

В. И. Шаповалов

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск
 Национальные лаборатории Сандиа, Альбукерке, Нью-Мексико (США)
 Корпорация исследования материалов и электрохимических процессов, Тусон, Аризона (США)

Газоармированные материалы (газары) – 30-летний путь проблем и прогресса. Сообщение 2

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

Структура газаров

Общее строение слитка. Кристаллизация газаров в отличие от известных материалов сопровождается увеличением объема в 2-3 раза. Поэтому форма и строение слитка газара имеют свои особенности. Обычный слиток газара покрыт монолитной коркой и у него нет традиционной усадочной раковины, а в верхней его части есть нарост, образованный вытесняемой во время образования газара жидкостью (рис. 1). Л. В. Бойко [1] удачно назвала это образование «чалмой» (turban), которая образуется в результате периодического выдавливания и последующего затвердевания жидкого металла на поверхности слитка. Внутри «чалмы» имеются плоские газовые полости, по количеству которых можно определить сколько раз жидкий металл выдавливался из-под твердой корки на поверхности затвердевающего слитка.

Внутри слитка могут наблюдаться разные варианты распределения пор. В наилучшем варианте пористость во всем слитке распределена равномерно (рис. 2, а), но часто встречаются отклонения: внутри слитка образуются либо

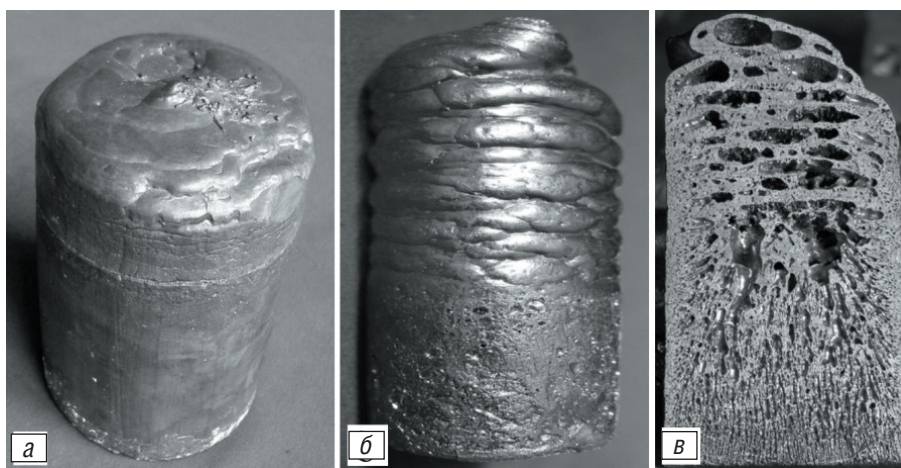


Рис. 1. Варианты внешнего вида слитка газара (а, б) и продольное сечение слитка с чалмой (в) (диаметр слитков около 100 мм)

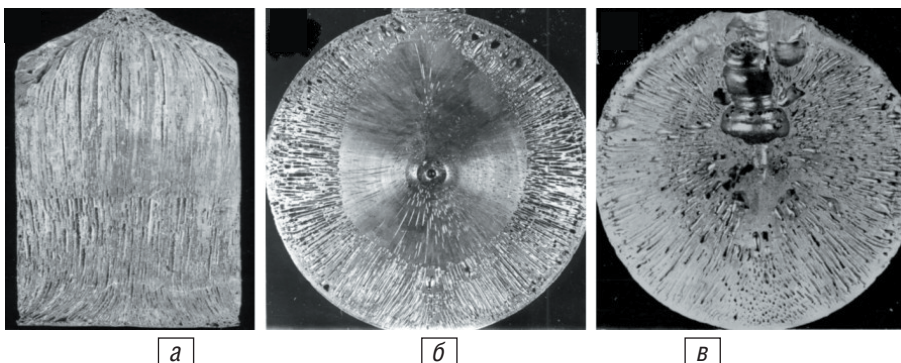


Рис. 2. Основные варианты макроструктуры слитков газара: пористость равномерная по всему объему – цилиндрический слиток Ø 100 мм (а); монолитный участок в центральной части слитка – шаровидный слиток Ø 200 мм (б); бесформенная полость в центральной части – шаровидный слиток Ø 200 мм (в)

монолитные участки, либо большие полости (рис. 2, б, в).

Поровая структура. Структура газаров поражает своим разнообразием, ее вполне можно сравнить со структурами многофазных сплавов. Это удивительно, так как ожидать большого разнообразия в системе газовый пузырек – жидкость или газовый пузырек – кристалл было невозможно. Но, тем не менее, оказалось, что это так.

Классический вариант структуры газаров при

направленной кристаллизации – это эллипсоидальные поры, ориентированные в направлении кристаллизации (рис. 3, а). Соотношение длины и диаметра пор можно изменять, используя перечисленные выше приемы. Таким образом, можно добиться получения почти сферических пор (рис. 3, б) либо практически цилиндрических (рис. 3, в).

Изменение давления при затвердевании, как правило, влечет за собой формирование конусообразных сужающихся или расширяющихся пор. Но в других условиях (например, при другой концентрации водорода в расплаве) изменение давления приводит к остановке роста пор как при повышении, так и понижении давления. Это позволяет получать структуры с чередующимися пористыми и монолитными слоями (рис. 4).

Обычно форма пор в сечении идеально круглая. Но при отклонениях концентрации водорода от газозвтектической точки в отрицательную сторону наблюдается формирование пор по границам металлических дендритов, повторяющее их характерные внешние очертания (рис. 5, а). При значительных отклонениях концентрации водорода от газозвтектической точки в положительную сторону наблюдается формирование структуры коагулирующих пор (рис. 5, б), напоминающих структуру пены. Такого типа структуры могут формироваться также и при уменьшении давления во время кристаллизации. В промежуточных условиях формируются поры овальной формы (рис. 5, в).

В многокомпонентных сплавах может наблюдаться образование оgranенных пор (рис. 6, а, б) либо пор разной формы в одном макрообъеме (рис. 6, в).

Поверхность пор в газарах всегда чистая от посторонних частиц и обычно зеркально гладкая (рис. 7, а). Но она может быть и шероховатая, если на поверхности пор выходят оgranенные кристаллы (рис. 7, б), или микрошероховатая (рис. 7, в).

В определенных условиях наблюдается образование гладкой, но волнистой поверхности (рис. 8) при разной общей геометрии пор. Волнистость обусловлена колебаниями давления жидкости и концентрации водорода на фронте кристаллизации, в результате которых размер растущего пузыря

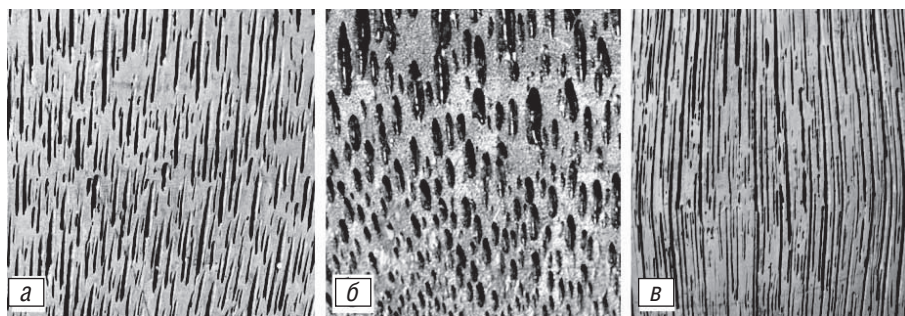


Рис. 3. Эллипсоидальные (а), сфероидальные (б) и цилиндрические (в) поры в газарах на основе магния (диаметр пор около 1 мм)

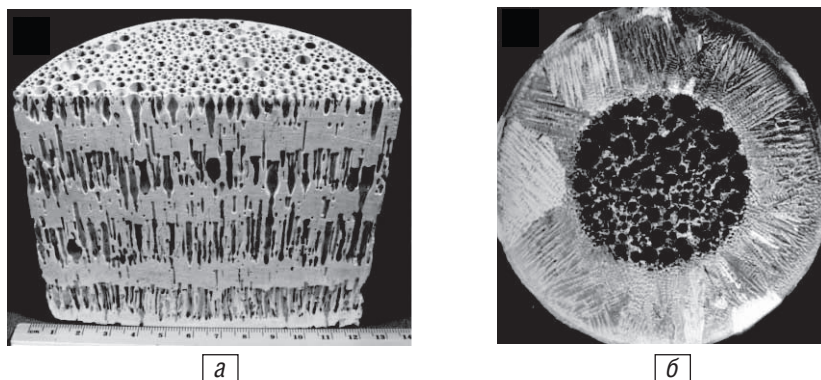


Рис. 4. Вид пористо-монолитных структур в магниевом (а) и никелевом (б) газарах

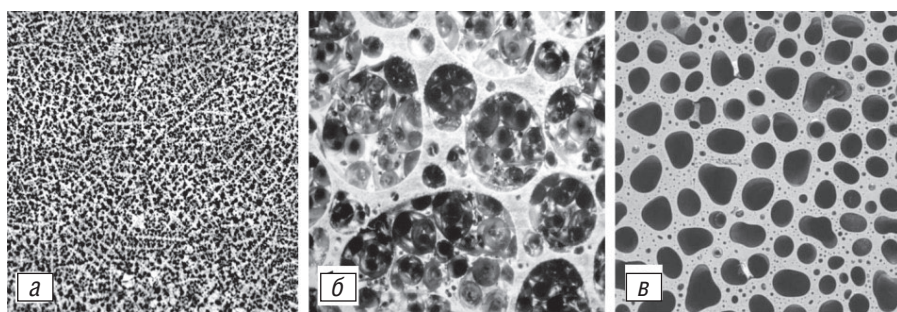


Рис. 5. Дендритная пористость (а), квазипенистая структура (б), овальная пористость (в)

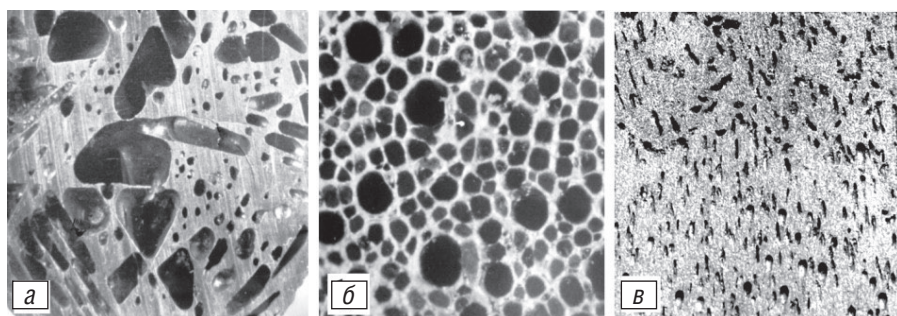


Рис. 6. Оgranенные поры в газарах: «алмазная» оgranка (а); четырехгранная оgranка (б); комбинация трех видов формы пор в одном объеме (в)

изменяется. Соответственно изменяется и диаметр поры. В принципе, этот процесс управляем, и по желанию можно получать формы разной волнистости.

Размеры пор в газарах можно изменять в очень широком диапазоне – от 5 мк до 10 мм (рис. 9, а, б). Значит, можно получать газары даже в виде трубы правильной формы, не используя специальной аппаратуры для получения трубных отливок (рис. 9, а).

В газарах на основе керамики встречается так называемая строчечная структура. В этом случае поры встраиваются преимущественно в виде ровных цепочек, ориентированных вертикально (рис. 10).

Структура деформированных газаров. Пластическая деформация газаров любым способом, приводящим к их уплотнению, сопровождается сильным изменением структуры и свойств. После уплотняющей деформации (холодной или горячей) на месте каждой поры остается след в виде зигзагообразной линии (рис. 11), который нельзя назвать границей зерна. Это очень устойчивое образование, являющееся барьером для движения вакансий и дислокаций. В результате после деформации, особенно холодной, прочность материала сильно повышается, намного превышая прочность монолитного материала такого же химического состава.

Это объясняется как накоплением дислокаций во время пластической деформации, так и появлением новых образований – бывших пор (ex-pores), которые являются практически непреодолимым препятствием для движения дислокаций. Структура экс-пор пока не исследована, так как это требует новых методик и электронной микроскопии высокого разрешения.

Завершая раздел о структуре газаров, следует заметить, что словосочетание, которое придумали в Японии для названия газаров (лотос структура – «lotus structure»), очень неудачное по нескольким причинам. Во-первых, геометрически ничего общего структура газаров с формой цветка лотоса не имеет, японские авторы имели в виду корень лотоса, который вообще редко кто видел. Во-вторых, в зависимости от многих факторов газары могут иметь огромное

многообразие пористых структур, как было показано выше. В-третьих, газары были названы газарами еще в 1984 г., а в 1998 г. в Сан-Франциско на конференции по пористым материалам работала секция под названием «газар-технология» [2] и термин укоренился практически во всем мире, кроме Японии.

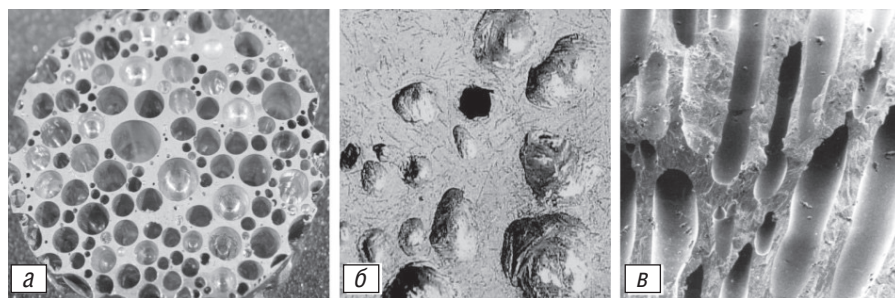


Рис. 7. Поверхность пор в газарах: зеркально гладкая (а); макрошероховатая (б); микрошероховатая – матовая (в)

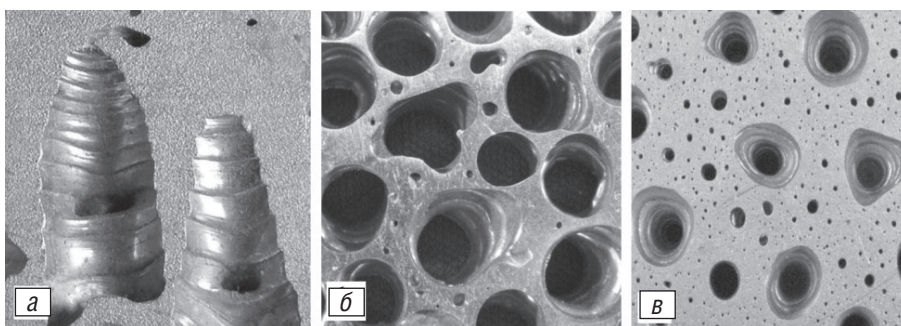


Рис. 8. Волнистость поверхности в сужающихся (а), цилиндрических (б) и расширяющихся (в) порах (диаметр пор около 3 мм)

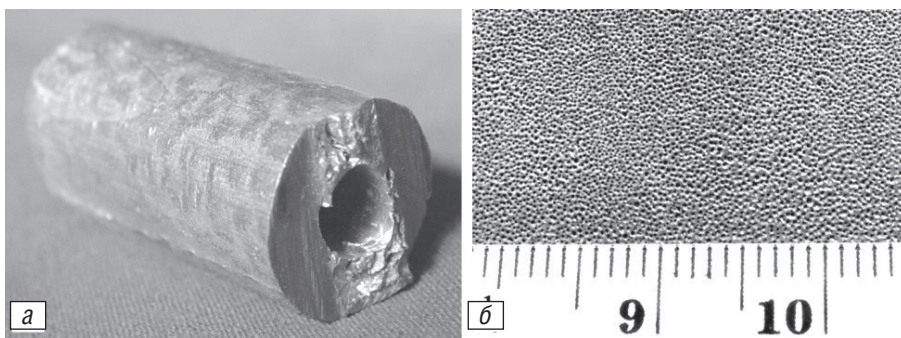


Рис. 9. Различный диаметр пор в газарах: одна пора (\varnothing 13 мм) в цилиндрической отливке (а); газар с \varnothing пор 25 мк (б)

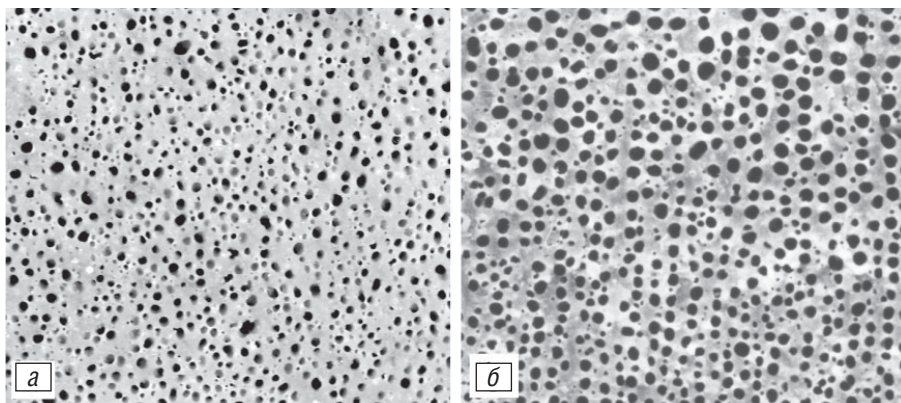
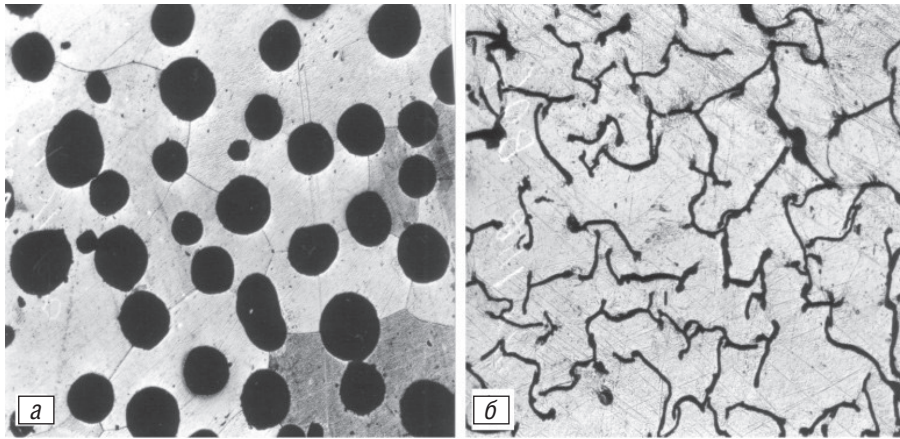


Рис. 10. Структура газара на основе окиси алюминия: типичная структура (а); строчечная структура (б)



поражает тот факт, что при сравнительно высокой пористости (до 30 %) и размерах пор до 150 мк, прочность газа превосходит прочность монолитного материала, полученного в аналогичных условиях (рис. 12, а). Это поразительное свойство газов вначале вызвало недоверие в кругах материаловедов. Но после многочисленных испытаний на самом высоком уровне (Массачусетский технологический институт, 1995 г. [3]) это свойство газов было признано во всем мире. Пока этот факт не нашел глубокого теоретического объяснения, имеется только общее предположение, что

Рис. 11. Структура медного газа до деформации: пористость 35 %, средний диаметр пор 50 мк (а); тот же газ после холодной пластической деформации волочением – пористость 2 % (б)

Механические свойства газоров

Поскольку структура газоров формируется из жидкого состояния и базовый материал не содержит вспенивающих добавок, резко снижающих механические свойства, то прочность газоров намного превосходит прочность других пористых материалов, в частности спеченных (таблица, рис. 12). Особенно

данное явление является следствием своеобразного макроструктурного упрочнения. Иными словами, в результате естественных процессов при кристаллизации газоров формируется арочная структура (подобная ажурной структуре мостов и башен), приводящая к оптимальному варианту распределения напряжений в макрообразце.

Результаты испытаний на сжатие пористого титана

Материал	Плотность, %	Начальный диаметр, мм	Конечный диаметр, мм	Начальная длина, мм	Конечная длина, мм	Мак нагрузка, кг	Напряжение, МПа
Спеченный титановый порошок	39-43	10,0	10,75	10,0	9,25	3200	410

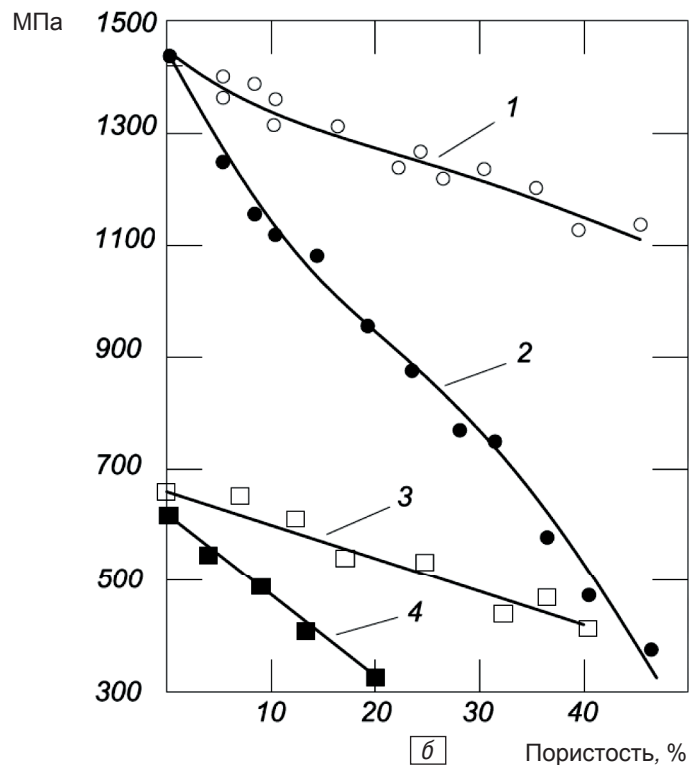
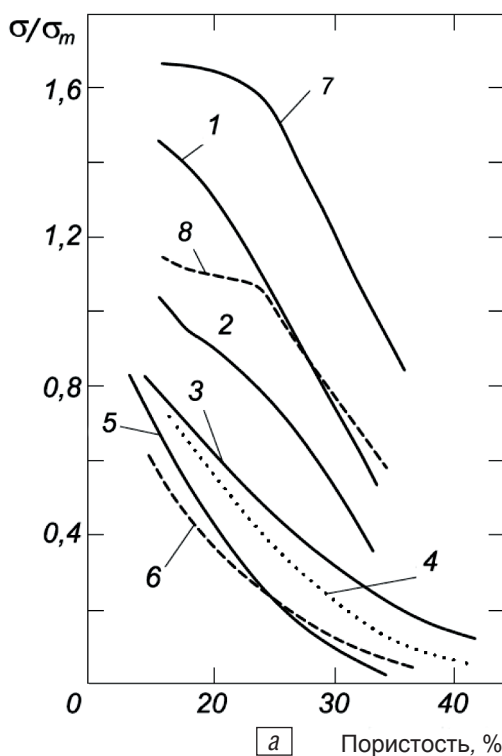


Рис. 12. Прочностные характеристики газоров и некоторых пористых материалов: относительная прочность (а) (1 – газор на основе меди, предел текучести; 2 – газор на основе меди, предел прочности; 3 – спеченные медные волокна, предел прочности; 4 – спеченные никелевые волокна, предел прочности; 5 – спеченный железный порошок, предел прочности; 6 – спеченный порошок вольфрама; 7 – предел текучести медного газа по монолитному сечению; 8 – предел прочности медного газа по монолитному сечению); предел прочности (б) (1 – газор на основе стали мартенситного класса; 2 – эта же пористая сталь, полученная спеканием порошка; 3 – газор на основе титанового сплава; 4 – тот же сплав, полученный спеканием порошка)

Применение газаров

Применение газаров в современном машиностроении заслуживает более подробного описания. Приведем некоторые примеры.

Использование газаров в качестве фильтров позволяет значительно повысить производительность за счет увеличения давления жидкости или газа. Кроме того, фильтры из газаров можно подвергать практически полной регенерации методом обратного течения. Такие фильтры имеют меньшее гидравлическое сопротивление и не требуют замены.

Подшипники из газаров за счет высокой прочности можно использовать при больших нагрузках. Они впитывают значительно больше смазки без заметного снижения прочности вплоть до 50 % пористости. За счет анизотропной ориентации пор они не теряют смазку и могут работать дольше обычных.

Пористые элементы в электрохимических источниках тока, если они сделаны из газаров, не рассыпаются даже при больших механических нагрузках, вибрации и длительной эксплуатации.

Фрикционные материалы из газаров особенно перспективны для тормозов автомобильных, авиационных колес и железнодорожного транспорта. Это связано с их высокой прочностью и возможностью обеспечения необходимой ориентации пор относительно плоскости трения.

Можно получать газары со структурой, очень близкой к естественной структуре кости. Поэтому их использование в качестве имплантантов и материалов протезирования костей весьма перспективно. Они обладают малым удельным весом и прочно срастаются с костной тканью.

Несомненные преимущества имеют газары и как легкие конструкционные материалы для использования в авиационной и космической технике, так как их прочность, особенно при высокой степени пористости, намного выше прочности традиционных пористых металлов и сплавов.

Возможность регулировать форму и ориентацию пор в газарах позволяет достичь большей эффективности и равномерности распыления или смешения жидкостей и газов в двигателях, химических реакторах, кондиционерах и т. п.

Прочность и сравнительно низкое сопротивление течению жидкости и газа дает газарам (с цилиндрическими порами) преимущества в разделителях газа и жидкости, капиллярных насосах, носителях катализаторов, тепловых трубках, пламягасителях, композиционных материалах, поглотителях нейтронов и электромагнитного излучения, конденсаторах жидкостей из пара.

Высокая пластичность и герметичность (в случае эллипсоидальных или сферических пор) позволяют изготавливать из газаров прекрасные высокотемпературные уплотнители и термоизоляционные прокладки.

Особо следует отметить, что газары можно использовать в принципиально новых направлениях, где обычные пористые металлы и сплавы из-за

своей структуры и свойств применять либо невозможно, либо нерационально. Например, газары с замкнутыми порами могут служить эффективными аккумуляторами водорода [7]. Концентрация водорода в них может достигать 1,5 % (по массе), что сравнимо с гидридными аккумуляторами. Но газары значительно дешевле.

Газары с крупными порами на основе сталей и чугунов из-за невысокой их стоимости можно использовать как оригинальный и весьма привлекательный декоративный материал в строительстве, при изготовлении светильников, бытовой аппаратуры и т. п.

Сотовая структура и высокая теплопроводность в направлении ориентации пор могут сделать газары конкурентоспособными при изготовлении поглотителей солнечной энергии как на Земле, так и в космосе.

Газары с непрерывными цилиндрическими порами, обладая большой удельной поверхностью, очень быстро отдают и принимают тепло при контакте с жидкостями и газами. Поэтому их использование в теплообменниках резко уменьшит металлоемкость и повысит производительность соответствующих агрегатов.

Выводы

По нашему убеждению газары – материалы, которые могут занять достойное место в ряду пористых конструкционных и функциональных материалов. Это связано с их разнообразной структурой, свойствами и возможностью широкого использования [4-13].

Но пока в технологии их получения имеются серьезные проблемы, главной из которых является необходимость использования аппаратуры повышенного давления и водорода как главного породообразователя. Вторая большая проблема – сложность получения больших объемов газаров, имеющих равномерно распределенную структуру и свойства. Еще одна очень сложная проблема – получение газаров на основе многокомпонентных сплавов, в том числе на основе гидридообразующих металлов.

Однако, как было показано выше, эти проблемы могут быть решены в ближайшем будущем: для этого необходимы более глубокие исследования теории взаимодействия газов с металлами в области температур плавления и кристаллизации. Пока таких данных недостаточно. Например, отсутствуют глубокие теоретические основы газозвтектической реакции в ее зарождении и развитии, хотя в этом направлении и предпринимаются усилия ученых-теоретиков [8, 10, 11].

Другой путь развития технологии получения газаров – поиски принципиально новых путей осуществления газозвтектической реакции. Например, большие перспективы открываются в связи с изобретением метода сканирования плазменного пучка или лазерного луча с послойным наращиванием пористых изделий без использования литейной формы Scan-Gasar Process [14].

Благодарности

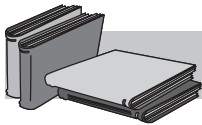
Выражаю глубокую благодарность сотрудникам лаборатории «Сплав» в Украине, которые в 1972-1989 гг. сделали возможным на разных этапах получение принципиально новых пористых материалов: В. Трофименко, Л. Полторацкому, Н. Сердюку, Л. Бойко, Н. Еременко, А. Тимченко, А. Семику, А. Чуприне, В. Карпову, М. Власовой, В. Онуфриенко, В. Финк, В. Куцинскому, Н. Антиповой, О. Данченко, А. Титкову, Е. Черных, В. Долженкову, Д. Запольскому, А. Ильиных, Т. Лысенко, А. Бичуе, А. Толстенко, А. Афанасьеву, П. Буланому, О. Тишину, В. Крюкову, А. Зозуле, П. Якубовичу, А. Шматовскому, В. Высоцкому, В. Олесику, В. Немоге, В. Хавалджи, С. Окара, И. Белому, Н. Дженкову, Ю. Дукельскому, Ю. Костыре, В. Петрову, В. Шевцову, В. Заике, Ю. Метельскому, Е. Арах, С. Беляеву, А. Костюченко, В. Заиченко.

Я также благодарен целому ряду украинских ученых и организаторов науки, которые в свое время поддержали организацию лаборатории «Сплав» и внесли творческое участие в развитие этого научного направления. Их имена даже не требуют комментариев – это: Б. А. Патон, В. И. Трефилов, А. Н. Подгорный, Ю. Н. Таран, В. Л. Найдек, В. В. Панасюк, С. А. Фирстов, С. Н. Конюхов, Д. Ф. Чернега, В. И. Похмурский, В. А. Переломы, Н. С. Климкович.

Большая благодарность сотрудникам Национальной лаборатории Сандиа (США) М. Магвайру, Б. Хамметеру, Ф. Заннеру за творческое участие в освоении промышленного производства газаров в США, а также Р. Деккеру за возможность представить газар-технологии в США (1989 г.).

Отдельная благодарность моему соавтору по патенту США на получение газаров плазмо-сканирующим способом доктору Д. Визарсу (корпорация исследования материалов и электрохимических процессов).

Специальная благодарность профессорам Китая (Сюн Тяньин и Ли Яньсян) и Японии (Сюнро Ямагути и Хидео Накаджима) за внедрение наших научных и технологических разработок в этих странах.



ЛИТЕРАТУРА

1. *Boyko L., Shapovalov V.* Anisotropic porous metals production by melt processing. Proceedings of the 1997 International symposium on liquid metal processing and casting (February 16-19, 1997). – Santa Fe: New Mexico, 1997. – P. 417-426.
2. *Shapovalov V.* Formation of ordered gas-solid structures via solidification in metal-hydrogen systems. Porous and cellular materials for structural applications. MRS symposium proceedings (April 13-15, 1998). – San Francisco: California, USA. – 1998. – V. 521. – P. 281-290.
3. *Simone A. E., Gibson L. J.* Tensile strength of porous copper made by the gasar process. Acta mater. – 1996. – V. 44, № 4. – P. 1437-1447.
4. MRS symposium proceedings, porous and cellular materials for structural applications (April 13-15, 1998). – San Francisco: California, USA. – 1998. – V. 521. – P. 253-290
5. *Boyko L., Shapovalov V.* Advantages of gasar-materials for brake shoes and plates. 20-th annual brake colloquium & exhibition, Phoenix: Arizona (October 6-9, 2002). – Paper № 72. – 35 p.
6. *Shapovalov V.* Prospective applications of gas-eutectic porous materials (gasars) in USA. Materials science forum Trans tech publications, Switzerland. – 2007. – V. 539-543. – P. 1183-1187.
7. Patent № 6520219, US. Method and apparatus for storing compressed gas / V. Shapovalov, R. Loutfy. – Filed: August 31, 2001.
8. *Drenchev L., Sobczak J.* Gasars – a specific class of porous materials. – Foundry research institute, Motor transport institute, Cracow-Warsaw, 2009. – 98 p.
9. *Banhart J.* Manufacturing, characterization and application of cellular metals and metal foams, progress in material science. – 2001. – V. 46. – P. 559-632.
10. *Yuan Liu, Yanxiang Li.* Metal-gas eutectic growth during unidirectional solidification. Metallurgical and materials transactions A. – 2006. – V. 37, № 9. – P. 2871-2877.
11. *Yuan Liu, Yanxiang Li.* Theoretical analysis of bubble nucleation in gasar materials, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2003. – V.13, № 4. – P. 830-834.
12. *Banhart J.* Foams manufacturing routes for metallic; JOM. – 2000. – V. 52, № 12. – P. 22-27.
13. *Ashby M. F.* and others; Metal foams, A Design Guide. – Printed in USA, 2000. – 251 p.
14. Patent application serial No. 60/956,374, US. Method and apparatus for producing porous articles / V. Shapovalov, J. Withers. – Filed: August 16, 2007.

Ключові слова

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

Анотація

Шаповалов В. І.

Газоармовані матеріали (газари) – 30-річний шлях проблем і прогресу. Повідомлення 2

Представлено огляд відомостей про газоевтектичні матеріали (газари): історія винаходу, наукова база, технологія виробництва, структура, властивості та застосування, який базується на даних, отриманих автором в різні періоди в Україні, Росії, США, Японії та Китаї. Особливу увагу приділено способам виробництва та пристроям для отримання газарів у лабораторному та промисловому масштабах. Частина огляду присвячена новітньому способу отримання газарів, який нещодавно розроблено в США.

Summary

Shapovalov V.

Gas-armed materials (gasars) – 30-year way of problems and progress. Message 2

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 former 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 24.11.09

УДК 669.162.22:477

**Ю. В. Филатов, А. Н. Рыженков, А. В. Емченко, В. Е. Попов, А. И. Дрейко,
С. Л. Ярошевский, И. В. Мишин**

ЗАО «„Донецксталь“-МЗ», Донецк
Донецкий национальный технический университет, Донецк

Опыт работы доменных печей на коксе улучшенного качества и замены природного газа пылеугольным топливом

Рассмотрены технология и эффективность доменной плавки с применением кокса улучшенного качества (кокс «Премиум»). В результате реализации данной технологии содержание серы в коксе снизилось на 0,2-0,3 %, показатели прочности и истираемости составили 88,3 и 89,3 %, 6,55 и 6,50 % соответственно, выход фракции кокса +80 снизился до 3 %. Использование кокса на доменной печи № 1 ЗАО «„Донецксталь“-МЗ» позволило снизить расход кокса на 4,2 и 5,1 % и существенно повысить производительность. Применение опытного кокса способствовало повышению температуры дутья, выводу из его состава природного газа (ПГ), увеличению расхода пылеугольного топлива (ПУТ) и, соответственно, эффективности доменной технологии. Технология внедрена в промышленную эксплуатацию с марта 2009 г.

Ключевые слова: кокс «Премиум», пылеугольное топливо, горячая прочность кокса, реакционная способность кокса

Отечественный и зарубежный опыт показывают, что развитие и эффективность доменной технологии в последние 30 лет в значительной мере определены применением пылеугольного топлива (ПУТ), расход которого повысился на 1 т чугуна от 0 до 200-250 кг; доля замены им кокса возросла до 40-45 %, что определило снижение расхода последнего до 250-350 кг/т чугуна [1].

Освоение так называемой малококсовой технологии способствовало повышению времени пребывания шихты в печи и рудных нагрузок на кокс от 3-4 до 5-7 т/т, а также снижению в печи доли кокса. Поэтому закономерно, что переход на такую технологию определил необходимость значительного повышения качества кокса.

В доменном цехе ЗАО «„Донецксталь“-МЗ» в