

Национальная металлургическая академия Украины, Днепрпетровск

Национальные лаборатории Сандиа, Альбукерке, Нью Мексико (США)

Корпорация исследования материалов и электрохимических процессов, Туксон, Аризона (США)

Газоармированные материалы (газары) — 30-летний путь проблем и прогресса. Сообщение 1

100-летию со дня рождения моего учителя — члена-корреспондента АН УССР Константина Петровича Бунина посвящается

Представлен обзор сведений о газозвтектических материалах (газарах): история изобретения, научная база, технология производства, структура, свойства и применение, который базируется на данных, полученных автором в разное время в Украине, России, США, Японии и Китае. Особое внимание уделено способам производства и устройствам для получения газаров в лабораторном и промышленном масштабах. Часть обзора посвящена новейшему способу получения газаров, разработанному недавно в США.

Ключевые слова: пористые материалы, газары, структура, технология, свойства, применение

Введение

Историю газаров следует отсчитывать с 1980 г., когда в СССР появилась первая публикация [1], в которой было указано, что газозвтектическую реакцию можно использовать для получения пористых металлов с контролируемой пористостью, и продемонстрирована первая фотография газара на основе меди. Практически одновременно было выдано первое авторское свидетельство СССР на получение газаров. С 1980 г. эта технология развивалась весьма быстро, и за 5-6 лет были достигнуты существенные результаты, вплоть до промышленного производства. Но в СССР эти материалы использовались только для нужд аэрокосмической отрасли, публиковать информацию о них в открытой печати не разрешалось. После перестройки работы по газарам были практически полностью свернуты как в Украине, так и в России из-за отсутствия финансирования. Основные авторские свидетельства СССР были рассекречены, и появилась возможность публиковать информацию о газарах в открытых изданиях и за границей. Так, в 1989 г. появилась первая публикация о газарах на английском языке [2]. С этого момента начался второй этап в истории газаров — на мировом уровне. В 1993 г. были опубликованы первые патенты США и Германии [3, 4]. В 1995 г. украинские специалисты построили небольшую газар-установку в лаборатории военно-морских сил США (NRL). В 1996 г. — в лаборатории Министерства энергетики США (Национальные лаборатории Сандиа) под нашим руководством была построена большая промышленная установка. Исследовательские установки построены в Мичиганском технологическом университете (США) и Вирджинском университете (США). Принципиально новая газар-установка работает с 2004 г. в Корпорации ИМЭП (Аризона, США). В 1996 г. японский профессор Хидео Накадзима (Hideo Nakajima)

приехал в Украину для знакомства с газар-технологией. Затем в Украине была сконструирована печь для Японии, и украинские специалисты обучили японцев технике получения газаров. Таким образом, в Японии с 1998 г. развернулись работы по газарам и успешно ведутся по настоящее время. Также работы по газарам сейчас ведутся в Китае, где с 2008 г. начала работать промышленная газар-установка, построенная по нашему проекту (Академия наук Китая, Институт исследования металлов, проф. Сюнь Тяньин (Xiong Tianying)). С 2010 г. мы начали проектирование полупромышленной газар-установки для Пекинского университета (Университет Цинхуа, проф. Ли Яньсян (Li Yanxiang)). Насколько нам известно, ведутся работы по газарам в Германии, Корее, Бразилии и Польше. В 2009 г. в Польше на английском языке была опубликована книга «GASARS — a specific class of porous materials» [5]. К сожалению, сейчас работы по газарам в Украине ведутся вяло из-за общей экономической ситуации. Однако в свое время они сильно поддерживались Академией наук Украины, в частности такими институтами, как ФТИМС (бывший Институт проблем литья), ИПМ, ФМИ (Львов).

Развитие научных основ получения газаров

Научной основой получения газаров является газозвтектическая реакция (распад жидкости одновременно на твердую и газообразную фазы) [6-11], имеющая место при кристаллизации металлов и сплавов, насыщенных газом до определенной концентрации. Термодинамическим фундаментом этой реакции является особый тип диаграммы состояния систем металл/керамика-газ (рис. 1, а), открытый К. П. Буниным с соавторами [12] при исследовании системы железо-водород еще в 1972 г. Но только в 1979 г. решились применять эту диаграмму как научную основу

для получения высокопрочных пористых материалов с управляемой структурой – газаров. Наиболее универсальным газом для получения газаров является водород, который можно использовать для большинства металлов, исключая ряд гидридообразующих металлов. Перспективно применение газообразных углеводородов, например метана [7], хотя при этом будет наблюдаться насыщение материала углеродом. Кислород и комбинация водорода с кислородом (водяной пар) также могут быть использованы для получения газаров в приемлемом диапазоне давлений и массового производства газаров (рис. 1, б).

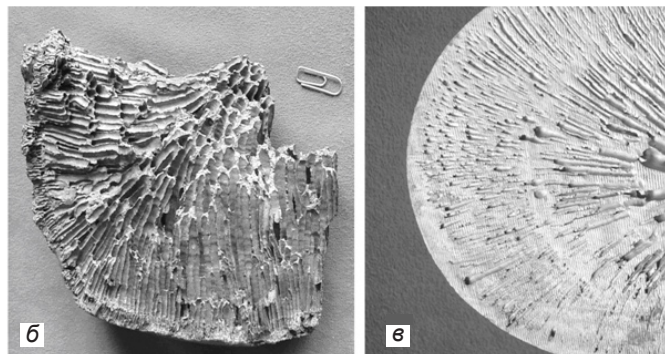
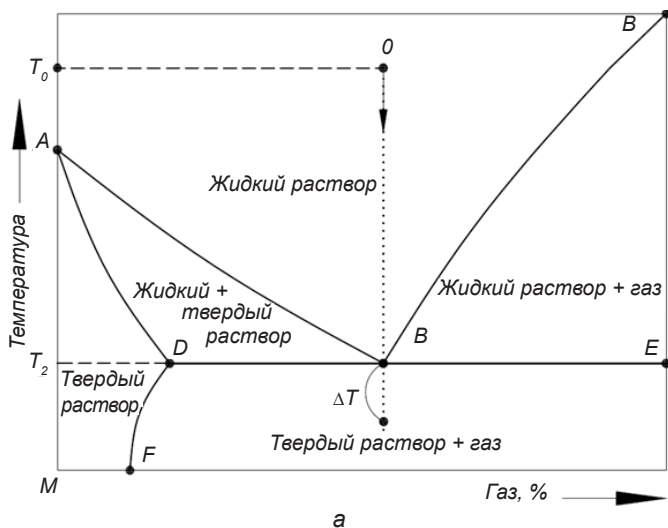


Рис. 1. Типичный вид газозвтектического равновесия (а) в двухкомпонентной диаграмме состояния металл-газ (DE – линия газозвтектического равновесия); излом слитка кипящей стали (Fe-O-газ) (б); газар на основе системы Mg-H-O (е)

Азот тоже может быть использован для получения газаров [3], но он образует с многими металлами химические соединения, что резко ограничивает его применение в газар-технологии. Более перспективно его использование в комбинации с водородом в виде аммиака и ему подобных соединений.

Кислород был предложен для получения газаров в 1987 г. Он еще более активен химически и в чистом виде может применяться только для получения газаров на основе серебра. Однако благодаря взаимодействию с углеродом и образованию газообразных окислов углерода может быть использован косвенно. Например, с XIX в. известна сотовая структура кипящей стали, которая формируется в результате газозвтектической реакции (жидкость, насыщенная кислородом и углеродом, при затвердевании распадается на твердую сталь и газообразную окись углерода).

Если кристаллизация идет направленно, то образуется упорядоченная сотовая структура, типичная для газаров (рис. 1). Это происходит в естественных условиях, без применения специальных устройств и технологий, в миллионах тонн кипящей стали. Но это явление считается скорее вредным, для получения плотной стали применяют горячую пластическую деформацию. Таким образом, миллионы тонн стальных газаров умирают, даже не появившись на свет. Нет сомнений, что это явление будет использовано в недалеком будущем для получения стальных газаров в больших масштабах.

Даже такой скромный анализ указывает на то, что для научно обоснованного получения газаров и прогноза условий его получения необходимы глубокие знания о взаимодействии газов с металлами и сплавами. Основой таких знаний являются диаграммы состояния металл-газ. Именно они дают правильный и быстрый ответ на первичный вопрос о возможности получения газаров в данной системе. Но таких диаграмм пока недостаточно, так как это довольно сложная экспериментальная работа, особенно для систем металл-водород в области температур плавления. Например, диаграмма состояния железо-водород появилась только в 1972 г. [12]. В дальнейшем нами были построены многие практически важные диаграммы состояния [13]. Именно вид этих диаграмм состояния, очень похожих на обычную эвтектику, натолкнул на мысль о возможности получения упорядоченных структур металл-водород в будущих газарах. Отдельно следует отметить, что успехам в построении диаграмм металл-водород способствовало изобретение оригинального и надежного прибора для измерения содержания водорода в металлах [14].

На базе этих диаграмм были разработаны способы получения газаров на основе меди, вольфрама, молибдена, никеля, алюминия, железа, магния, кобальта, бериллия, хрома, Ni-Ti (50/50 %) сплава, жаропрочных сплавов и керамики. Все эти способы были защищены авторскими свидетельствами СССР в 1981-1989 гг.

Кроме диаграмм состояния важно знать закономерности кристаллизации металлов, в особенности сплавов. Получение газаров на основе сложнелегированных сплавов является большой проблемой. Это связано с тем, что в сложнелегированных сплавах очень развита дендритная кристаллизация, а для получения газаров чаще всего требуется плоский ячеистый фронт кристаллизации. Как заставить сложные сплавы кристаллизоваться таким образом? Такие исследования тоже весьма кропотливые и дорогостоящие, но они совершенно необходимы для разработки надежных промышленных технологий.

Огромное значение имеют и научные исследования в области зарождения газовой фазы в жидкости и на границе кристалл-жидкость. Именно этот процесс определяет количество пор на единицу площади как в начальной стадии формирования структуры, так и при получении газаров с чередующимися пористо-монокристаллическими слоями. Управляя процессом зарождения газовых пузырьков, можно существенно изменять структуру газаров. Но и тут возникает

много проблем. В частности, до сих пор среди ученых идет спор о возможности гомогенного зарождения газа в жидкости в области температуры плавления, или для этого необходимо присутствие твердой фазы.

Совершенно недостаточно информации о механизме роста газовой фазы в контакте с жидкой и твердой фазами одновременно, особенно при наличии примесей. Именно этот процесс определяет интенсивность коагуляции пор, остановку их роста, изменение формы пор в процессе роста. Без этих знаний практически невозможно надежно получать поры заданной формы в больших объемах материала. Заметное укрупнение пор обычно наблюдается сразу после начала затвердевания и продолжается до его окончания. И только с очень большим трудом можно получать поры сравнительно одинакового диаметра длиной до 500 мм.

Таким образом, в настоящее время недостаточно фундаментальных знаний для разработки надежной, научно обоснованной технологии получения газаров в массовом масштабе. Конечно же, большое значение имеет и дизайн особой аппаратуры, в которой осуществляют газозвтектическую реакцию.

Устройства для получения газаров

Общая конструкция. Первым устройством для получения газаров (рис. 2) был герметичный цилиндр, поворачивающийся на 180°. В одном его конце была установлена плавильная печь, в другом – кристаллизатор, между ними – воронка. Металл расплавляли, после насыщения водородом установка поворачивалась на 180°, и расплав вытекал в кристаллизатор, где происходило формирование пористой структуры. У этой установки было одно достоинство – простота в конструкции и эксплуатации.

Очень быстро было замечено, что качество газаров зависит от скорости заливки металла в кристаллизатор. Но эта конструкция не позволяла регулировать скорость заливки и контролировать движение жидкости в кристаллизаторе как в процессе разлива, так и после ее окончания. Турбулентное движение расплава перед фронтом кристаллизации нарушало упорядоченность распределения пор и равномерность их размеров. Чтобы уменьшить турбулентность, использовали дозирование заливки в кристаллизатор, разливу через промежуточную емкость и даже заливку на перемещающуюся наклонную плоскость из огне-

упорного материала. Эти меры дали положительный результат, но были все же недостаточны, чтобы надежно регулировать скорость разлива и ее турбулентность.

В результате была сконструирована неподвижная установка, в которой плавильная печь располагалась в верхней части, внизу – кристаллизатор, а между ними – воронка (рис. 3). В дне плавильного тигля имелось отверстие, закрытое стопорной пробкой, закрепленной на конце керамического стержня. Этот стержень в холодной зоне соединен со стальным стержнем, выходящим через верхнюю крышку наружу. Стопор после расплавления и насыщения водородом поднимался, и расплав выливался в кристаллизатор. Регулировать скорость расплава можно было высотой подъема стопорного стержня. Однако и в этой конструкции вскоре были обнаружены серьезные недостатки. Главным из них было то, что стопорная пробка настолько прочно приваривалась к отверстию в тигле, что стопор нельзя было поднять, или стопорный стержень поднимался, а пробка разрушалась и закрывала отверстие. В результате

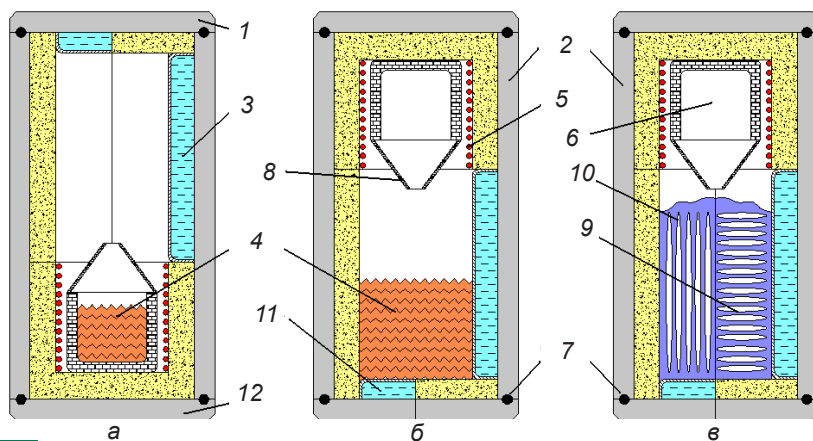


Рис. 2. Схема газар-печи, вращающейся на 180°: вид во время плавления металла и насыщения водородом (а), после поворота на 180° и заливки металла в кристаллизатор (б) и после затвердевания (в); 1 – верхняя крышка; 2 – цилиндрический корпус из нержавеющей стали; 3 – водоохлаждаемый цилиндрический кристаллизатор для получения газаров с радиальной пористостью; 4 – расплавленный металл или сплав; 5 – нагреватель (печь сопротивления или индуктор); 6 – плавильный тигель; 7 – уплотнения между крышками и корпусом; 8 – заливочная воронка; 9 – газар с радиальной пористостью; 10 – газар с параллельной пористостью; 11 – водоохлаждаемый кристаллизатор для получения параллельных пор; 12 – нижняя крышка

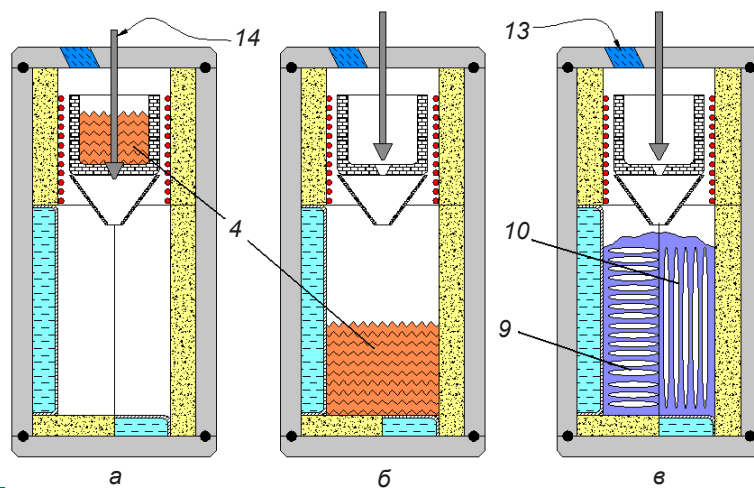


Рис. 3. Схема газар-печи (неподвижная установка): 4 – расплавленный металл или сплав; 9 – газар с радиальной пористостью; 10 – газар с параллельной пористостью; 13 – окно для визуального наблюдения или видеосъемки; 14 – керамический стопорный стержень

Примечание: обозначения на рисунке и рис. 4-10, 13 соответствуют обозначениям на рис. 2

металл затвердевал в плавильном тигле, который приходилось выбрасывать. Кроме того, при такой конструкции было практически невозможно получать газары на базе стали и более тугоплавких сплавов, так как керамический стержень при подъеме разрушался или химически взаимодействовал с расплавом, или расплавлялся.

Учитывая недостатки установки со стопором и установкой, вращающейся на 180°, была сконструирована установка, в которой тигель расположен под углом 70-120° к оси воронки с кристаллизатором (рис. 4). Во время плавления и насыщения водородом тигель располагался вертикально, а затем установка поворачивалась приблизительно на 90° и расплав через воронку выливался в кристаллизатор. Регулировать скорость заливки в этой установке можно как скоростью ее поворота, так и диаметром отверстия в воронке. Кроме того, можно производить дозированную заливку в несколько приемов. Большим достоинством является и возможность наблюдения за плавлением и кристаллизацией металла через окна, расположенные под углом 90° друг к другу. По нашему мнению, такая установка для технологической схемы плавления – насыщение водородом – кристаллизация в литейной форме наиболее перспективна.

Для изделий типа труб с радиальной пористостью перспективной оказалась конструкция, в которой заполнение кристаллизатора происходит снизу вверх через керамическую трубку, опущенную в тигель с расплавом (рис. 5). Это происходит за счет эффекта всасывания при уменьшении давления внутри герметичного холодильника. Расплавленный металл играет при этом роль гидрозатвора. Эксперименты показали, что при таком способе заполнение происходит очень быстро и с минимальной турбулентностью расплава.

Путем намораживания на погруженные в расплав водоохлаждаемые холодильники разной формы были разработаны устройства для получения газаров без традиционной литейной формы (рис. 6, 7). При такой конструкции после расплавления и насыщения расплава водородом кристаллизатор опускается в расплав. Газар направленно кристаллизуется на поверхности холодильника, образуя либо парал-

лельные поры при плоском холодильнике (рис. 6), либо радиальные поры при цилиндрическом холодильнике (рис. 7). Плоский холодильник можно поднимать вверх по мере намораживания газара подобно тому, как выращивают кристаллы методом Чохральского.

В 80-х гг. были разработаны и успешно опробованы устройства и способы непрерывного получения

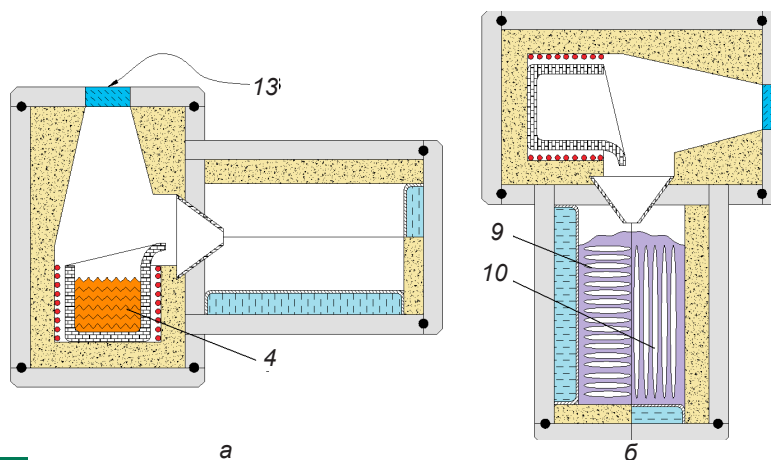


Рис. 4. Схема газар-печи, поворачивающейся на 90° для заливки металла в кристаллизатор: состояние до разливки (а); после разливки и кристаллизации (б)

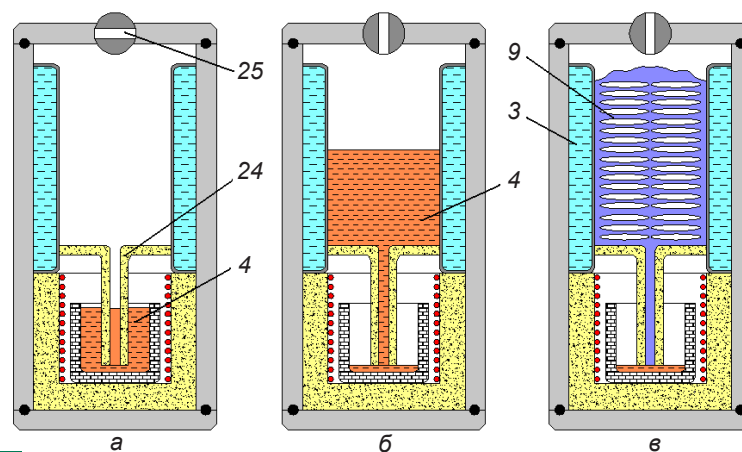


Рис. 5. Схема неподвижной газар-печи с заливкой металла в кристаллизатор путем всасывания: состояние до разливки (а), после разливки (б) и кристаллизации (в): 24 – керамическая трубка; 25 – клапан, который открывается для всасывания расплава в кристаллизатор

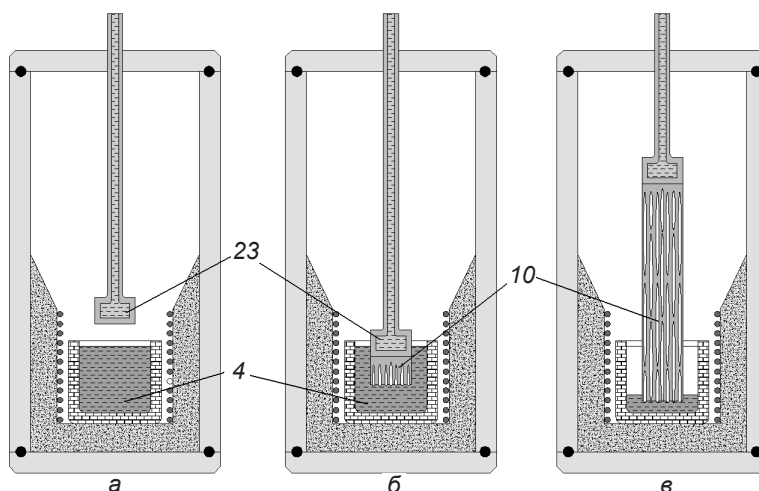


Рис. 6. Схема газар-печи для получения газаров методом вытягивания из расплава: состояние до начала кристаллизации расплавленного металла или сплава 4 (а); начало образования газара на торце водоохлаждаемого холодильника (б); окончание кристаллизации газара с параллельными порами (в); 23 – водоохлаждаемый медный кристаллизатор дискообразной формы

газов в виде лент, листов, труб и цилиндров [13]. Мы не будем подробно описывать эти устройства, так как они очень похожи на традиционные установки для непрерывной разливки стали или зонной индукционной переплавки металлов с той разницей, что вся установка заключена в герметичный кожух с контролируемой атмосферой. На рис. 8 приведены только общие схемы таких устройств.

Возможно также получение газов без литейной формы и без тигля – это переплавка монолитного стержня внутри кольцеобразного индуктора (рис. 9) в атмосфере водорода. Изменяя скорость движения стержня и положение расплавленной зоны относительно индуктора, можно изменять направление пор в газарном стержне. Форма изделий в этом случае зависит от формы сечения монолитного стержня и формы индуктора, которые должны соответствовать друг другу. Для такого рода изделий этот метод можно считать наиболее перспективным, так как при этом не наблюдается загрязнение расплава посторонними частицами от тигля и литейной формы. Недостатком этого метода является то, что очень трудно согласовывать скорость движения монолитного стержня и стержня из газа.

В 1995 г. В. Л. Найдек с соавторами запатентовали способ получения газов на основе тугоплавких металлов, гидридообразующих металлов (в частности титана) и керамики путем расплавления исходного материала электрической дугой или высокотемпературной плазмой [15]. В ФТИМС НАН Украины построена и действует установка (рис. 9), показавшая перспективность этого направления. Ионизация водорода резко повышает скорость насыщения металла и увеличивает его концентрацию до газозвтектической точки даже без применения высокого давления.

В несколько измененном варианте [16], используя возможность сканирования плазменной горелки, этим методом можно получать пористые покрытия на монолитных изделиях, расплавляя только поверхностный слой материала (рис. 10). Водород или другой активный газ подается в зону горения дуги (3000-5000 °С). Газ ионизируется и быстро насыщает небольшой объем расплавленного металла. Затем при затвердевании происходит газозвтектическая реакция, и в поверхностном слое формируется структура газара (рис. 10). Можно также использовать вместо плазмотрона лазер, но этот вариант намного дороже. Таким способом можно получать поры, закрытые с поверхности, либо поры, выходящие на поверхность (рис. 11-12, 15-16).

Если же подавать в зону дуги базовый материал в виде порошка или проволоки [16], то можно слой за слоем наращивать газар в виде изделий любой формы и любого размера (рис. 13, 15-16). В этом случае активный газ может поставляться в зону горения дуги не только в газообразном, но и в жидком со-

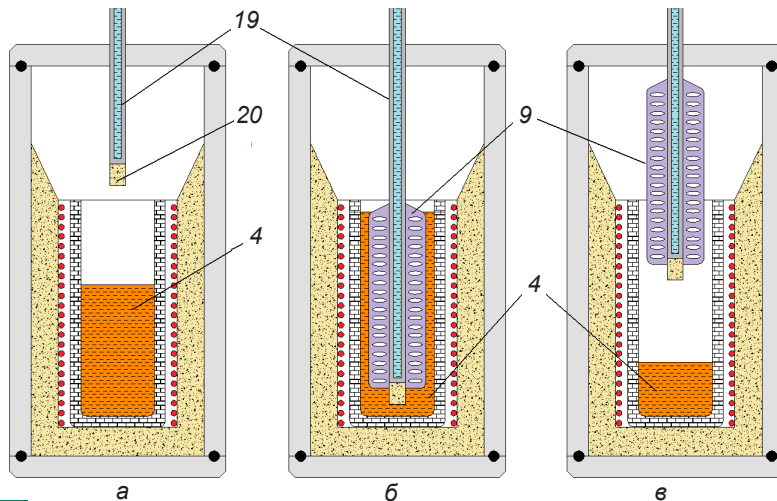


Рис. 7. Схема газар-печи для получения газов методом намораживания на цилиндрический холодильник: состояние до начала кристаллизации (а), промежуточное состояние (б); окончание кристаллизации газа с радиальными порами (в); 19 – трубчатый водоохлаждаемый холодильник; 20 – керамический чехол

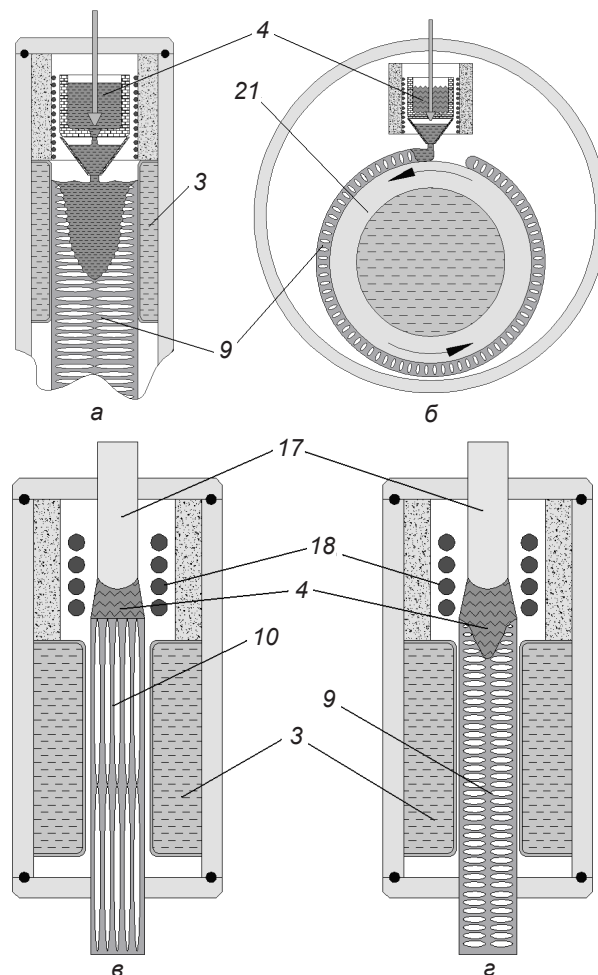


Рис. 8. Схемы газар-установок для получения газов непрерывным методом: а – заливка внутрь неподвижного кристаллизатора и вытягивание слитка вниз; б – заливка на поверхность вращающегося водоохлаждаемого цилиндра; в – переплавка монолитного стержня внутри кольцевого индуктора с получением параллельных пор (стержень и газар движутся вниз); г – переплавка монолитного стержня внутри кольцевого индуктора с получением радиальных пор (стержень и газар движутся вниз); 17 – базовый материал в виде монолитного стержня или трубы; 18 – кольцевой индуктор; 21 – водоохлаждаемый вращающийся кристаллизатор

стоянии или в виде соединений, которые разлагаются под воздействием очень высоких температур (вода,

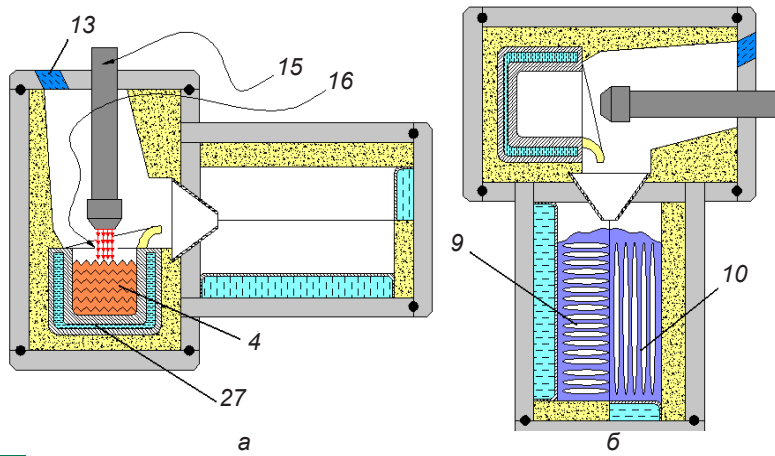


Рис. 9. Схема электродуговой (плазменной) печи для получения газов: положение печи во время плавления и насыщения водородом (а); положение печи во время заливки и застывания газа (б). 15 – плазменная горелка; 16 – поток высокотемпературной плазмы; 27 – водоохлаждаемый тигель

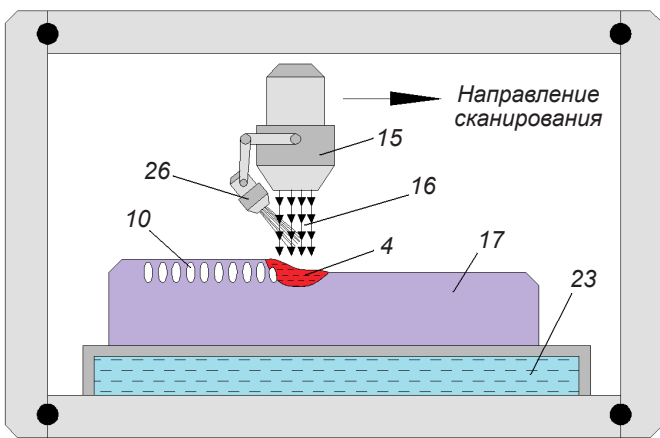
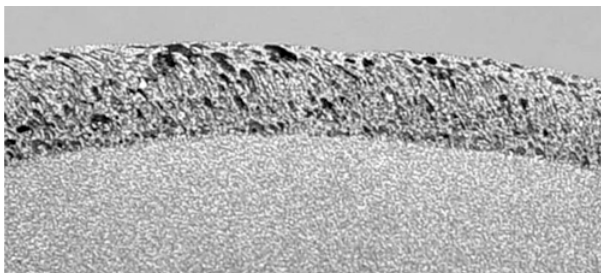
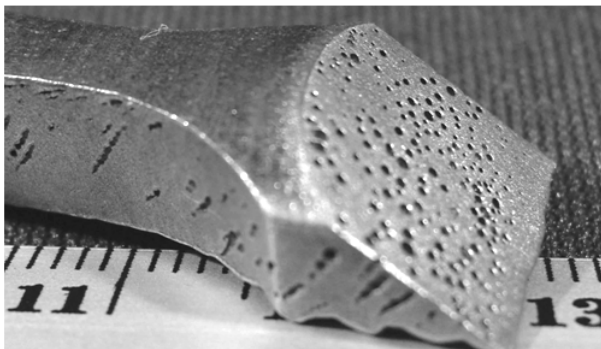


Рис. 10. Схема получения пористого покрытия на монолитных изделиях методом сканирования плазменного пучка или лазера: 10 – пористое газар-покрытие; 15 – плазменная горелка или лазер; 16 – высокотемпературная плазма либо лазерный луч; 17 – монолитный базовый материал; 26 – устройство для подачи активного газа в зону горения дуги

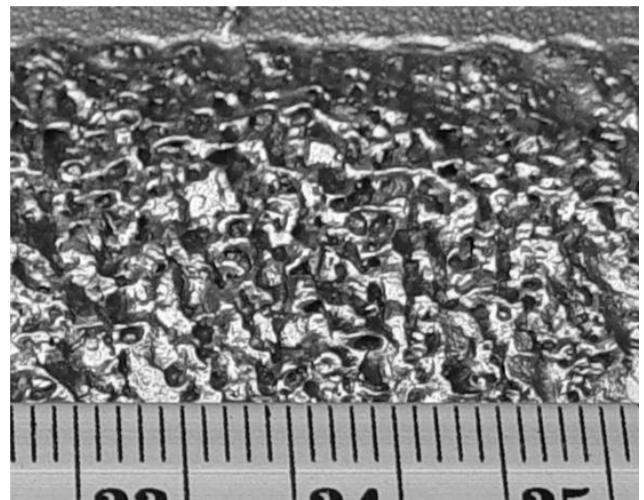


а

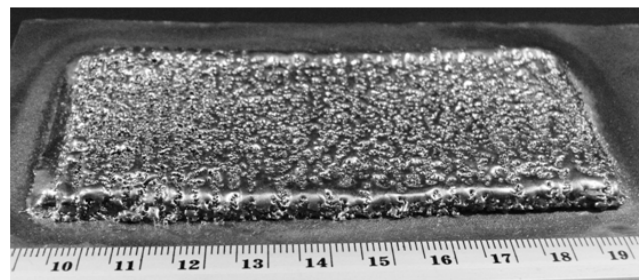


б

Рис. 11. Макроструктура пористых покрытий с монолитной наружной корочкой: никелевая бронза, Ø пор около 0,5 мм (а); нержавеющая сталь (б)



а



б

Рис. 12. Макроструктура пористых покрытий с порами, выходящими на поверхность: нержавеющая сталь (а); титан (б)

гидриды, углеводороды, окислы металлов). Для получения газов таким методом отпадает необходимость высокого давления активного газа. Другим достоинством этого метода является возможность получения газов практически любого размера и любой формы с абсолютно равномерной структурой по всему объему. Для получения изделий из газов таким методом [16] не требуется литейной формы, так как само изделие формируется слой за слоем и движение плазменной горелки контролируется компьютером. Этим способом можно получать газы на основе практически любого металла

или сплава вплоть до титана и таких тугоплавких металлов, как вольфрам и молибден. Камера, в которой происходит формирование газа (рис. 14), заполняется инертным газом при нормальном или слегка повышенном давлении, что обеспечивает безопасность и невысокую стоимость всего устройства.

Этапы технологии

Плавление и насыщение водородом (или другим активным газом). Плавление металла и насыщение его водородом обычно происходят в одном плавильном тигле, хотя возможно и предварительное плавление металла в специальном плавильном устройстве при обычном давлении и переливание расплава в газар-установку для насыщения

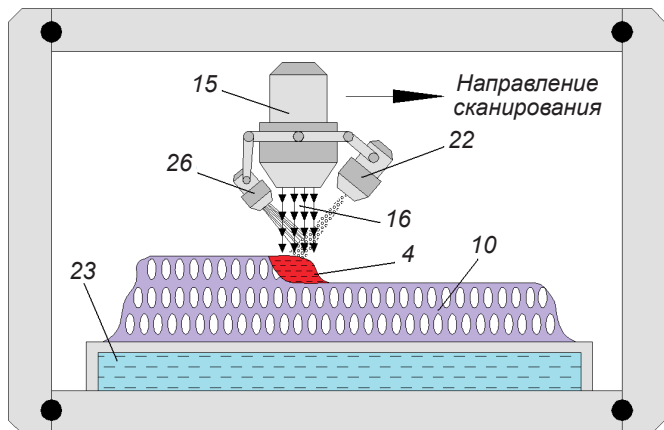


Рис. 13. Общая схема получения газов путем сканирования высокотемпературной плазменной горелки; 22 – устройство, доставляющее в зону горения дуги базовый материал в виде порошка, проволоки или ленты

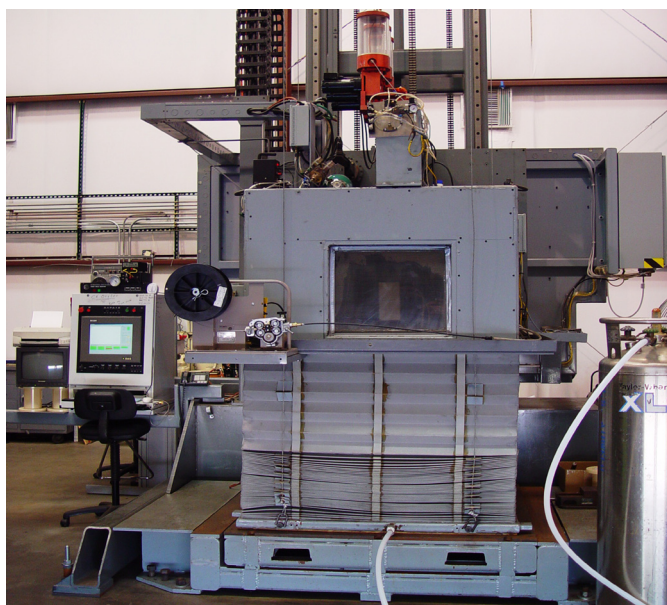
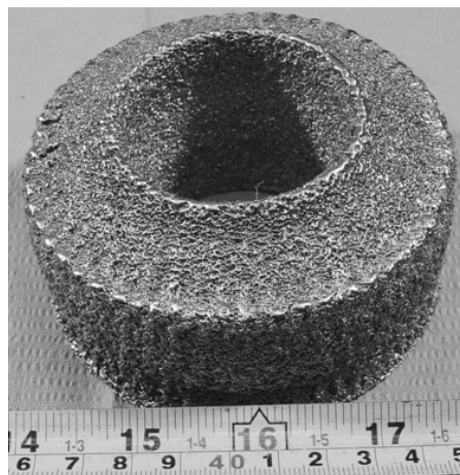


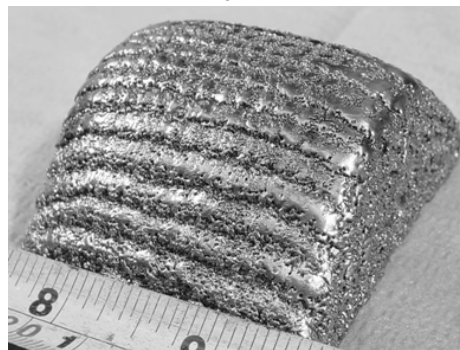
Рис. 14. Внешний вид установки для получения газов методом сканирования плазмотрона

водородом и последующего затвердевания. Для плавления можно использовать разные способы нагрева: печь сопротивления; индукционную печь; электродуговую печь [15-16]. В большинстве случаев наиболее приемлемой является индукционная печь, так как она нагревает только металл (не нагревает тигель) и меньше всего загрязняет жидкий металл неметаллическими включениями и примесями.

Для небольших объемов металла насыщение водородом до равновесного состояния не составляет большой проблемы, так как диффузия в жидкости происходит быстро. Но для большой массы металла достижение равновесия газ-металл может оказаться длительным. Кроме того, часто на поверхности расплава формируется окисный слой, который препятствует проникновению водорода в металл. Поэтому при разработке промышленных технологий необходимо предварительно изучить кинетику насыщения водородом металла и создать условия для быстрого насыщения. В свое время было предложено много технических решений для ускорения насыщения водородом больших масс расплавов, и сейчас этот важный этап технологии получения газов не является проблемным.

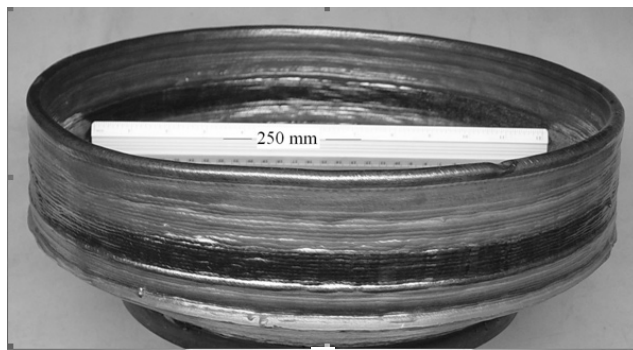


а



б

Рис. 15. Трехмерные пористые изделия из титана с открытыми порами (пористость 35-55 %)



а



б

Рис. 16. Деталь вертолета (а) из титанового газа с закрытыми порами; слоистая макроструктура при большом увеличении, являющаяся результатом послойного сканирования плазмотроном (б)

Проблема, связанная с насыщением, состоит в необходимости повышенного давления водорода для достижения необходимой его концентрации. Поэтому устройство для получения газов должно быть не просто герметичным, но и выдерживать давления до 50 атмосфер при очень высоких температурах внутри печи. Это весьма усложняет всю технологию

и делает ее дорогостоящей и недостаточно высокопроизводительной. Попытки решить эту проблему, применяя предварительное насыщение водородом или введение гидридов (или других водородсодержащих соединений) в расплав перед кристаллизацией, были неэффективны по двум причинам. Во-первых, при этом не достигается равновесие газ-металл, которое необходимо для газозвтектической реакции. Во-вторых, в любом случае, для контроля пористости и размеров пор необходимо создание повышенного давления практически для всех металлов.

В этом отношении способ получения газаров путем сканирования плазменной дуги или лазера [16] очень перспективен, так как ионизация газа резко повышает скорость насыщения расплава активным газом и увеличивает его равновесную концентрацию, достигая газозвтектического состава.

Заливка и затвердевание. При простой заливке расплава в кристаллизатор из тигля движение жидкости в кристаллизаторе очень интенсивное и бессистемно-турбулентное. Кроме того, при этом происходит массовое захватывание газа из атмосферы печи внутри расплава. Это отрицательно влияет на структуру газаров, делая ее неупорядоченной в макро- и микромасштабе.

Для получения качественных структур необходим специальный заливочный узел, который обеспечивал бы ламинарное и симметричное движение расплава внутри кристаллизатора в начале и в процессе затвердевания. В свое время было предложено несколько эффективных решений этой проблемы. Однако следует признать, что радикального решения этой проблемы просто не существует. Сифонный (наиболее спокойный) метод заливки, когда металл поступает в кристаллизатор снизу, для газаров неприемлем, так как поток жидкого металла разрушает формирующуюся структуру газара.

Затвердевание газаров – заключительный и самый сложный этап, определяющий конечную структуру и свойства материала. При газозвтектической реакции образуются две фазы разной физической природы, и подчиняются они разным законам. Твердая фаза несжимаема, и воздействию внешней среды на нее крайне слабое даже при весьма высоких давлениях. В то же время газовая фаза – летучий материал, не имеющий своей формы, и очень легко повлиять на размеры и форму пор, даже слегка изменяя давление или скорость течения жидкости, контактирующей с растущим газовым пузырьком.

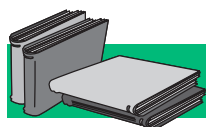
Идеальным вариантом является осуществление газозвтектической реакции в полностью неподвижной жидкости, не имеющей примесей, и при отсутствии гравитационного поля. В принципе, это осуществимо, но на практике – недостижимо, и можно только стремиться уменьшить влияние этих факторов. Для этого нами были разработаны несколько способов воздействия на затвердевающие газары, которые дали в каждом случае существенно положительные результаты. Универсального способа, позволяющего со 100% надежностью контролировать величину, размер и форму пор в каждой точке отливки газара, пока нет.

Зато в этих экспериментах были неожиданно обнаружены многие другие факторы, сильно влияющие на структуру газаров. Эти факторы позволили разработать целый ряд способов получения газаров с порами самой разнообразной формы, величины, ориентации и разного распределения в объеме отливки.

Структура газаров очень чувствительна к скорости и направлению отвода тепла при затвердевании. Обычно с увеличением скорости охлаждения возрастает пористость и уменьшается средний размер пор. Направление отвода тепла определяет ориентацию пор в газарах. Поэтому очень важно надежно контролировать эти параметры.

Все кристаллизаторы для газаров можно разделить на два класса: водоохлаждаемые и массивные (не водоохлаждаемые). Массивные кристаллизаторы намного проще и дешевле (например, медные или графитовые изложницы и трубы), но структура газаров в них отличается большой неравномерностью в направлении развития кристаллизации. Наблюдается интенсивная коагуляция пор, так как скорость охлаждения резко падает через несколько секунд после начала кристаллизации и продолжает уменьшаться до ее окончания. Поэтому массивные кристаллизаторы можно рекомендовать только для небольших изделий из газаров с толщиной сечения не более 40 мм.

Водоохлаждаемые кристаллизаторы не имеют такого недостатка. Но в первых таких кристаллизаторах было сложно контролировать равномерность отвода тепла от поверхности, от точки к точке. После многочисленных экспериментов было найдено удовлетворительное решение этой проблемы, заключающееся в многоканальной конструкции водоохлаждаемой поверхности холодильника.



ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповалов В. И. Сердюк Н. П. О диаграмме состояния системы медь-водород // Изв. вузов, Цв. металлургия. – 1980. – № 2. – С. 90-93.
2. Shapovalov V., Eremenko N. The structure and properties of composite porous materials with monolithic framework for slide bearing units. Development and application of advanced ceramics and P/M materials, International new business and high-tech research conference, 3-5 September 1989, Jyväskylä, Finland, European advanced material institute (EAMI). – P. 1-12.

3. Pat. US 5181549 (A) / Method for Manufacturing Porous Articles / V. Shapovalov (USA) – Filed: 4.04.91.
4. Pat. DE 4134337 / Exhaust gas catalyst for combustion engines and process for making same / V. Shapovalov, A. Bichuya, N. Eryomenko (German) – Filed: 17.10.91.
5. *Drenchev L., Sobczak J.* Gasars – a specific class of porous materials, Foundry research institute, Motor transport institute, Cracow-Warsaw. – 2009. – 98 p.
6. *Shapovalov V.* Structure formation behavior of alloys during gas-eutectic transformation and prospects of the use of hydrogen in alloying. 1992. Microstructural design by solidification processing. Proceedings of a symposium Materials Week'92 in Chicago, Illinois, November 1-5, 1992. – P. 207-216.
7. *Shapovalov V.* Porous Metals. 1994. MRS bulletin, April, 4. – P. 24-29.
8. *Boyko L., Shapovalov V.* Anisotropic porous metals production by melt processing. 1997. Proceedings of the 1997 International symposium on liquid metal processing and casting, Santa Fe, New Mexico (USA) February 16-19, 1997. – P. 417-426.
9. *Shapovalov V.* Formation of ordered gas-solid structures via solidification in metal-hydrogen systems. Porous and cellular materials for structural applications. Symposium held April 13-15, 1998, San Francisco, California, USA. MRS symposium proceedings volume 521. – P. 281-290.
10. *Shapovalov V., Apprill J., Baldwin M., Maguire M., Miszkiel M.*, Production of gas-solid structures in aluminum and nickel alloys by gasar processing. Proceedings of the 1999 International symposium on liquid metal processing and casting, Santa Fe, New Mexico, February 21-24, 1999. – P. 322-329.
11. *Shapovalov V.* Forming of ordered gas-solid structures via solidification in metal-hydrogen systems, Mat. Res. Soc. Vol. 521, 1998. – P. 281-290.
12. *Bunin K., Shapovalov V., Trofimenko V.* Investigation of Fe-H system at high temperatures and pressures. 1972. VICHP: 3 Molecular interactions and thermodynamics. – P. 639-640.
13. *Shapovalov V.* Metal-Hydrogen phase diagrams in the vicinity of melting temperatures. Proceedings of the 1999 International symposium on liquid metal processing and casting, Santa Fe, New Mexico, February 21-24, 1999. – P. 330-343.
14. А. с. 2809097 СССР, Установка для определения водорода в металлах / В. И. Шаповалов, Л. М. Полторацкий. – Оpubл. 14.08.79.
15. Pat. World WO9811264 / Method for the production of porous cast products / V. Naydek, V. Pereloma, V. Shapovalov, Yu. Lenda. – Filed 16.09.1996.
16. US Pat. Application Serial No. 60/956,374 / Method and apparatus for producing porous articles / V. Shapovalov, J. Withers. – Filed 16.08.2007.

Анотація

Шаповалов В. І.

Газоармовані матеріали (газари) – 30-річний шлях проблем та прогресу.
Повідомлення 1

Представлено огляд відомостей по газоевтектичним матеріалам (газарам): історія винаходу, наукова база, технологія виробництва, структура, властивості та застосування, якій базується на даних, що були отримані автором у різний час в Україні, Росії, США, Японії та Китаї. Особливу увагу приділено способам виробництва та пристроям для отримання газарів у лабораторному та промисловому масштабах. Частина огляду присвячено новітньому способу отримання газарів, який нещодавно був розроблений в США.

Ключові слова

пористі матеріали, газари, структура, технологія, властивості, застосування

Summary

Shapovalov V.

Gas-armed materials (gasars) – 30-year way of problems and progress.
Message 1

The broad review of gas-eutectic materials (gasars) is presented: history of invention, scientific base, production technology, structure, properties, and application. The review is based on experimental data obtained by the author in Russia, Ukraine, USA, Japan, and China from 1979 to the present time. Gasar production methods and designs of gasar devices for laboratory and industrial manufacturing are discussed. A part of the review is dedicated to last results obtained in USA using fundamentally new method and device.

Keywords

porous materials, gasars, structure, technology, properties, application

Поступила 24.11.10