бюл. № 14, 1976.

- улучшения структуры и практически важных свойств материалов (без изменения их химического состава);
- получения новых улучшенных водородосодержащих материалов с особыми свойствами;
- улучшения существующих и разработки новых «водородных» технологий, обеспечивающих достижение поставленных задач.

ВОМ, как и любая другая область науки, имеет базовые научные положения, которые являются результатом обобщения знаний о системах водород – металл (материал).

Уникальные физические особенности систем водород – металл (материал) обусловлены, во-первых, природой «атома» водорода как такового и, во-вторых, особенностями и свойствами «атома» водорода, внедренного в кристаллическую решетку [5]. Соответственно, водородное воздействие является обратимым, управляемым и исключительно сильным внешним воздействием на материалы. Обратимость и управляемость водородного воздействия обусловлены большой скоростью проникновения водорода в твердое тело (материал) и исключительно высокой диффузионной подвижностью водорода в кристаллической решетке. Соответственно, водород может быть введен в материал быстро, дозированно и управляемо, а после осуществления приемов водородной обработки он (водород) может быть оставлен в металле или эвакуирован из него даже при очень низких температурах.

Водородное воздействие на материалы, повторимся, является очень сильным, фундаментальным воздействием. Действительно, в результате насыщения материала водородом изменяется его химический состав и, соответственно, возникает несоответствие нового водородосодержащего материала с исходными внешними условиями существования (физическими, химическими, термодинамическими, механическими). Другими словами, насыщение водородом (в специально подобранных условиях) переводит материал в неравновесное состояние, возникает термодинамическая необходимость фазовых и структурных превращений. Соответственно, в результате водородной обработки возможно достигать глубокой управляемой перестройки строения материала на электронном, атомно-кристаллическом, структурном и фазовом уровнях.

Другой фундаментальный фактор водородного воздействия на материалы является чисто кинетическим: растворенный водород силь-

но ускоряет диффузию атомов замещения – атомов – компонентов материала; соответственно, во-первых, ускоряются индуцированные водородом фазовые превращения; во-вторых, в исходно от природы полиморфных материалах водород ускоряет и трансформирует «родные» фазово-структурные превращения вплоть до снятия их кинетической замороженности. Этих вопросов мы еще коснемся в последующем.

Далее в настоящей работе, во-первых, осмыслим и классифицируем лежащие в основе ВОМ индуцированные водородом фазовые превращения и, во-вторых, обратим внимание металлослов и термистов на некоторые из тех возможностей водородной обработки металлов (материалов), которые не могут быть достигнуты традиционными способами обработки (термообработка, пластическая деформация и т.д.).

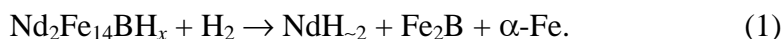
Высокотемпературные индуцированные водородом диффузионные фазовые превращения

Фазовые превращения этого класса (ранее неизвестные науке) обусловлены неодинаковым сродством водорода к различным атомам – компонентам материала [4]. Например, материал может состоять из гидридообразующих и негидридообразующих элементов. Такой материал при насыщении водородом теряет свою термодинамическую стабильность и переходит в неравновесное состояние. При достаточно высоких температурах ($T > (0,2...0,45)T_{пл}$), когда становится возможной диффузия атомов замещения на атомно-большие расстояния, в исходно стабильном материале после его насыщения водородом развивается диффузионное фазовое превращение, индуцированное водородом.

В настоящее время известно много металлических и интерметаллических материалов подобного рода. Далее рассмотрим особенности высокотемпературных индуцированных водородом диффузионных фазовых (ИВДФ) превращений на примере сплавов типа Nd–Fe–В [6], которые являются магнитожесткими материалами. Их взаимодействие с водородом изучено уже достаточно хорошо вследствие промышленной важности этих сплавов.

Итак, сплав $Nd_2Fe_{14}B$ нагревается в вакууме до температуры $T > 0,45T_{пл}$. Далее он насыщается водородом при $p_{H_2} = const$ и таким образом быстро переводится в состояние термодинамически неравновесного твердого раствора водорода в интерметаллиде – $Nd_2Fe_{14}BH_x$. При последующей выдержке в атмосфере водорода сплав $Nd_2Fe_{14}BH_x$

дополнительно поглощает водород и претерпевает ИВДФ-превращение в соответствии с химической схемой



Получаемый многофазный сплав состоит теперь из матрицы $\alpha\text{-Fe}$ и выделений гидроксида неода и борида железа. Этот сплав путем дегазации при данной или более высоких температурах может быть подвергнут обратному ИВДФ-превращению. В результате образуется исходный однофазный сплав $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$, но с измененной структурой.

Кинетика индуцированных водородом высокотемпературных ИВДФ-превращений в сплавах типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ была нами систематически изучена [6]. На рис. 1 представлена изотермическая кинетическая диаграмма диффузионного фазового превращения в сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$. С точки зрения классического металловедения весьма интересно, что кинетика прямого ИВДФ-превращения описывается классической С-образной диаграммой. Напротив, обратные ИВДФ-превращения с ростом температуры только ускоряются.

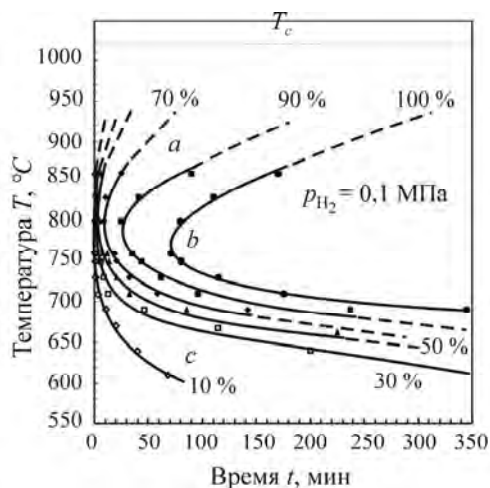


Рис. 1. Изотермическая диаграмма прямого высокотемпературного ИВДФ-превращения в сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{V}$ при давлении водорода 0,1 МПа

Анализ природы и механизма ИВДФ-превращений был выполнен с использованием теории Аврами [6]. Было показано, что эти неизвестные ранее индуцированные водородом фазовые превращения, имею-

щие место в сплавах типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при высоких температурах ($T > (0,2 \dots 0,45)T_{\text{пл}}$), осуществляются по классическому механизму зарождения и роста и *контролируются диффузией атомов замещения* на относительно большие расстояния. Именно поэтому они были классифицированы как высокотемпературные *диффузионные* фазовые превращения, индуцированные водородом.

Итак, развитие высокотемпературных ИВДФ-превращений в прямом направлении сопровождается не только изменением химического состава (по водороду) сплава, но и принципиальными изменениями его фазового строения, сильными изменениями его макро-, микро- и наноструктуры [6].

Особенности обратного диффузионного фазового превращения обобщены в работе [6]. Полностью завершённое обратное превращение приводит к восстановлению однофазного исходного сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, но с улучшенными свойствами: очень малым зерном и высокой коэрцитивной силой. Типичным практическим использованием индуцированных водородом диффузионных фазовых превращений является так называемый HDDR-процесс, позволяющий улучшить структуру и свойства магнитожёстких материалов типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_x$ и $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (см. в работе [6]).

ВОМ, основанная на высокотемпературных индуцированных водородом диффузионных фазовых превращениях, является новым (неизвестным ранее) эффективным методом получения нанополифазных материалов для водородной техники.

Низкотемпературные диффузионно-кооперативные (гидридные) фазовые превращения

Эти превращения имеют место при взаимодействии гидридообразующих металлов с водородом при низких температурах ($T < (0,2 \dots 0,45)T_{\text{пл}}$) [4].

Исторически гидриды всегда входили (и входят) в сферу интересов химической науки [7]. Соответственно, процессы получения гидридов, их строение и свойства всегда изучались в рамках химических подходов [7] (образование гидридов – это химические реакции).

В физике твёрдого тела [5] образование гидридов и в целом взаимодействие водорода с переходными металлами рассматривалось вплоть до 70-х гг. XX столетия как чисто диффузионное явление, адек-

ватно описываемое законами Фика. Открытие водородофазового наклепа привело к формированию нового научного знания: взаимодействие водорода с переходными металлами – это не только диффузионное явление, диффузионное взаимодействие водорода с металлами при переходе через критическую точку *всегда* осуществляется путем реализации гидридных фазовых превращений [3].

К 80-м гг. XX столетия, однако, еще не сложились общепринятые представления о природе и механизме гидридных превращений, не были вскрыты их наиболее общие структурно-кинетические особенности и не было определено их место в ряду классических фазовых превращений. В одном направлении ранних исследований гидридных превращений основное внимание традиционно уделялось поведению водородной подсистемы. Результаты этих работ приводили к заключению, что во многих отношениях «исходная решетка (матрица), вероятно, играет пассивную роль», что металлическая матрица при гидридных фазовых переходах оказывается «лишь слегка возбуждаемой превращениями» [5]. На этом фоне формировались представления о *гидридных превращениях как о фазовых переходах водородной подсистемы в подрешетке внедрений*. Сама же металлическая подсистема явно или неявно рассматривалась в этом подходе лишь как решеточная «емкость» водорода.

В другом направлении исследований, напротив, акцентировалось внимание лишь на кристаллогеометрических и морфологических особенностях структурной перестройки металлической матрицы при гидридных превращениях [1]. *Эти исследования привели к формированию представлений о гидридных превращениях как о мартенситных превращениях*.

Нами был осуществлен синтез представлений о гидридных превращениях, основанный на следующем общем положении: «Вообще, можно полагать, что превращение α -фаза \leftrightarrow гидрид носит диффузионно-бездиффузионный характер. Под этим понимается, что транспорт водорода к растущему зародышу новой фазы, его перераспределение и упорядочение в подрешетке внедрений осуществляются диффузионным путем. В то же время малые, порядка межатомных, смещения атомов металлической матрицы в процессе превращения носят кооперативный характер и осуществляются бездиффузионным мартенситоподобным механизмом» [1, 2, 8].

Такая формулировка уже включает в себе в неявной форме основные положения, отражающие особую диффузионно-кооперативную природу и особый структурный механизм гидридных превращений.

– Необходимое условие развития диффузионно-кооперативных (гидридных) превращений состоит в том, чтобы конденсированное вещество имело бы, по крайней мере, две атомные подсистемы (например, металл и междоузельный водород) с *диффузионной подвижностью, отличающейся на много порядков (до 10^{20} – 10^{30})*.

– При развитии гидридных превращений *бездиффузионная, кооперативная, закономерная перестройка металлической матрицы контролируется диффузионной перестройкой водородной подсистемы (принцип о диффузионно-водородном контроле бездиффузионно-кооперативной перестройки металлической матрицы)*.

Внутренние водородофазовые и водородные концентрационные напряжения, их возникновение, перераспределение и релаксация играют исключительно большую роль при гидридных превращениях [1, 2, 8]. При этом ясно, что упругие поля, перераспределение концентрации водорода и развитие водородофазового наклепа взаимообусловлены и самосогласованно влияют на развитие гидридного превращения. Изучение этой стороны вопроса привело к заключению, что положение о термоупругом равновесии фаз при бездиффузионных (мартенситных) превращениях, впервые сформулированное Курдюмовым, является недостаточным для диффузионно-кооперативных (гидридных) превращений [1, 2].

Соответственно, нами было сформулировано более широкое *положение о термо(баро)-упруго-диффузионном равновесии фаз*, отражающее диффузионно-кооперативную природу гидридных превращений. Если сплав металл – водород является закрытой термодинамической системой, то указанное положение сводится к термо-упруго-диффузионному равновесию.

Следует подчеркнуть, что термо(баро)-упруго-диффузионное равновесие фаз достигается и поддерживается взаимообусловленными, но принципиально различными механизмами, реализующимися в двух различных атомных подсистемах сплавов металл – водород. Условно можно выделить упругую, статическую компоненту равновесия между металлическими матрицами сосуществующих фаз и диффузионную, динамическую компоненту равновесия между водородными подсистемами.

мами тех же самых фаз. Вторая компонента, в отличие от первой, по своей природе носит характер динамического равновесия и включает диффузионный массообмен водородом между сосуществующими фазами, что подтверждено экспериментально методом автордиографии на системах металл – протий – тритий [4].

Явление термо(баро)-упруго-диффузионного равновесия фаз было экспериментально изучено *in situ* с видеозаписью при прямом гидридном $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении в системе палладий – водород [4].

Таким образом, к середине 80-х гг. XX в. уже было в полной мере осознано, что гидридные превращения в силу их природы *составляют особый класс диффузионно-кооперативных фазовых переходов* в конденсированном веществе.

В работе [8] дан обзор последующих экспериментальных исследований гидридных $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращений в системе палладий – водород. Показано, что эти превращения осуществляются по классическому механизму зарождения и роста. Как это наглядно видно из рис. 2, кинетика прямых изотермических $\alpha \rightarrow \beta$ -превращений с понижением температуры описывается С-образными кинетическими диаграммами. Напротив, кинетика обратных гидридных $\beta \rightarrow \alpha$ -превращений с ростом температуры только ускоряется [8].

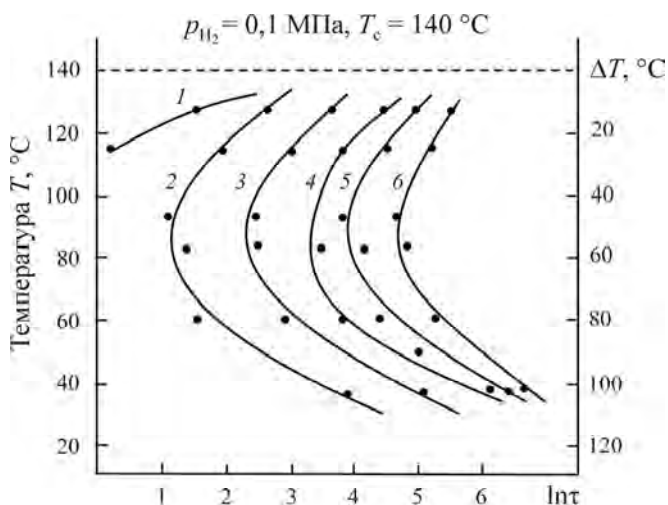


Рис. 2. Изотермическая диаграмма низкотемпературного (гидридного) $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, индуцированного переохлаждением сплава Pd-H:
1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 20 %; 4 – 50 %; 5 – 70 %; 6 – 90 %

В монографиях [1, 2] всесторонне показано, что гидридные фазовые превращения и водородофазовый наклеп являются основой различных видов ВОМ: упрочнение материалов путем водородофазового наклепа, рекристаллизация после такой обработки, технологии производства гидридных ТРИП-сплавов и сплавов с гидридным эффектом памяти формы и т.д.

Среднетемпературные индуцированные водородом промежуточные фазовые и структурные превращения

Этот класс индуцированных водородом фазовых превращений (ИВФП, ранее неизвестных в науке) имеет место при средних, промежуточных температурах ($T \approx (0,2 \dots 0,45)T_{пл}$) в сплавах и интерметаллидах (типа $Pd_{0,6}Cu_{0,4}$, Zr_3Rh , Ti_3Ga и др.). Эти фазовые и структурные превращения в основном имеют ту же фундаментальную основу, что и высокотемпературные ИВФП, а именно неодинаковое сродство водорода к различным атомам – компонентам материала. В то же время принципиальные особенности превращений этого класса обусловлены промежуточными, среднетемпературными условиями их реализации [3].

В связи с этим для природы, механизмов и результатов реализации промежуточных превращений характерны черты как индуцированных водородом высокотемпературных диффузионных превращений, так и низкотемпературных диффузионно-кооперативных (гидридных) превращений. В результате промежуточных ИВФП в системах материал – водород обычно могут быть легко получены фазы и структуры такого типа, для которых необходима всего лишь малая атомная перегруппировка строения на нано- или атомном уровне: диффузия атомов замещения на дальние расстояния при реализации промежуточных ИВФП невозможна по кинетическим причинам. *При этом, если растворенный водород усиливает взаимодействие разнородных атомов сплава, то водородная перестройка сплава сопровождается атомным упорядочением. Если, напротив, растворенный водород усиливает взаимодействие однородных атомов, то водородное воздействие вызывает в таком сплаве атомную сегрегацию.* При реализации промежуточных ИВФП при температурах ниже температуры рекристаллизации данного сплава в нем неизбежно получают развитие (в той или иной степени) явление водородофазового наклепа и соответствующие структурные изменения.

При реализации промежуточных ИВФП-превращений обрабатываемые материалы могут проходить при движении к равновесию через весьма научно и практически значимые промежуточные структурные состояния, например через аморфное состояние, через различные наноструктурные состояния и т.д. Эти промежуточные состояния материала (еще не достигшего равновесия) могут быть стабилизированы путем охлаждения до низких температур. В таком «замороженном» состоянии сплавы с экзотическими структурами и свойствами могут использоваться на практике в течение неограниченно долгого времени подобно тому, как практически применяются стали в закаленном на мартенсит состоянии при температурах вблизи комнатной.

Явление индуцированного водородом атомного упорядочения

Это явление было открыто и исследовано научной школой Евгения Генриховича Понятовского в начале 1980-х гг. Впоследствии разработка этого научного направления была продолжена в работах Владимира Евгеньевича Антонова и соавторов (ссылки см. в исследовании [9]).

В работе [9] было показано, что в сплаве $Pd_{0,6}Cu_{0,4}$ в интервале температур от 250 до 350 °С при давлении водорода 2 ГПа ГЦК-решетка перестраивалась в тетрагональную. В то же время сплав частично упорядочивался. После полного удаления водорода в вакууме при 300 °С сплав все еще оставался в упорядоченном состоянии. Однако отжиг при 350 °С привел к разупорядочению сплава, и его решетка вновь перестроилась в исходную ГЦК-структуру. В работе [10] было зафиксировано индуцированное водородом упорядочение в сплаве $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ при ~200 °С и давлении водорода $p_{H_2} = 2,8$ ГПа.

Интересные результаты были получены в работе [11]. Первоначально разупорядоченный ГЦК-сплав $Pd_{0,81}Au_{0,19}$ претерпел частичное упорядочение при водородной обработке при 200 °С и давлении водорода 7,0 МПа. Когда полученный при водородной обработке упорядоченный сплав подвергли отжигу в вакууме при той же температуре, при которой он был получен, он вернулся в свое первоначальное разупорядоченное состояние. Это означает, что упорядоченное состояние (дальний порядок), полученное под воздействием водорода, не является при 200 °С термодинамически стабильным для сплава $Pd_{0,81}Au_{0,19}$,

ненасыщенного водородом. Дополнительную информацию об индуцированном водородом упорядочении сплавов можно найти в работах [11, 12].

Явление индуцированной водородом атомной сегрегации и соответствующие фазовые превращения

Явление индуцированной водородом сегрегации атомов (и соответствующие фазовые превращения) было впервые обнаружено в работе [13]. При 350 °С и $p_{H_2} = 2$ ГПа однофазные сплавы $PdNi_x$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$) претерпевали фазовый распад на гидрид никеля и гидрид сплава палладий – никель. Претерпевшие превращение сплавы вернулись в свое первоначальное однофазное состояние при отжиге в вакууме при $T > 400$ °С. Сплавы $PdPt_x$ ($x = 0,15...0,60$) претерпевали фазовый распад на богатые и бедные палладием фазы при давлениях водорода $p_{H_2} = 2...6,5$ ГПа и $T \geq 250$ °С [14].

Flanagan и соавторы [11, 12, 15] систематически исследовали индуцированные водородом сегрегацию атомов и соответствующие фазовые распады в исходно однородных сплавах металлических систем Pd–Pt, Pd–Ni, Pd–Rh. В рамках настоящей работы особый интерес представляют результаты изучения [15] индуцированного водородом фазового распада сплавов $Pd_{0,8}Pt_{0,2}$ и $Pd_{0,8}Rh_{0,2}$.

Система Pd–Pt – это непрерывный ряд твердых растворов, и, соответственно, сплав $Pd_{0,8}Pt_{0,2}$ в равновесном состоянии является термодинамически стабильным твердым раствором платины в палладии. Исходный сплав $Pd_{0,8}Pt_{0,2}$ [15] был выдержан в водороде в течение 3 ч при температуре 400 °С и давлении водорода $p_{H_2} = 100$ МПа. В результате такого водородного воздействия исходно однофазный, термодинамически стабильный сплав $Pd_{0,8}Pt_{0,2}$ претерпел фазовый распад, который был зафиксирован (рис. 3) при электронно-микроскопическом исследовании высокого разрешения (HREM) [15].

Как видно из рис. 3, *а*, наночастицы выделения, обогащенные платиной (темные области), имеют разнородную форму. Их размеры в среднем по разным направлениям составляют ~10–60 нм. Эти наночастицы выделения в некотором закономерном порядке распределены в палладиевой матрице, обедненной по платине. На рис. 3, *б* наглядно и эффективно представлено на атомном уровне строение сплава $Pd_{0,8}Pt_{0,2}$ после его сегрегационного фазового распада, индуцированного водородом.

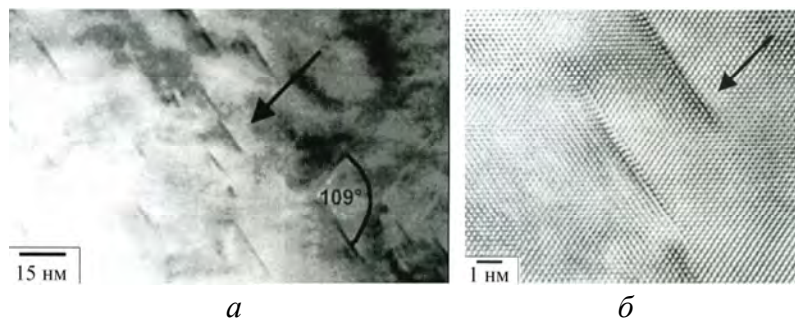


Рис. 3. Фазовая (а) и атомная (б) структуры сплава $\text{Pd}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$ после развития среднетемпературного, индуцированного водородом превращения при $400\text{ }^\circ\text{C}$ ($p_{\text{H}_2} = 100\text{ МПа}$, выдержка 3 ч): светлые области – обедненная по платине палладиевая матрица; темные области – фазовые выделения, обогащенные платиной [15]

Итак, обобщая, констатируем, что описанный выше индуцированный водородом фазовый распад исходно термодинамически стабильного однофазного твердого раствора платины в палладию есть наглядная демонстрация термодинамической стороны водородного воздействия на материалы: двойной сплав $\text{Pd}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$ после его насыщения водородом преобразуется в термодинамически неравновесный тройной сплав $\text{Pd}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}\text{H}_x$, движение которого к равновесию реализуется путем сегрегационного фазового распада. В то же время авторы работы [15] полагают, что в рассматриваемом случае, наряду с индуцированной водородом термодинамической движущей силой, работает также кинетическая основа водородного воздействия, которая состоит в том, что растворенный в сплавах водород, как уже отмечалось выше, ускоряет диффузию атомов замещения – атомов – компонентов сплава.

Кинетическая основа водородного воздействия в полной мере проявилась при изучении водородного воздействия на сплавы системы Pd–Rh [11, 12, 15, 16]. Система Pd–Rh имеет разрыв смешиваемости с критической температурой при $\sim 847\text{ }^\circ\text{C}$ [15]. Например, при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в эквиатомных сплавах этой системы при достижении равновесия сосуществуют фазы $\text{PdRh}_{0,12}$ и $\text{PdRh}_{\sim 0,87}$. Однако фазовое разделение в сплавах системы Pd–Rh по кинетическим причинам осуществляется экстремально медленно. Например, понадобился отжиг сплава $\text{Pd}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$ в течение 63 дней при $600\text{ }^\circ\text{C}$ для того, чтобы он претерпел фазовый распад на фазы $\text{PdRh}_{0,12}$ и $\text{PdRh}_{0,87}$. Показательно, что сплав

$\text{Pd}_{0,74}\text{Rh}_{0,26}$, содержащий почти вдвое меньше родия, чем сплав $\text{Pd}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$, не претерпевал фазового распада в обычных условиях при $600\text{ }^\circ\text{C}$ за время более одного года [15].

Исключительно высокая кинетическая эффективность водородного воздействия была установлена при изучении влияния водорода на фазовый распад сплава $\text{Pd}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}$. При этом важно, что эти исследования были выполнены двумя независимыми научными школами ([11–15] и [16, 17]).

В работах [11–15] было показано, что относительно небольшое количество водорода, введенное в однофазный «замороженный» сплав $\text{Pd}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}$, уже при относительно низкой температуре ($400\text{ }^\circ\text{C}$) и давлении водорода $p_{\text{H}_2} = 100\text{ МПа}$ (5 ч) вызывает (не имеющее места в обычных условиях) развитие фазового распада в этом сплаве.

Удивительная способность водородного воздействия фантастически сильно ускорять развитие атомной сегрегации и фазового распада сплавов типа $\text{Pd}_{1-n}\text{Rh}_n$ была установлена в работах [16, 17] при использовании сверхвысоких давлений водорода. Так, при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении водорода 5 ГПа метастабильный однофазный сплав $\text{Pd}_{0,80}\text{Rh}_{0,20}$ претерпевал фазовый распад всего за 120 с (!). Согласно работе [16], в этом случае растворенный водород ускорил диффузию атомов замещения на $4\text{--}5$ порядков величины (!).

Сказанное выше однозначно подтверждает, что водородное воздействие на металлические материалы имеет две стороны: термодинамическую и кинетическую, что составляет один из первых принципов ВОМ и всегда должно учитываться при разработке и совершенствовании ВОМ-технологий.

Индукцированная водородом аморфизация

Это физическое явление было открыто Yeh с соавторами в 1983 г. [18]. Используя воздействие водородом при $180\text{ }^\circ\text{C}$, они перевели кристаллический сплав Zr_3Rh в аморфное состояние. С самого начала было абсолютно ясно, что это явление чрезвычайно важно как для фундаментального понимания процессов взаимодействия водорода с конденсированным веществом, так и для развития будущих новых видов водородной обработки материалов [1].

Со времени первой публикации [18] было проведено большое количество исследований индуцированной водородом аморфизации

в различных сплавах (см., например, [19, 20]). Как показано в этих работах, более 70 интерметаллидов могут быть аморфизированы путем водородного воздействия. При этом получаемая аморфная структура в принципе нестабильна (и при нагреве кристаллизуется). Но в то же время она намного стабильнее, чем гидрид исходного сплава.

С точки зрения настоящего аналитического обзора наиболее важным результатом работы [19] является экспериментальный факт, состоящий в том, что $T_{аб}/T_{пл}$, $T_{ам}/T_{пл}$ и $T_{кр}/T_{пл}$ для многих С15 фаз Лавеса имеют постоянные значения 0,28, 0,4 и 0,5 соответственно. Здесь $T_{аб}$, $T_{ам}$ и $T_{кр}$ – температуры абсорбции водорода, аморфизации и кристаллизации. Таким образом, очень важно, что $T_{ам}/T_{пл} \approx 0,4$ попадают в интервал умеренных температур ($0,2T_{пл} < T < 0,45T_{пл}$). Это подтверждает еще раз, что индуцированная водородом аморфизация является индуцированным водородом промежуточным фазовым превращением.

Все виды индуцированных водородом промежуточных фазовых и структурных превращений представляют исключительный интерес для водородной обработки материалов как новой области материаловедения. Они позволяют изменять структуру и свойства материалов ранее неизвестными путями: *упорядочивать изначально неупорядочивающиеся металлические сплавы; получать металлические сплавы с сегрегированной атомной структурой; переводить интерметаллические сплавы из кристаллического состояния в аморфное и т.д.*

Водородная обработка материалов предусматривает возможность эвакуировать водород из обработанного материала или оставлять его в материале: структурные свойства после таких видов ВОМ могут быть совершенно различными и непредсказуемыми, как это уже было показано при обработке палладия и ниобия на водородофазовый наклеп, а также при обработке сплавов типа $Nd_2Fe_{14}B$ с использованием индуцированных водородом диффузионных фазовых превращений.

Обобщая сказанное выше в настоящей работе, авторы считают целесообразным сформулировать свой взгляд на достигнутый в настоящее время уровень осмысления основ водородной обработки материалов, а именно уровень осмысления неизвестных ранее индуцированных водородом фазовых превращений в системах водород – металл (материал). По мнению авторов, полезно и показательно опереться при этом на историю становления классического металловедения и терми-

ческой обработки металлов и, в частности, на температурную классификацию фазовых превращений в сталях.

Обзор начального периода развития металлографии обобщен в фундаментальном труде американского металлурга, профессора Henry Marion Howe [21], посвященном Д.К. Чернову². Однако лишь в 30–40-е гг. XX столетия благодаря трудам ряда выдающихся отечественных и зарубежных ученых металловедение, по меткому выражению В.Д. Садовского, было поставлено на «кинетические рельсы».

В рамках кинетического подхода все возможные фазовые превращения переохлажденного, неравновесного аустенита в сталях были «температурно» классифицированы: высокотемпературные – перлитные (или, как говорили раньше, превращения по первой ступени); низкотемпературные – мартенситные превращения; промежуточные – бейнитные или превращения по второй ступени.

Научная и практическая значимость термического понимания и термической классификации фазовых превращений в сталях, знание их кинетики в полной мере уже работали на практике в 40–50-е гг. Более того, этот обобщенный подход полностью владел умами металлургов того времени. Например, абсолютно принципиальным считался вопрос, являются ли мартенситные превращения термическими (Г.В. Курдюмов) или атермическими (А.П. Гуляев) превращениями. Старшее поколение металлургов и металлофизиков было свидетелем жарких дискуссий по этому вопросу.

Удивительно (а может быть, закономерно), что наиболее общие фазово-структурные закономерности металловедения и их температурная классификация *в полной мере проявили себя при зарождении и становлении новой, специальной области металловедения, называемой ныне водородной обработкой материалов.*

Завершая настоящую работу, подчеркнем, что индуцированный водородом полиморфизм и в целом водородная обработка весьма успешно работают в металлах, сплавах, материалах, *как не обладающих, так и обладающих* природным полиморфизмом. Фундаментальная особенность ВОМ полиморфных материалов состоит в следующем. Водородное воздействие (кроме того, что оно само по себе вызывает

² «Моему другу профессору Дмитрию Константиновичу Чернову, отцу металлографии железа, в знак искреннего уважения посвящается этот труд». Henry Marion Howe, Columbia University in the City of New-York, 1923.

фазово-структурные превращения) теперь может использоваться как мощнейший инструмент для управления (трансформации) «родными» фазово-структурными превращениями полиморфных материалов [4, 22].

Заключение

Каковы же перспективы водородного материаловедения (и соответственно, ВОМ) в будущем? Водородное материаловедение – техническая наука, и его будущее развитие и практическое использование целиком определяются перспективами и дальнейшим становлением индустриальной цивилизации, достигшей ныне, согласно теории Кондратьева, постиндустриального технологического уклада [23].

Начиная с 70-х гг. XX в. в мировом научном сообществе возник и усиливается интерес к водороду как энергоносителю и, соответственно, к системам водород – материал. Последнее обусловлено прежде всего необходимостью материаловедческого обеспечения перспектив вхождения в жизнь водородной энергетики (экономики), а также связано с задачами современных водородоопасных производств и дальнейшими перспективами термоядерной энергетики.

Мировое водородное движение [24], начало которому было положено в 1974 г. путем создания Международной ассоциации водородной энергетики (президент-основатель профессор Т.N. Veziroğlu), достигло в наше время всемирных масштабов. Соответственно, водородное материаловедческое сообщество также сильно выросло, и, что особенно важно, в него активно вошло весьма многочисленное новое поколение исследователей и практиков. Сильно расширился спектр систем водород – металл, водород – интерметаллид, водород – сталь, подлежащих изучению для удовлетворения потребностей в конструкционных и функциональных материалах со стороны новых водородных технологий, обеспечивающих производство водорода, его хранение, транспортировку и использование в промышленности, на транспорте, в быту. Особую значимость приобрели, например, системы водород – платиновый металл (топливные элементы и т.д.).

Очевидно, что в ближайшие десятилетия материаловедение в целом и водородное материаловедение в частности будут играть важную роль в уже начавшейся практической реализации движения человечества по экологически чистому вектору «водородная энергетика → водородная экономика → водородная цивилизация» [23, 24].

Список литературы

1. Гольцов В.А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами / отв. ред. А.П. Захаров. – М.: Наука, 1987. – С. 264–292.
2. Progress in Hydrogen treatment of materials / ed. V.A. Goltsov. – Donetsk: Coral Gables: Kassiopeya, 2001. – 543 p.
3. Гольцов В.А. Явление управляемого водородофазового наклепа и зарождение новой парадигмы материаловедения // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1. – С. 20–41.
4. Гольцов В.А. Фундаментальные основы водородной обработки материалов // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1. – С. 42–69.
5. Водород в металлах: пер. с англ. / под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 475 с.; Т. 2. – 430 с.
6. Гольцов В.А., Рыбалка С.Б., Васильев А.Г. Индуцированные водородом диффузионные фазовые превращения в интерметаллических сплавах гидридообразующих и негидридообразующих металлов // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1. – С. 175–197.
7. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. – Л.: Химия, 1969. – 676 с.
8. Гольцова М.В., Артеменко Ю.А., Жиров Г.И. Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология // Альтернативная энергетика и экология. – 2014. – № 1. – С. 70–84.
9. Distortions of the F.C.C. crystal lattice of Pd₆₀Cu₄₀ alloy hydrogenated under high pressure / V.F. Degtyareva, V.E. Antonov, I.T. Belash, E.G. Ponyatovskii // Phys. Status Solidi (a). – 1981. – Vol. 66. – P. 77–86.
10. Hydrogen caused ordering in PdAg alloy / A.V. Irodova, V.P. Glaskov, V.A. Somenkov [et al.] // Z. Phys. Chem. N.F. – 1989. – Vol. 163. – P. 53–57.
11. Flanagan T.B., Noh H. A possible role for hydrogen-induced lattice migration in alloy materials processing // J. Alloys & Compounds. – 1995. – Vol. 231. – P. 1–9.
12. Flanagan T.B. The thermodynamics of hydrogen solution in “perfect” and defective metals and alloys // Progress in hydrogen treatment of materials / ed. V.A. Goltsov. – Donetsk: Coral Gables: Kassiopeya, 2001. – P. 37–63.

13. The Pd–Ni–H system at high pressure / V.E. Antonov, T.E. Antonova, I.T. Belash [et al.] // *Phys. Status Solidi (a)*. – 1983. – Vol. 77. – P. 71–79.

14. The Pd–Pt–H system: Phase transformations at high pressure and superconductivity / V.E. Antonov, T.E. Antonova, I.T. Belash [et al.] // *Phys. Status Solidi (a)*. – 1983. – Vol. 78. – P. 137–146.

15. Flanagan T.B., Balasubramaniam R., Kirchheim R. Exploring lattice defects in palladium and its alloys using dissolved hydrogen // *Platinum Metals Review*. – 2001. – Vol. 45, № 4. – P. 166–174.

16. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures // *J. Alloys & Compounds*. – 1995. – Vol. 231. – P. 35–40.

17. Superabundant vacancies and enhanced diffusion in Pd–Rh alloys under high hydrogen pressures / K. Watanabe, N. Okuma, Y. Fukai [et al.] // *Scripta Materialia*. – 1996. – Vol. 34, № 4. – P. 551–557.

18. Yeh X.L., Samwer K., Johnson W. Formation of an amorphous hydride by reaction of hydrogen with crystalline intermetallics glasses // *Appl. Phys. Lett.* – 1983. – Vol. 42. – P. 242–244.

19. Aoki K., Masumoto T. Hydrogen-induced amorphization of intermetallics // *J. Alloys & Compounds*. – 1995. – Vol. 231. – P. 20–28.

20. Mori K., Aoki K., Masumoto T. Hydrogen-induced amorphization of titanium-based intermetallic compounds with the D0₁₉ structure // *J. Alloys & Compounds*. – 1996. – Vol. 231. – P. 29–34.

21. Howe H.M. Железо, сталь и другие сплавы / пер. И.И. Жукова. – Берлин: Гостехиздат, 1923. – 535 с.

22. Водородная технология титановых сплавов / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов / под общ. ред. чл.-кор. РАН А.А. Ильина. – М.: Изд-во МИСиС, 2002. – 392 с.

23. Гольцов В.А., Гольцова Л.Ф. Виртуальный путь человечества в эру водородной цивилизации // *Энергия*. – 2015. – № 6. – С. 57–64.

24. 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.

References

1. Gol'tsov V.A. Iavleniia, obuslovlennye vodorodom i indutsirovannymi im fazovymi prevrashcheniiami [Phenomena caused by hydrogen,

and induced them to phase transformations]. *Vzaimodeistvie vodoroda s metallami*. Moscow: Nauka, 1987, pp. 264-292.

2. Progress in Hydrogen treatment of materials. Ed. V.A. Goltsov. Donetsk: Coral Gables, Kassiopeya, 2001. 543 p.

3. Gol'tsov V.A. Iavlenie upravliaemogo vodorodofazovogo naklepa i zarozhdenie novoi paradigmy materialovedeniia [The phenomenon of hydrogen-managed phase hardening and the emergence of a new paradigm of materials science]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia*, 2014, no. 1, pp. 20-41.

4. Gol'tsov V.A. Fundamental'nye osnovy vodorodnoi obrabotki materialov [The fundamentals of the hydrogen processing of materials]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia*, 2014, no. 1, pp. 42-69.

5. Vodorod v metallakh [Hydrogen in metals]. Eds. G. Alefel'd, I. Fel'kl'. Moscow: Mir, 1981. Vol. 1. 475 p., vol. 2. 430 p.

6. Gol'tsov V.A., Rybalka S.B., Vasil'ev A.G. Indutsirovannyye vodorodom diffuzionnye fazovye prevrashcheniia v intermetallicheskih splavakh gidridoobrazuiushchikh i negidridoobrazuiushchikh metallov [Hydrogen induced diffusive phase transformations in the intermetallic alloys and hydride-forming metals negidridoobra]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia*, 2014, no. 1, pp. 175-197.

7. Zhigach A.F., Stasinevich D.S. Khimiia gidridov [Chemical hydrides]. Leningrad: Khimiia, 1969. 676 p.

8. Gol'tsova M.V., Artemenko Iu.A., Zhiron G.I. Gidridnye prevrashcheniia: priroda, kinetika, morfologiia [Hydride transformation: nature, kinetics, morphology]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia*, 2014, no. 1, pp. 70-84.

9. Degtyareva V.F., Antonov V.E., Belash I.T., Ponyatovskii E.G. Distortions of the F.C.C. crystal lattice of Pd₆₀Cu₄₀ alloy hydro-generated under high pressure. *Phys. Status Solidi (a)*, 1981, vol. 66, pp. 77-86.

10. Irodova A.V., Glaskov V.P., Somenkov V.A. [et al.]. Hydrogen caused ordering in PdAg alloy. *Z. Phys. Chem. N.F.*, 1989, vol. 163, pp. 53-57.

11. Flanagan T.B., Noh H. A possible role for hydrogen-induced lattice migration in alloy materials processing. *Journal Alloys & Compounds*, 1995, vol. 231, pp. 1-9.

12. Flanagan T.B., Goltsov V.A. The thermodynamics of hydrogen solution in "perfect" and defective metals and alloys. *Progress in Hydrogen*

Treatment of Materials. Donetsk: Coral Gables, Kassiopeya, 2001, pp. 37-63.

13. Antonov V.E., Antonova T.E., Belash I.T. The Pd–Ni–H system at high pressure. *Phys. Status Solidi (a)*, 1983, vol. 77, pp. 71-79.

14. Antonov V.E., Antonova T.E., Belash I.T. The Pd–Pt–H system: Phase transformations at high pressure and superconductivity. *Phys. Status Solidi (a)*, 1983, vol. 78, pp. 137-146.

15. Flanagan T.B., Balasubramaniam R., Kirchheim R. Exploring lattice defects in palladium and its alloys using dissolved hydrogen. *Platinum Metals Review*, 2001, vol. 45, no. 4, pp. 166-174.

16. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures. *Journal Alloys & Compounds*, 1995, vol. 231, pp. 35-40.

17. Watanabe K., Okuma N., Fukai Y. Superabundant vacancies and enhanced diffusion in Pd-Rh alloys under high hydrogen pressures. *Scripta Materialia*, 1996, vol. 34, no. 4, pp. 551-557.

18. Yeh X.L., Samwer K., Johnson W. Formation of an amorphous hydride by reaction of hydrogen with crystalline intermetallics glasses, *Appl. Phys. Lett.*, 1983, vol. 42, pp. 242-244.

19. Aoki K., Masumoto T. Hydrogen-induced amorphization of intermetallics. *Journal Alloys & Compounds*, 1995, vol. 231, pp. 20-28.

20. Mori K., Aoki K., Masumoto T. Hydrogen-induced amorphization of titanium-based intermetallic compounds with the D019 structure. *Journal Alloys & Compounds*, 1996, vol. 231, pp. 29-34.

21. Howe H.M. Zhelezo, stal' i drugie splavy [Iron, steel and other alloys]. Berlin: Gostekhizdat, 1923. 535 p.

22. Il'in A.A., Kolachev B.A., Nosov V.K., Mamonov A.M. Vodorodnaia tekhnologiya titanovykh splavov [Hydrogen technology titanium alloys]. Moskovskii institut stalei i splavov, 2002. 392 p.

23. Gol'tsov V.A., Gol'tsova L.F. Virtual'nyi put' chelovechestva v eru vodorodnoi tsivilizatsii [The virtual path of humanity in the era of hydrogen civilization]. *Energiia*, 2015, no. 6, pp. 57-64.

24. Gol'tsova L.F. Mirovoe vodorodnoe dvizhenie: nauchnye soobshchestva po vodorodnoi energetike i vodorodnomu materialovedeniiu – istoricheskie i sovremennye aspekty (obzor) [The world hydrogen movement: the scientific community on hydrogen energy and hydrogen materials – his-

torical and co-temporal aspects (review)]. *Al'ternativnaia energetika i ekologiia*, 2014, no. 1(141), pp. 198-211.

Получено 17.06.2016

Об авторах

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

Гольцова Мария Викторовна (Минск, Республика Беларусь) – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры порошковой металлургии, сварки и технологии материалов Белорусского национального технического университета; e-mail: goltsova@fem.donntu.org.

About the authors

Victor A. Goltsov (Donetsk, Donetsk People's Republic) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Physics Department, Donetsk National Technical University; e-mail: goltsov@physics.donntu.org.

Maria V. Goltsova (Minsk, Republic of Belarus) – Ph. D. in Technical Sciences, Senior Lecturer, Department of Powder Metallurgy, Welding and Materials Technologies, Belarusian National Technical University; e-mail: goltsova@fem.donntu.org.