

Новітні конструкційні матеріали з орієнтованою пористою структурою – газари

Гнилокурченко С. В., кандидат технічних наук, старший дослідник, завідувач
відділу, expro@ptima.kiev.ua, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0201-7191>

Кондратюк С. Є., доктор технічних наук, професор, провідний науковий
співробітник, stkondrat@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4978-6740>

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

Сучасні конструкційні металеві матеріали часто працюють в умовах, для яких необхідно забезпечити комплекс властивостей, непритаманних суцільним матеріалам. Високопористі матеріали мають комірчасту структуру та характеризуються малою щільністю, високою питомою жорсткістю, що забезпечує їм специфічні переваги над щільними матеріалами.

У статті розглянуто матеріали з орієнтованою пористою структурою – газари. Теоретичні та технологічні основи одержання їх були започатковані і розвинені в Україні. Відзначено їх відмінність від спінених металів, виготовлених порошковим або рідинним методами, які формуються під дією газоутворюючих реагентів. Формування ж пор газарів відбувається в результаті газоевтектичної реакції із зародженням бульбашок на фронті кристалізації в газометалевих системах внаслідок зміни розчинності газів. При цьому морфологія порових каналів залежить від багатьох факторів, зокрема інтенсивності та напрямку тепловідбору. Розглянуто технологічні прийоми та обладнання, за допомогою яких можливо керувати макроструктурою матеріалу в широких межах з утворенням різної морфології порового простору - від великих порожнин, сферичних пор до рівномірно розподілених видовжених каналів однакового або змінного перерізу та градієнтних монолітно-пористих структур.

Встановлено, що в більшості технологій у якості пороутворюючого газу використовується водень, хоча є приклади успішного використання вуглеводнів (CH_4), водяної пари, азоту, аміаку тощо. За роки досліджень науковцями різних країн розроблено способи одержання газарів не тільки на основі залізовуглецевих сплавів а й алюмінієвих, мідних, нікелевих, титанових сплавів.

Проведено аналіз існуючих та перспективних можливостей використання газарів і відзначено, що широке їх впровадження можливе за умов більш повного вивчення газоевтектичних перетворень та супутніх процесів при кристалізації розплавів для їх контролю та розробки економічних технологій одержання таких матеріалів.

Ключові слова: газари, орієнтована пориста структура, газоевтектична реакція, механічні властивості.

Сучасні конструкційні металеві матеріали повинні витримувати великі стривали навантаження, зберігати потрібні властивості в широких діапазонах температур та різних агресивних середовищах, вакуумі, під високим тиском тощо, при цьому бути екологічними, економічними та з можливістю переробки. Тому підвищення їх властивостей з врахуванням умов експлуатації є актуальною задачею сьогодення.

Відомими підходами, що вирішують такі проблеми, є рафінування, модифікування, легування металів та сплавів, реалізація зовнішніх впливів на рідкий метал і такий, що твердне, видалення газів тощо для формування щільної структури матеріалів у твердому стані та досягнення необхідного рівня механічних властивостей.

Наявність газової фази у металах та виробах з них у вигляді пор, несучільностей тощо вважалась небажаною з причини знеміцнення матеріалу.

Нові вимоги до сучасної техніки і конструкцій зумовлюють необхідність розробки та застосування матеріалів зі специфічними комплексом властивостей, що суттєво змінює підходи до їх проектування. У природі реалізовано розумні рішення при створенні матеріалів для навантажених конструкцій, які часто повинні поєднувати несумісні властивості – міцність та легкість, зокрема шляхом утворення пористих матеріалів (кісток, деревини тощо).

Аналіз таких рішень наштовхнув дослідників на оригінальну ідею примусового введення газів та використання набутої пористості у металах для одержання комплексу нових властивостей, притаманних високопористим газо-металевим структурам (мала щільність, висока питома жорсткість, нетипова реакція на навантаження тощо) і забезпечення їх специфічних переваг порівняно з суцільними матеріалами. Таким чином погляд щодо негативного впливу пор у металі, як вважалося раніше, стало можливим кардинально змінити та отримати позитивні ефекти у газометалевих структурах.

Введення та утримання в рідкому металі великої кількості газової фази є складною антигравітаційною задачею з причини стрімкого спливання бульбашок, часткове рішення якої було вперше запропоновано у США ще у 60-х роках минулого століття шляхом додавання газоутворюючих реагентів – гідридів титану у металеві розплави [1,2]. За певної температури вони розкладаються з інтенсивним утворенням бульбашок водню в розплаві, утворенням газометалевої рідкої піни, стрімким зростанням об'єму зразка за рахунок газу, що постійно надходить з гідриду, та наступним примусовим охолодженням з фіксацією високопористої структури в твердому стані. Недоліками перших спроб була складність контролю інтенсивності газоутворення та утримання бульбашок в розплаві, що призводило до низької пористості зразків, значної нерівномірності розмірів пор і невисоких експлуатаційних та механічних властивостей виробів.

Наприкінці століття ці ідеї були розвинені в Японії з одержанням спіненого алюмінію методом Альпорас компанії ShinkoWire [3,4] та промисловим виробництвом матеріалу пористістю до 95 %. Згодом більш ефективний та економний спінуючий реагент – карбонат кальцію був

розроблений за участю українських вчених [5], а поглиблені дослідження розпочались в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України [6], які дозволили розробити науково-технологічні засади одержання вітчизняних спієних матеріалів та виробів з них [7].

Конкурентними видались методи спієвання такими ж реагентами, але введеними у порошкові суміші з матричними металами, які були запропоновані у Німеччині [8] та значно розвинуті в Україні [9]. Заготівки пресованих зразків таких сумішей нагрівались і термічне розкладання реагентів відбувалось з інтенсивним виділенням газових бульбашок, їх ростом та спієванням матеріалу. Високопориста структура фіксувалась швидким охолодженням із забезпеченням необхідної пористості та однорідності пор за розмірами і морфологією. Значними недоліками таких способів була їх висока вартість, зокрема з причини використання додаткової технологічної операції приготування порошкової суміші.

Відомі методи штучного створення пористості в металі без безпосереднього вводу газової фази у розплав, а утворенням пор заміщенням газом попередньо введеного у розплав твердого каркасу після його видалення [10]. Такий каркас, сітка або окремі частки солей, вогнетривких матеріалів просочувалися розплавом а після його тверднення видалялися з матеріалу вимиванням, розчиненням, залишаючи порожнини заповнені повітрям. Такі дослідження проводилися і вітчизняними вченими у Фізико-технологічному інституті металів та сплавів НАН України (ФТІМС НАН України) [11].

Принципово нова ідея одержання високопористих металевих матеріалів виникла у 70-х роках минулого сторіччя, коли українські вчені К. П. Бунін та В. І. Шаповалов з колегами досліджували поведінку водню під час плавлення заліза [12]. Після кристалізації розплаву під високим тиском водню були отримані зразки з рівномірною пористою структурою, що свідчило про розпад розплаву на тверду та газову фази одночасно подібно до евтектичної реакції.

Подальше глибоке вивчення цього перетворення, яке було назване газоевтектичним, і розроблення у 1972 році особливого типу діаграми «метал – газ» (рис. 1) склали основу для створення низки технологічних рішень одержання пористих металів і сплавів з керованою структурою [13]. Такі матеріали були названі газоармованими – газарами, як вперше було запропоновано Сьомиком А. П. [14], а їх структуру – газаритами [15].

Перший газар на основі міді було одержано у 1980 році [16] та видано авторське свідоцтво СРСР, що можна вважати початком відліку історії розвитку цих матеріалів [17].

Не зважаючи на десятиліття досліджень, не до кінця вивченим залишився механізм формування двофазної газометалевої макроструктури газарів, за причини впливу на цей процес численних фізико-хімічних факторів – концентрації газу у розплаві, його дифузійної активності, ступеня нерівноважності системи, чистоти та шорсткості фронту кристалізації, поверхневої енергії утворюваних фаз, тиску, температури, інтенсивності тепловідводу тощо.

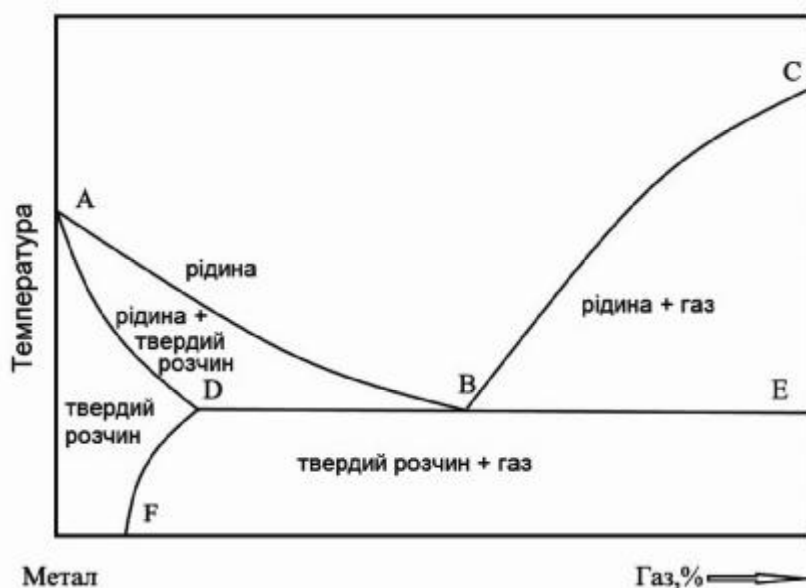


Рис. 1. Типова діаграма стану двокомпонентної системи метал-газ.

Fig. 1. Typical phase diagram of metal-gas system.

Відомо, що при переході насиченого газом розплаву у твердий стан, на фронті кристалізації може виділятися певний об'єм газових бульбашок внаслідок стрибкоподібної зміни розчинності газу у рідкому та твердому металі. Хоча за ідентичних умов в одних металах це відбувається, а в інших – ні. Або ж утворюються ділянки з неоднорідною пористістю, хоча дифузійна активність водню висока і концентраційні градієнти не повинні існувати [18]. Бульбашки зароджуються за умов наявності несущільностей, здатних стати центрами утворення та на межі розплав-несущільність повинні бути пересичені до певних концентрацій газу області. Дифузія газу в такий центр відбувається вздовж фронту кристалізації а ріст видовженої пори – у напрямку руху фронту (протилежному тепловідводу), перпендикулярно до його лінії. При цьому встановлено, що зі збільшенням швидкості кристалізації зростає і кількість міждендритних западин з полегшенням зародження газової фази. Атомарно гладкий фронт тверднення менш придатний до утворення таких центрів і досягнення високої пористості. Так, для алюмінію розрахунки показали досягну межу пористості до 30 % [18, 19]. Натепер встановлено, що процес кооперативного спрямованого росту пор може відбуватися відповідно до просування фронту кристалізації зі швидкостями 0,05-5 мм/с. При цьому в сплавах формуються різні фази та структурні складові залежно від його хімічного складу та інших параметрів системи. Ці процеси є не менш складними, ніж етап зародження пор. Багато факторів впливають також на діаметр та довжину пор, орієнтацію, припинення їх росту, коагуляцію тощо.

З точки зору механізму формування пор на рухомому фронті кристалізації завдяки дифузії пересиченого газу зі зміною його розчинності,

що призводить до утворення видовжених газових каналів, газари не можна назвати спіненими металами. Джерелом газу в цьому випадку не є введений ззовні газоутворюючий реагент, з розкладанням якого відбувається інтенсивне газовиділення і розплав стрімко переходить у високопористу рідку газометалеву суміш, схожу на піну. Тому газари були виділені в окремий клас пористих матеріалів з направленою пористістю. Результати цих досліджень ще з 1998 року почали висвітлюватися на окремій секції міжнародних конференцій [20], а згодом і на регулярних всесвітніх та європейських форумах з пористих матеріалів MetFoam, EuroFoam, CellMet [21, 22, 23].

В цілому технологічний процес виготовлення газарів [14, 17] зводиться до одержання при заданому тиску в автоклаві розплаву, насиченого газоподібним компонентом (наприклад, воднем) і наступного його тверднення у кристалізаторі за регламентованих умов охолодження. Різноманітні за розміром і морфологією пористі структури газоармованих металевих матеріалів створюють, змінюючи тиск, напрямок і умови тепловідбору у процесі кристалізації розплаву.

В якості найбільш поширеного і універсального компонента системи «метал – газ» використовують водень. Є приклади успішного використання вуглеводнів (CH_4), водяної пари, азоту, аміаку [24]. Численні дослідження взаємодії різних комбінацій газів з металами призвели до розробки способів одержання газарів не тільки на основі залізобітуритових сплавів а й алюмінієвих, мідних, нікелевих, титанових сплавів [24].

У перші десятиріччя способи одержання газарів та навіть промислові технології з відповідним розробленим обладнанням активно розвивались в Україні у Національній металургійній академії України колективом дослідників на чолі з Шаповаловим В. І. Були розроблені плавильно-розливальні комплекси періодичної дії [25, 26], в яких сплав готувався в одній ємності під тиском водню і її нахилом (перевертанням) або використанням стопорного затвору, розплав переливався в окремий кристалізатор для твердіння та утворення направленої пористості залежно від напрямку відводу тепла. При цьому мали місце складнощі з керуванням швидкістю заливання розплаву, зменшенням турбулентності, функціонуванням стопора, що негативно впливало на пороутворення. Інші пристрої [27] реалізовували переміщення розплаву у кристалізатор методом всмоктування (рис. 2 а) або заморожуванням на введений безпосередньо у розплав холодильник (рис. 2 б). Хоча розширялися можливості одержання різнонаправлених пор, потужність такого обладнання була обмежена.

Більш перспективні напівбезперервні методи одержання газарів були у подальшому запропоновані з використанням схем, подібних до безперервного розливання сталі або зонного переплаву металів (рис. 3) [13, 28].

При такій компоновці обладнання в герметичних корпусах з контрольованою атмосферою розплав, насичений газом, рухався вниз через циліндричний кристалізатор, в якому і формувалась пориста структура. За подібним принципом витягування заготовок в атмосфері водню працювали безтигельні установки з кільцевими індукторами, в робочій зоні яких при

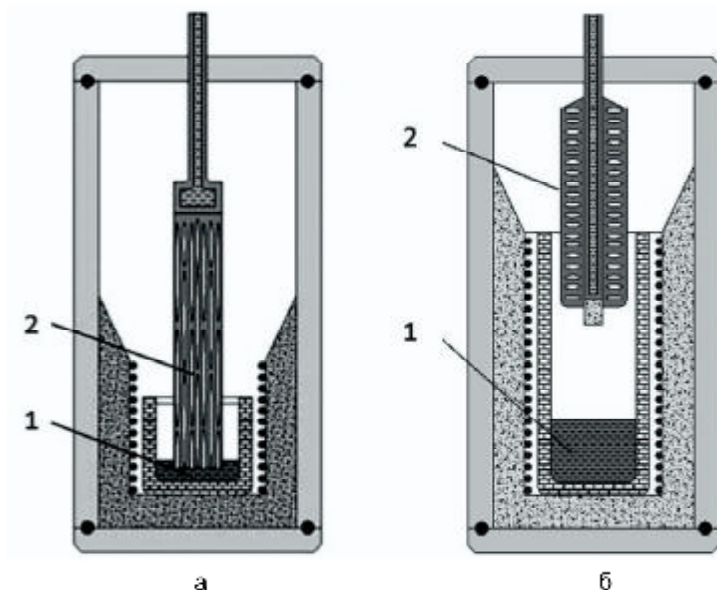


Рис. 2. Схеми печей для періодичного одержання газарів різними методами: а – витягування з розплаву; б – заморожування на циліндричний холодильник. 1 – розплав; 2 – газар.

Fig. 2. Schemes of furnaces for periodic production of gasars by different methods: a – pulling out of the melt; б – freezing on a cylindrical refrigerator. 1 – melt; 2 – gasar.

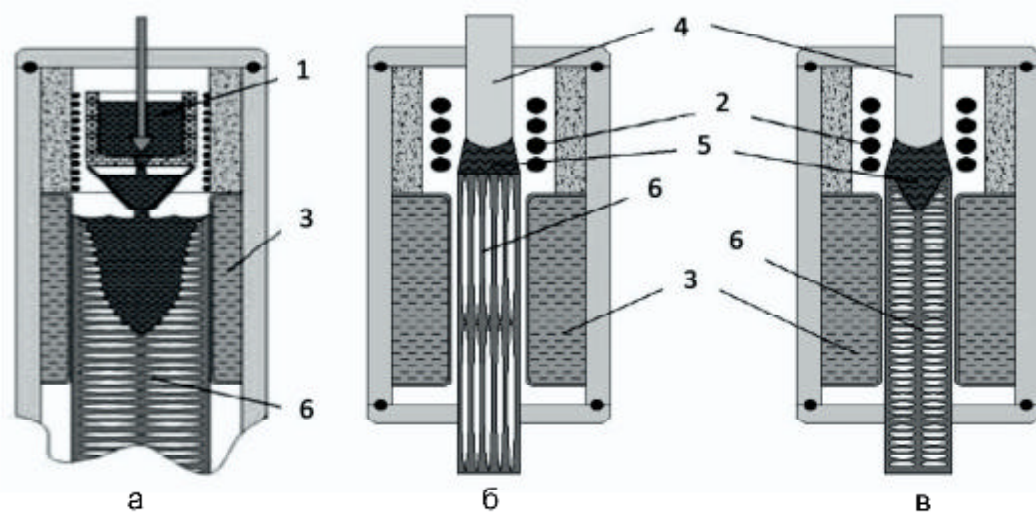


Рис. 3. Схеми установок для одержання газарів напівбезперервним способом. а – з нерухомим кристалізатором та подачею розплаву до низу і витягуванням зливка; переплав монолітного стержня у кільцевому індукторі під час руху донизу з одержанням у зливку: б – паралельних пор, в – радіальних пор. 1 – розплав, 2 – індуктор, 3 – кристалізатор, 4 – тримач, 5 – затравка, 6 – газар.

Fig. 3. Schemes of installations for obtaining gasars in a semi-continuous way. а – unit with a fixed crystallizer and feeding the melt down and pulling the ingot; remelting the monolithic rod in the annular inductor during the downward movement to obtain in the ingot: б – parallel pores, в – radial pores. 1 – melt, 2 – inductor, 3 – crystallizer, 4 – holder, 5 – seed, 6 – gasar.

переплаві монолітних стержнів утворювались як радіальні так і поздовжні пори. Такі методи дозволяли отримати газари плоского та циліндричного перерізу, хоча контроль узгодженого руху розплаву, стрижня та пористої заготовки був значно ускладненим.

Застосування нових потужних джерел нагріву, зокрема плазмових та дугових, значно розширило перелік металів, які можна було отримати у високопористому стані. Так у ФТІМС НАН України запатентовано метод одержання [26] газарів з тугоплавких металів, гідридоутворюючих металів (зокрема титану), та навіть кераміки без використання високого тиску, а за рахунок іонізації водню та підвищення його концентрації в розплавах до газоевтектичної точки.

В іншому виконанні подібні агрегати дозволяють отримувати пористі шари на поверхні монолітних виробів при їх плавленні скануючими плазмовими (лазерними) джерелами тепла [29]. При цьому у високотемпературну зону подається газ (наприклад, водень), який після іонізації активно насичує розплавлений до певної глибини шар а при кристалізації на його поверхні формується газарит. Була також передбачена можливість подачі в робочу зону матричного сплаву у вигляді порошку або дроту і тоді формування виробу під дією скануючої плазми відбувається шар за шаром, подібно до сучасних аддитивних технологій. Можливості промислового застосування таких установок обмежені їх високою вартістю, але дозволяють отримати газари практично з будь-яких металів та сплавів.

Оскільки газари були винайдені в Україні, фундаментальні та прикладні дослідження з одержання високопористих газаритів велися спочатку тільки в нашій країні, результати яких знайшли відображення в описаних вище різноманітних способах та установках для одержання цих матеріалів. Зазвичай ці розробки були закритими та призначалися для розвитку ракетно-космічного комплексу.

Але починаючи з 90-х років цей напрям одержав розвиток і за кордоном, коли українські вчені почали публікувати свої результати [30] та патентувати розробки у США [31] та Німеччині [32]. За безпосередньою участю вітчизняних фахівців були побудовані установки в США – у Sandia National Laboratories (Штат Нью Мексика), Naval Research Laboratory (Вашингтон), MEP Corporation (Арізона), в університетах Michigan Technology University та Virginia University. З 1998 року цей напрям був започаткований в Японії професором Hideo Nakajima після його ознайомлювального візиту в Україну. Дослідження розвивалися в науково-освітніх центрах (Osaka University, Ibaraki University тощо) а згодом почались публікації власних результатів японських вчених [33-35]. Був значно розширений перелік матричних сплавів, методи одержання та різновиди пористих структур, які в Японії були специфічно названі матеріалами Lotus (лотос-структури, за певної схожості на структуру кореня лотоса). У 2016 році створено компанію Lotus Thermal Solution Inc., яка займається виключно випуском виробів із такою пористою структурою (радіатори, теплообмінники тощо) [36]. Напрацювання українських вчених

набули розвитку і застосування у КНР – Institute of metal research [37], Tsinghua University [38-41] а також і у ряді європейських країн [42-45].

Кінцевими продуктами усіх ливарних технологій одержання газарів є пористі виливки або циліндричні зливки, більшість з яких піддається наступній механічній обробці для одержання певних деталей або елементів конструкцій. Всі вони покриті шаром монолітного матеріалу, який утворюється при кристалізації, а формування пор відбувається всередині охолоджуваного об'єму. Під впливом численних факторів, які були розглянуті вище, реалізується можливість формування великого різноманіття порових макроструктур (рис. 4) [46]. При цьому можливо створювати і градієнтні структури, в яких чередуються монолітні шари матеріалу з пористими. Основними досяжними натеper параметрами газаритів є: діаметр пор – 0,01-10 мм; довжина пор 1-30 см; відношення об'єму пор до загального об'єму матеріалу (пористість) – 0,05-0,75; число пор на 1 см² у перерізі, перпендикулярному порам – 1-10⁵ см⁻².

Окремі дослідження присвячені також вивченню структури деформованих газарів [46], яка сильно відрізняється від первинної. Було

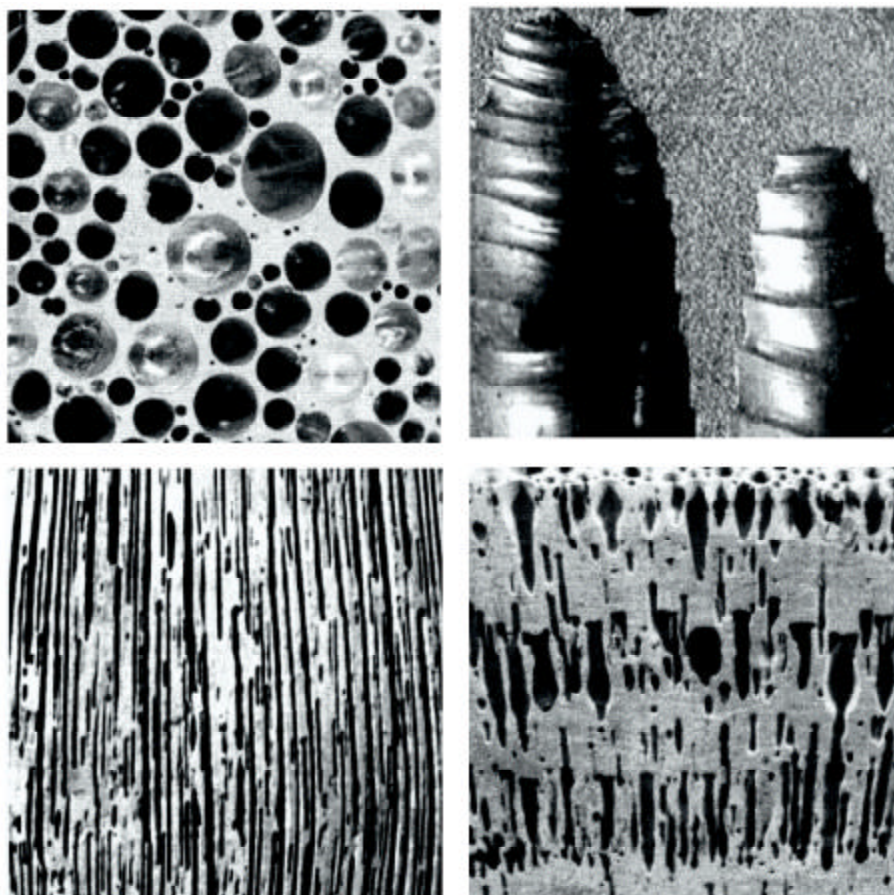


Рис. 4. Основні типи структур газарів [46].

Fig. 4. The main types of gasar structures [46].

встановлено, що після значного стискання пори перетворюються у поздовжні несутільні лінії (ex-pores), які є стійкими утвореннями, що перешкоджають руху вакансій та дислокацій. При цьому значно підвищується міцність, яка часто перевершує показники навіть монолітного матричного матеріалу.

В цілому механічні властивості газарів значно перевищують показники подібних за структурою спечених пористих матеріалів, зокрема за причини відсутності небажаних добавок для ініціації пороутворення. Є дані, що мідні газари з пористістю близько 30% і розмірами пор до 150 мкм характеризуються більшою міцністю ніж суцільний матеріал такого ж складу, хоча теоретичного пояснення цей факт не знайшов [47]. Взагалі прогнозування властивостей газарів навіть із залученням комп'ютерного моделювання є складною задачею [48, 49].

Газари є унікальними навіть серед інших високопористих матеріалів саме завдяки значному різноманіттю морфології та розмірів пор і певним можливостям контролю їх утворення шляхом зміни технологічних параметрів при плавленні та кристалізації розплавів. Широкий спектр характеристик порової макроструктури зумовлює великі можливості щодо їх застосування в машинобудуванні, авіакосмічній, хімічній та багатьох інших галузях.

Найбільш типова макроструктура з видовженими каналами робить ефективними газари у якості фільтрів, наприклад, для нафтопереробної промисловості. Вони мають гладку поверхню пор, що зменшує гідравлічний опір, дозволяє значно збільшувати тиск рідини та газу і сприяє підвищенню продуктивності. Водночас канали легко очищуються методом зворотної течії робочого носія – рідких та газоподібних вуглеводнів.

Доцільно використовувати газари і для розділення газів та рідин, в капілярних насосах, вогнегасниках, поглиначах електромагнітного випромінювання, рідинних конденсаторах та випаровувачах. Задачі розпилення рідин та газів, їх змішування в двигунах внутрішнього згорання, хімічних реакторах, кондиціонерах тощо теж можуть бути реалізовані при застосуванні газарів з регульованою формою і орієнтацією пор [50-52]. Такі ж структури з великою питомою поверхнею відмінно підходять для застосування як елементи теплообмінних апаратів. Вони підвищують коефіцієнт корисної дії таких пристроїв та значно зменшують їх металоємність.

Переваги сотових поздовжніх структур роблять їх конкурентноспроможними і при виготовленні поглиначів сонячної енергії. Також перспективним є їх використання як акумуляторів водню, що є актуальною задачею сьогодення для розвитку водневої економіки і надає їм технічні та економічні переваги навіть над сучасними гідридними акумуляторами [53]. Газари можуть замінити традиційні матеріали в елементах тертя завдяки їх міцності у поєднанні з необхідною орієнтацією пор відносно площини тертя. Їх можливо застосовувати для тормозів автомобільного та залізничного транспорту [54]. Підшипники з таких матеріалів можуть працювати з більшими навантаженнями та при підвищених швидкостях за причин ефективної роботи змащувальних матеріалів, утримуваних порами.

Таким чином газари є перспективними конструкційними матеріалами багатофункціонального призначення, широке впровадження яких можливе за умов більш повного вивчення газоевтектичних перетворень та супутніх процесів при кристалізації розплавів для їх контролю та розробки економних технологій одержання газарів у великих обсягах.

Література

1. U.S. Patent 2,983,597. Metal foam and method for making / John Elliot et. al., Filed March 19. – 1956, Patented May 9. – 1961.
2. U.S. Patent 3,297,431. Cellularized Metal and Method of Producing the Same / Ridgeway J.A., Filed June 2. – 1965. – Patented Jan. 10. – 1967.
3. U.S. Patent 4,713,277. Foamed Metal and Method for Producing the Same / Akiyama S. et al., Filed Jul. 18. – 1986, Patented Dec. 15. – 1987.
4. Miyoshi T., Itoh M., Akiyama S., Kitahara A. ALPORAS aluminum foam: Production process, properties, and applications // *Adv. Eng. Mater.* – 2000. – 2. – P. 179-183. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(200004\)2:4<179::AID-ADEM179>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200004)2:4<179::AID-ADEM179>3.0.CO;2-G)
5. Nakamura T., Gnyloskurenko S.V., Sakamoto K., Byakova A.V., Ishikawa R. Development of New Foaming Agent for Metal Foam // *Materials Transactions.* – 2002. – Vol. 43, No 5. – P. 1191-1196. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.1191>
6. Byakova A.V., Gnyloskurenko S.V., Sirko A.I., Milman Yu.V., Nakamura T. The Role of Foaming Agent in Structure and Mechanical Performance of Al based Foams // *Materials Transactions.* – 2006. – Vol. 47, No 9. – P. 2131-2136. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.2131>
7. Патент № 104367 Україна, Спосіб одержання спінених зливків з алюмінію та алюмінієвих сплавів / Бякова А.В., Власов А.О., Гнилокурєнко С.В., Карпузов Є.В. – № а2012 10505; заявл. 05.09.2012; опубл. 27.01.2014. – Бюл. № 2 / 2014, 6 с.
8. German Patent DE 40 18360 / J. Baumeister, Method for Producing Porous Metal Bodies, 29 May 1991.
9. Byakova A.V., Sirko A.I., Mykhaleukov K.V., Milman Yu.V., Gnyloskurenko S.V., Nakamura T. Progress in aluminium foam technique: application of the carbonate foaming agent for Alporas and powder compact routes / in Book “Porous Metals and Metal Foaming Technology”. Eds. H.Nakajima, N.Kanetake – Tokyo: JIM Publ. – 2005. – P. 273-278.
10. Gaillard C., Despois J.F., Mortensen A., Processing of NaCl powders of controlled size and shape for the microstructural tailoring of aluminium foams // *Materials Science and Engineering: A.* – June 2004. – Vol. 374, Issues 1–2, 15. –P. 250-262. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.015>
11. Щерецький О.А. Теоретичні та технологічні основи одержання литих заготовок із композиційних матеріалів на основі алюмінію та цирконію з дисперсними частинками // Автореф. дис. доктора техн. наук. – Київ. – 2007. – С. 33.
12. Bunin K., Shapovalov V., Trofimenko V. Investigation of Fe–H system at high temperatures and pressures. // *VICHP: Molecular interactions and thermodynamics.* – 1972. – 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, USA, February 21–24, 1999. – P. 330-343.
14. Шаповалов В.И., Сердюк В.П., Семик А.П. // ДАН УССР. – 1981. – №6. – С. 102-105.
15. Boyko L., Shapovalov V. // Proceedings of the 1997 International symposium on liquid metal processing and casting. – Santa Fe, New Mexico, USA, February 16–19, 1997. – P.417–426.
16. Шаповалов В. И., Сердюк Н. П. О диаграмме состояния системы медь–водород // Изв. вузов, Цв. металлургия. – 1980. – № 2. – С. 90-93.
17. Авторское свидетельство СССР, 1725485. Способ получения пенометаллов / Шаповалов В. И., Сердюк Н. П. 11 марта. – 1980.
18. Бойко Л.В. Газоевтектична кристалізація у металах // Металознавство та обробка металів. – 2001. – № 1–2. – С. 34-41.
19. Флемингс М. Процессы затвердевания. – М.: Мир, 1977. – 423 с.
20. 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. – Vol. 521. – P. 281-290.
21. Cellular Metals and Metal Foaming Technology Proceedings / Edited by J. Banhart, M.F. Ashby, N.A. Fleck // 2nd International Conference “MetFoam2001”, 18-20 June 2001, MIT-Verlag Bremen 2001, ISBN: 3-935538-11-1.
22. Barigou M., Deshpande N.S. Foam control by acoustic and mechanical techniques / Abstract from 4th European Conference on Foams, Emulsions and Applications. 2002.
23. Cellular Metals for Structural and Funtional Applications / Edited by G. Stephani, B. Kieback // 1st International Symposium, May 18-20, Dresden, Germany. 2005, 330 p. ISBN-13 978-3816769316 :
24. Shapovalov V., Boyko L. Gasar – A new Class of Porous Materials. // Advanced Engineering Materials. 2004. – Vol. 6, Issue 6. – P. 407-410. <https://doi.org/10.1002/adem.200405148>
25. U.S. Patent 5,181,549. Method for manufacturing porous articles / Shapovalov V., Filed Apr. 29, 1991, Patented Jan. 26, 1993.
26. World Patent WO9811264. Method for the production of porous cast products / Naydek V., Pereloma V., Shapovalov V., Lenda Yu. Filed Sept. 16, 1996, Patented March 19, 1998.
27. Шаповалов В. И. Газоармированные материалы (газары) – 30–летний путь проблем и прогресса. Сообщение 1 // Металл и литье Украины. – 2011. – № 3 (214). – С. 3-11.
28. U.S. Patent Application Serial No. 60/956374. Method and apparatus for producing porous articles / Shapovalov V., Withers J., Filed Aug. 16, 2007.
29. US. Patent application serial No. 60/956,374. Method and apparatus for producing porous articles / Shapovalov V., Withers J.– Filed: August 16, 2007.
30. Shapovalov V.I., Eremenko N.D. Development and application of advanced ceramics and P/M Materials // International new business and high–tech research Conference. 3–5 September 1989, Finland, EAMI, P. 1-12.
31. U.S. Patent No. 5,181549. Method for Manufacturing Porous Articles / Shapovalov V, Publication date: January 26, 1993, Filed: April 04, 1991.
32. German Patent No. DE4134337. Exhaust Gas Catalyst for Combustion Engines and Process for Making Same / Shapovalov V., Bichuya A., Eryomenko N., Publication date: January 28, 1993, Filed: October 17, 1991.

33. Hyun S. K., Shiota Y., Murakami K., Nakajima H. // Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations'99 (JIMIC-3), ed. by Koiwa M., Otsuka K., Miyazaki T. (Japan Inst. Metals, Kyoto, 1999). – P. 341-344.
34. Nakajima H., Fabrication of lotus-structured porous metals – toward construction of porous materials science // Prod. Tech. 51. – 1999. – P. 60-62.
35. Ichitsubo T., Tane M., Ogi H., University O., University I., Corporation I. and others, Anisotropic Elastic Constants of Lotus Type Porous Copper: Measurements and Micromechanics Modeling. // Acta materialia. –2002. – Vol. 50. – P. 4105-4115 [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00228-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00228-8)
36. <https://www.lotus-t-s.co.jp/index.php?id=175>
37. http://english.imr.cas.cn/research/researchsystem/201907/t20190719_213198.html
38. Wang X, Li Y X, Liu Y. Structural features in radial- type porous magnesium fabricated by radial solidification // Mater. Sci. Eng. – 2007. – A444. – P. 306.
39. Yanxiang LI, Xiaobang LIU, Directionally Solidified Porous Metals: A Review. // Acta Metallurgical Sinica – May 2018. – Vol. 54, No. 5. – P. 727–741.
40. Liu Y., Li Y., Wan J. Directional solidification of metal-gas eutectic and fabrication of regular porous metals. Front. // Mech. Eng. China. – 2007. – 2. –P. 180-183. <https://doi.org/10.1007/s11465-007-0030-x>
41. Jiang G., Li Y., Liu Y. Experimental Study on the Pore Structure of Directionally Solidified Porous Cu-Mn Alloy. // Metall Mater Trans A.– 2010.–41. – P. 3405-3411. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0402-4>
42. http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/metal_foams
43. Hintz C. et al. in Metal Foams and Porous Metal Structures, Edrs. Banhart J., Ashby M.F., Fleck N.A. MITVerlag, 1999. – P. 153-158.
44. Niemeyer M., Haferkamp H., Bormann D., in Metallschäume, H.P. Degischer, WileyVCH Verlag, Weinheim. – 2000. – P. 419-421. [https://doi.org/10.1002/1521-4052\(200006\)31:6<419::AID-MAWE419>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-4052(200006)31:6<419::AID-MAWE419>3.0.CO;2-K)
45. Drenchev L., Sobczak J., Malinov S., Sha W. Gasars: a class of metallic materials with ordered porosity. // Materials Science and Technology. – 2006. – 22:10. – P. 1135-1147. <https://doi.org/10.1179/174328406X118302>
46. Шаповалов В. И. Газоармированные материалы (газары) – 30-летний путь проблем и прогресса. Сообщение 2 // Металл и литье Украины. – 2011. – № 4 (215). – С. 3-9.
47. Simone A. E., Gibson L. J. Tensile strength of porous copper made by the gasar process. // Acta mater. – 1996. – Vol. 44, No.4. – P. 1437-1447. [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00278-2](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00278-2)
48. Kee A., Matic P., Wolla J. // Materials Science and Engineering. – 1997. – A230. – P. 14-24. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)80110-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)80110-4)
49. Kee A., Matic P., Popels L., // Materials Science and Engineering. – 1997. – A225. – P. 85-95. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10878-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10878-9)
50. Шаповалов В.И., Высоцкий А.С. //Збірник «Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин». – 2007.– Вип. 41, ч. 2.– С. 87-94.
51. US Patent №4381745 / Firey J.C. Porous burner diesel engine, Publication date: May 3, 1983, filed: September 9, 1982.
52. Высоцкий А.С., Карпов В.Ю. // Труды VI международной научно-практической конференции «Наука и технологии: шаг в будущее-2010» 27.10–05.11.2010, Прага, Чехия. – С. 36-38.
53. US Patent №6520219 / Shapovalov V., Loutfy R. Method and apparatus for storing compressed gas, filed: August 31, 2001.

54. Boyko L., Shapovalov V. 20th Annual brake colloquium and exhibition, October 6-9. – 2002, Phoenix, Arizona, Paper № 72.

References

1. U.S. Patent 2,983,597. *Metal foam and method for making*, John Elliot et. all, Filed March 19, 1956, Patented May 9, 1961 [in English].
2. U.S. Patent 3,297,431. *Cellarized Metal and Method of Producing the Same*, Ridgeway J.A., Filed June 2, 1965, Patented Jan. 10, 1967 [in English].
3. U.S. Patent 4,713,277. *Foamed Metal and Method for Producing the Same*, Akiyama S. et al., Filed Jul. 18, 1986, Patented Dec. 15, 1987 [in English].
4. Miyoshi T., Itoh M., Akiyama S., Kitahara A., *Adv. Eng. Mater*, 2000, No. 2, pp. 179-183 [in English]. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(200004\)2:4<179::AID-ADEM179>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200004)2:4<179::AID-ADEM179>3.0.CO;2-G)
5. Nakamura T., Gnyloskurenko S.V., Sakamoto K., Byakova A.V., Ishikava R., *Materials Transactions*, 2002, Vol. 43, No. 5, pp. 1191-1196. [in English]. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.1191>
6. Byakova A.V., Gnyloskurenko S.V., Sirko A.I., Milman Yu.V., Nakamura T., *Materials Transactions*, 2006, Vol. 47, No. 9, pp. 2131-2136 [in English]. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.2131>
7. Patent No. 104367 Ukraine. *Sposib oderzhannya spineniykh zlyvki z alyuminiyu ta alyuminiyevykh splaviv* [Method of obtaining foamed ingots from aluminum and aluminum alloys], Byakova A.V., Vlasov A.O., Hnyloskurenko S.V., Kartuzov Ye.V., No. a2012 10505; zaivl. 05.09.2012; opubl. 05.09.2012, Biul. No. 2/ 2014, 6 p. [in Ukrainian].
8. German Patent DE 40 18360, J. Baumeister, *Method for Producing Porous Metal Bodies*, 29 May 1991 [in English].
9. Byakova A.V., Sirko A.I., Mykhalenkov K.V., Milman Yu.V., Gnyloskurenko S.V., Nakamura T. *Progress in aluminium foam technique: application of the carbonate foaming agent for Alporas and powder compact routes* / in Book "Porous Metals and Metal Foaming Technology". Eds. H. Nakajima, N. Kanetake, Tokyo: JIM Publ., 2005, pp. 273-278 [in English].
10. Gaillard C., Despois J.F., Mortensen A., *Materials Science and Engineering: A*, 2004, Vol. 374, Issues 1-2, 15, pp. 250-262. [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.015>
11. Shcheretsky O. A. *Teoretychni ta tekhnologichni osnovy oderzhannya lytykh zahotovok iz kompozytsiynykh materialiv na osnovi alyuminiyu ta tsyrkoniiu z dyspersnyimi chastynkami* (Theoretical and technological bases of obtaining cast blanks from composite materials based on aluminum and zirconium with dispersed particles), Avtoref. dys. doktora tekhn. nauk. – Kyiv, 2007, 33 p. [in Ukrainian].
12. Bunin K., Shapovalov V., Trofimenko V., *VICHP: Molecular interactions and thermodynamics*, 1972, pp. 639-640 [in English].
13. Shapovalov V. *Proceedings of the 1999 International symposium on liquid metal processing and casting*, Abstracts of Papers, Santa Fe, New Mexico, USA, February 21-24, 1999, pp. 330-343 [in English].
14. Shapovalov V.I., Serdyuk V.P., Semik A.P., *DAN USSR*, 1981, No. 6, pp. 102-105 [in Russian].
15. Boyko L., Shapovalov V., *Proceedings of the 1997 International symposium on liquid metal processing and casting*, Abstracts of Papers, Santa Fe, New Mexico, USA, February 16-19, 1997, pp. 417-426 [in English].

16. Shapovalov V. I., Serdyuk N. P. *Izv. vuzov, Tsv. Metallurgiya*, 1980, No. 2, pp. 90-93 [in Russian].
17. Author's certificate No. 1725485 USSR. *Sposob polucheniya penometallov* [Method for producing foam metals], Shapovalov V. I., Serdyuk N. P., 1980 [in Russian].
18. Boyko L.V. *Metaloznaustvo ta obrobka metaliv*, 2001, No. 1-2, pp. 34-41 [in Russian].
19. Flemings M. *Protsessy zatverdevaniya* (Solidification processes), Moscow: Mir, 1977, 423 p. [in Russian].
20. Shapovalov V., *Porous and cellular materials for structural applications. MRS symposium proceedings*, 1998, Vol. 521, pp. 281-290 [in English].
21. Cellular Metals and Metal Foaming Technology Proceedings, Edited by J. Banhart, M.F. Ashby, N.A. Fleck, 2nd International Conference "MetFoam2001", 18-20 June 2001, MIT-Verlag Bremen 2001, ISBN: 3-935538-11-1 [in English].
22. Barigou M., Deshpande N.S. Foam control by acoustic and mechanical techniques, Abstract from 4th European Conference on Foams, Emulsions and Applications. 2002. [in English].
23. *Cellular Metals for Structural and Functional Applications*, Edited by G. Stephani, B. Kieback // 1st International Symposium, May 18-20, Dresden, Germany. 2005, 330 p. ISBN-13 978-3816769316 : [in English].
24. Shapovalov V., Boyko L., *Advanced Engineering Materials*, 2004, Vol. 6, Issue 6, pp. 407-410 [in English]. <https://doi.org/10.1002/adem.200405148>
25. U.S. Patent 5,181,549. *Method for manufacturing porous articles*, Shapovalov V., Filed Apr. 29, 1991, Patented Jan. 26, 1993 [in English].
26. World Patent WO9811264. *Method for the production of porous cast products*, Naydek V., Pereloma V., Shapovalov V., Lenda Yu. Filed Sept. 16, 1996, Patented March 19, 1998 [in English].
27. Shapovalov V. I., *Metall i lit'ye Ukrainy*, 2011, No. 3 (214), pp. 3-11 [in Russian].
28. U.S. Patent Application Serial No. 60/956374. *Method and apparatus for producing porous articles*. Shapovalov V., Withers J., Filed Aug. 16, 2007. [in English].
29. US. Patent application serial No. 60/956,374. *Method and apparatus for producing porous articles*. Shapovalov V., Withers J.— Filed: August 16, 2007. [in English].
30. Shapovalov V.I., Eremenko N.D., Abstract of *Papers International new business and high-tech research Conference*, 3-5 September 1989, Finland, EAMI, pp. 1-12 [in English].
31. U.S. Patent No. 5,181,549. *Method for Manufacturing Porous Articles*. Shapovalov V., Publication date: January 26, 1993, Filed: April 04, 1991 [in English].
32. German Patent No. DE4134337. *Exhaust Gas Catalyst for Combustion Engines and Process for Making Same*. Shapovalov V., Bichuya A., Eryomenko N., Publication date: January 28, 1993, Filed: October 17, 1991 [in English].
33. Hyun S. K., Shiota Y., Murakami K., Nakajima H., Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations'99 (JIMIC-3), ed. by Koiwa M., Otsuka K., Miyazaki T, Japan Inst. Metals, Kyoto, 1999, pp. 341-344 [in English].
34. Nakajima H., *Prod. Tech.*, 1999, 51, pp. 60-62 [in English].
35. Ichitsubo T., Tane M., Ogi H., University O., University I., Corporation I. and others, // *Acta materialia*. — 2002. — Vol. 50. — P. 4105-4115 [in English]. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00228-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00228-8)
36. <https://www.lotus-t-s.co.jp/index.php?id=175>
37. http://english.imr.cas.cn/research/researchsystem/201907/t20190719_213198.html
38. Wang X, Li Y X, Liu Y., *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A 444, pp. 306 [in English].

39. Yanxiang LI, Xiaobang LIU, *Acta Metallurgical Sinica*, 2018, Vol. 54, No. 5, pp. 727–741 [in English]. DOI: 10.11900/0412.1961.2018.00027
40. Liu Y., Li Y., Wan J., *Mech. Eng. China*, 2007, 2, pp. 180-183[in English]. <https://doi.org/10.1007/s11465-007-0030-x>
41. Jiang G., Li Y., Liu Y., *Metall Mater Trans A*, 2010, 41, pp. 3405-3411[in English]. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0402-4>
42. http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/metal_foams
43. Hintz C. et al. in *Metal Foams and Porous Metal Structures*, Edrs. Banhart J., Ashby M.F., Fleck N.A. MITVerlag, 1999, pp. 153-158[in English].
44. Niemeyer M., Haferkamp H., Bormann D., *Metallschaume*, WileyVCH Verlag, Weinheim, 2000, pp. 419-421[in English]. [https://doi.org/10.1002/1521-4052\(200006\)31:6<419::AID-MAWE419>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-4052(200006)31:6<419::AID-MAWE419>3.0.CO;2-K)
45. Drenchev L., Sobczak J., Malinov S., Sha W., *Materials Science and Technology*, 2006, 22,10, pp. 1135-1147 [in English]. <https://doi.org/10.1179/174328406X118302>
46. Shapovalov V. I., *Metall i lit'ye Ukrainy*, 2011, No. 4 (215), pp. 3-9 [in Russian].
47. Simone A. E., Gibson L. J., *Acta mater.*,1996, Vol. 44, No.4, pp. 1437-1447 [in English]. [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00278-2](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00278-2)
48. Kee A., Matic P., Wolla J., *Materials Science and Engineering*, 1997, A230, pp. 14-24 [in English]. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)80110-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)80110-4)
49. Kee A., Matic P., Popels L., *Materials Science and Engineering*, 1997, A225, pp. 85-95[in English]. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10878-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10878-9)
50. Shapovalov V.I., Vysotskiy A.S., *Konstruyuvannya,vyrobnytstvo ta ekspluatatsiya silskohosporadrskykh mashyn*, 2007, Vol. 41, 2, pp. 87-94. [in Ukrainian].
51. US Patent No. 4381745. *Porous burner diesel engine*. Firey J.C., Publication date: May 3, 1983, filed: September 9, 1982 [in English].
52. Vysotskiy A.S., Karpov V.Yu., Abstract of Paper VI *mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Nauka i tekhnologii: shag v budushcheye-2010»*, Prague, Czech Republic, 2010, pp. 36-38 [in Russian].
53. US Patent No. 6520219. *Method and apparatus for storing compressed gas*. Shapovalov V., Loutfy R, filed: August 31, 2001 [in English].
54. Boyko L., Shapovalov V., Abstract of Paper *20th Annual brake colloquium and exhibition*, October 6-9. – 2002, Phoenix, Arizona, Paper No. 72. [in English].

Одержано 10.06.22

Gnyloskurenko S. V., Kondratyuk S. Ye.

Novel constructional materials with an oriented porous structure – gazars

Summary

Modern construction metallic materials often work under conditions, where it is necessary to show properties uninherent to continuous materials. High-porous materials have a cellular structure and are characterized with low dencity, high specific stiffness that provides specific advantages above dense materials.

The paper reviews such materials with the oriented porous structure – gasars. The theoretical and technological bases of their manufacturing were first developed in

Ukraine. Their difference from foamed metals by powder or liquid methods, which are formed under the action of gas-forming reagents, is noted.

The formation of gas pores in gasars occurs as a result of a gas-eutectic reaction with the formation of bubbles at the crystallization front in gas-metal systems due to changes in the solubility of gases. The morphology of the pore channels depends on many factors, including the intensity and direction of heat removal.

Techniques and equipment are considered, which provides control the macrostructure of the material with the formation of various morphologies – from large cavities, spherical pores to evenly distributed elongated channels of the same or variable cross-section and gradient monolithic porous structures. It is determined that most technologies use hydrogen as a pore formed gas, although there are examples of successful use of hydrocarbons (CH_4), water vapor, nitrogen, ammonia and the like.

Over the years of research, scientists from different countries have developed methods for obtaining gasars not only on the basis of iron-carbon alloys but also aluminum, copper, nickel, titanium alloys. An analysis of the existing and future opportunities for gasars application noted that it depends on more complete study of gas-eutectic transformations and related processes in the crystallization of melts for their control and development of cost-effective technologies for such materials.

Keywords: gasars, oriented porous structure, gas-eutectic reaction, mechanical properties.

Журнал **МОН** внесено до Переліку наукових фахових видань України згідно з наказом Міністерства освіти і науки України №409 від 17.03.2020.

Повна назва журналу
**"Науково-технічний журнал
"Металознавство та обробка металів"**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість
заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного
інституту металів та сплавів НАН України.
Вартість одного номера журналу - 50 грн., передплата на рік – 200 грн.
Доступні також архівні номери журналу, починаючи з 1995 р.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

р/р UA828201720313251001201012215,
банк ДКСУ в м. Києві код банку 820172
Отримувач - ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,
з посиланням на журнал "МОН"

Копію документа передплати та відомості про передплатника
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.