

2. Gazy w metalach

Metalowe materiały (media) wysokoporowate, zwane także nieprecyzyjnie pianami (piankami, pianometalami) o porowatości otwartej i zamkniętej, wytwarzane metodami ciekłofazowymi, można umownie podzielić na [125]:

- monolityczne (układy metal-gaz, metale porowate, celularne i gąbki metalowe),
- kompozytowe (układy metal-gaz-ceramika, w których składnik ceramiczny jest zwarty w postaci cząsteczek / granulek bądź pusty w postaci mikrosfer / cenosfer; w ostatnim przypadku takie materiały nazywane są pianami syntaktycznymi),
- gazary (konwencjonalne bądź hybrydowe).

Niezależnie od mechanizmów powstawania do zainicjowania procesu tworzenia się gazarów niezbędna jest obecność gazów w ciekłym metalu. Jest to warunek *sine qua non* zaistnienia struktur o ukierunkowanej porowatości, bez względu na to, czy gazy biorą bezpośredni, czy pośredni udział w tworzeniu gazarów.

Ogólną postać prawa Sievertsa, określającego zależność zawartości gazu w metalu c_g od temperatury T i ciśnienia gazu p_g wyraża równanie [46, 128]:

$$c_g = B e^{-\frac{H}{kT}} \sqrt{p_g} \quad (1)$$

gdzie:

B – stała liczbowa,

k – stała Boltzmanna ($k = R/N_A$, R – stała gazowa, N_A – liczba Avogadra),

H – entropia dyfuzji gazu w metalu.

W wyniku logarytmowania obu części równania (1) otrzymujemy:

$$\ln c_g = \ln \left(B e^{-\frac{H}{kT}} \sqrt{p_g} \right) = \ln B + \ln \left(e^{-\frac{H}{kT}} \right) + \ln \sqrt{p_g} = B' - \frac{A'}{T} + 0,5 \ln p_g \quad (2)$$

gdzie $B' = \ln B$, a $A' = H/k = \text{const}$, jeśli $H = \text{const}$.

Równanie Sievertsa przyjmie zatem następującą znaną postać:

$$\ln c_g = -\frac{A'}{T} + B' + 0,5 \ln p_g \quad (3)$$

W stałej temperaturze równanie (1) można zapisać jako:

$$c_g = D \sqrt{p_g} \quad (4)$$

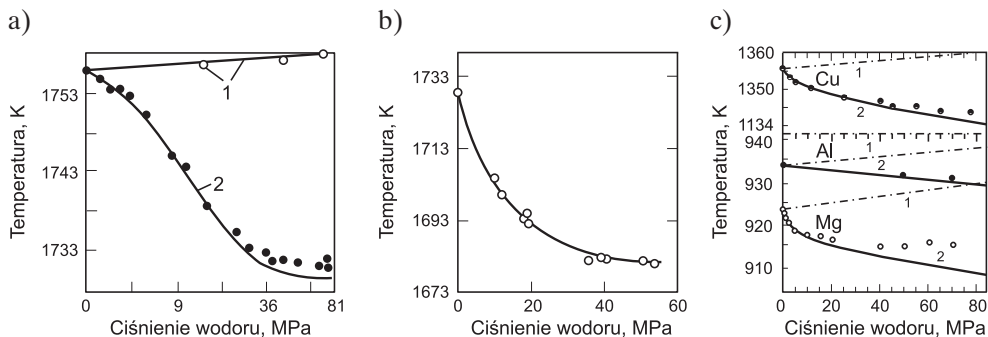
w którym $D = B e^{-H/kT}$. Stała D zwana jest niekiedy współczynnikiem rozpuszczania lub stałą Sievertsa, a równanie (2) można przedstawić jako:

$$\ln c_g = F + 0,5 \ln p_g \quad (5)$$

gdzie $F = B' - A'/T$.

Należy mieć na uwadze, iż w powyższych rozważaniach zakłada się słuszność prawa Sievertsa dla względnie niskich zawartości fazy gazowej, zarówno dla fazy stałej, jak i ciekłej, czyli wysokie podobieństwo dwuetapowych mechanizmów rozpuszczania się gazu w obydwu różnych fazach. Wedle przyjętych pojęć klasycznych etap pierwszy polega na dysocjacji cząsteczek gazu na granicy faz, zaś etap drugi na dyfuzji atomów / jonów do niereaktywnych roztworów stałych lub cieczy metalowych. Miarą procesu rozkładu gazu jest zmiana entalpii procesu, zwykle przedstawiana w zależności od temperatury. Procesy dyfuzji gazu w głąb ciała stałego i / lub cieczy opisują równania Boreliusa i Lindbloma [103, 131].

Praktyka odlewnicza jednoznacznie wskazuje na negatywne skutki występowania porowatości gazowej w realnych odlewach jako czynnika powodującego pogorszenie ich właściwości, szczególnie mechanicznych (ogólnie charakterystyk użytkowych). Wydzielanie się gazów, zachodzące w trakcie krzepnięcia metalu na froncie warstwy już zakrzepłej, w połączeniu ze zjawiskiem skurczu najczęściej prowadzi do pojawienia się porowatości gazowo-skurczowej, szczególnie w przypadku stopów o szerokim zakresie temperatury krzepnięcia. Aby zminimalizować stopień porowatości w odlewie, gazy znajdujące się w ciekłym metalu usuwane są z niego w możliwie maksymalnej ilości. Rozpuszczalność gazów w cieczy metalowej wzrasta wraz z temperaturą i jest skokowo wyższa od rozpuszczalności gazów w stanie stałym, co pokazano na rysunku 2 na przykładzie wodoru, będącego najczęstszą przyczyną występowania porowatości gazowej w odlewach [58, 60]. Mechanizm jej powstawania komplikuje się w przypadku metali tworzących wodorki, takich jak Ti, Zr, Ni czy V [9, 28].



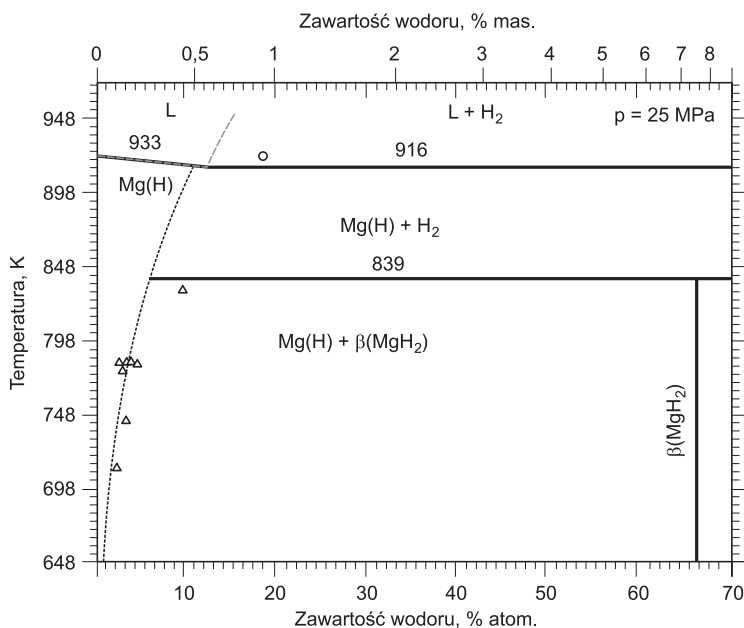
Rys. 6. Wpływ ciśnienia wodoru na temperaturę topnienia: a) kobaltu; b) niklu; c) miedzi, aluminium i magnezu. Punkty na wykresach stanowią punkty eksperymentalne, charakteryzujące ogólny wpływ ciśnienia wodoru. Według zamysłu autora przedstawionych relacji [79], cyfrą 1 oznaczono zmianę temperatury topnienia wynikającą z wpływu ciśnienia izostaticznego jako czynnika termodynamicznego, cyfrą 2 – wpływ wodoru bez uwzględnienia ciśnienia izostaticznego.

Opracowano na podstawie danych z [79]

3.1. Wykresy równowagi fazowej metal-gaz

Wykresy równowagi fazowej odzwierciedlają nie tylko podstawowe, fundamentalne charakterystyki termodynamiczne oddziałujących pomiędzy sobą pierwiastków i faz, ale także pozwalają na pozyskanie bazowej informacji dotyczącej parametrów topienia, krystalizacji, obróbki cieplnej i wyznaczenia warunków eksploatacji syntetyzowanych stopów. Równowaga fazowa w układach metal-gaz, zwłaszcza w warunkach wysokiego ciśnienia zewnętrznego, badana jest relatywnie od niedawna, a w przypadku wodoru prace eksperymentalne komplikują znane trudności związane z zachowaniem bezpieczeństwa pracy. Przy założeniu słuszności traktowania reakcji eutektycznych w układach metal-gaz jako podstaw teoretycznych syntezy gazarów znajomość układów równowagi fazowej jest po prostu niezbędna, zarówno do opracowania parametrów i kontroli procesu wytwarzania, jak i interpretacji samego procesu krzepnięcia i krystalizacji, a także modelowania matematycznego ich syntezy i interpretacji relacji struktura-właściwości.

Autorzy pragną zwrócić uwagę na fakt używania w przeważającej większości źródeł literaturowych przy opisie wykresów równowagi fazowej symbolu gazu jako cząsteczki (np. H_2 czy wręcz „gaz”) w odniesieniu do stanu stałego, podczas gdy „gaz” winien być traktowany jako pierwiastek stanowiący drugi komponent układu typu M-H (np. $Al(H) + H_2$). Oprócz tego powszechnie znany jest i akceptowany mechanizm wnikania gazu do stałego i ciekłego metalu w postaci atomów, już po zdysocjowaniu cząsteczek. Wzięto jednakże pod uwagę prawa twórców do stosowania własnej nomen-



Rys. 12. Wykres równowagi fazowej układu Mg-H pod ciśnieniem wodoru 25 MPa [70]

Nieco odmienną interpretację zmian zachodzących w badanym układzie pod wpływem ciśnienia wodoru zaprezentowano w pracy [79]. Jej autor Shapovalov wskazywał na istnienie dwóch inwariantnych równowagowych przemian fazowych (*non-variant phase equilibrium transitions*):

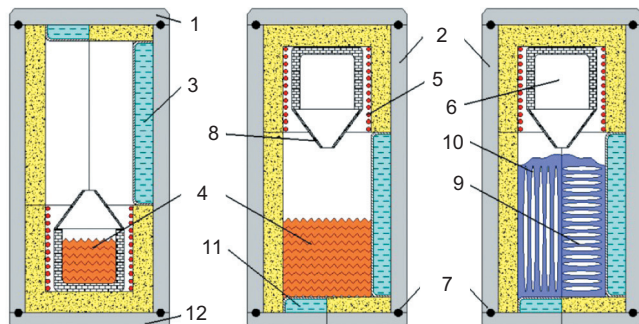
- 1) przemiana gazowo-eutektyczna, związana z rozpadem eutektyki na roztwór stały wodoru w magnezie i wodór,
- 2) przemiana gazowo-perytektoidalna, związana z rozpadem wodorku magnezu w trakcie nagrzewania (rys. 13).

San-Martin w pracy [70] eksperymentalnie potwierdził istnienie przemiany fazowej $\beta\text{-MgH}_2 \rightarrow \delta\text{-MgH}_2$, zachodzącej pod ciśnieniem ponad 8 GPa. Tej transformacji faz towarzyszy wzrost gęstości (około 25%) i zmiana koloru (z koloru szarawego na czarny kolor błyszczący).

Podobnie jak w przypadku układu Al-H ciśnienie zewnętrzne zmienia położenie linii przemian fazowych i platformy eutektycznej w układzie Mg-H, chociaż w dużo mniejszym stopniu. Rozpuszczalność wodoru pod ciśnieniem 25 MPa wzrasta zarówno w stanie stałym (do $4,5 \cdot 10^{-2}\%$ mas.), jak i ciekłym (do $6,0 \cdot 10^{-2}\%$ mas. H_2 – rys. 12); rozpuszczalność w stanie stałym (punkt liotektyczny) zwiększa się 15 razy, praktycznie tyle samo co rozpuszczalność w stanie ciekłym (punkt eutektyczny) – 16 razy.

Równanie (15) uzależnia stopień porowatości wytwarzanych gazarów od parametrów procesu, które mogą być precyzyjnie kontrolowane. Równanie (12) może budzić pewne wątpliwości co do jego poprawności, możliwej do zweryfikowania chociażby przez sprawdzenie zgodności jednostek lewej i prawej strony równania. Stwierdzoną niezgodność, powstałą zapewne na etapie procesu ewaluacji patentu, należy poddać dalszej weryfikacji.

a)

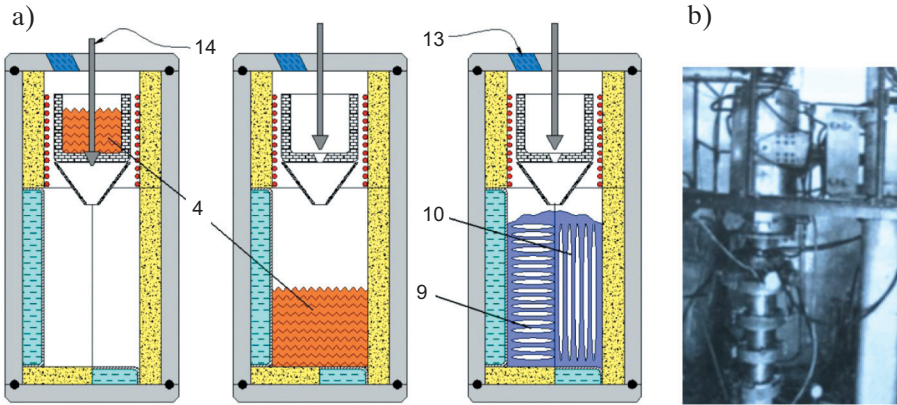


b)



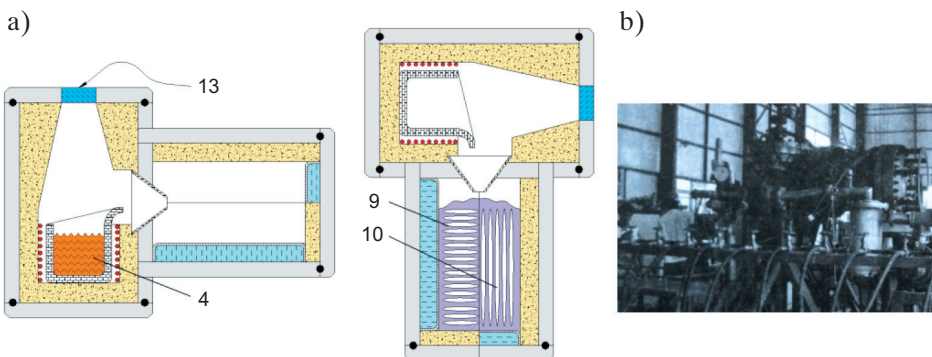
Rys. 19. Schemat obrotowego urządzenia do wytwarzania gazarów (a) oraz zdjęcie urządzenia zainstalowanego na Ukrainie (b). Od lewej: topienie materiału i nasywanie wodorem; obrót pieca o 180°; krzepnięcie wlewka z osiowym lub promieniowym rozkładem porowatości). 1, 2, 12 – obudowa zewnętrzna, 3 – warstwa izolacyjna, 4 – stopiony materiał, 5 – źródło ciepła (grzałka oporowa lub induktor), 6 – tygiel grzewczy, 7 – uszczelka ognioodporna, 8 – lejek, 9 – zakrzepły gazar z porowatością promieniową, 10 – zakrzepły gazar z porowatością osiową, 11 – komora krystalizatora chłodzona wodą (dane i kolejne schematy urządzeń opracowano na podstawie [79] i [101])

Pierwszym urządzeniem do produkcji gazarów był hermetyczny cylinder (rys. 19) mający możliwość obrotu o 180° [3]. Na jednym końcu cylindra zainstalowany był piec z lejkową pokrywą, a na drugim krystalizator (rys. 19). Po stopieniu i nasytaniu metalu wodorem cylinder obracano o pół obrotu i zawartość tygla wpływała do krystalizatora, w którym kształtowała się struktura porowata. To urządzenie miało bardzo prostą konstrukcję i było łatwe w obsłudze. Zauważono, że jakość wytwarzanych gazarów zależy od szybkości zalania metalu do krystalizatora, a powstająca przy tym turbulencja cieczy metalowej przed frontem krystalizacji narusza uporządkowany rozkład porów i wpływa na zróżnicowanie ich rozmiarów. Aby ograniczyć burzliwość ruchu cieczy, dozowano ją do krystalizatora stopniowo, rozlewano przez dodatkowe tygle, a nawet rozlewano po pochylej płaskiej kształtce z materiału ognioodpornego. Zaproponowane zmiany doprowadziły do skonstruowania nieruchomego urządzenia, w którym piec z lejkiem i zatyczką znajdowały się w górnej części, a krystalizator w dolnej (rys. 20). Zaletą tego rozwiązania była możliwość regulowania szybkości zalewania materiału nasyconego wodorem przez manipulowanie wysokością podnoszenia zatyczki. Wadą tego rozwiązania był niewłaściwie dobrany materiał, z którego wykonana była zatyczka, co powodowało jej niewłaściwe funkcjonowanie w wysokich temperaturach.



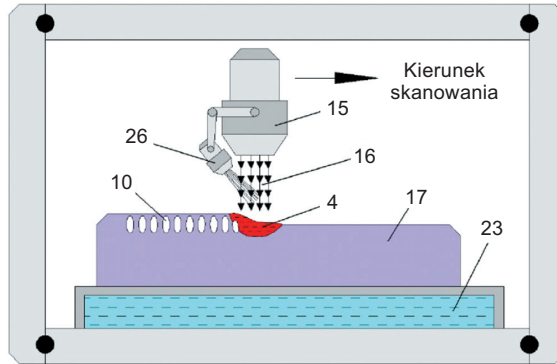
Rys. 20. Schemat stacjonarnego (nieobrotowego) urządzenia do wytwarzania gazarów z mechanizmem zatyczkowym (a) oraz zdjęcie urządzenia zbudowanego na Ukrainie (b). Od lewej: stan po nasyceniu wodorem materiału przed zalaniem do krystalizatora; zalanie krystalizatora; krzepnięcie wlewka z osiowym lub promieniowym rozkładem porowatości). 13 – wziernik do obserwacji procesu, 14 – zatyczka (na kolejnych rysunkach 20–27 pozostałe opisy jak na rysunku 19)

Mając na uwadze doświadczenia zdobyte przy konstruowaniu poprzednich systemów, zaproponowano wariant usytuowania tygla pod kątem 90° względem osi krystalizatora (rys. 21). W trakcie topienia i nasycania wodorem tygiel z lejkiem znajduje się w położeniu pionowym, następnie jest obracany, a jego zawartość przelewana do krystalizatora. Szybkość zalewania można regulować przez zmianę zarówno tempa obrotu tygla, jak i średnicy dolnego otworu lejka. Oprócz tego można bezpośrednio obserwować przebieg procesu wytwarzania od topienia, przez nasycanie i samą krystalizację gazaru, aż do zmiany powierzchni, co wydaje się optymalne z uwagi na cały cykl technologiczny.

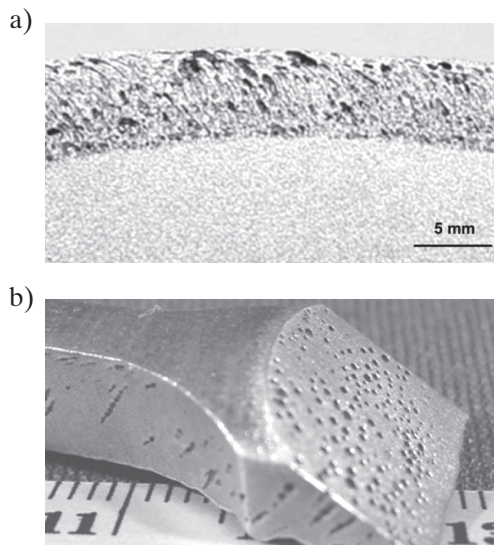


Rys. 21. Schemat półobrotowego urządzenia do wytwarzania gazarów (a) oraz zdjęcie urządzenia zbudowanego w Chinach (b). Od lewej: stan przed zalaniem nasyczonego wodorem materiału do krystalizatora; zalanie krystalizatora i krzepnięcie gazaru

W nieco zmienionym wariantcie można wykorzystać skanowanie za pomocą palnika plazmowego i wytwarzać porowate pokrycia na wyrobach monolitycznych, topiąc tylko powierzchniowe warstwy materiału (rys. 28). Wodór lub inny aktywny gaz podawany jest do strefy topienia łukowego, w której temperatura sięga 3000–5000°C. W tych warunkach gaz ulega jonizacji, szybko nasycza niewielką objętość stopionego materiału i w warstwie powierzchniowej powstaje struktura gazarytu (rys. 29).

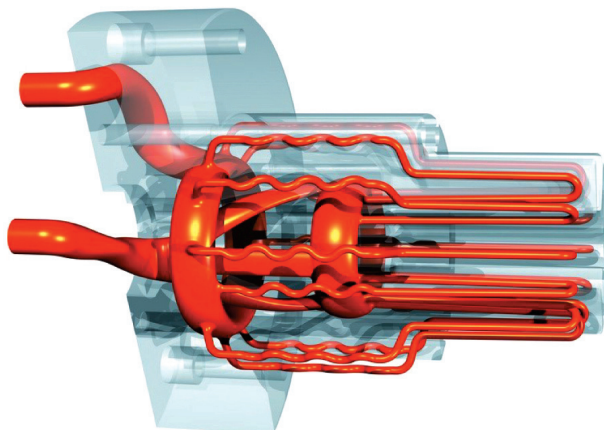


Rys. 28. Schemat nanoszenia porowatego pokrycia na wyrobach monolitycznych metodą skanowania wiązką plazmy lub lasera: 4 – ciekły materiał nasycony wodorem (lub innym gazem aktywnym), 10 – pokrycie gazarowe, 15 – palnik plazmowy (lub laser), 16 – strumień plazmy wysokotemperaturowej (lub lasera), 17 – bazowy materiał monolityczny, 23 – krystalizator miedziany chłodzony wodą, 26 – dysza podająca gaz do strefy spalania łuku



Rys. 29. Makrostruktura porowatych pokryć na wyrobach: a) z brązu niklowo-żelazowego z porami o średnich rozmiarach około 0,5 mm; b) ze stali nierdzewnej

Krystalizatory można podzielić na chłodzone wodą i niechłodzone [79]. Konstrukcje niechłodzone, np. kokile miedziane lub grafitowe (w tym rury), są oczywiście prostsze i tańsze, ale struktura otrzymany w nich gazarów charakteryzuje się wysoką nierównomiernością w kierunku przesuwania się frontu krystalizacji. Obserwowana jest intensywna koagulacja porów, albowiem szybkość krystalizacji gwałtownie spada od początku krystalizacji i ten spadek utrzymuje się do jej zakończenia. Dlatego uważa się, że krystalizatory niechłodzone można rekomendować do wytwarzania gazarów o grubości (średnicy) nie większej niż 40 mm. W przeciwieństwie do niechłodzonych form krystalizatory z układem chłodzenia pozwalają na skuteczną kontrolę równomierności odprowadzenia ciepła z powierzchni od punktu do punktu. Perspektywicznie wydaje się zastosowanie w technologii gazarów zaawansowanego układu chłodzenia konformalnego, coraz częściej stosowanego w odlewnictwie ciśnieniowym do wyrobów o wysokich parametrach użytkowych (rys. 38).



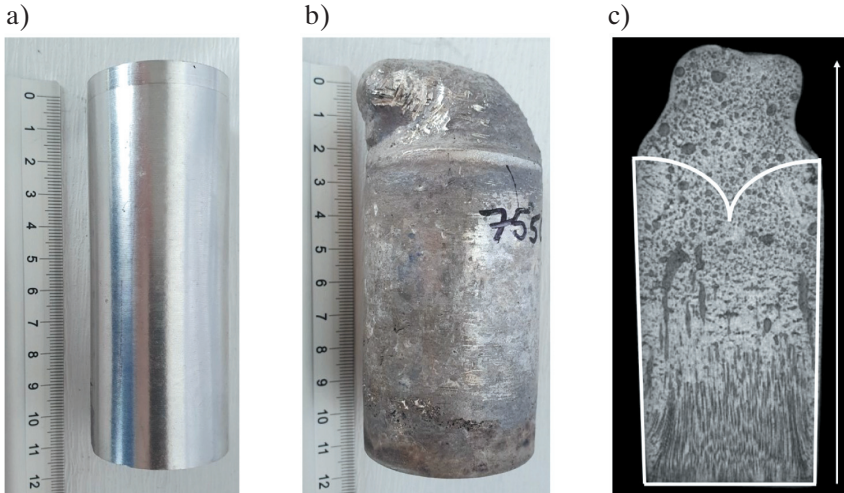
Rys. 38. Przykład konstrukcji wkładki formy ciśnieniowej z układem chłodzenia konformalnego (dzięki uprzejmości firmy Fado (<https://www.fado.info>))

3.3. Struktura gazarów

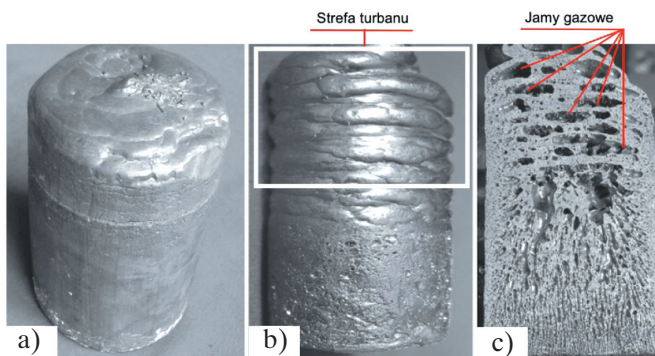
3.3.1. Budowa wlewka

W odróżnieniu od odlewu, który w klasycznym procesie krzepnięcia i w przeważającej liczbie przypadków zmniejsza swoją objętość i tworzy skupioną jamę usadową (kształt określony na rysunku 39c białą linią), wlewek gazarowy zwiększa swoją objętość (nawet dwu- i trzykrotnie), a w górnej części formuluje narośl, zwaną „turbanem” (rys. 39b i c) [5], który często jest wielowarstwowy, co jest spowodowane okresowym

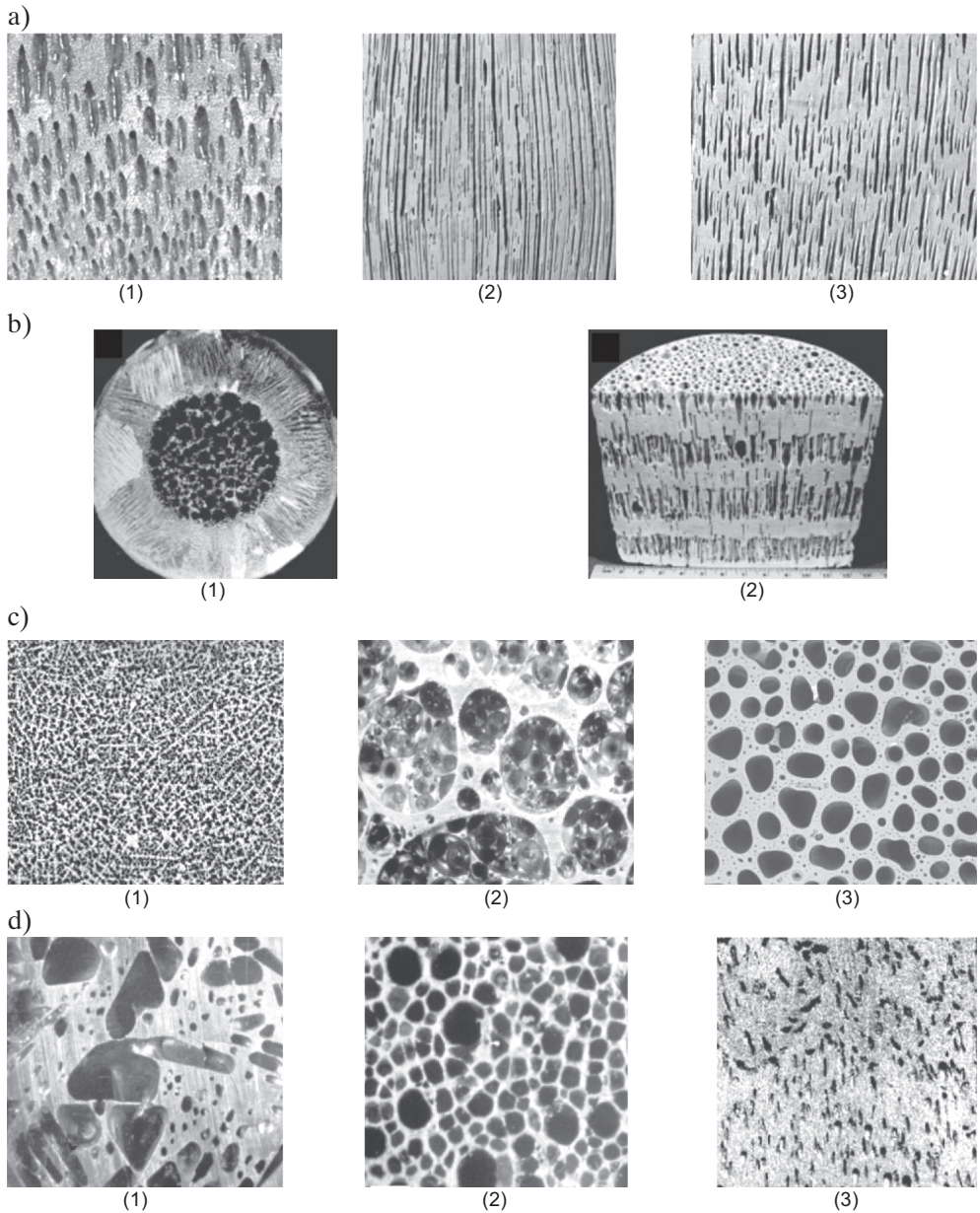
wyciskaniem i krzepnięciem ciekłego metalu na powierzchni wlewka. Wewnątrz takiego „turbanu” występują płaskie jamy gazowe, których liczba świadczy o tym, ile razy ciekły metal był wyciskany spod już zakrzepłej warstwy (rys. 40c) [101]. Pod względem poprawności technologicznej należy dążyć do ograniczenia czy wręcz wyeliminowania zjawiska powstawania wyżej opisanej narośli, albowiem jej struktura stanowi raczej przejaw naruszenia zasady krystalizacji kierunkowej wskutek nieprawidłowego rozkładu temperatury we wlewku (por. rys. 39c).



Rys. 39. Zdjęcie wsadu magnezowego (a), otrzymanego z niego wlewka gazarowego (b) wraz z obrazem tomograficznym (c). Średnica wlewka gazarowego 50 mm, średnia porowatość 20% obj.; strzałka na rysunku (c) pokazuje kierunek krzepnięcia (badania własne)

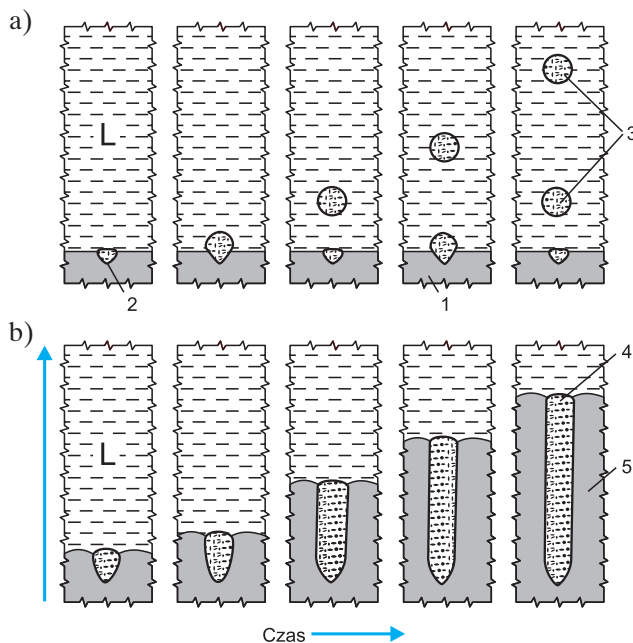


Rys. 40. Zdjęcie gazaru (a, b) i przekrój wzdłużny wlewka o średnicy 100 mm z „turbanem” (c) według [79] i [101]. Autorzy pracy [101] nie podają, z jakiego materiału wytworzono gazar, i jaka była jego porowatość



Rys. 45. Struktury gazarów metalowych (na podstawie [78]): a) pory w gazarach magnezowych: sferoidalne (1), cylindryczne (2) i elipsoidalne (3) (średnia średnica porów około 1 mm); b) warstwowe struktury porowato-monolityczne na przykładzie gazaru niklowego (1) i magnezowego (2); c) występująca w gazarach porowatość quasi-dendrytyczna (1), quasi-spieniona (2) i owalna (3); d) fasetowane („quasi-szlifowane”) pory w gazarach (z ukształtowanymi „krawędziami”): „diamentopodobne” (1), czworościenne (2) i mieszane (3)

Tak więc w przypadku wydzielania się gazu z wody jego ruch pozostaje „ulotnym wspomnieniem” i nie powoduje istotnych konsekwencji „strukturalnych”. W przypadku zaś gazaru zachowanie się gazu i powstałych z niego pęcherzy stanowi *clou* kształtowania się struktury gazarytu, albowiem równocześnie z fazą gazową z cieczy wyrastają kryształy metalu i do tego nie jest wymagane obniżenie ciśnienia. Mało tego, aby stworzyć uporządkowaną strukturę, często wymagany jest wzrost ciśnienia nad ciekłym metalem nasyconym gazem (rys. 52).

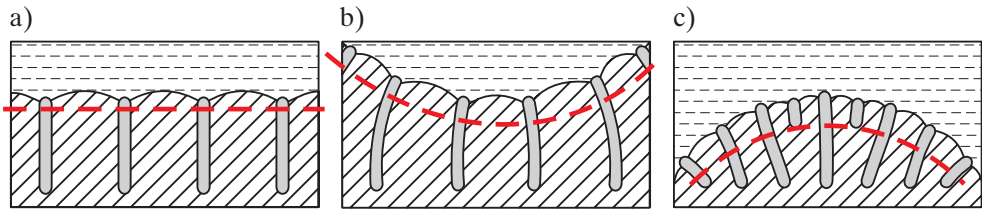


Rys. 52. Schemat wydzielania się gazu z cieczy (a) oraz wspólny wzrost fazy gazowej i krystalicznej podczas przemiany gazowo-eutektycznej (b). 1 – ścianka naczynia, 2 – defekt na ściance naczynia stanowiący zarodek wydzielania gazu, 3 – pęcherzyki dwutlenku węgla, 4 – gaz aktywny (wodór, tlen, dwutlenek węgla itp.), 5 – metal monolityczny, L – ciecz metalowa nasycona gazem. Strzałką oznaczono kierunek krystalizacji (na podstawie [79])

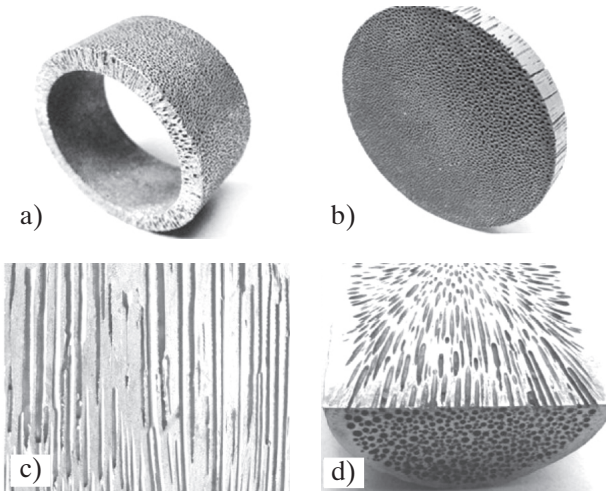
Gdy wszystkie parametry procesu są niezmiennie, możliwy jest równoczesny, stacjonarny wzrost obu faz i ukształtowanie się struktury zawierającej monolityczną osnowę, „spenetrowaną” przez idealne cylindryczne kanaliki. W takich warunkach wzrost porów gazowych i kryształów metalu warunkowany jest sinusoidalną dyfuzją wodoru przed frontem krystalizacji. Ten proces jest możliwy dzięki pojawieniu się gradientów koncentracji wodoru w cieczy metalowej zgodnie z wykresem równowagi fazowej M-H (rys. 53). Jednak wyniki dotychczasowych eksperymentów przeprowadzonych przez Shapovalova [76] świadczą o tym, że nawet skrupulatne podtrzymywanie parametrów procesu syntezy gazarów na tym samym niezmiennym poziomie nie gwarantuje otrzymania struktury idealnej, teoretycznej (rys. 54).

Orientacja porów

Wektor prędkości wzrostu pora w miejscu jego powstania skierowany jest zawsze prostopadłe do linii frontu krystalizacji, dlatego wszelkie odchylenia od równoległości w kierunkach wzrostu porów związane są z odchyleniami frontu krystalizacji o płaskiej powierzchni (rys. 62). Z drugiej strony kształt frontu krystalizacji zależy od kierunku odprowadzenia ciepła od krystalizatora (formy odlewniczej). Tym sposobem, sterując kierunkiem i szybkością odprowadzenia ciepła z formy, można świadomie kształtować zakładaną strukturę i wytwarzać wyroby o porowatości promieniowej, osiowej, równoległej i mieszanej (rys. 63).



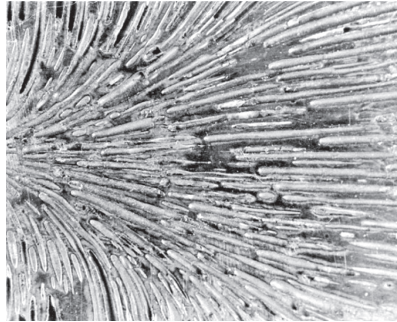
Rys. 62. Schemat zależności krzywizny frontu krystalizacji od kierunku wzrostu porów w gazarycie w przypadku frontu: a) płaskiego; b) wklęsłego; c) wypukłego. Linia przerywaną oznaczono kształt frontu krystalizacji



Rys. 63. Fotografie gazarów monolitycznych ze zróżnicowanym ukierunkowaniem porów: gazary nikielowe o średnicy porów około 1 mm z porowatością: a) promieniową, (b, c) osiową równoległą; d) promieniowo-równoległą (na podstawie [76, 79])

Nowe możliwości badawcze i aplikacyjne otwiera wytwarzanie tzw. gazarów hybrydowych, tworzonych z zastosowaniem różnorodnych wkładek metalowych, w tym kompozytowych (rys. 64, na wklejce).

Przez umiejętny dobór parametrów procesu można otrzymać strukturę gazaru przypominającą budowę kości (rys. 65).



Rys. 65. Struktura gazaru tytanowego, ukształtowana na podobieństwo struktury kości [43]
(w oryginale nie podano powiększenia)

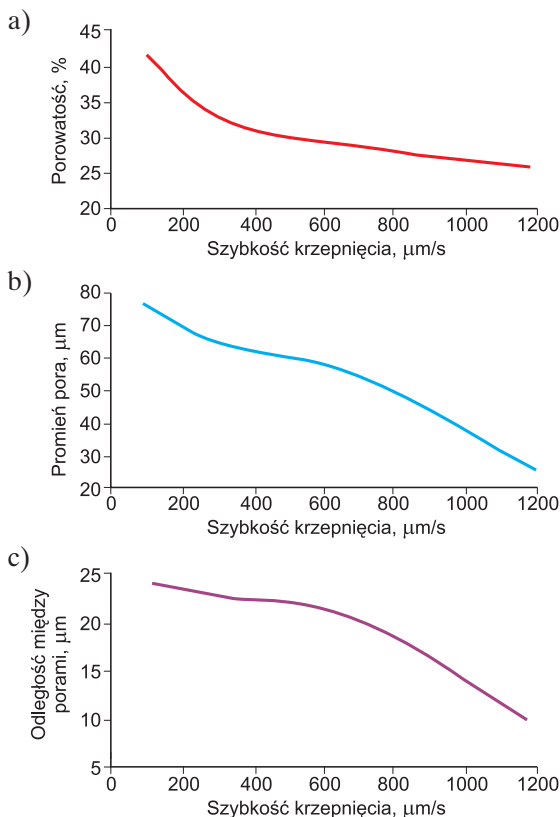
3.4. Właściwości gazarów

W porównaniu z innymi materiałami porowatymi gazary mają anizotropową strukturę determinującą ich właściwości w zależności od kierunku badań. Ogólnie rzecz ujmując, należy stwierdzić, że zmiana charakterystyk gazarów wraz ze wzrostem porowatości jest typowa jak w przypadku pozostałych mediów porowatych. Materiały o ukierunkowanej porowatości wykazują też wyższą plastyczność i odporność na uderzenia od innych materiałów porowatych, takich jak piany metalowe monolityczne i kompozytowe, wytwarzane zarówno techniką ciekłofazową, jak i metodami metalurgii proszków. Zdecydowanym wyróżnikiem jest struktura gazarów kształtowana bezpośrednio ze stanu ciekłego, bez udziału dodatków spieniających, zwykle negatywnie wpływających na właściwości mechaniczne. Nie dziwi więc fakt, że wytrzymałość gazarów, oceniana wartościami wyznaczanymi z próby rozciągania i ściskania, jest znacznie wyższa niż wytrzymałość innych materiałów porowatych i może być porównywalna jedynie z wytrzymałością pian syntaktycznych, a pod względem wartości absolutnych jest zbliżona do wytrzymałości materiałów zwartych, nieporowatych, tak monolitycznych, jak i kompozytowych (rys. 66).

Jednym z najbardziej frapujących jest fakt wyższej wytrzymałości gazaru (na przykładzie gazaru miedziowego 99.98% Cu o porowatości do 30% i rozmiarami porów do 150 μm) w porównaniu z materiałem monolitycznym, nieporowatym, stwierdzonym w badaniach Simone'a i Gibson [102]. Zauważony fenomen jest tłumaczony głównie obecnością w strukturze ścianek gazaru mniejszych ziaren niż w ściankach gazaru z miedzi zwartej, prowadzącą do wzrostu granicy plastyczności w wyniku efektu Halla–Petcha. Shapovalov [79] upatruje przyczyny stwierdzonego efektu umocnienia w powstawaniu w trakcie krystalizacji gazaru swoistej makrostruktury łukowego sklepienia (ros. *arocznaya struktura; arocznyj* – „łukowaty”), na podobieństwo ażurowej struktury wież i mostów, co prowadzi do optymalizacji rozkładu przykładanych naprężeń zewnętrznych w skali makro.

3.5.2. Przybliżenie SPTA

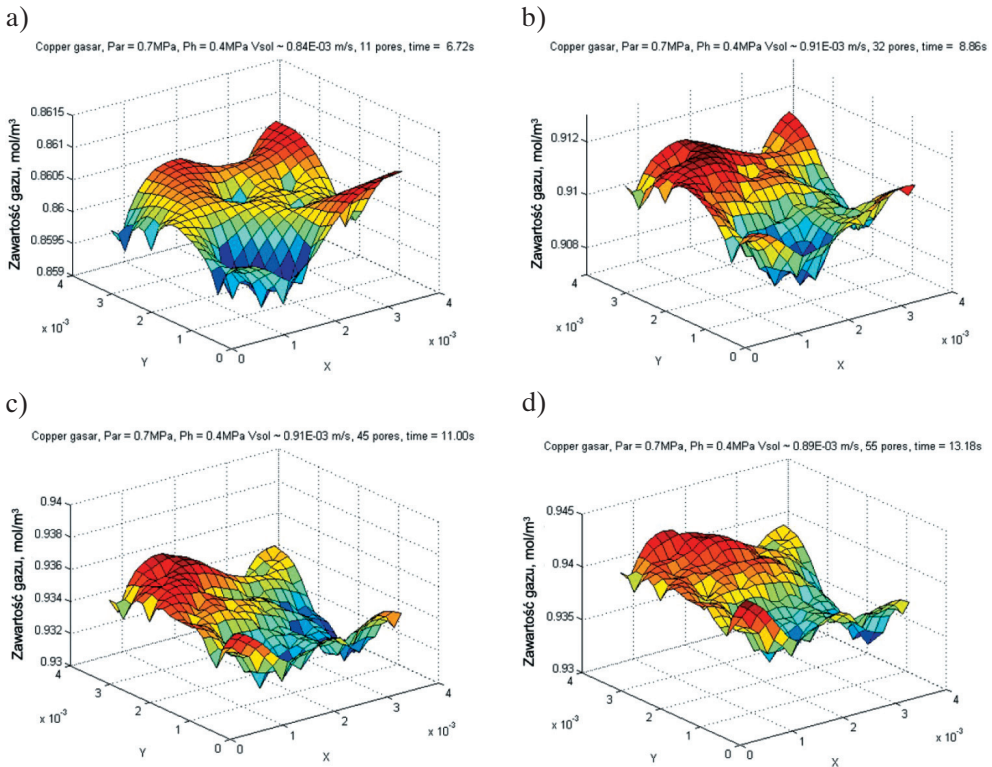
Prezentowana wersja modelowania, polegająca na identyfikacji śledzenia pojedynczego pora, nazwana przez nas *single pore tracing approach* – SPTA, nie uwzględnia co prawda wymiany ciepła, ale szczegółowo opisuje dyfuzję gazu w stopie i mechanizm wzrostu pojedynczych porów. Szybkość krzepnięcia jest traktowana jako parametr wejściowy. Przybliżenie jest relatywnie proste, ale pozwala na wyznaczenie podstawowych, istotnych relacji. Symulacje numeryczne prowadzono dla układu Cu-H, ale omawiany model ma również zastosowanie także do innych układów metal-gaz. Można przy tym oszacować wpływ szybkości krzepnięcia na otrzymywaną strukturę gazarytu: zwiększenie szybkości krzepnięcia od 100 $\mu\text{m/s}$ do 1200 $\mu\text{m/s}$ prowadzi do zmniejszenia się stopnia porowatości o 40%, trzykrotnego zmniejszenia promienia porów i ponaddwukrotnego zmniejszenia odległości między nimi (rys. 71). Promień porów w istotnym stopniu zależy od szybkości krzepnięcia. Wyniki obliczeń w wysokim stopniu korelują z eksperymentalnymi danymi, otrzymanymi w pracy [36].



Rys. 71. Wpływ szybkości krzepnięcia na: a) porowatość; b) wielkość promienia porów; c) odległości między porami w gazarze miedziowym

3.5.3. Model *explicit* (jednoznaczny)

Model uwzględnia cały kompleks zjawisk fizycznych wpływających na tworzenie uporządkowanej struktury porowatej, w tym procesy krzepnięcia, dyfuzji gazu, zarodkowania pęcherzy i wzrostu porów oraz jednoczesnego wzrostu fazy gazowej i stałej. Wszystkie te procesy są ze sobą powiązane i determinują ostateczną strukturę gazaru. Podobnie jak w modelu *non-explicit* założono metodę odlewania w otwartej formie. Szczególną uwagę zwrócono na zarodkowanie pęcherzy i wzrost porów gazu. Analizowano dyfuzyjną warstwę graniczną przed powierzchnią rozdziału ciało stałe / ciecz metalowa w odniesieniu do procesu dyfuzji i tworzenia struktury, kontrolowanych przez zewnętrzne ciśnienie gazu, szybkość krzepnięcia i przepływ gazu pomiędzy ciałem stałym, cieczą i porami. Określono zależności między parametrami wytwarzania i cechami struktury. Wykorzystując opracowane oprogramowania, obliczono zawartość gazu w cieczy metalowej na powierzchni rozdziału ciało stałe / ciecz (rys. 72).



Rys. 72. Obliczona mapa rozkładu gazu w cieczy metalowej na powierzchni rozdziału ciało stałe / ciecz w funkcji czasu po upływie: a) 6,7 s; b) 8,9 s; c) 11,0 s; d) 13,2 s na przykładzie gazaru miedziowego nasycanego wodorem pod parcjalnemu ciśnieniu 0,4 MPa (z mieszaniny z argonem pod ciśnieniem 0,7 MPa). Liczba porów na jednostkę powierzchni: a) 11; b) 32; c) 45; d) 55

3.6. Zastosowanie gazarów

Od początków pojawienia się gazarów w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku w byłym ZSRR znalazły one zastosowanie komercyjne w następujących rozwiązaniach konstrukcyjnych [77]:

- konstrukcje kosmiczne i akumulatory wodoru (gazary ze stopów magnezu),
- filtry olejowe, komory spalania raket, łożyska ślizgowe (gazary z miedzi i brązu),
- nośniki katalizatorów do silników raketowych (gazary z niklu i jego stopów, gazary ceramiczne),
- elementy hamulców do samolotów (gazary ze stopów żelaza).

Gazary znalazły także zastosowanie w produkcji [10, 25, 80, 91, 135]:

- lekkich części samochodowych o wysokiej wytrzymałości,
- części protez stawów: biodrowego i kolanowego,
- części biosensorów i bioczipów,
- wysokowydajnych elementów filtrujących,
- części ogniw paliwowych,
- części pojazdów tłumiących drgania [135],
- materiałów ciernych (sprzęgieł, hamulców),
- wysoko wytrzymałych łożysk samosmarownych (w tym gazarów miedziowych z wypełnieniem grafitowym),
- wymienników ciepła,
- dysz rozpylających paliwo do silników raketowych i silników Diesla [25],
- racjonalnych ekonomicznie nośników katalizatora (szczególnie do dopalaczy samochodowych) [80].

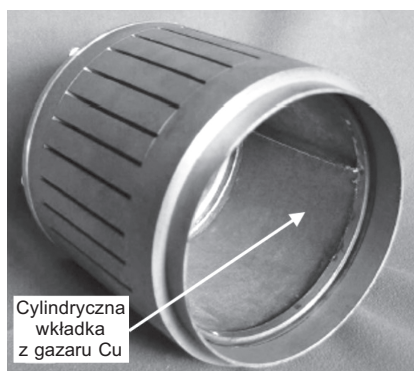
W USA, kraju o największym potencjale wdrożeniowym nowych rozwiązań materiałowych, gazary na bazie metali nieżelaznych znalazły komercyjne zastosowanie na lekkie części aparatów latających i ich wyposażenia jako:

- części turbin i pomp do raket,
- elementy rotacyjne sekcji sprężarek turbin gazowych,
- cienkościenne wymienniki ciepła,
- pokrycia powierzchni hipersonicznych aparatów latających o średniej temperaturze pracy,
- elementy aparatury kosmicznej,
- części ultralekkich panczerzy ochronnych [10].

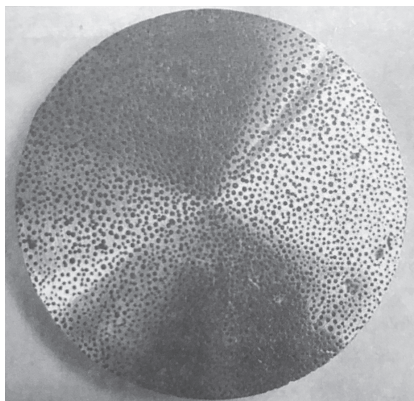
Stosowanie gazarów do procesu filtracji pozwala na istotny wzrost wydajności tego procesu dzięki zwiększeniu ciśnienia wejściowego gazu lub cieczy. Filtry charakteryzujące się mniejszym oporem hydraulicznym można praktycznie w pełni odnawiać, stosując przepływ odwrotny. Okres ich eksploatacji może wydłużyć się z niecałego miesiąca pracy (w przypadku filtrów standardowych) do roku (rys. 76) [125].

Łożyska ślizgowe o porowatości dochodzącej do 50% dzięki anizotropowej orientacji porów nie tracą substancji smarującej i mogą pracować znacznie dłużej niż dotychczas stosowane i to w znacznie trudniejszych warunkach eksploatacyjnych.

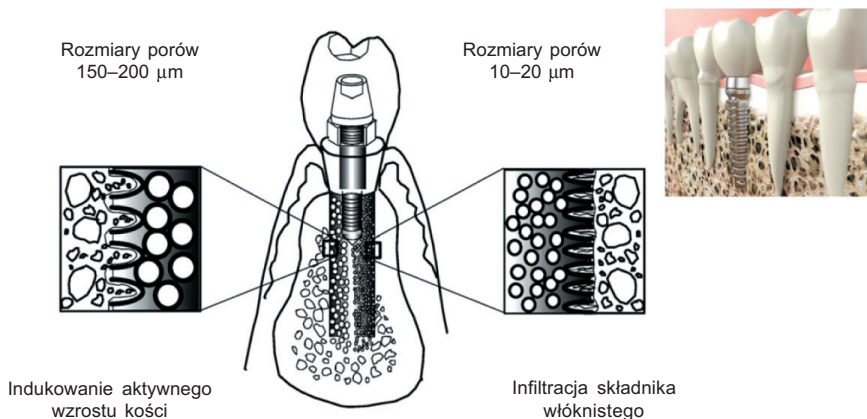
Wypełnienie porów gazarów materiałem o wysokiej odporności na zużycie pozwala na zastosowanie ich w konstrukcji nowej generacji szczęk i tarcz hamulcowych, zwłaszcza w samochodach wyścigowych, superszybkim transporcie kolejowym, a nawet w awiacji [81] (rys. 77).



Rys. 76. Filtr z elementami z gazarów miedziowych, przeznaczony w przemyśle naftowym do filtracji ciekłych i gazowych węglowodorów (na podstawie [79])



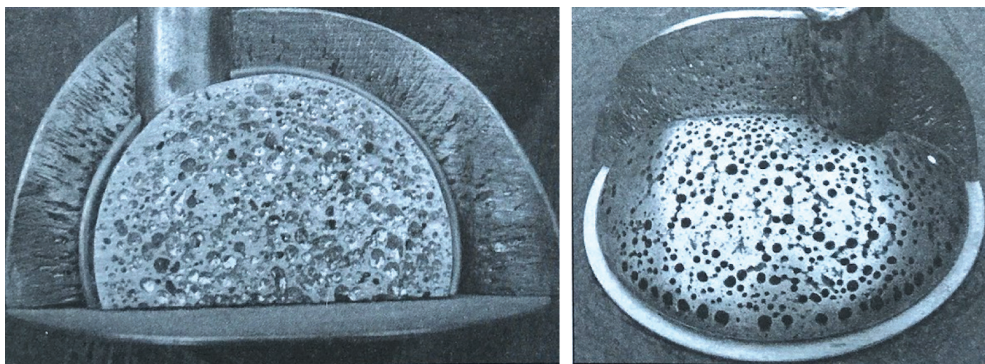
Rys. 77. Prototyp samolotowej tarczy hamulcowej wykonanej z gazaru stalowego, którego pory wypełnione zostały materiałem kompozytowym o wysokiej odporności na zużycie i wysokim współczynniku tarcia (na podstawie [79])



Rys. 83. Schemat obrazujący regenerację kości i tkanki miękkiej w otwartych porach gazaru (opracowano z uwzględnieniem [59])

Na szczególną uwagę zasługuje pomysł zastosowania gazarów metalowych w kombinacji z gazarami ceramicznymi, otwierający nowe możliwości ich zastosowania jako materiału na lekkie opancerzenie konstrukcji latających, w tym helikopterów [99].

Ponieważ koszty procesu wytwarzania gazarów są konkurencyjne względem kosztów produkcji innych materiałów wysokoporowatych, a sam wygląd zewnętrzny materiału jest estetyczny, podejmowane są próby wykorzystania go jako ozdób (rys. 84). Atrakcyjne ukształtowanie powierzchni uzyskano w przypadku gazarów na bazie stali, brązu, miedzi, aluminium i stopów niklu [59].

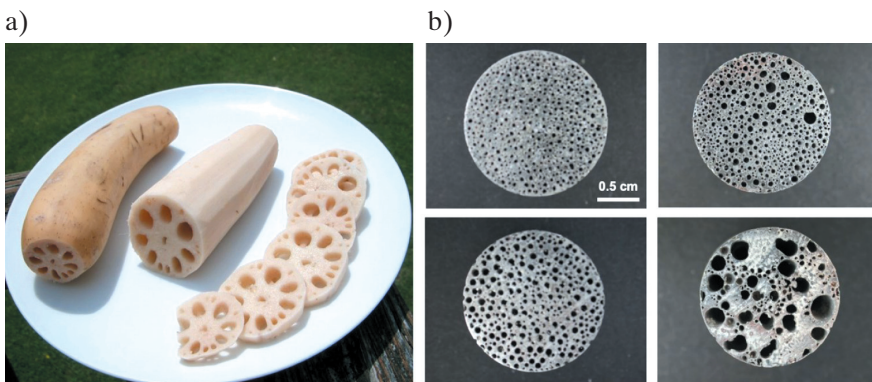


Rys. 84. Przykłady wykorzystania gazarów jako dekoracji (według [79])

4. Struktury typu lotus według szkoły japońskiej

W pracach badaczy skupionych wokół Hideo Nakajimy (głównie specjalistów z Japonii i częściowo Chin) na pierwszy plan wysuwają się dwie kwestie opisane przez samego Nakajimę w publikacjach z końca zeszłego wieku [59]. Po pierwsze Nakajima postuluje odejście w nazewnictwie od terminu „gazary” i zastąpienie go pojęciem „struktury typu lotus” (*lotus-type porous structure*) [60] (por. rozdz. 1), a po drugie neguje wiodącą rolę reakcji gazowo-eutektycznej w procesie wytwarzania struktur porowatych o ukierunkowanej porowatości.

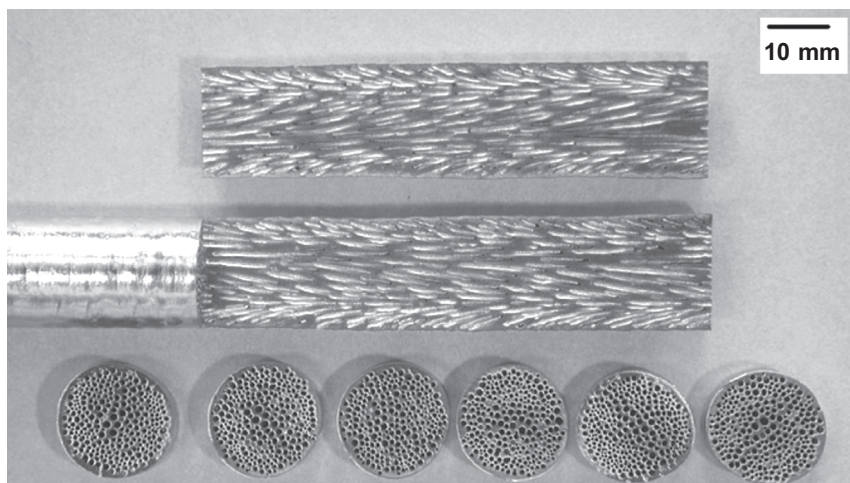
Shapovalov z kolei uważa – co nie dziwi – że termin wymyślony w Japonii jest „bardzo nieudany” [79]. Przede wszystkim podkreśla, że pod względem geometrii gazar nie ma nic wspólnego z kształtem kwiatu lotosu, a korzeń lotosu, którego przekrój może przypominać strukturę gazaru, jest ogólnie „rzadko widywany”. Ponadto stwierdza, że w zależności od wielu parametrów procesu faza gazowa może mieć różnorodne formy i kształty i daleko odbiegać od cylindrycznych z natury kanałków korzenia lotosu (rys. 85).



Rys. 85. Wizualne podobieństwo pomiędzy przekrojami korzenia lotosu (a) i gazarów magnezowych o porowatości 48–53% i gęstości 0,931–0,841 g/cm³ (b), będące zapewne przyczyną wprowadzenia terminu *lotus-like structures* na struktury wysokoporowate o ukierunkowanej porowatości, nazywane dotychczas gazarami [123]

W krytycznej analizie [57] Nakajima podaje w wątpliwość traktowanie inwariantnej przemiany fazowej L (ciecz metalowa) \leftrightarrow S (ciało stałe) + G (gaz) jako reakcji

W tej technologii za pomocą ruchomego uchwytu pręt metalowy przemieszcza się do cewki indukcyjnej z szybkością $500 \mu\text{m/s}$. W pobliżu cewki część pręta ulega stopieniu, a pod cewką zainstalowane są dmuchawy, za pomocą których kontrolowane są szybkości chłodzenia stopionego materiału. Cały proces przebiega w dużej komorze ciśnieniowej wypełnionej mieszaniną gazów: wodorem (lub azotem) i argonem. Podczas stapiania, zgodnie z prawem Sievertsa, gaz przedostaje się w ilości równowagowej do metalu i w tym samym czasie pręt przesuwany jest ku dołowi ze stałą prędkością. Krzepnięcie próbki odbywa się w dolnej części strefy topienia, gdzie równocześnie powstaje faza stała i faza gazowa. Jeśli szybkość przesuwania próbki jest utrzymywana na stałym poziomie, to szybkość krzepnięcia jest również stała. Dzięki temu otrzymane pory rozmieszczone są równomiernie i ułożone są równoległe do osi. Materiały porowate powstałe w procesie ciągłego strefowego topienia cechują się jednolitą wielkością porów i równomiernym rozkładem porowatości w różnych przekrojach próbki (rys. 92).



Rys. 92. Przekroje pręta z lotusu ze stali nierdzewnej wytworzonego metodą ciągłego topienia strefowego w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 2 MPa. Prędkość wyciągania wlewkę wynosiła $330 \mu\text{m/s}$, porowatość końcowa 40%, średni rozmiar porów $320 \mu\text{m}$. Pory są rozmieszczone równomiernie wzdłuż całego przekroju pręta o długości dochodzącej do 300 mm (według [56, 59, 137])

Metoda ciągłego odlewania może być wykorzystywana do produkcji płyt lub prętów o praktycznie nieograniczonej długości. W rzeczywistości jest to konwencjonalna technika odlewania ciągłego, realizowana przez pionowe urządzenie umieszczone w komorze z gazem pod wysokim ciśnieniem. Metal topiony jest w nagrzewanym indukcyjnie tyglu w warunkach podwyższonego ciśnienia mieszanki gazowej, a następnie ciągnięty w dół krystalizuje w chłodzonej formie (rys. 93).