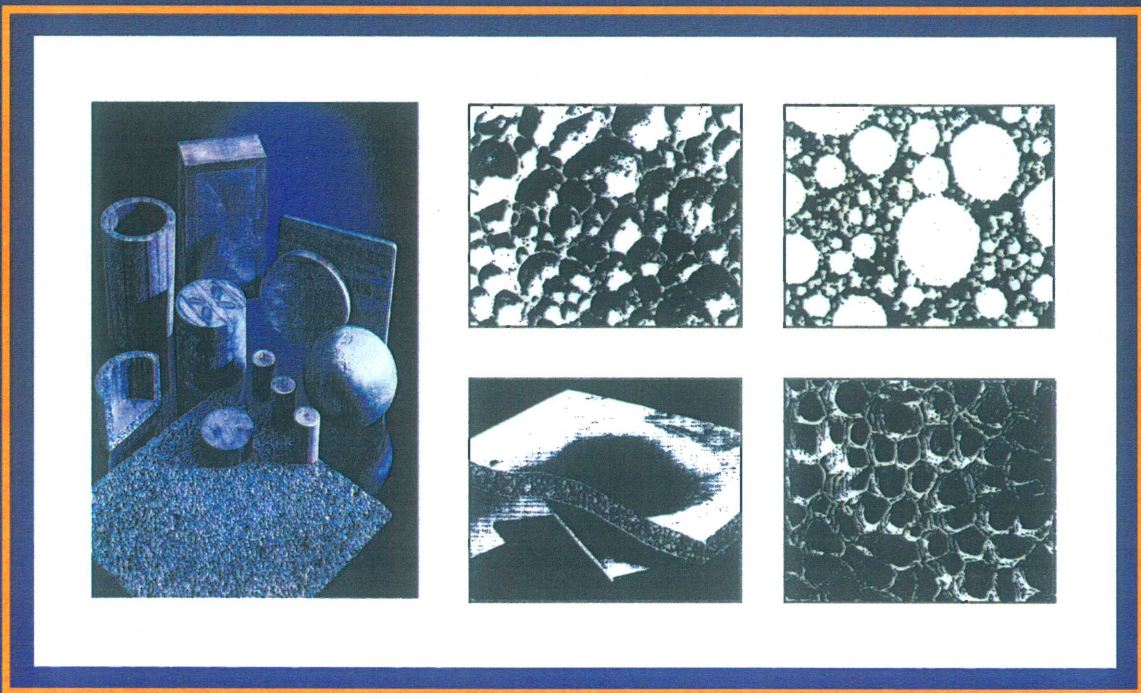




PIANY METALOWE MONOLITYCZNE I KOMPOZYTOWE ORAZ GAZARY

KOMPENDIUM WIEDZY O METALOWYCH STRUKTURACH
KOMÓRKOWYCH STOSOWANYCH W NOWOCZESNYM
PROJEKTOWANIU TECHNICZNYM

JERZY SOBCZAK



INSTYTUT ODLEWNICTWA
1998

**PIANY METALOWE
MONOLITYCZNE I KOMPOZYTOWE
ORAZ GAZARY**

KOMPENDIUM WIEDZY O METALOWYCH STRUKTURACH
KOMÓRKOWYCH STOSOWANYCH W NOWOCZESNYM
PROJEKTOWANIU TECHNICZNYM

JERZY SOBCZAK

**INSTYTUT ODLEWNICTWA
1998**

Projekt okładki

 ENTER GRAF ☎ 48 (12) 2618-459

UKD: 669.018.95

Publikacja zawiera unikatowe kompendium wiedzy na temat nowych, ultralekkich tworzyw na bazie metali i stopów, określanych mianem struktur komórkowych, które generują szereg unikalnych właściwości, z powodzeniem wykorzystywanych w projektowaniu technicznym. Przedstawiono sposoby otrzymywania, charakterystyki strukturalne, właściwości, obszary zastosowań i perspektywy rozwoju pian metalowych monolitycznych, kompozytowych, syntaktycznych i gazarów, nowoczesnych tworzyw konstrukcyjnych, które zostały opracowane dla zaspokojenia potrzeb materiałowych w przemyśle kosmicznym.

Szczegółowo omówiono sposoby wytwarzania struktur komórkowych metodami ciekło-fazowymi, a także istniejące i potencjalne obszary ich zastosowań praktycznych np. w przemyśle środków transportu, gdzie piany metalowe stosowane są jako materiał wypełniający, znakomicie poprawiający warunki bezpieczeństwa eksploatacji pojazdów i istotnie zmniejszający masę konstrukcji.

W dostępnej literaturze technicznej na dzień dzisiejszy proponowane opracowanie nie ma analogów publikacyjnych.

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

ISBN 83-909110-9-4

**Wydawnictwo
Instytut Odlewnictwa – Kraków**

Nakład: 50 egz.,
Dodruk: 30 egz. – 1999 r.
Skład, druk, oprawa: Instytut Odlewnictwa

SPIS TREŚCI

Od Autora

I. Wprowadzenie	1
Literatura - Rozdz. I	7
II. Piany metalowe monolityczne	8
II.1. Wstęp do modelowania struktury i właściwości pian	8
II.1.1. Charakterystyki strukturalne	8
II.1.2. Właściwości pian	10
II.2. Otrzymywanie pian metalowych	20
II.3. Aluminiowe piany metalowe i ich przeznaczenie	24
Literatura - Rozdz. II	29
III. Piany metalowe kompozytowe	31
III.1. Metody wytwarzania	31
III.2. Właściwości mechaniczne	38
Literatura - Rozdz. I	40
IV. Gazary	41
IV.1. Stan aktualny i zastosowanie	41
IV.2. Wodór w metalach	43
IV.3. Specyfika strukturalna	46
IV.3.1. Zarodkowanie pęcherzy	46
IV.3.2. Wzrost gazarytu	49
IV.3.3. Zahamowanie wzrostu pęcherzy	51
IV.3.4. Pogrubienie struktury	51
IV.3.5. Zmiana średnicy rosnącego pęcherza	51
IV.3.6. Orientacja i kształt pęcherzy	54
IV.3.7. Przykłady struktur gazarów	55
IV.4. Właściwości mechaniczne	57
IV.5. Metody wytwarzania	59
Literatura - Rozdz. IV	62
V. Baza danych o właściwościach pian metalowych	63
Literatura - Rozdz. V	70
VI. Piany syntaktyczne	71
Literatura - Rozdz. VI	76
Załączniki	

OD AUTORA

Niniejsza praca powstała częściowo jako rezultat realizacji przedsięwzięcia badawczego pod nazwą „Wpływ ciśnienia zewnętrznego w trakcie krzepnięcia na otrzymywanie metalowych materiałów kompozytowych i ich zastosowanie w przemyśle komunikacyjnym”, dotowanego przez II Fundusz im. Marii Skłodowskiej-Curie (dotacja nr MP/NIST-95-231) a także, również fragmentarycznie, w wyniku współpracy pomiędzy Uniwersytetem Stanu Wisconsin - Milwaukee i Instytutem Odlewnictwa w Krakowie. Niektóre treści przekazywanego do rąk Czytelnika skryptu, zwłaszcza o charakterze kontrowersyjnym, były przedmiotem wielu owocnych dla mnie dysput i dyskursów w gronie wybitnych specjalistów z zakresu metalowych struktur komórkowych i materiałów kompozytowych, do których z przyjemnością zaliczam Pana Profesora H. Petera DEGISCHERA z Politechniki Wiedeńskiej, Profesora T.B. MASSALSKIEGO z Uniwersytetu Carnegie - Mellon, Profesora Pradeepa K. ROHATGIEGO z Uniwersytetu Stanu Wisconsin - Milwaukee oraz Doktora T.G. NIEHA z Uniwersytetu Kalifornijskiego. Część skryptu dotycząca gazarów byłaby zapewne o wiele skromniejsza, gdyby nie pomoc Profesor Valentyny KUTSOWEJ i Doktor Ludmiły BOYKO z Państwowej Akademii Metalurgicznej Ukrainy w Dniepropietrowsku. Wymienionym osobom składam serdeczne podziękowania za życzliwość, poświęcony czas i przesłane artykuły naukowe i materiały informacyjne. Panu mgr inż. Andrzejowi WOJCIECHOWSKIEMU z Instytutu Transportu Samochodowego z Warszawy dziękuję za skierowanie moich zainteresowań w stronę praktycznych aplikacji pian metalowych oraz za uprzejme udostępnienie materiałów, wykorzystanych w niniejszej publikacji.

I. WPROWADZENIE

Gdy współczesny człowiek wznosi wysoko obciążone konstrukcje, zazwyczaj używa „solidnych” (pełnych) i ciężkich materiałów, takich jak stal, beton czy szkło. Gdy przyroda czyni to samo, w znakomitej większości przypadków stosuje materiały komórkowe (celularne): drewno, kość, rafy koralowe [1]. Aby przybliżyć Czytelnikowi, w ślad za M.F. Ashby’em, skalę naturalnych „konstrukcji” podajmy dla porównania, że dawno, dawno temu nie największy dinozaur miał długość i masę 25-miejscowego samolotu pasażerskiego, a znana nam współcześnie sekwoja ma wysokość 30-piętrowego wieżowca (ok. 100 m) i waży 2500 ton.

Zapewne w przyrodzie istnieją znaczące powody do takiego postępowania. Rzeczywiście, struktury komórkowe stanowią naturalny ekwiwalent konstrukcji wykonywanych, jak można rzec, *mikromontażem metodą wyprowadzeń belkowych*, stąd też mają jednocześnie optymalny cały kompleks właściwości, spośród których sztywność i wytrzymałość przy zadanej gęstości zapewniają sprawny poziom cech eksploatacyjnych strukturze ogólnej.

Człowiek stosuje materiały komórkowe jako amortyzatory wstrząsów, izolacje, wyściółki czy opakowania. Zostało to zapewne podpatrzone w przyrodzie, która również chroni wiele owoców, warzyw, krzewów i drzew zewnętrznymi warstwami izolacyjno-przeciwstrząsowymi, jak skórka pomarańczowa chroni miękki miąższ czy też kora otacza pnie i gałęzie. Natura wykorzystuje struktury komórkowe do przenoszenia dużych obciążeń - pomysłowość człowieka w tym względzie jest, póki co, znacznie ograniczona i praktycznie sprowadza się do stosowania drewna, chociaż coraz częściej w użyciu jest styropian czy beton spieniony, prosty surogat całej rodziny komórkowych materiałów budowlanych, mogących znaleźć dużo szersze zastosowanie w niedalekiej przyszłości.

Dlaczego struktury komórkowe tak często występują w przyrodzie? Rozmiary i kształt drzewa określone są przez właściwości mechaniczne materiału, z którego powstało. Wysokie i rozłożyste drzewo może być bardziej eksponowane ku życiodajnemu światłu słonecznemu, jednakże gdy jego gałęzie są zbyt długie (w porównaniu z ich średnicą), opadając nisko przesłaniają gałęzie niższe. Jeżeli pień jest zbyt wysoki (w porównaniu z grubością), obciążenia zewnętrzne, np. wskutek obfitych opadów śniegu, mogą okazać się zgubne dla jego egzystencji, wychodząc poza zakres naprężeń sprężystych. Relację pomiędzy wysokością drzewa h i grubością jego pnia d , podobnie jak stosunek długości gałęzi l do jej grubości, wyraża prawo Kleibera [2, 3]:

$$h(l) \propto d^{\frac{2}{3}} \quad (I.1)$$

wynikające z porównania kryteriów mechanicznych - masy pnia (gałęzi) z jego eulerowskim wyboczeniem krytycznym [4]. Prawo to można również wyrazić jako:

$$h(l) \propto \left(\frac{m}{g}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{E}{\rho^2}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (I.2)$$

gdzie m - masa pnia (gałęzi) o gęstości ρ i module Younga E ,
 g - przyspieszenie ziemskie.

Ze wzoru (I.2) wynika, że dla efektywnej pracy materiału pnia stosunek jego sztywności E do kwadratu gęstości ρ^2 powinien być maksymalny. Gdyby pień wykonany był z drewna zwartego, bezporowatego i miał dokładnie ten sam skład co drewno naturalne, tj. zawierał celulozę + ligninę + hemicelulozę, moduł Younga wyniósłby wówczas 1 GPa a gęstość 1 g/cm³. Dla realnego pnia mamy odpowiednio 0.1 - 0.5 GPa i 0.1 - 0.5 g/cm³ [5].

Moduł właściwy, czyli stosunek $\frac{E}{\rho}$ dla obydwu materiałów, hipotetycznego i naturalnego jest

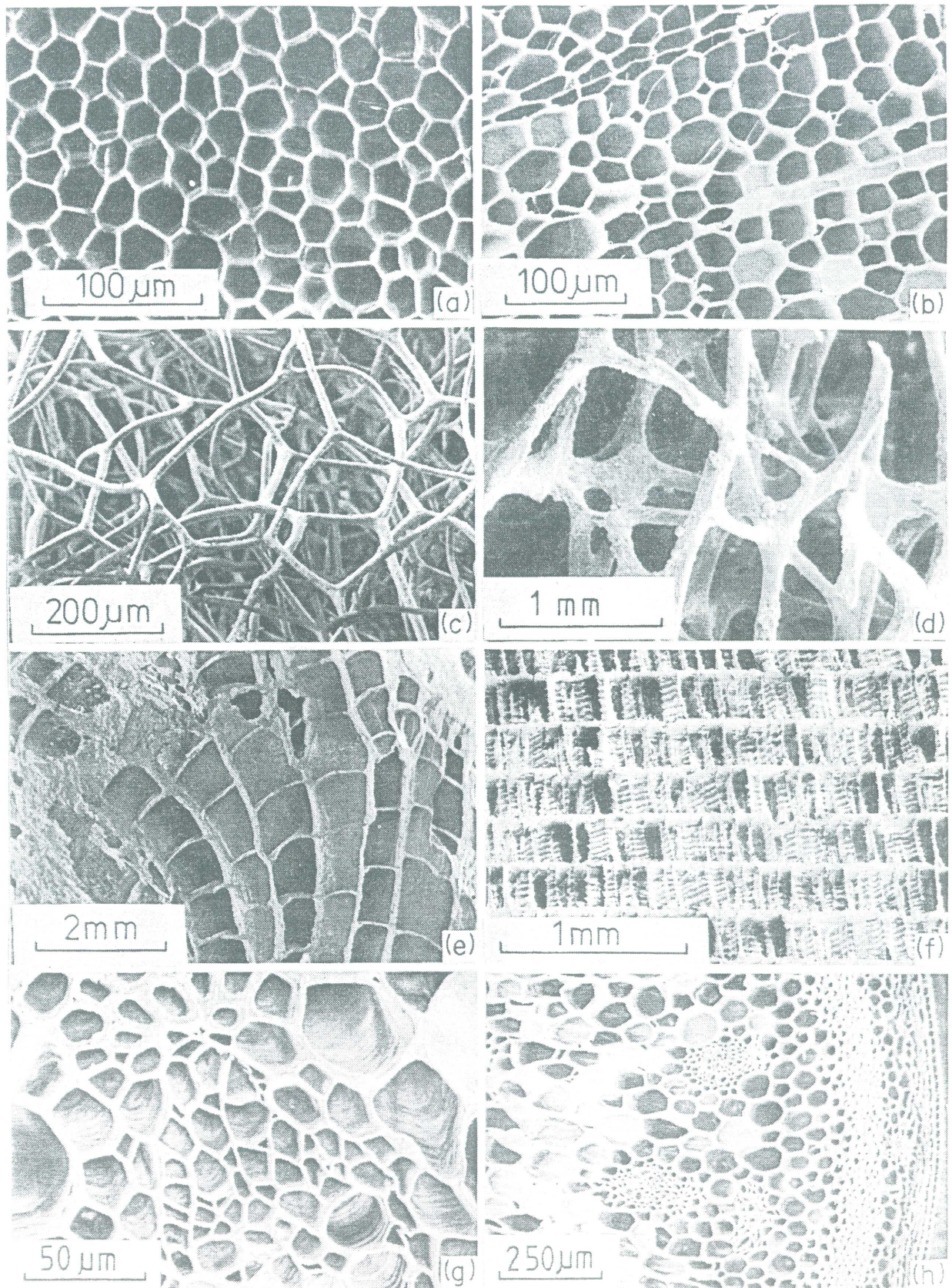
taki sam, równy 1, ale wyrażenie $\frac{E}{\rho^2}$ dla bezporowatego pnia znowu 1, zaś dla struktury

stworzonej przez przyrodę od 2 do 10. Oto dlaczego struktury komórkowe pracują tak dobrze.

Do struktur komórkowych zaliczane są piany i struktury typu „plaster miodu” (*honeycomb*). Można doń przypisać także piany syntaktyczne (z grec. *syn*=razem + *taktikós*=sposobny do porządkowania), czyli materiały zawierające cenosfery (z grec. *kenos* - pusta + *sphaira* - sfera), zwane także mikrosferami lub aerosferami oraz ostatnio gazary.

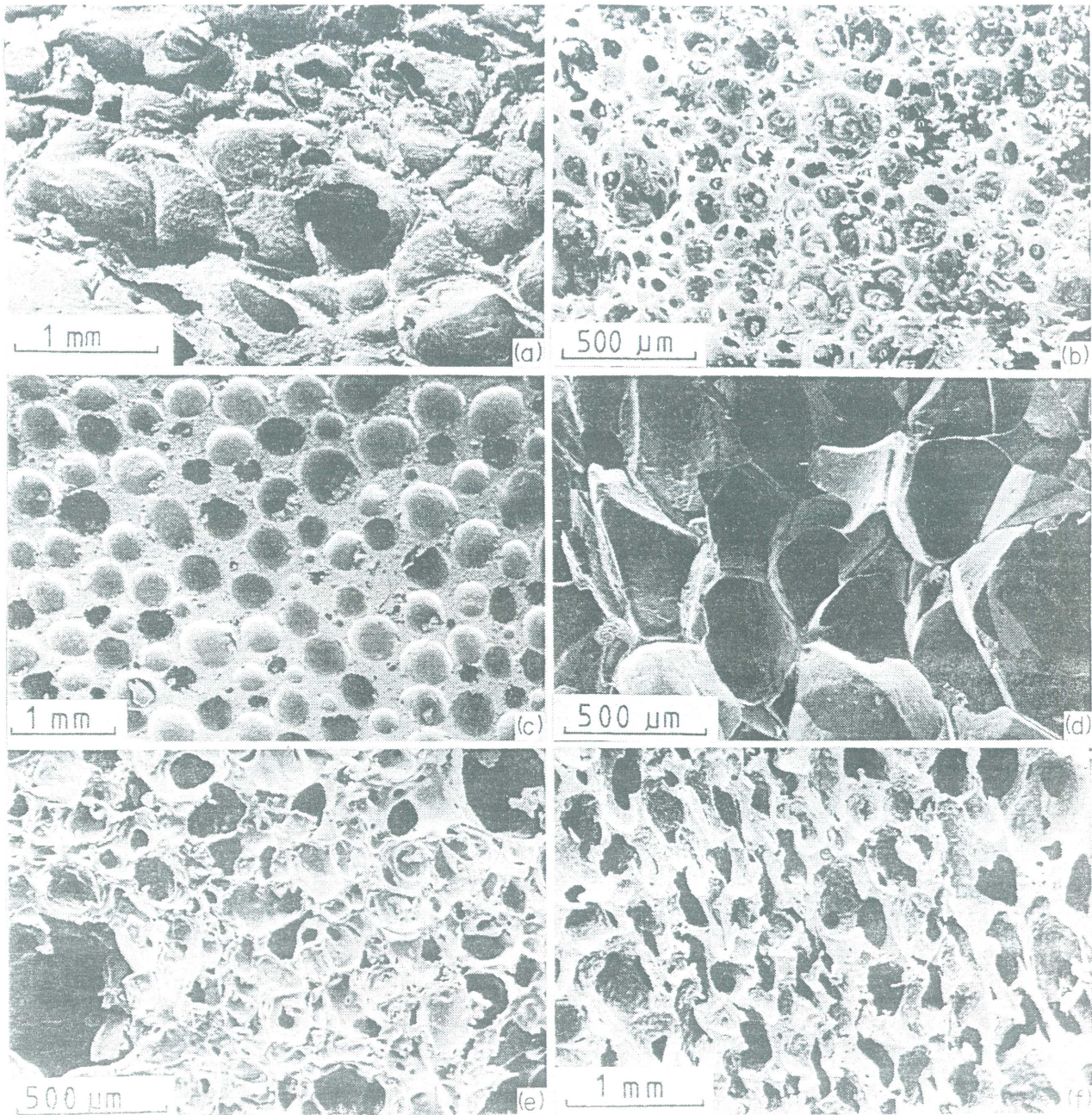
Typowe struktury komórkowe wytworzone przez przyrodę pokazano na rys. I.1. Na rys. I.2 przedstawiono typowe piany spożywcze, a na rys. I.3. struktury pian wytworzonych przez człowieka: polimerowych, metalowych, ceramicznych i szklanych. Struktury „naturalne” jednoznacznie sugerują zarówno izotropię, jak i anizotropię właściwości, charakterystyczną szczególnie dla „plastrów miodu”. Wiele gatunków drewna, wzdłuż włókien, jest ponad 10 razy sztywniejszych i wytrzymalszych, aniżeli w kierunku poprzecznym. Stąd też, stosując naturalne struktury komórkowe, musimy koniecznie brać pod uwagę ich kierunkowość właściwości. „Sztuczne” struktury komórkowe, wytworzone przez człowieka w przeważającej ilości są izotropowe. Przedstawione obrazy strukturalne ilustrują jeszcze jedno. Niektóre piany mają komórki zamknięte (na podobieństwo piany mydlanej), inne zaś komórki otwarte (jak gąbka). Oczywiście kształt pojedynczych komórek w istotnej mierze określa zachowanie się całej konstrukcji w warunkach obciążeń zewnętrznych.

Struktury komórkowe generują szereg unikalnych właściwości, które z powodzeniem mogą być wykorzystane w projektowaniu technicznym. Ich niska gęstość czyni z nich idealny materiał wypełniający dla paneli typu *sandwich*, ich niska przewodność cieplna zapewnia im zastosowanie w charakterze materiału izolacyjnego, zdolność do tłumienia dźwięku sugeruje ich zastosowanie jako wykładziny tłumiącej, ich skłonność do znacznych deformacji pod wpływem niewielkich obciążeń może być wykorzystana w szeregu opakowań. Rozszerzenie właściwości, jakie zapewnia spienianie pełnych ciał stałych ilustruje rys. I.4.

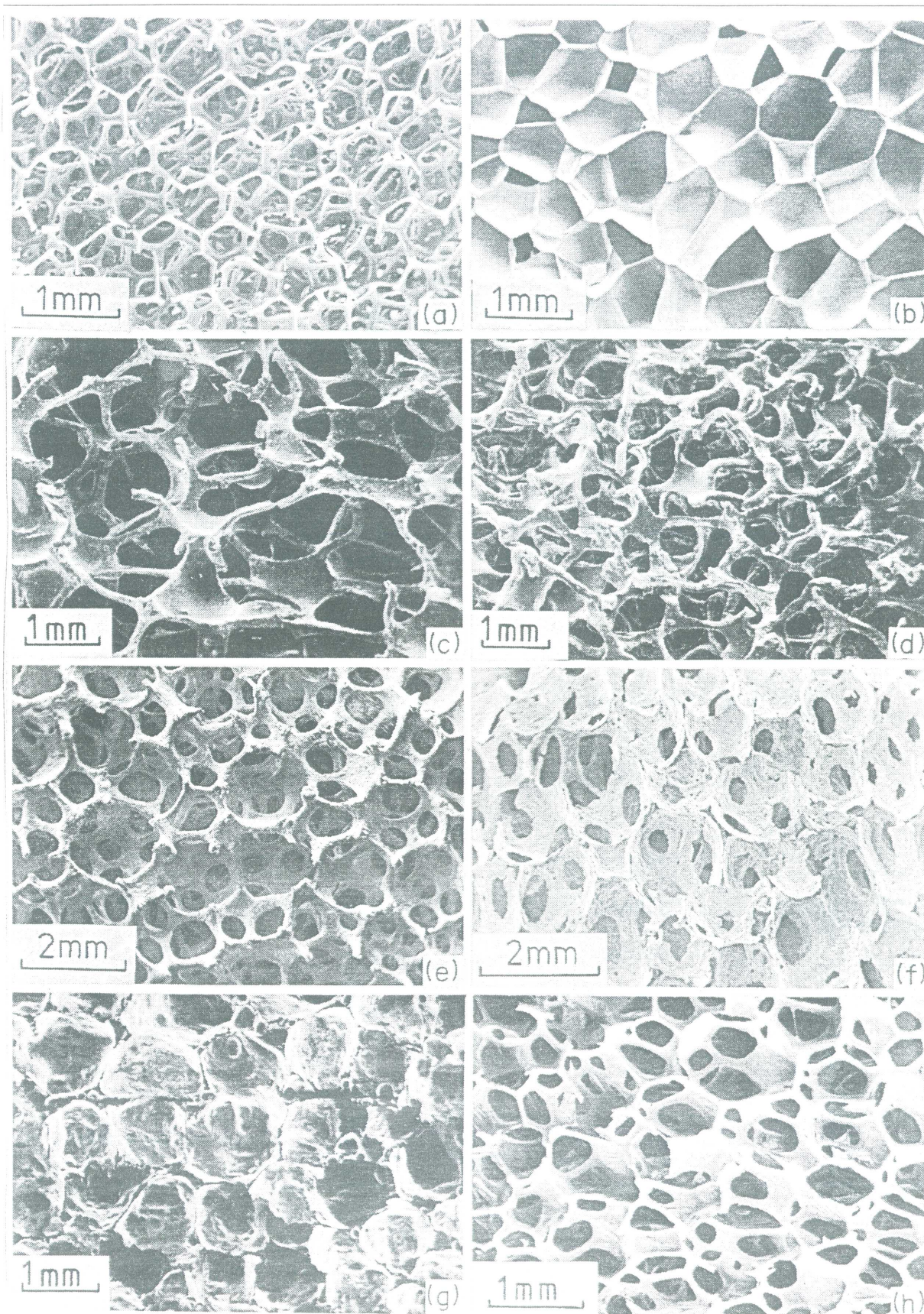


Rys. 1.1.

Naturalne materiały komórkowe: kora dębu korkowego (a), balsa (b), gąbka (c), kość celularna (d), rafa koralowa (e), kość sepii (*sepia officinalis*) (f), liść irysu (*iris*) (g), łodyga rośliny (h) [2]



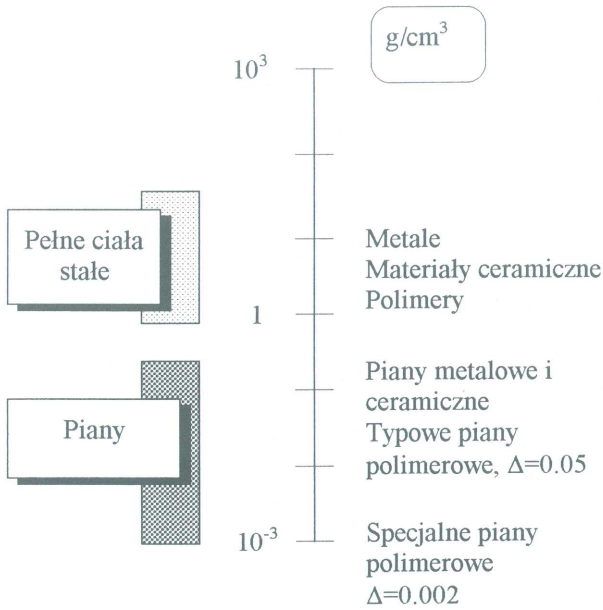
Rys. 1.2.
Piany spożywcze: chleb (a), beza (b), czekolada (c),
chrupki (d), pieczywo z mączki słodowej (e), ciastko (f) [2]



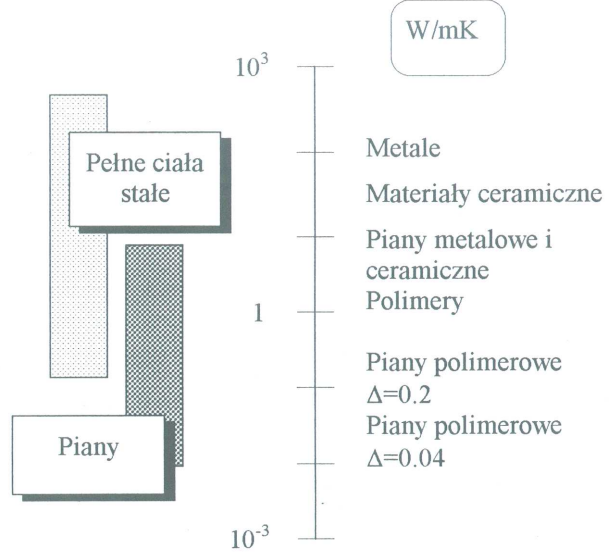
Rys. 1.3.

Materiały komórkowe utworzone przez człowieka w procesie spieniania: poliuretan (komórka otwarta) (a), poliuretan (komórka zamknięta) (b), nikiel (c), miedź (d), tlenek cyrkonu (e), mulit (f), szkło (g), polieter (komórka otwarta i zamknięta) [2]

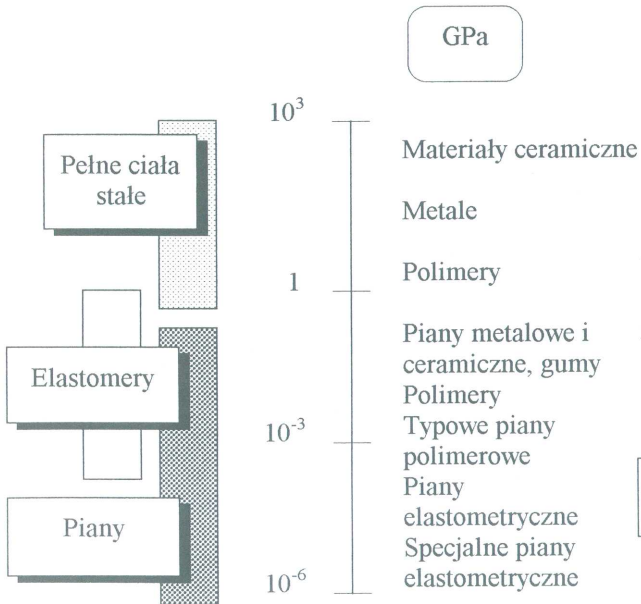
GĘSTOŚĆ



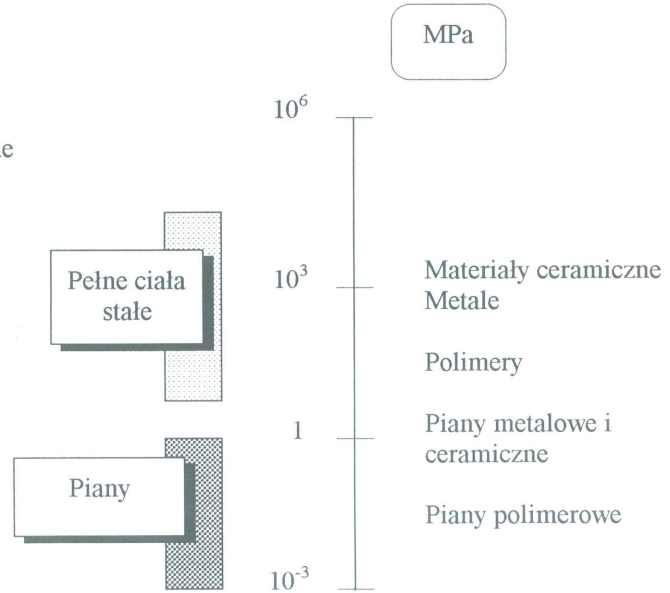
PRZEWODNOŚĆ CIEPLNA



MODUŁ YOUNGA



WYTRZYMAŁOŚĆ



Rys. 1.4.
Zakres właściwości fizycznych i mechanicznych osiągniętych przez wybrane materiały wskutek spieniania

W niniejszym skrypcie w sposób usystematyzowany przedstawiono: stan aktualny, sposoby wytwarzania, właściwości, strukturę, obszary zastosowań i perspektywy rozwoju pian metalowych (pianometali, pianek metalowych), zarówno monolitycznych, jak i kompozytowych, gazarów, niezwykle interesującej i perspektywicznej grupy nowoczesnych tworzyw, powstałych w rezultacie realizacji potrzeb materiałowych w przemyśle kosmicznym oraz pian syntaktycznych. Zamierzeniem autora było zaprezentowanie w możliwie dostępnej i zbiorczej formie szeregu danych i zależności, funkcjonujących do tej pory w niezmiernie ograniczonej przestrzeni informatycznej. W dostępnej literaturze technicznej na dzień dzisiejszy proponowane opracowanie nie ma analogów publikacyjnych. Drobiazgowej analizie poddane zostały możliwości wytwarzania omawianych tworzyw metodami ciekło-fazowymi a także istniejące i potencjalne obszary ich zastosowań praktycznych, zwłaszcza w przemyśle cywilnym, ze szczególnym uwzględnieniem przemysłu środków transportu.

Literatura – Rozdz. I

1. Ashby M.F. Metallurgical Transaction A (1983), 14A, September, 1755-1769.
2. Gibson L.J., Ashby M.F. Cellular Solids. Structure and Properties (1987), Pergamon Press, Oxford-Toronto,
3. Kleiber M. Hilgardia (1932), 6, 315.
4. McMahon T. Science (1973), 179, 1201.
5. Dinwoodie J.M. Timber, its Nature and Behaviour (1981), New York, van Nostrand.

II. PIANY METALOWE MONOLITYCZNE

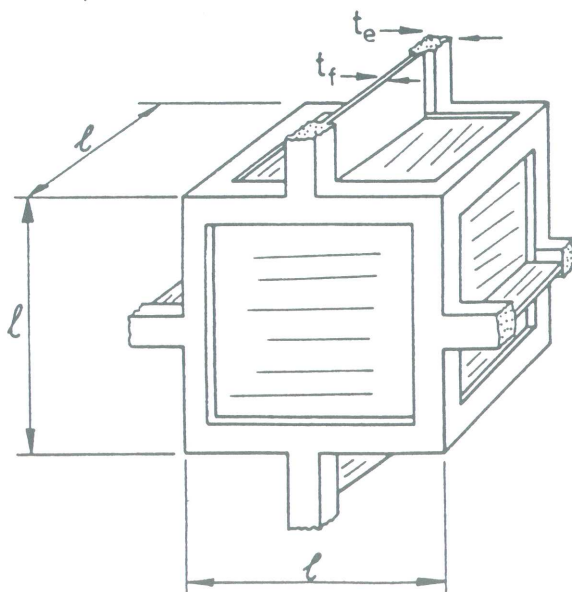
II.1. Wstęp do modelowania struktury i właściwości pian metalowych

II.1.1. Charakterystyki strukturalne

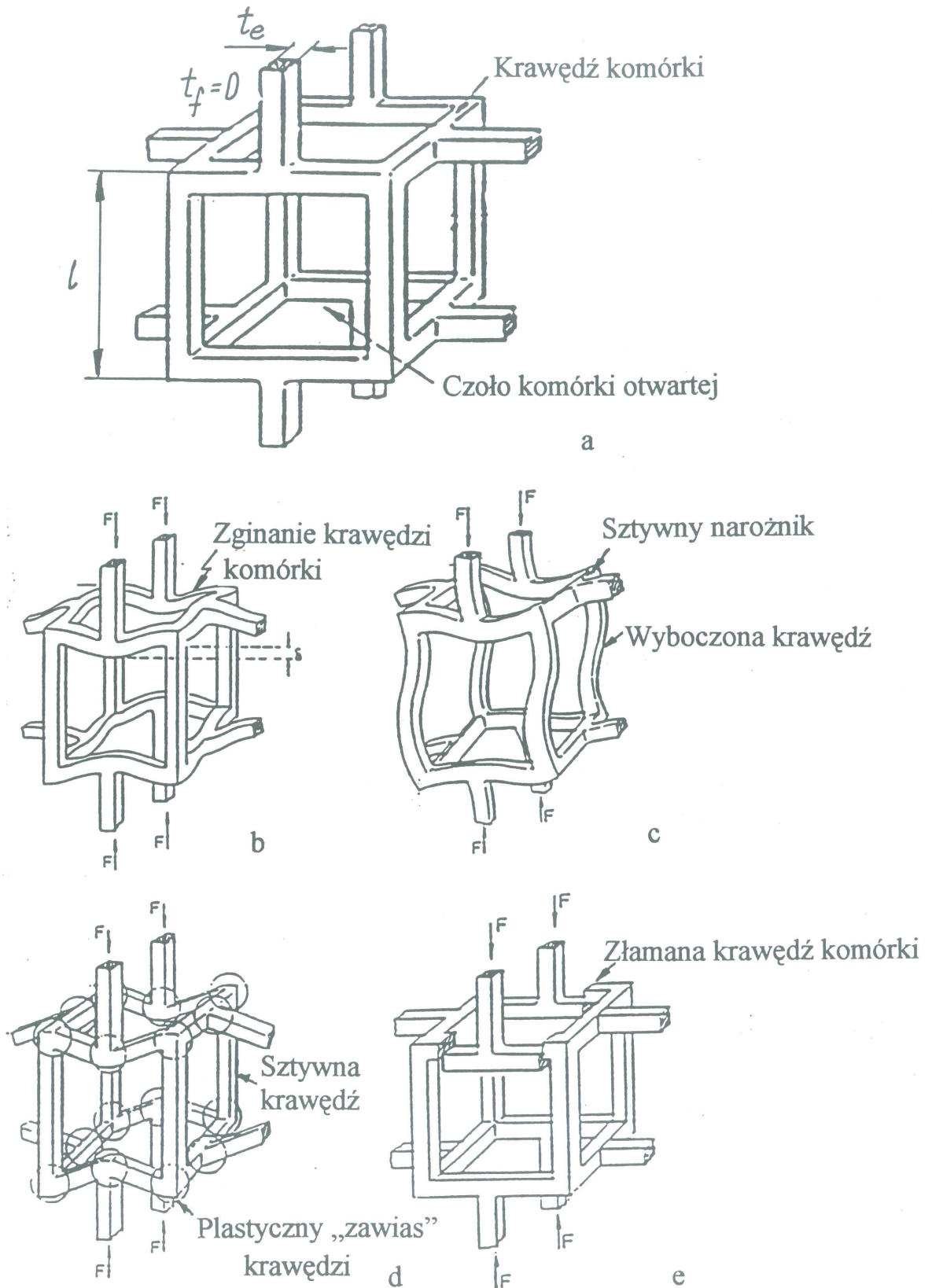
Strukturę pian przyjęto opisywać dwoma sześciennymi modelami: modelem komórki zamkniętej (rys. II.1) i modelem komórki otwartej (rys. II.2). Każda z sześciennych komórek charakteryzowana jest długością boku l , zwaną rozmiarem komórki, grubością krawędzi t_e oraz grubością ścianki t_f (t_f tylko w przypadku komórki zamkniętej). Zachowanie większości pian izotropowych można satysfakcjonująco opisać modelem komórki otwartej, stąd też na rys. II.2 bardziej szczegółowo przedstawiono zachowanie się jej ścianki pod wpływem obciążenia zewnętrznego.

Ogólnie do opisu struktury materiałów porowatych stosuje się specjalne charakterystyki, spośród których do najważniejszych, determinowanych sposobami wytwarzania, należą:

- gęstość względna $\Delta_f = \frac{\rho_f}{\rho_s}$, czyli stosunek gęstości piany (lub „plastra miodu”) ρ_f do gęstości materiału ρ_s , z którego została zrobiona. Gęstość względną niekiedy wyraża się również w procentach jako $\Delta_f\% = \frac{\rho_f}{\rho_s} 100\%$,
- porowatość (względny udział pęcherzy, czyli por, w całej objętości piany). Porowatość P można wyrazić prostym wzorem $P = 1 - \Delta_f$ (bezwymiarowo) lub $P\% = 100 - \Delta_f\%$ (w procentach),
- średni rozmiar pęcherza, jego kształt i orientacja,
- stopień wzajemnego łączenia się pęcherzy,
- rozkład pęcherzy (m.in. ich powierzchnia właściwa).



Rys. II.1.
Sześcienny model komórki zamkniętej



Rys. II.2.

Sześcienny model komórki otwartej (a) i hipotetyczne zachowanie się komórki piany w warunkach odkształcenia liniowego sprężystego (b), nieliniowego sprężystego (c), plastycznego (d) i sztywnego (e)

II.1.2. Właściwości pian

Właściwości cieplne

Przewodność cieplna

Można zaproponować następujące proste równanie [15]:

$$\lambda_f = \lambda_m + \lambda_p + \lambda_{rt} \quad (\text{II.1})$$

które opisuje wkład trzech składników w przewodność cieplną piany:

- przewodność przez materiał komórki λ_m ,
- przewodność przez pęcherze λ_p
- przewodność radiacyjna (*radiative transfer*) komórki piany λ_{rt} .

Ogólna przewodność cieplna piany, mniejsza w porównaniu z materiałem wyjściowym, będzie zależna od jej gęstości, geometrii i rozmiarów pęcherzy.

Współczynnik rozszerzalności cieplnej

Rozszerzalność cieplna piany jest praktycznie taka sama, jak rozszerzalność tworzyw wyjściowych, z których powstała.

Odporność na szoki cieplne

Odporność na szoki cieplne może być mierzona spadkiem temperatury (w cyklu nagrzewania i intensywnego chłodzenia), jaki prowadzi do pojawienia się pęknięć w danym tworzywie:

$$\Delta T = \frac{\sigma_f(1 - \nu)}{E\alpha} \quad 17$$

(II.2)

gdzie: σ_f - odporność na pękanie danego materiału,
 E - moduł Younga,
 α - liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej,
 ν - współczynnik Poissona.

Zgodnie ze znaną zależnością Ashby - Gibsona dla modułu Younga:

$$\frac{E_f}{E_s} = b(\Delta_f)^n \quad (\text{II.3})$$

gdzie indeksy f i s odnoszą się odpowiednio do piany i materiału wyjściowego (zwartego).

Podobnie dla odporności na pękanie:

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_s} = a(\Delta_f)^m \quad (\text{II.4})$$

W powyższych wzorach a , b , m i n są stałymi.

Wówczas:

$$\sigma_f = a\sigma_s(\Delta_f)^m \quad (\text{II.5})$$

oraz

$$\Delta T_f = \frac{a}{b}(\Delta_f)^{m-n} \Delta T_s \quad (\text{II.6})$$

gdzie: $\Delta T_s = \frac{\sigma_s(1-\nu)}{E_s\alpha_s}$ jest odpornością na szoki cieplne materiału wyjściowego

(skondensowanego). Odporność na szoki cieplne piany jest tym mniejsza od analogicznej odporności dla materiału wyjściowego im mniejsza jest gęstość piany. Powyższa zależność jest wykorzystywana w otrzymywaniu i zastosowaniu materiałów ogniotrwałych o niskiej gęstości, np. specjalnych cegieł ogniotrwałych

Temperatura topnienia

Podobnie jak w przypadku rozszerzalności cieplnej, należy przyjąć, że temperatura topnienia piany jest praktycznie taka sama, jak temperatura topnienia tworzywa wyjściowego, z którego powstała.

Problem optymalizacji porowatości pian, stosowanych jako izolatory cieplne

Biorąc pod uwagę zależność (II.1) oraz przyjmując współczynnik sprawności równy $2/3$, efektywna przewodność cieplna piany może być wyrażona następująco:

$$\lambda = \frac{2}{3}\Delta_f\lambda_s + (1-\Delta_f)\lambda_p + 4\beta\sigma T^3 l \exp(-K_s\Delta_f l) \quad (\text{II.7})$$

gdzie: β - objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej,

σ - stała Stephana ($5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$),

T - średnia temperatura, $(T_1 + T_0)/2$; $T_{1,(0)}$ - temperatura na wejściu i wyjściu komórki,

K_s - współczynnik ekstynkcji dla wyjściowego ciała stałego,

l - rozmiar komórki.

Aby zminimalizować λ :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \Delta_f} = 0 \quad (\text{II.8})$$

Powyższe warunki dają następującą gęstość optymalną:

$$\Delta_f^{\text{opt}} = \frac{1}{K_s l} \ln \left\{ \frac{4K_s \beta \sigma^2 T^3}{\frac{2}{3} \lambda_s - \lambda_p} \right\} \quad (\text{II.9})$$

Właściwości związane z absorpcją (pochłanianiem) energii

Czynnik Janssena (przyspieszenie względne)

Zachowanie się piany w trakcie absorpcji energii udarowej oceniane jest tzw. czynnikiem Janssena, stanowiącym stosunek wartości szczytowej realnie powstającego opóźnienia a_p do opóźnienia charakterystycznego dla piany idealnej a_i :

$$J = \frac{a_p}{a_i} \quad (\text{II.10})$$

Czynnik J szeroko stosowany jest dla porównywania zdolności różnych pian do pochłaniania energii. Z kolei wiele metod pomiaru absorpcji energii opiera się na tzw. krzywej Ruscha.

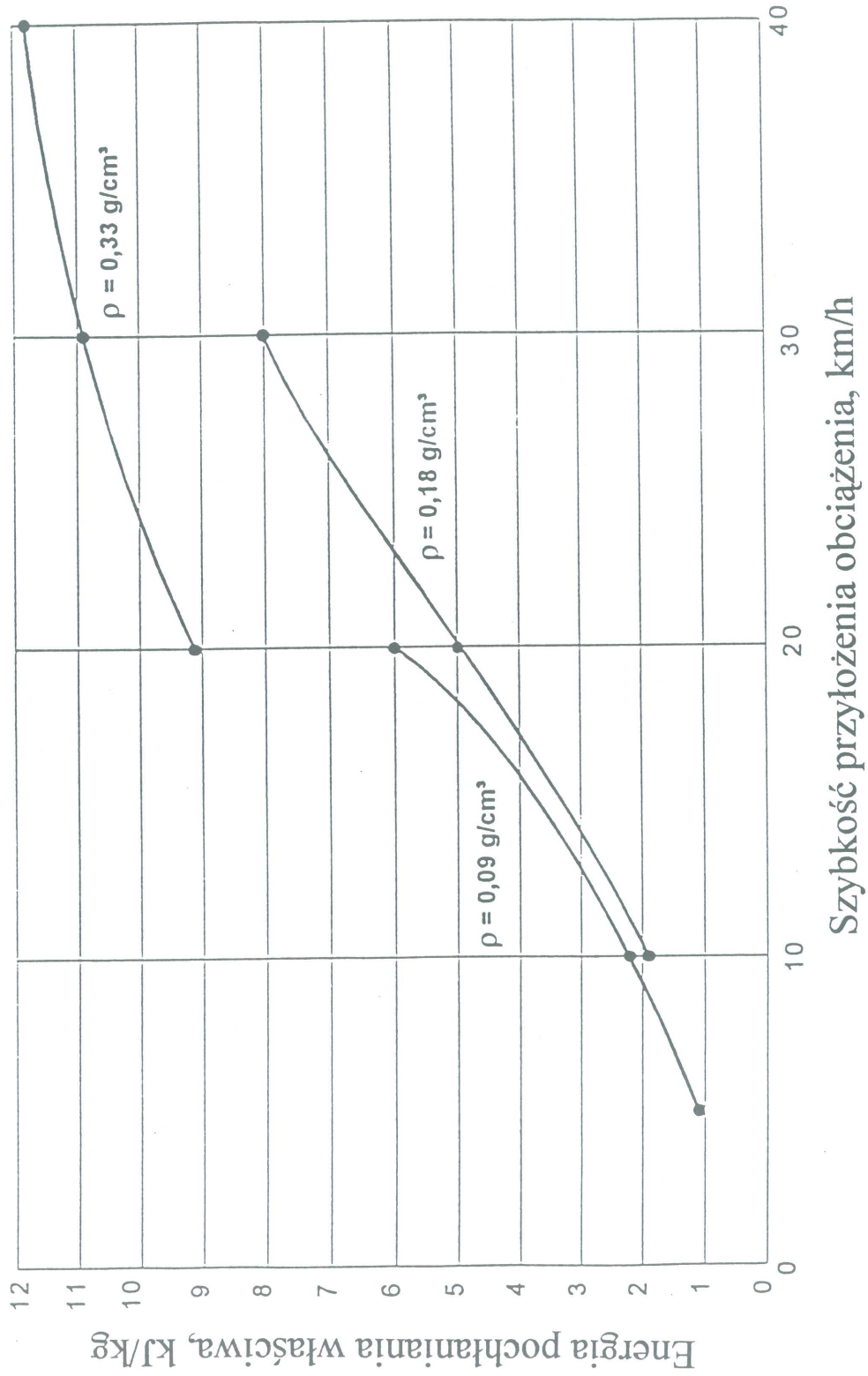
Wykresy absorpcji energii

Wykresy absorpcji energii (*energy - absorption diagrams - EA*) sporządzane są z krzywych doświadczalnych i pozwalają na ocenę np. przydatności struktur komórkowych na opakowania. Mając pianę o znanej gęstości, wykonaną z wiadomego materiału, wykres EA pozwala na bezzwłoczną identyfikację optymalnych wartości: szczytowej obciążenia i pochłoniętej energii (na jednostkę objętości).

Charakterystyki absorpcji energii

Niektóre piany o podwyższonej gęstości, wykonywane z wysoko wytrzymałościowych lecz kruchych stopów, wykazują kompresję rzędu 10-20% wraz z katastrofalnie niską wytrzymałością na uderzenie [2-4], powodującą powstawanie niebezpiecznych pęknięć. Najprawdopodobniej problem ten może być rozwiązany na drodze stosowania konstrukcji typu *sandwich*, zawierających wiele warstw spienionego metalu jednocześnie. Tak zbrojone wysoko wytrzymałościowe stopy aluminium nie powinny tak szybko pękać, a zamiast tego poddawać się zgmiotowi do znacznie wyższych wartości, sięgających nawet 65% pierwotnej objętości. Równie pomocne może okazać się „zbrojenie” piany aluminiowej cenosferą i wytwarzanie tym sposobem piany syntaktycznej [5, 6].

Przykład zmiany energii absorpcji właściwej wraz z szybkością przykładania obciążenia dla pian aluminiowych o różnej gęstości pokazano na rys. II.3. [7]. W doświadczeniach, w których wstępne szybkości uderzenia mieściły się w granicach 5 - 40 km/h, obserwowano 23-93% kompresję pian aluminiowych. Wykres pokazuje, że wzrost szybkości uderzenia prowadzi do wzrostu pochłanianej energii.



Rys. II.3.

Energia absorpcji właściwa w funkcji szybkości przyłożenia obciążenia dla pian aluminiowych o różnej gęstości

Właściwości akustyczne

Pianowy absorbent akustyczny może pochłaniać dźwięk nawet w 99% [8]. Nieciągłości strukturalne w strukturach komórkowych powodują, że z różną efektywnością pochłaniane są dźwięki o różnej częstotliwości. Według danych literaturowych, im mniejsze rozmiary pęcherzy, tym większa skuteczność pochłaniania dźwięku [9]. Tym samym, poprzez zmianę rozmiarów pęcherzy można sterować właściwościami akustycznymi pian. Stwierdzono ponadto, że piany z komórkami otwartymi mają dużo lepszą zdolność tłumienia dźwięku, niż piany z komórkami zamkniętymi. Rys. II.4 pokazuje zmianę współczynnika pochłaniania dźwięku wraz z jego częstotliwością dla różnych typów struktur komórkowych, według wyników badań przeprowadzonych przez *Austrian Metal AG - AMAG* (Austria) i *Shinko Wire Co.* (Japonia). Z załączonego wykresu wynika, że pod względem skuteczności pochłaniania dźwięku stosownie przygotowana piana aluminiowa może w pełni konkurować z pianą polieterową i to przy grubości tej pierwszej o co najmniej połowę mniejszej.

Właściwości mechaniczne

Gdy piana jest zagęszczana, na krzywej ściskania („naprężenie - odkształcenie”) uwidaczniają się trzy obszary. W strefie małych naprężeń zachodzi odkształcenie sprężyste (strefa „A” na rys. II.5). Następujące po tym plastyczne niszczenie komórek wiąże się albo z pojawieniem się „plateau” naprężeń (linia przerywana), albo, po niewielkim spadku, z równie niewielkim ich wzrostem (strefa „B”). Końcowym etapem ściskania piana jest jej zagęszczanie (densyfikacja), połączone z raptownym wzrostem gradientu naprężenia (strefa „C”). Rozciągłość poszczególnych stref zależy głównie od gęstości względnej Δ_f . Wszystkie rodzaje pian, zarówno sprężyste, plastyczne jak i kruche mają analogiczny przebieg krzywych „naprężenie-odkształcenie” [10].

Właściwości mechaniczne struktur komórkowych zależą głównie od ich gęstości, w mniejszej mierze również od rozmiarów pęcherzy, ich kształtu i rozkładu. Do tej pory największe zastosowanie pian, zwłaszcza metalowych, wiąże się z ich densyfikacją, stąd też ich właściwości wytrzymałościowe nie muszą być rewelacyjne. Dla przykładu, spieniony wolfram o gęstości względnej 30% ma wytrzymałość na ściskanie 4 - 5% wytrzymałości metalu wyjściowego (przed spienianiem) [11].

Jak już wspomniano uprzednio, piana o komórce otwartej może być modelowana w postaci sześcianu. Dla takiego rodzaju pian moduł Younga oblicza się z odkształcenia liniowo-sprężystego (teorii belki):

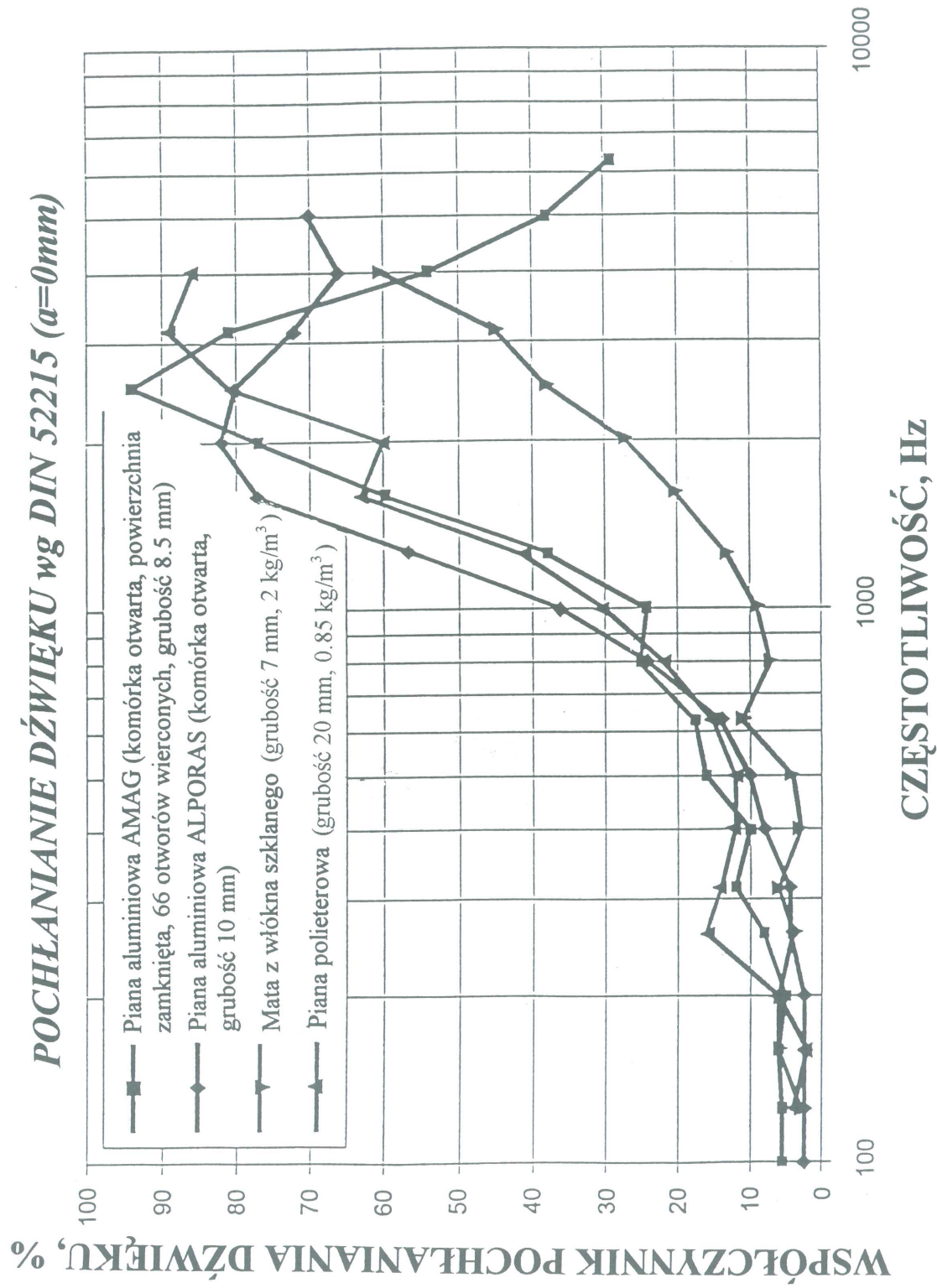
$$\frac{E_f}{E_s} = C_1 (\Delta_f)^2 \quad (\text{II.11})$$

gdzie: C_1 stanowi stałą geometryczną.

Analizując zgodność powyższego wzoru z danymi doświadczalnymi, Gibson i Ashby zaproponowali następujące przybliżenia [1]:

- dla modułu Younga:

$$\frac{E_f}{E_s} = (\Delta_f)^2 \quad (\text{II.12})$$



Rys. II.4.

Charakterystyka pochłaniania dźwięku dla pian metalowych z komórkami otwartymi w porównaniu z materiałami z włókna szklanego i polieteru

- dla modułu Kirchhoffa:

$$\frac{G_f}{E_s} = \frac{3}{8} (\Delta_f)^2 \quad (\text{II.13})$$

- dla współczynnika Poissona:

$$\nu^f = \frac{1}{3} \quad (\text{II.14})$$

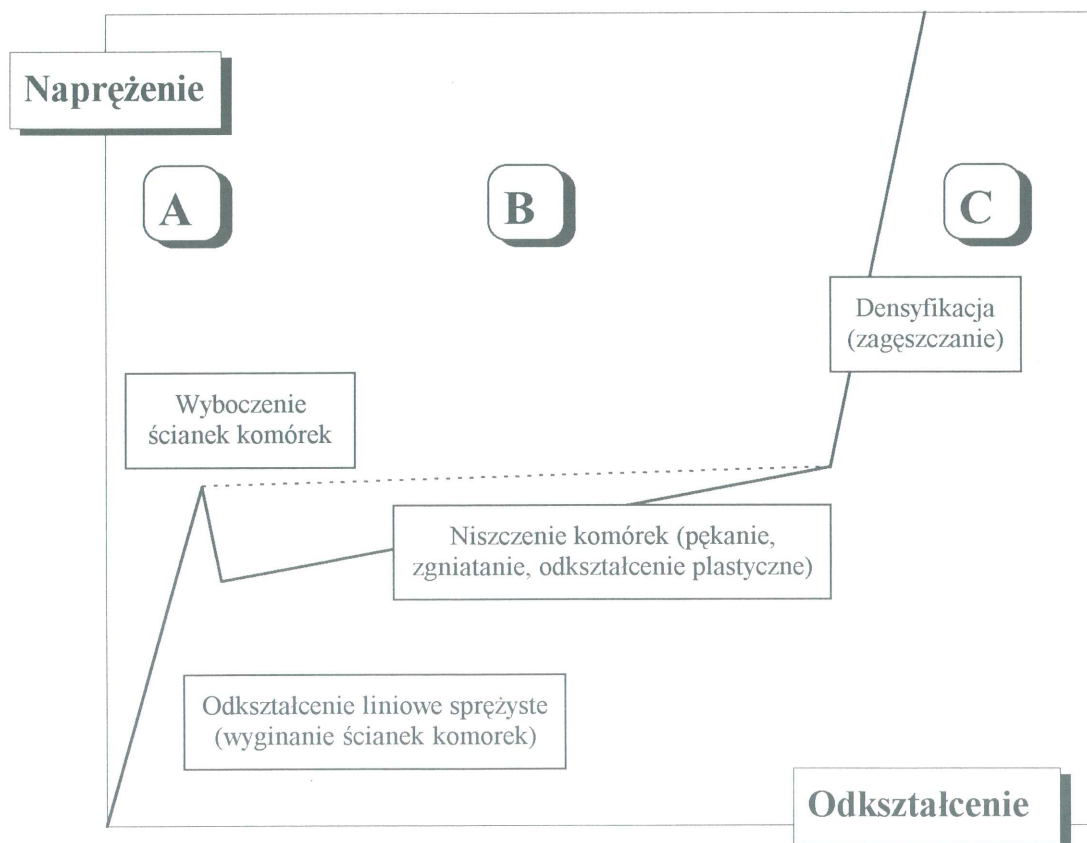
Dla pian o komórkach zamkniętych wyprowadzono nieco bardziej skomplikowane zależności:

$$\frac{E_f}{E_s} = \Phi^2 (\Delta_f)^2 + (1 - \Phi) \Delta_f + \frac{p^o (2 - \nu_f)}{E_s (1 - \Delta_f)} \quad (\text{II.15})$$

$$\frac{G_f}{E_s} = \frac{3}{8} \left\{ \Phi^2 (\Delta_f)^2 + (1 - \Phi) \Delta_f \right\} \quad (\text{II.16})$$

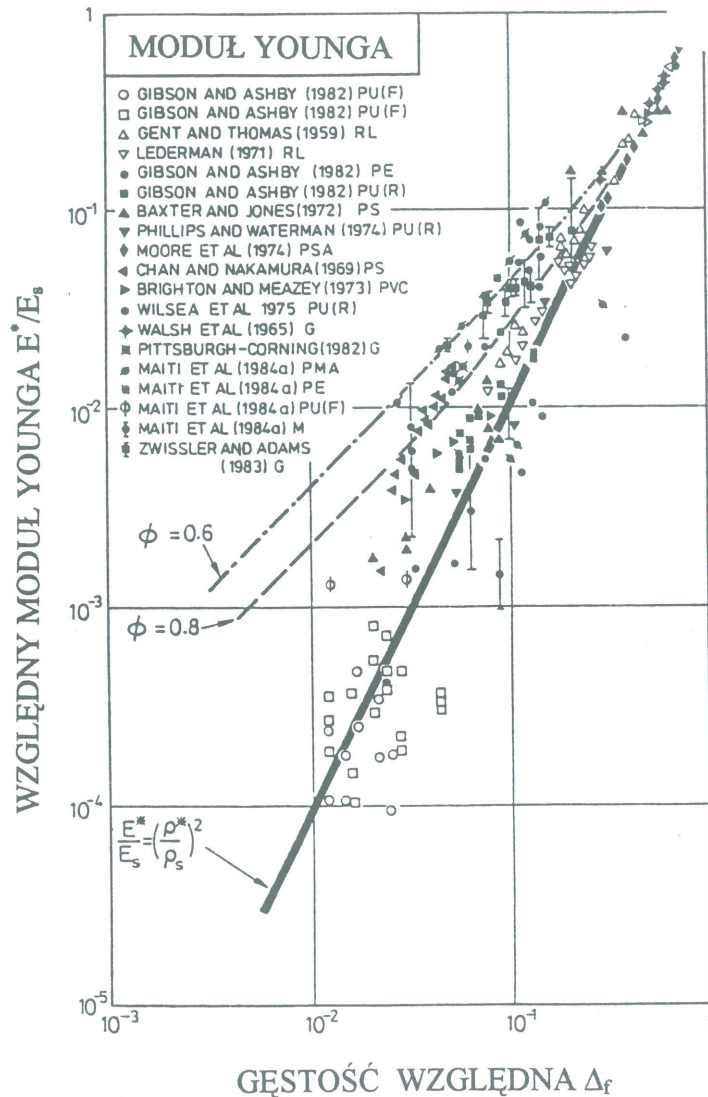
$$\nu = \frac{1}{3} \quad (\text{II.17})$$

gdzie : Φ - udział zawartości ciała stałego w krawędziach komórki,
 p^o - ciśnienie atmosferyczne (0.1 MPa)



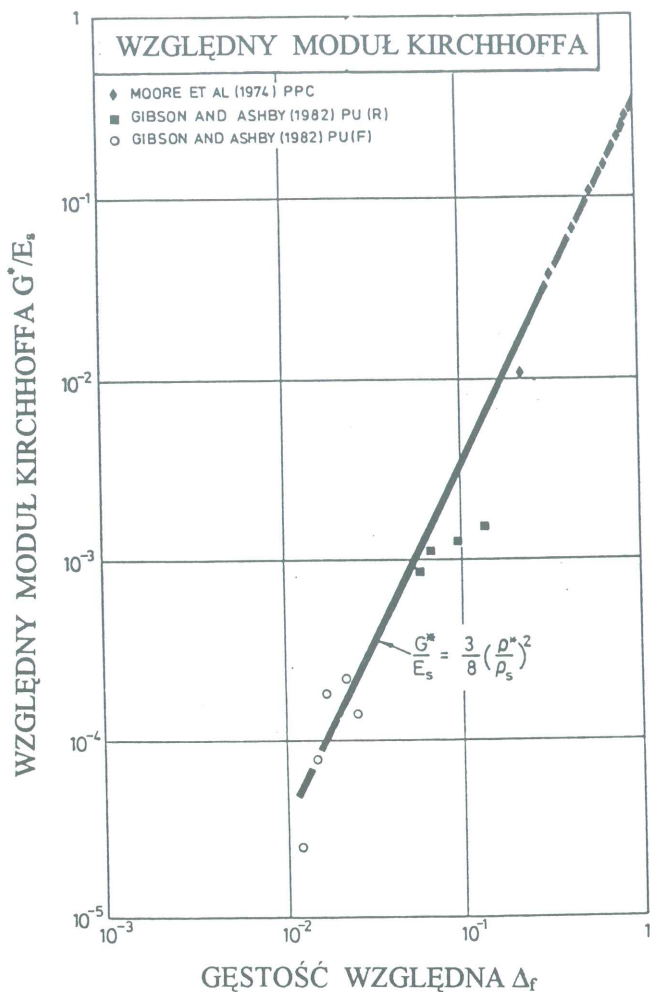
Rys. II.5.
 Schemat zagęszczania piany – zmiana naprężenia ściskania wraz z odkształceniem

Bazując na zaproponowanej wyidealizowanej strukturze pian przeprowadzono analizę porównawczą obliczonych i wyznaczonych doświadczalnie wartości dla modułu Younga (rys. II.6), modułu Kirchhoffa (rys. II.7), współczynnika Poissona (rys. II.8), granicy plastyczności na ściskanie (rys. II.9), charakterystyk zmęczenia (rys. II.10), odporności na kruche pęknięcie (rys. II.11) i wielu innych właściwości mechanicznych dla pian organicznych (polimerowych) [12-23].

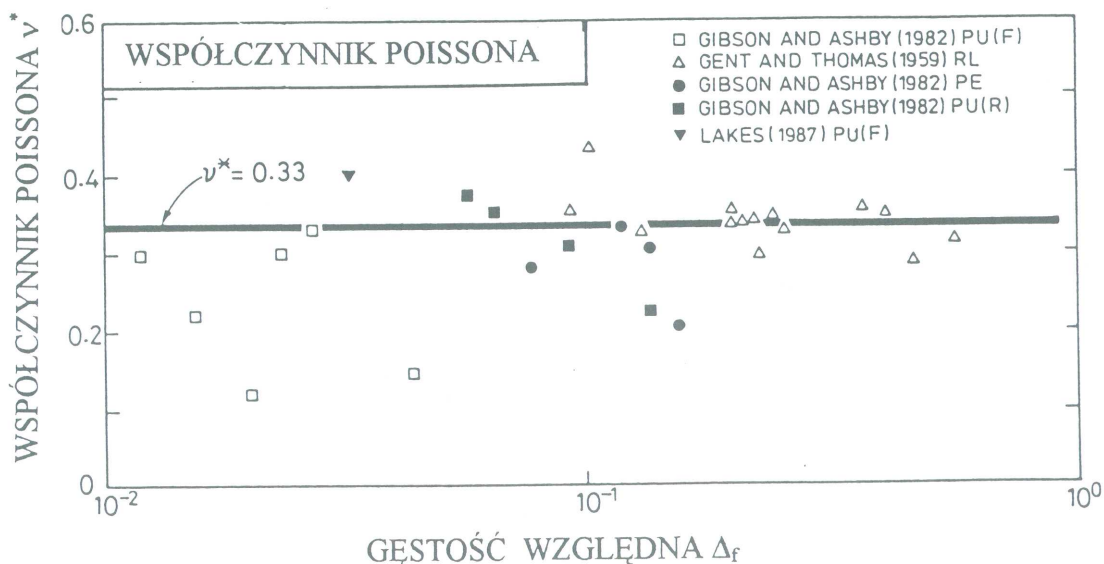


Rys. II.6.

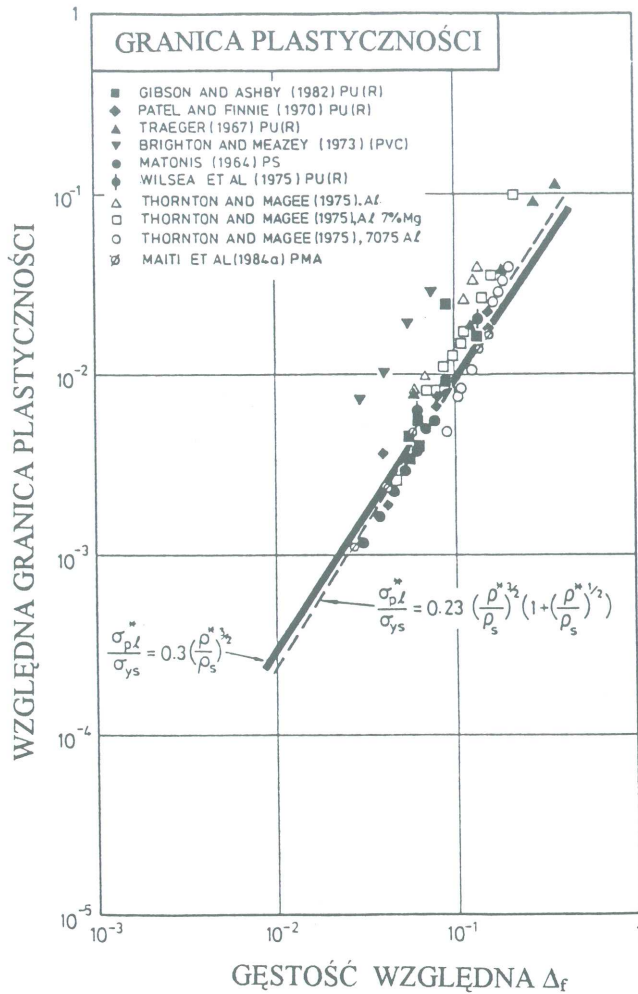
Zależność względnego modułu Younga od gęstości względnej pian organicznych według szeregu źródeł literaturowych. Linia ciągła przedstawia obraz graficzny zależności II.12 dla pian z komórkami otwartymi. Dwie linie przerywane ilustrują zależności II.15 dla pian z komórkami zamkniętymi ($\Phi = 0,8$)



Rys. II.7. Zależność względnego modułu Kirchhoffa od gęstości względnej pian organicznych według szeregu źródeł literaturowych. Linia ciągła przedstawia obraz graficzny zależności II.13 dla pian z komórkami otwartymi

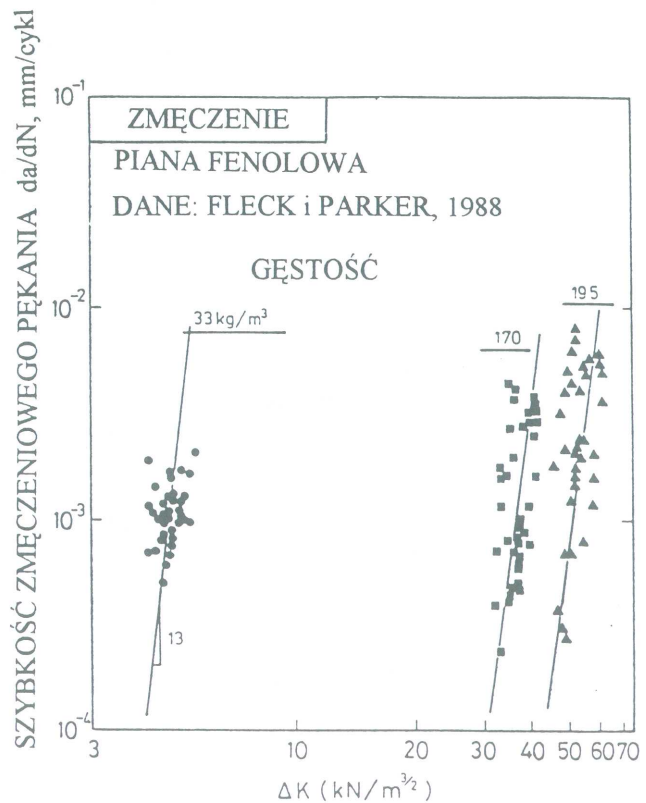


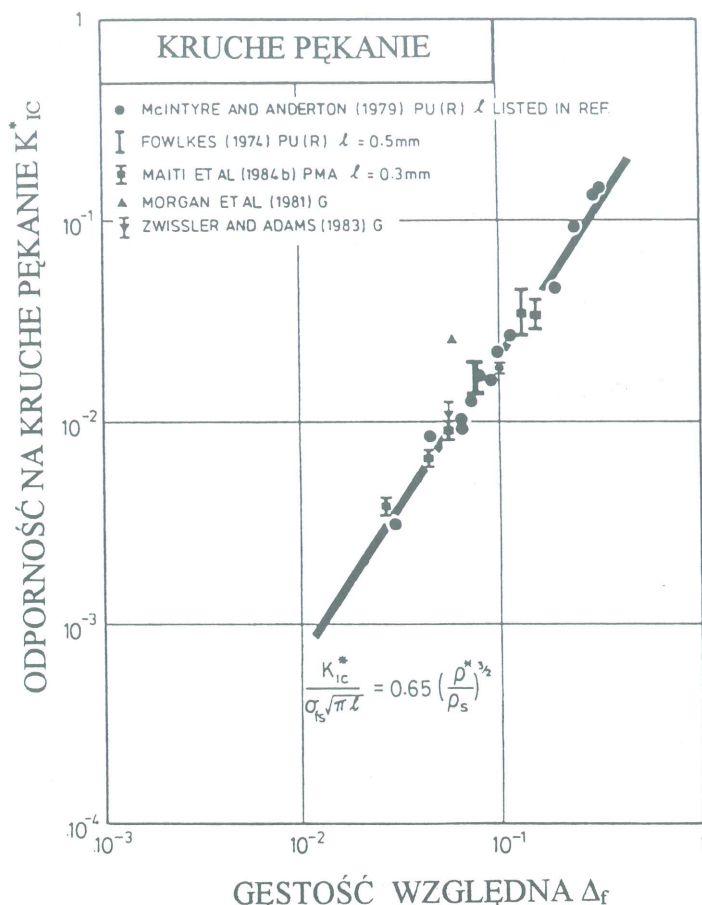
Rys. II.8. Zależność współczynnika Poissona od gęstości względnej pian organicznych według szeregu źródeł literaturowych. Współczynnik Poissona jest niezależny od gęstości względnej (por. zależności II.14 i II.17)



Rys. II.9. Zależność względnej granicy plastyczności od gęstości względnej pian organicznych według szeregu źródeł literaturowych. Obie linie, ciągła i przerywana, przedstawiają obraz graficzny zależności dla pian z komórkami otwartymi; linia przerywana uwzględnia poprawkę związaną z gęstością

Rys. II.10. Szybkość zmęczeniowego pęknięcia piany fenolowej w zależności od jej gęstości – 0.032, 0.170 i 0.195 g/cm³. Przyjęto model komórki otwartej





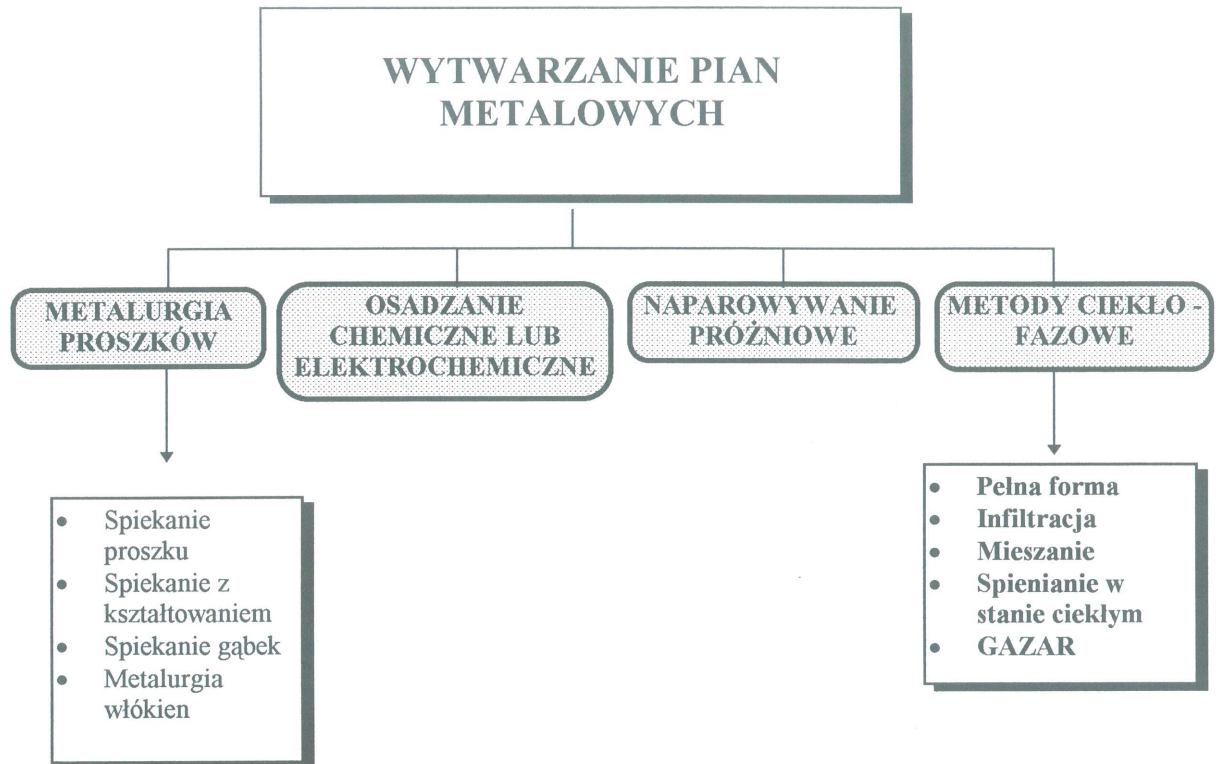
Rys. II.11.

Zależność odporności na kruche pękanie pian organicznych od ich gęstości względnej. Linia ciągła przedstawia obraz graficzny dla pian z komórkami otwartymi

II.2. Otrzymywanie pian metalowych

W dostępnej literaturze technicznej wymienione są następujące metody wytwarzania pian metalowych monolitycznych (rys. II.12) [24]:

1. Metalurgia proszków [25 - 31], która dzieli się na spiekanie sypkiego proszku (*loose powder sintering*), spienianie ze wstępnym kształtowaniem półwyrobu (*slurry foaming*), spiekanie nasyconych gąbek (*sintering slurry saturated sponge*) oraz metalurgię włókien (*fiber metallurgy*).
2. Osadzanie chemiczne lub elektrochemiczne (*chemical and electrochemical deposition*) [32].
3. Naporowywanie próżniowe (*physical vapor deposition*) [33].
4. Metody ciekło-fazowe, w tym metodę pełnej formy (*lost foam method*), infiltrację granulek (*casting metal around granules*), mieszanie (*incorporating granules in the melt*) i spienianie w stanie ciekłym (*foaming technique*). Niekiedy do metod ciekło-fazowych zalicza się również metody wytwarzania gazarów (GAZAR), które zostaną rozpatrzone w dalszej części skryptu.



Rys. II.12.
Metody wytwarzania pian metalowych

Spiekanie sypkiego proszku

Sypkim proszkiem metalu napelnia się formę, a następnie tradycyjnie się go spieka. Taką metodą wytwarza się porowate filtry z brązu, porowate membrany niklowe, stosowane jako elektrody akumulatorów zasadowych i ogniwo paliwowych. Otrzymuje się wyroby o porowatości 40 - 80%, jednakże dla produktów o wysokiej porowatości, do proszku wyjściowego wprowadza się środek separujący (*spacing agent*), który albo wyparowuje, albo rozkłada się w procesie spiekania, albo jest później usuwany poprzez rozpuszczanie lub sublimację. W przypadku wytwarzania pian żelaznych, niklowych lub miedzianych, takim środkiem separującym jest czterochlorek amonu, w produkcji membran niklowych o porowatości 70% stosuje się metylocelulozę w ilości do 40% obj. od wyjściowej objętości proszku niklowego.

Spiekanie ze wstępnym kształtowaniem wyrobu

Proces zaczyna się od przygotowania mieszaniny drobno-dyspersyjnego proszku metalu ze środkiem pniącym, a często również z organicznym wypełniaczem. Po wstępnym ukształtowaniu wyrobu, często metodami z pogranicza przeróbki plastycznej, mieszanina jest spieniana prostym podgrzewaniem do odpowiedniej temperatury. Daną metodą wytwarzano piany berylowe, niklowe, żelazne i miedziane. Z powodzeniem zastosowano ją do wytwarzania pian aluminiowych z zastosowaniem wodorków metali jako środków pniących.

Spiekanie nasyconych gąbek

Organiczne gąbczaste materiały stosowane są tutaj jako tymczasowe struktury pomocnicze. Z syntetycznej gąbki plastikowej wykonuje się odpowiednią kształtkę, którą nasyca się zawiesiną, zawierającą proszek metalu. Cieczami nośnymi w tym przypadku są ciecze organiczne lub wodne. Nasycona gąbka jest suszona, ciecz nośna usuwana. W podwyższonej temperaturze materiał gąbki ulega rozkładowi termicznemu lub dekompozycji, a pozostałość nieorganiczna jest po prostu spiekana. Po ochłodzeniu otrzymuje się tworzywo o wysokiej, połączonej wzajemnie porowatości. W jednym z wariantów technologicznych tej metody zamiast proszków czystych metali (bądź ich stopów) stosuje się ich sproszkowane związki chemiczne, takie jak sole metali kwasu mlekowego lub sole kwasu 2-hydroksykarboksylowego. W trakcie wypalania gąbki organicznej, pod wpływem temperatury sole rozkładają się z wydzieleniem czystych metali. Według tej metody wytworzono srebrne płytki o porowatości 70 - 90%.

Metalurgia włókien

Wykorzystanie włókien metalowych zamiast ich proszków (cząsteczek) w wytwarzaniu struktur porowatych ma wiele zalet, do których należy wysoka wytrzymałość i plastyczność otrzymywanej piany wraz z możliwością kontroli porowatości w szerokim zakresie, praktycznie od zera do 95%. Metalurgią proszkową włókien wytwarza się filtry ze stali nierdzewnej, miedzi, niklu i stopów Ni-Cr.

Osadzanie chemiczne lub elektrochemiczne

Proces jest trójstadijny: zbrojenie (*rigidization*), galwanizacja wstępna i galwanizacja właściwa. Zbrojenie polega na pokryciu piany organicznej, np. poliuretanowej cienką warstwą żywicy w celu usztywnienia piany, co jest spowodowane specyfiką samego procesu osadzania i ma na celu wyeliminowanie ewentualnych odkształceń metalowej warstwy nanoszonej. Następnym etapem jest uczynienie z piany poliuretanowej materiału przewodzącego prąd elektryczny, co odbywa się drogą galwanizacji wstępnej. Po wielu jeszcze pośrednich operacjach uaktywniających i katalizujących powierzchnię, następuje osadzanie końcowe metalu. Metodą osadzania wytwarza się piany miedziane, niklowe, żelazne, srebrne, kobaltowe, złote i palladowe. Do wad tej metody należy jej wysoki koszt.

Naparowywanie próżniowe

Jest to stosunkowo nowa metoda. Cząsteczki metalu, wstępnie zawierające pęcherze gazu obojętnego są naparowywane w próżni na wybrane podłoże. Otrzymana warstwa jest nagrzewana do temperatury powyżej punktu topnienia metalu i wytrzymywana przez okres niezbędny do uwolnienia zamkniętego gazu i utworzenia indywidualnych komórek. Do naparowywania próżniowego wykorzystuje się plazmę. Praktycznie każdy metal (i niemetal) może być spieniany, a porowatość wyrobu końcowego może sięgać 80 % objętości.

Metoda pełnej formy

W tej metodzie uprzednio wykonane wzajemnie ze sobą połączone kanaliki (pory) w tworzywie piankowym (np. styropianie) są wypełnianie ciekłym materiałem ogniotrwałym, który następnie się utwardza. W trakcie podgrzewania tworzywo piankowe wypala się i powstaje swoista gąbka, która następnie jest wykorzystywana jako forma do metalu, który po

zalaniu do tego niby-filtra krzepnie w jego porach. Materiał formy jest następnie usuwany przez rozpuszczanie. Ten unikalny proces stosowany jest w Japonii do wytwarzania materiałów komórkowych o relatywnie niskiej temperaturze topnienia, takich jak aluminium, ołów, cynk, cyna i ich stopy.

Infiltracja granulek

Metodą infiltracji otrzymuje się ciągłą strukturę drogą przepływu metalu przez złożę granulek, które mogą być zarówno rozpuszczalne (ale stabilne cieplnie), takie jak chlorek sodu, który jest po zakończeniu infiltracji wmywany, jak i nierozpuszczalne, takie jak mikrosfery szklane, korundowe, węglowe i inne. Przepływ metalu stymulowany jest zewnętrznym ciśnieniem gazu, przyłożonym na powierzchnię ciekłego metalu. Wskazana jest eliminacja wszelkich nieciągłości pomiędzy granulkami. Metodą infiltracji granulek wytworzono piany aluminiowe, magnezowe, ołowiowe, cynkowe i żeliwne o złożonych kształtach

Mieszanie granulek

Inną alternatywną odmianą infiltracji jest wprowadzenie granulek do ciekłego metalu i energiczne mieszanie zawiesiny.

Spienianie w stanie ciekłym

Metoda polega na wprowadzeniu środka pniącego do ciekłego metalu, spienieniu go a następnie skrzepnięciu spienionego metalu. Produktem końcowym jest ciągła piana zawierająca pęcherze gazowe zamknięte w metalu. Piana powstaje wskutek rozkładu środka pniącego w cieczy metalowej. Jako czynnik spieniający stosuje się wodorek cyrkonu ZrH_2 , tytanu TiH_2 lub litu. Proces jest stosunkowo trudny do pełnej kontroli i w rezultacie mogą powstać struktury komórkowe o niejednorodnym rozkładzie pęcherzy. Istnieje wiele modyfikacji procesu spieniania. Niekiedy, na podobieństwo odlewania ciągłego piany metalowej, gaz jest wprowadzany bezpośrednio do metalu w trakcie krzepnięcia. Inna technika polega na przedmuchiwanie gazem obojętnym ciekłego i krzepnącego metalu, znajdującego się bezpośrednio w formie. W niektórych przypadkach, zwłaszcza w ostatnim czasie, do powstającej piany metalowej wprowadzane są cząsteczki lub włókna w celu poprawy jej właściwości mechanicznych.

Shinko Wire Co. wykorzystuje proces odlewniczy do wytwarzania produktu nazwanego Alporas[®]. Metoda ta polega na uzyskaniu odpowiedniej lepkości cieczy metalowej w celu stabilizacji pęcherzy wodoru, które powstają w ciekłym aluminium wskutek termicznej degradacji wodoru tytanu według poniższej reakcji:



Do adiuścacji lepkości ciekłego aluminium służy metaliczny wapń, dodawany w trakcie procesu. Produkt końcowy jest wytwarzany z ograniczonym zakresem gęstości pian i rozmiarami komórek (pęcherzy).

II.3. Alumińowe piany metalowe i ich przeznaczenie

Spienione aluminium często nie ma odpowiedniej wytrzymałości, wymaganej w niektórych zastosowaniach. Berry i Fanning zaproponowali stosowanie środków chemicznych, zdolnych do wydzielania tlenu w trakcie spieniania i tym samym tworzenia *in situ* tlenków metali, zdolnych do umacniania produktu końcowego [34, 35]. Również wprowadzenie do 30% złomu spienionego aluminium do ciekłego metalu przed jego spienianiem prowadzi do istotnego wzrostu wytrzymałości ścianek komórek uzyskiwanej tym sposobem piany metalowej [36]. Jeżeli spieniane są stopy aluminium zawierające takie podstawowe dodatki stopowe jak Cu, Mg, Zn czy Si, dla poprawy właściwości mechanicznych pian zawsze powinno stosować się odpowiednią obróbkę cieplną [37]. Prosty przykład zmiany właściwości alumińowej piany metalowej wraz ze zmianą składu chemicznego pierwiastka bazowego (i zastosowaniem obróbki cieplnej) przedstawiono w tabelicy II.1 [37, 38]. Dane tam przedstawione ilustrują również drastyczny wpływ spieniania metalu (droga metalurgii proszków) na poziom charakterystyk otrzymywanej piany w porównaniu z materiałem wyjściowym (czystym aluminium). Zauważalna jest wyraźna tendencja do wzrostu wytrzymałości, sztywności i zdolności do absorpcji energii wraz ze wzrostem gęstości oraz wprowadzeniem dodatku stopowego (umocnieniem osnowy). Przewodność elektryczna i cieplna pianki jest istotnie zmniejszona w porównaniu z materiałem niespienionym. Współczynnik rozszerzalności cieplnej pozostaje praktycznie niezmienny.

Tabela II.1

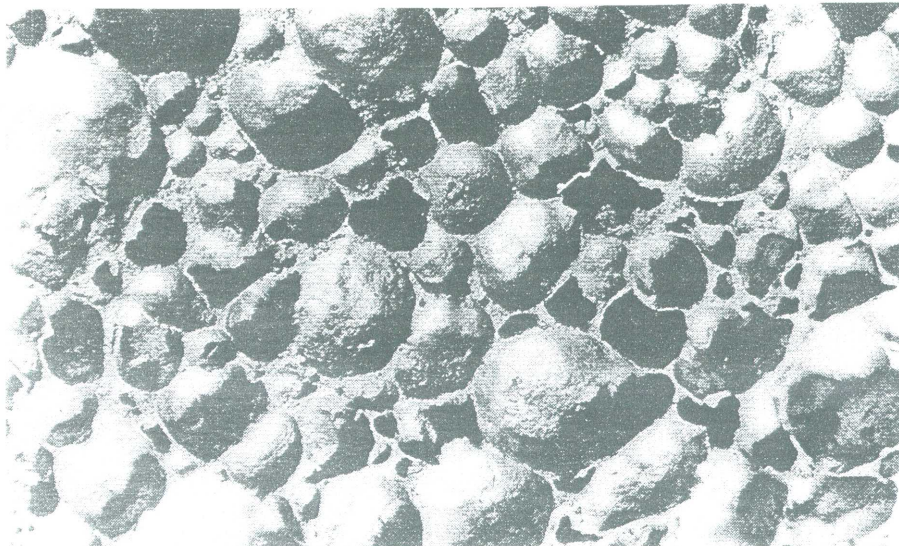
Wybrane właściwości pian alumińowych otrzymanych metodą metalurgii proszków

Wyszczególnienie	Skład materiału wyjściowego (przed spienieniem)		
	Aluminium (99.5%) przed spienieniem	Aluminium (99.5%) piana	Aluminium- miedź AlCu4 (piana)
Środek pieniający	brak	TiH ₂	TiH ₂
Obróbka cieplna	bez obróbki	bez obróbki	utwardzanie wydzieleniowe
Gęstość, g/cm ³	2.7	0.4	0.7
Średnica pęcherzy, mm	-	4	3
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	nie mierzono	3	21
Absorpcja energii przy 30% zgnieceniu, MJ/m ³	nie mierzono	0.72	5.2
Moduł Younga, GPa	67	2.4	7.0
Dynamiczny współczynnik strat(1 kHz)	<5·10 ⁻⁴	25·10 ⁻⁴	nie mierzono
Przewodność elektryczna, m/Ω·mm ²	34	2.1	3.5
Przewodność cieplna, W/m·K	235	12	nie mierzono
Współczynnik przewodności cieplnej, μm/m·K	23.6	23.0	24.0

Analizowane wyniki badań pian aluminium otrzymano w Instytucie Badań Materiałowych (IFAM - Fraunhofer Institut für Angewandte Materialforschung) w Bremie (Niemcy), gdzie opracowano i opatentowano stosunkowo prostą technikę wytwarzania piano-metalu metalurgią proszków. Według technologii IFAM, proszek danego metalu jest mieszany ze środkiem pniącym (np. wodorkiem tytanu), zagęszczany do postaci półwyrobu (pręta, cylindra) a następnie poddawany kolejnej obróbce plastycznej do postaci np. płyty. Stosowane jest prasowanie na gorąco lub wyciskanie. Otrzymany produkt jest następnie podgrzewany do temperatury nieco przewyższającej jego punkt topnienia, a poprzez termiczną degradację środka pniącego ma miejsce proces spieniania. Metal znacznie zwiększa swoją objętość, nabywając półpłynną, spienioną konsystencję, a po uzyskaniu odpowiednich rozmiarów proces spieniania kończy się przez schłodzenie produktu i stabilizację struktury komórkowej. W wyniku tego procesu uzyskuje się równomierne rozłożenie pęcherzy w strukturze piany metalowej.

Oprócz aluminium, w IFAM z powodzeniem przeprowadzono próby spieniania cynku, cyny, miedzi i ich stopów. Każdy metal czy stop wymaga optymalizacji warunków procesu spieniania. Dana technologia może znaleźć zastosowanie w wytwarzaniu pian również z innych, niż wymieniono, metali i stopów, jednakże przedmiotem największego zainteresowania pozostaje aluminium (i jego stopy). Można z niego wytwarzać elementy kształtowe poprzez spienianie w ograniczonej formie metalowej o zadanej konfiguracji. Strukturę piany aluminiowej, otrzymanej metalurgią proszków w IFAM przedstawia rys. II.13.

Jeżeli półwyrób spieniany ma kształt płyty i po jego spienieniu zostanie „oklejony” z obydwu płaskich stron konwencjonalną blachą aluminiową, to powstanie struktura warstwowa typu *sandwich* (rys. II.14), która z powodzeniem może zastąpić ciężkie blachy stalowe wszędzie tam, gdzie zachodzi potrzeba stosowania ochrony drogich i czułych podzespołów poprzez ich opakowanie czy okrycie. Szczególną zaletą opisywanego wariantu konstrukcyjno-technologicznego jest możliwość kształtowania płyt przed spienieniem, nawet drogą głębokiego tłoczenia czy inną stosowną obróbką przestrzenną.

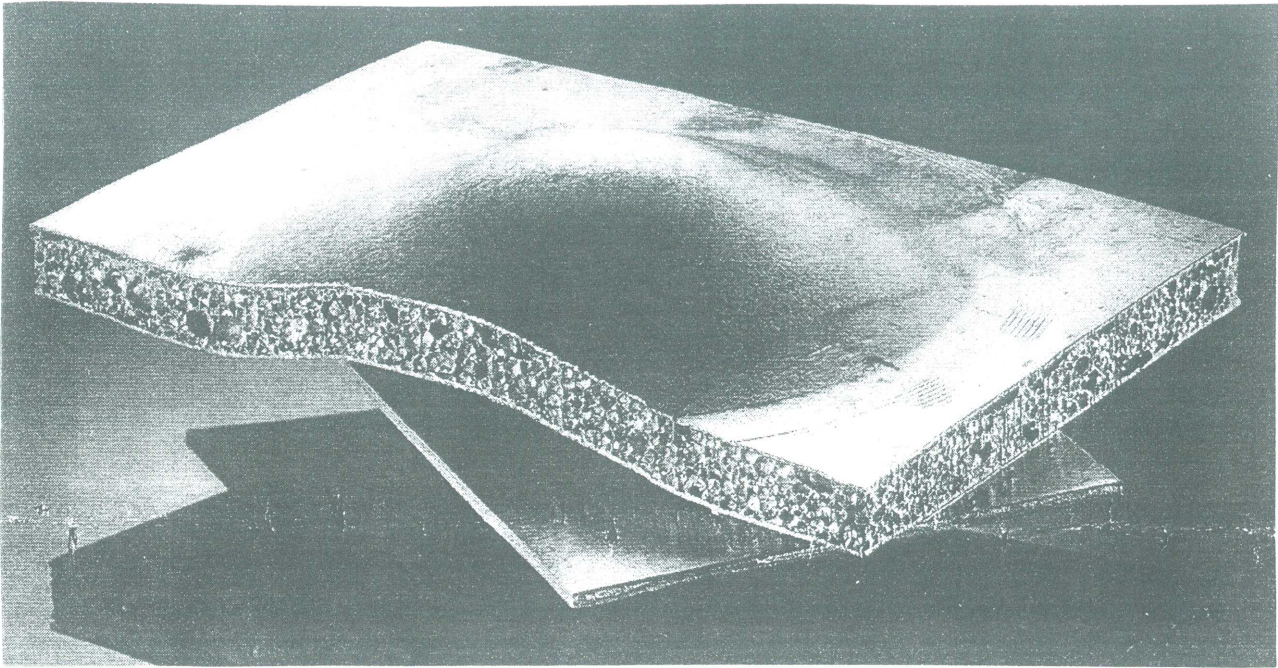


2 mm



Rys. II.13.

Makrostruktura piany aluminiowej wytworzonej metalurgią proszków w Instytucie Badań Materiałowych (IFAM) w Bremie



Rys. II.14.

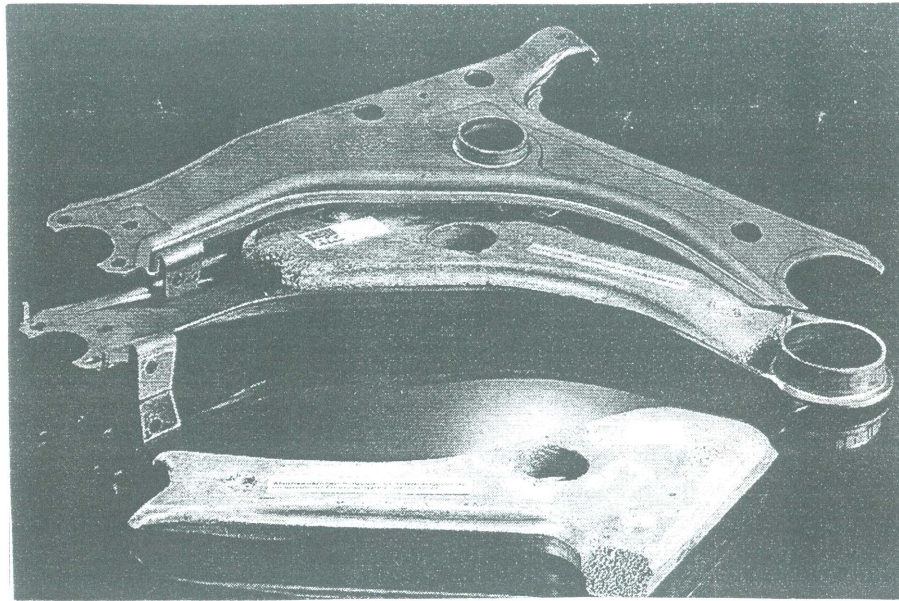
Struktura warstwowa typu *sandwich* (blacha – piana metalowa – blacha) wytworzona metalurgią proszków i obustronnym platerowaniem piany metalowej konwencjonalną blachą aluminiową. Poniżej ukształtowanego przeróbką plastyczną wyrobu warstwowego pokazano niespieniony półwyrob wyjściowy w postaci płyty

Jedną z zalet pian jest korzystny stosunek gęstości do sztywności, co pozwala na wykonywanie z piany aluminiowej takich części maszyn o znacznie rozwiniętej powierzchni, od których wymaga się odpowiedniej sztywności. Oprócz przemysłu lotniczego, do takich potencjalnych części w przemyśle samochodowym zaliczyć można zespoły podwoziowe pojazdów, maski silników, pokrywy bagażnika czy okna dachowe (tzw. szyberdachy), które pod wpływem podmuchów powietrza w czasie jazdy nie powinny ani drgać ani też oczywiście ulegać różnego rodzaju odkształceniom trwałym. Perspektywnym zastosowaniem pian aluminiowych mogą okazać się nadwozia samochodów-chłodni, biorąc pod uwagę znacznie obniżoną przewodność cieplną pian w porównaniu z materiałami niespionymi.

Piany aluminiowe wywierają korzystny wpływ na mechanizmy wyboczenia i zgniatania profili, jeżeli umieścić je wewnątrz pustych części metalowych. Tak więc rysuje się możliwość stosowania pian do wypełniania zderzaków, drzwi, „klatek” nadwozia czy innych elementów zapobiegających skutkom zderzeń czołowych czy bocznych (rys.II.15). Dodatkowym argumentem stosowania pian aluminiowych jest ich efektywna absorpcja energii kosztem odkształceń trwałych.

Zdolność do tłumienia drgań predysponuje piany aluminiowe do izolowania podzespołów generujących hałas, takich jak silnik i możliwe napędy. Dodatkowym atutem takiego zastosowania jest obniżona przewodność cieplna pian sugerująca możliwość jednoczesnej izolacji cieplnej wymienionych podzespołów. Szerokie zastosowanie w aspekcie tłumienia drgań mogą znaleźć piany metalowe w budownictwie i lotnictwie.

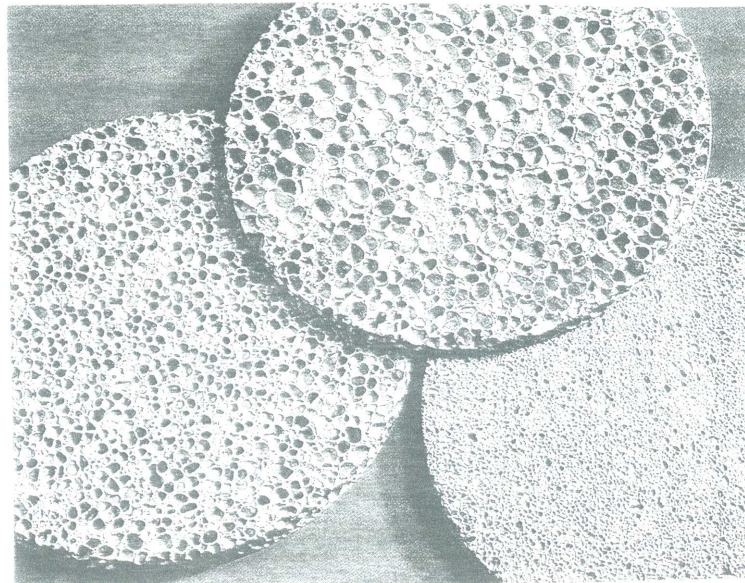
Piany metalowe z pęcherzami otwartymi mogą służyć jako filtry cząstek sadzy w silnikach Diesla, elementy wymienników ciepła czy filtry powietrza. Technologia metalurgii proszków pozwala na poszerzenie możliwości wytwórczych na metale o podwyższonej temperaturze topnienia, np. żeliwo czy stal. Piany stalowe nadają się do zastosowań wysokotemperaturowych, jak np. izolatory kolektorów wydechowych, czy nośniki katalizatorów.



Rys. II.15.

Błaszane elementy (o długości 40 cm) konstrukcji samochodu wypełnione pianą aluminiową o gęstości 0.5 g/cm^3 . Reprodukacja zdjęcia dokonana za zgodą firmy Volkswagen AG

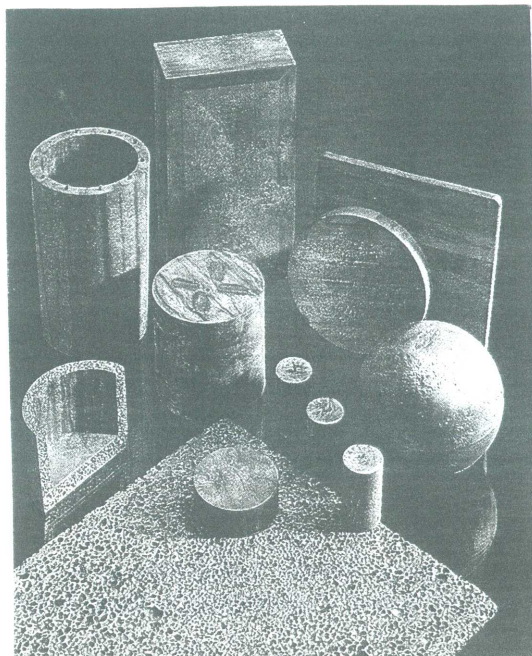
Na rys. II.16 pokazano krążki aluminium spienionego techniką metalurgii proszków w Leichtmetall-Kompetenzzentrum Ranshofen (LKR) - Austria, a na rys. II.17 gotowe wyroby tej firmy o handlowej nazwie ALULIGHT[®].



Rys. II. 16.

Krążki piany aluminiowej o różnym stopniu porowatości, otrzymane metalurgią proszków w Leichtmetall-Kompetenzzentrum Ranshofen (LKR) – Austria

Według LKR piana aluminiowa może być stosowana jako materiał na superlekkie konstrukcje samonośne, izolatory wibracji, dźwięku, ciepła, pochłaniacze energii, atrakcyjne materiały architektoniczne i dekoracyjne, substancje wypełniające w strukturach typu *sandwich* i jako materiały pływakowe (wyporowe) w warunkach wysokiego ciśnienia i podwyższonej temperatury.



Rys. II. 17.
Wyroby handlowe ALULIGHT® wytworzone w LKR

Pierwsze próby ciekło-fazowego wytworzenia pian metalowych podjął w 1948 roku B. Sosnik, wprowadzając rtęć (do 10%) do ciekłego aluminium w naczyniu ciśnieniowym [41]. Gdy ciśnienie nad cieczą metalową spadało do poziomu ciśnienia atmosferycznego, parująca rtęć generowała strukturę komórkową w pozostałym aluminium, którą dla utrwalenia, wystarczyło już tylko schłodzić. Proces spieniania, opracowany w 1956 roku w Bjorksten Research Laboratories Inc., Madison, Wisconsin, również bazował na zasadzie dekompozycji, tym razem wodorków metali lub węglanów [42]. Preferowano stopy aluminium o szerokim zakresie temperatury krzepnięcia, zwłaszcza na bazie układu Al-Mg. Zaproponowana technologia spieniania została wdrożona przez Foamalum Corporation, Madison, Wisconsin oraz Ethyl Corporation, Baton Rouge, Louisiana.

Dla sposobu spieniania ważna jest dobra zwilżalność czynnika pniącego przez metal spieniany. W tym celu stosuje się różne zabiegi techniczne, polegające np. na rozdrabnianiu (mieleniu) wodorków. Jeżeli wodorek metalu ulega rozkładowi (dekompozycji termicznej) w temperaturze niższej od temperatury topnienia metalu spienianego, rozdrabnianie powinno mieć miejsce w warunkach podwyższonego ciśnienia, podobnie jak sam proces spieniania. Po uzyskaniu założonej porowatości otrzymana piana winna być natychmiast chłodzona, np. w wodzie. Grubość wytwarzanej piany w postaci płyt raczej nie przewyższa 20 cm, a porowatość waha się od mniej niż 1 mm w warstwach brzegowych do 6 mm w centralnych strefach piany (dane odnoszą się do lat osiemdziesiątych). W odróżnieniu od struktur typu „plaster miodu” sferoidalne pęcherze zapewniają izotropię właściwości pian.

Aluminiowe „plastry miodu” mają heksagonalną strukturę komórek, którą otrzymuje się drogą łączenia cienkich taśm (wstążek) folii aluminiowej. W przypadku obciążeń osiowych, energia uderzenia pochłaniana jest poprzez trwałe wyboczenie i spęczanie całej sieci „plastra”, z założenia zgodnie z określoną „manierą”. Aby osiągnąć doskonale symetryczne „składanie” ścianek komórek w całym układzie „plastra miodu” powinno się precyzyjnie przewidzieć wartości siły łączenia poszczególnych komórek w jedną całość.

Aktualnie aluminiowe piany metalowe wykonywane są już komercyjnie ciekło-fazowym sposobem spieniania w postaci walcówek, arkuszy, prętów i płyt. Według dostępnych źródeł literaturowych, wykonuje się z nich elementy wyciszające, pochłaniające energię uderzenia, części kontrolnego wyposażenia przeciwpożarowego, różnorodne ekrany ochronne przed promieniowaniem i ciepłem a nawet części samochodów wyścigowych. Istotną przeszkodą w szerszym zastosowaniu aluminiowych pian metalowych w przemyśle cywilnym jest niewątpliwie ich wysoka cena, przewyższająca 50 USD za kilogram.

Pod względem ekologicznym, zarówno same piany aluminiowe jak i sposoby ich wytwarzania są zupełnie nieszkodliwe. W trakcie spieniania aluminium wydziela się wodór, który natychmiast jest spalany na wodę, a ponieważ jego zawartość w atmosferze otoczenia jest niska ($<10^{-3}$), nie zachodzi obawa eksplozji [43]. Piany aluminiowe mogą być w pełni poddawane procedurze *recycling*, w rezultacie której otrzymuje się najczęściej proszek aluminiowy; mogą być też po prostu przetapiane w procesie otrzymywania aluminium wtórnego. Stwierdzono, że wzrost zawartości domieszek, powszechnie uznawanych za szkodliwe w tradycyjnej metodzie produkcji aluminium, nie powoduje degradacji właściwości pian aluminiowych, stąd też do ich wytwarzania, jako produkt wyjściowy, może być stosowany materiał o niskiej jakości [44].

Literatura – Rozdz. II

1. Gibson L.J., Ashby M.F. Cellular Solids. Structure and Properties, Pergamon Press, Oxford-Toronto, 1987.
2. Davies G.J., Zhen S. Review. Metallic foams: their production, properties and application, Journal of Mat.Sc. (1983), 18, 1899.
3. Niebylski L.M. U.S. Patent 3834881 (1974).
4. Composites, Engineered Material Handbook, vol.I, ASM Int., Materials Park, Ohio, 1993.
5. Sobczak J., Sobczak N., Rohatgi P. (1997), FRI, Kraków (dane niepublikowane)
6. Rohatgi P., Guo R. (1997), UWM, WI (dane niepublikowane)
7. Koch U., Thompson M.S., Nardone V.C. Proc. of the 4th Inter. Conf. on Aluminum Alloys (1994), Atlanta, September 11-16, pp.387-394.
8. Pizzirusso J. Mach.Des. (1972), 53, 135.
9. Bray H. Eng.Mater.Des. (1972), 16, 19.
10. Ashby M.F. Met.Trans. (1983), 14A, pp.1755-1769.
11. Gardner A.R. Prod. Eng. (1967), 38, 141.
12. Gibson L.J., Ashby M.F.(1982), Proc. Roy. Soc., A382, 43.
13. Shaw M.C., Sata T. (1966), Int.J.Mech.Sci., 8, 469.
14. Kurauchi T., Sato T., Kamigaito O (1984), j.Mat.Sci., 19, 871.
15. Morgan J.S., Wood J.L., Brandt R.C. (1981), Mat.Sci.Eng., 47, 37.
16. Maiti S.K., Gibson L.J., Asby M.F. (1984), Acta Meta., 32, 1963.
17. Maiti S.K., Asby M.F., Gibson L.J. (1984), Scripta Met., 18, 213.
18. Asby M.F. et al. (1986), Annual Offshore Technology Conference, Houston, Texas, OTC, 399.
19. McIntyre A., Anderson G.E. (1979), Polymer, 20, 247.
20. Zwissler J.G., Adams M.A. (1983). In fracture Mechanics of Ceramics, vol.6 (ed.Brandt R.C.). Plenum Press, New York, 211.
21. Thornton P.H., Magee C.L. (1975), Met. Trans., 8A, 1253.
22. Huang J.S., Gibson L.J. (1993), J.Mech.Phys.Solids, 41, 1, 55.
23. Asby M.F. (1983), Met. Trans., 14A, 1755.
24. Shapovalov V. MRS Bulletin (1994), April, 24.
25. Amato I. et al. Jpn.Ind.Bull. (1980), 8, 9.
26. Drolet J.P. Int.J.Powder Met. Powder Tech. (1977), 13, 222.

27. Lenel F.V. Powder Metallurgy Principles and Applications. Metal Powder Industries Federation., London, 1980.
28. Fedorchenko I.M. Sov.Powder Metall.Met.Ceram. (1979), 18, 625
29. Arrance F.C. U.S. Patent 3287166 (1966).
30. Tracey V.A. Inst.J.Powder Met. (1976), 12, 25.
31. Bruns L., Schnuchel G. U.S. Patent 3378635 (1968).
32. Yarnnton D. Eng.Mater.Des. (1966), 6, 82.
33. Cohen L.A., Power W.A., Fabel D.A. Mater.Eng. (1968), 67, 44.
34. Berry Jr. C.B., Fanning R.J. U.S. Patent 3705030 (1972).
35. Berry Jr. C.B. U.S. Patent 3669654 (1972).
36. Berry Jr. C.B., Valdo A.R. U.S. Patent 3725037 (1973).
37. Baumeister J., Banhart J., Weber M. Proc. of Int. Confer. „Materials by Powder Technology” (1993), Dresden (Germany), 22-26 February.
38. Baumeister J et al. Tagungsband Werkstoffwoche (1996), Stuttgart (Germany).
39. Niebylski L.M., Jarema C.P., Lee T.E. U.S. Patent 3940262 (1976).
40. Bjorksten J., Rock E.J. U.S. Patent 3794481 (1992).
41. Sosnik A. U.S. Patent 4099961 (1978).
42. Thiele W. Metals and Materials (1972), August, 349-352.
43. Degischer H.P., Simancik F. Informationsgesellschaft. Verlag (1994). Ed. H.Warlimont, 137-140.
44. Kunze H.D. et al. Powder Met. Int (1993), 25 (4), 182-185.

III. PIANY METALOWE KOMPOZYTOWE

Powszechnie uważa się, że największy wpływ na wzrost stabilności pęcherzy gazowych i podwyższenie wytrzymałości piany metalowej wykazują obecne w jej strukturze cząsteczki fazy zbrojącej [1,2]. Jeżeli w procesie spieniania w charakterze materiału wyjściowego użyto kompozyt metalowy zbrojony dyspersyjnie, to produkt końcowy przyjęto nazywać pianą metalową kompozytową. Według niektórych źródeł literaturowych można uzyskać nawet kilkukrotny wzrost niektórych właściwości mechanicznych pian kompozytowych w porównaniu z pianami monolitycznymi [3], chociaż pogląd ten ostatnio poddany został szerszej negatywnej weryfikacji doświadczalnej (por. podrozdział III.2)

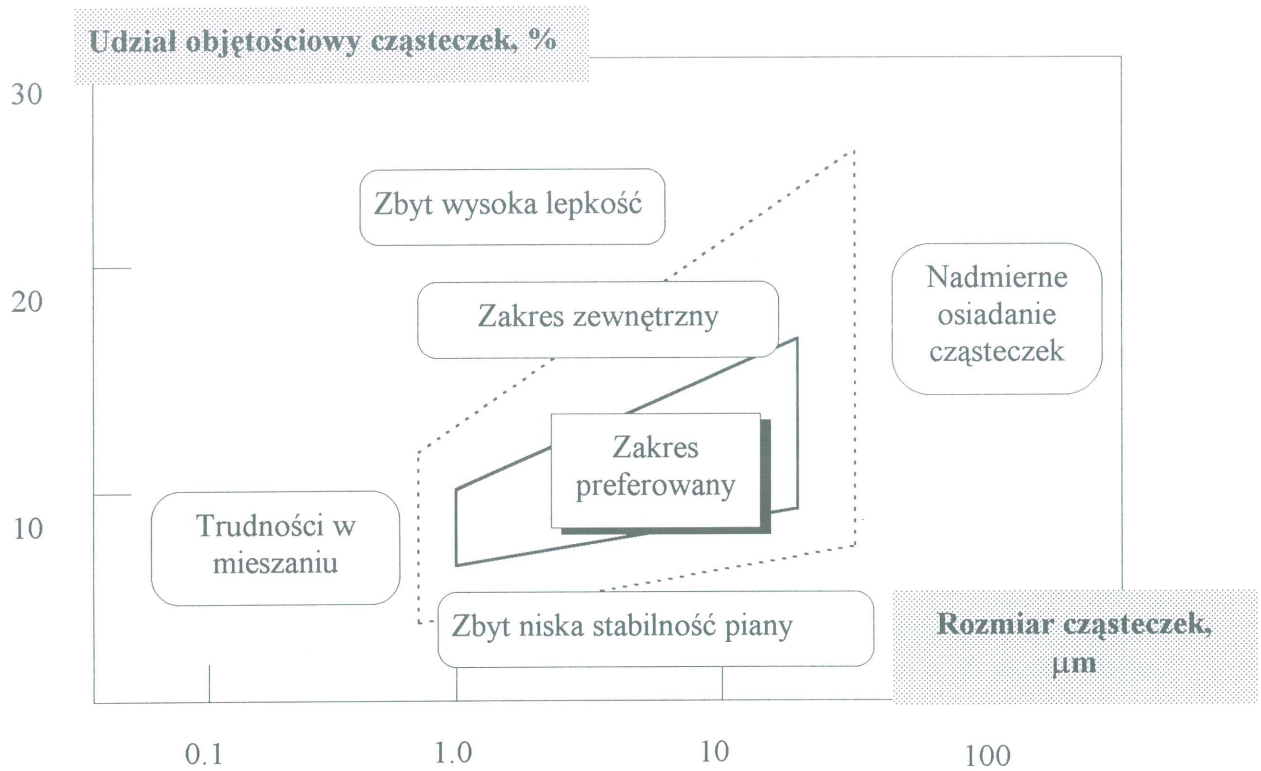
III.1. Metody wytwarzania

Istnieje kilka opisów patentowych, dotyczących wytwarzania kompozytowych pian metalowych. Według jednego z nich, optymalna zawartość cząsteczek ceramicznych (tlenku glinu, tlenku cyrkonu, węgla krzemu, azotku krzemu, dwuborku tytanu i in.) w stopie aluminium, przeznaczonym do spieniania winna wynosić od 5 do 15%, zaś ich rozmiar znajdować się w przedziale 1-20 μm a kształt być „odczuwalnie równoosiowy”, co oznacza, że stosunek maksymalnej długości cząsteczki do jej maksymalnej średnicy nie powinien przewyższać 2:1 [4]. Autorzy patentu sugerują, że wraz ze wzrostem zawartości cząsteczek, ich rozmiar również powinien wzrastać. Jeżeli cząsteczki są zbyt małe, mieszanie zawiesiny kompozytowej, poprzedzające spienianie, jest „trudne”; jeżeli cząsteczki są zbyt duże, problemy sedimentacji/flotacji mogą sprawiać istotny problem.

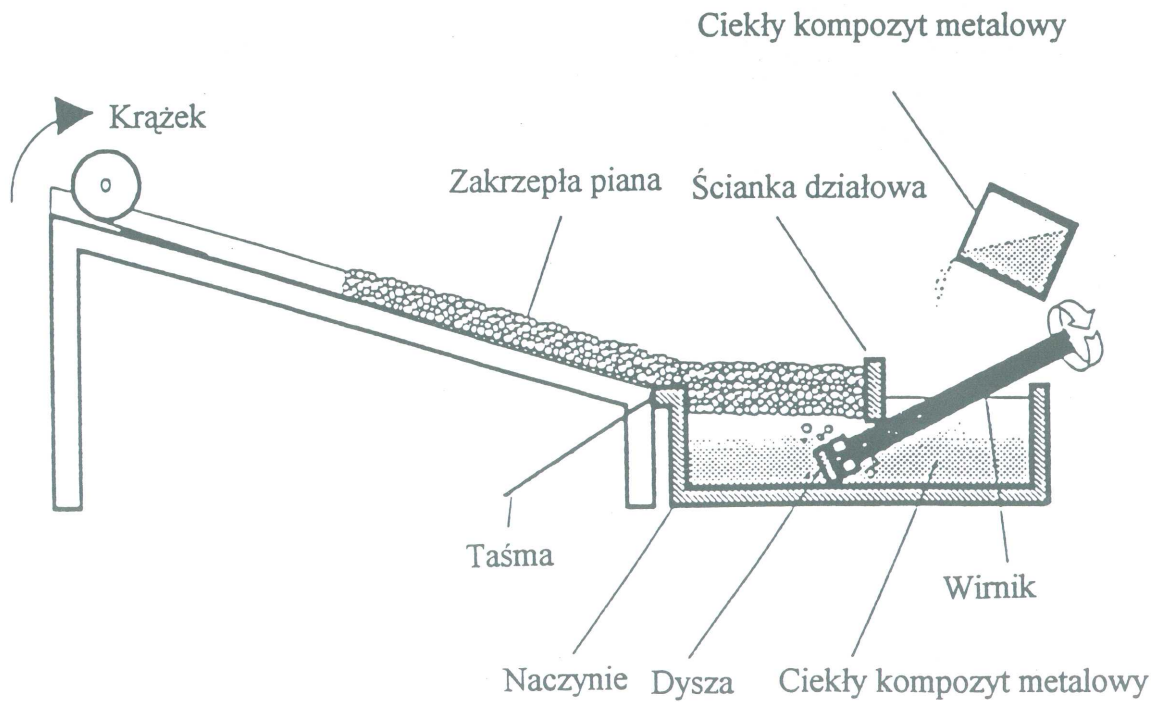
Na rys. III.1 przedstawiono zależność rozmiarów cząsteczek i ich zawartości, pokazującą preferowany zakres wartości, dla których kompozytowa piana metalowa może być wytwarzana w sposób „prosty”.

Metalem osnowy, według autorów patentu, może być aluminium, żelazo, cynk, ołów, nikiel, magnez, miedź i ich stopy. Jako środek pieniający można stosować powietrze, dwutlenek węgla, tlen, wodę (parę wodną), gazy obojętne itp. Ze względu na ogólną dostępność, zalecane jest stosowanie powietrza. Gaz powinien być wprowadzany do zawiesiny kompozytowej pod odpowiednim ciśnieniem i w odpowiedni sposób, zapewniający powstawanie piany na powierzchni ciekłego kompozytu. Stwierdzono zależność rozmiarów komórek piany od szybkości przepływu gazu, kształtu wirnika do wprowadzania gazu oraz jego prędkości obrotowej. Powstawanie piany, według wynalazku, warunkowane jest głównie stabilizującą rolą cząsteczek, które przylegają do powierzchni rozdziału gaz-ciecz metalowa, albowiem ogólna energia powierzchniowa w takim potrójnym układzie jest mniejsza, niż energia powierzchniowa poszczególnych układów podwójnych ciecz-gaz i ciecz-ciało stałe. Obecność cząsteczek w pęcherzach prowadzi do stabilizacji „lokalnych” pian, powstających na powierzchni cieczy metalowej. Jest to możliwe, albowiem odprowadzanie cieczy z przestrzeni pomiędzy pęcherzami jest ograniczone powstającą warstwą ciała stałego na powierzchni rozdziału ciecz-gaz. W rezultacie ciekła piana kompozytowa jest nie tylko bardziej stabilna, ale charakteryzuje się również rozmiarową jednorodnością pęcherzy, albowiem pęcherze pozbawione są możliwości kolapsu czy koalescencji.

Rys. III.2 przedstawia schemat urządzenia do wytwarzania kompozytowych pian metalowych.



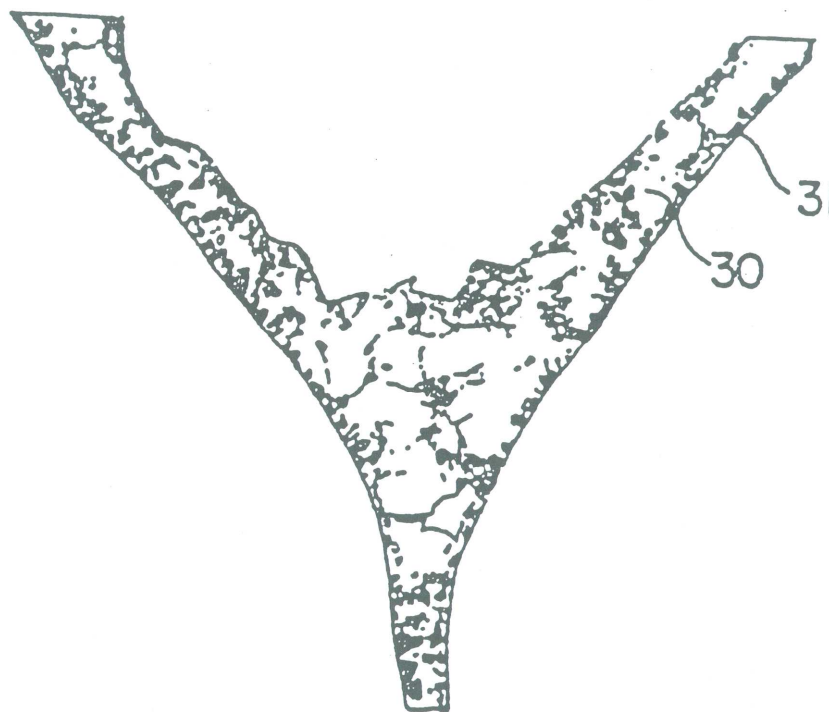
Rys. III.1.
Zakres zawartości i rozmiarów cząsteczek fazy zbrojącej dla pian kompozytowych



Rys. III.2.
Schemat urządzenia do wytwarzania kompozytowych pian metalowych według patentu [4]

Urządzenie przeznaczone w zamyśle autorów do wytwarzania aluminiowych pian kompozytowych w postaci „wlewków o gładkiej powierzchni” składa się z podgrzewanego oporowo naczynia, przegrodzonego ścianką działową, pod którą wprowadzony jest wirnik pod kątem 30-45° do poziomu, obracający się ze zmienną prędkością, lub wibrujący z określoną częstotliwością. Wirnik jest pusty w środku, co umożliwia wprowadzenie prędkości powietrza i podanie go w głąb ciekłej suspensji poprzez stosowną dyszę. Pęcherze powietrza spieniają ciekły kompozyt - powstaje piana, która za pośrednictwem ceramicznej taśmy, napędzanej krążkiem, usuwana jest z powierzchni ciekłego kompozytu w zakrzepłej postaci. Prędkość ruchu taśmy określa grubość piany. Rozmiar komórek piany zależy od szybkości przepływu powietrza, ilości dysz w naczyniu, ich konfiguracji i prędkości obrotowej wirnika.

Rys. III.3 przedstawia budowę ścianki komórki kompozytowej piany metalowej, zawierającej cząsteczki fazy zbrojącej 31 w osnowie metalowej 30. Stabilizująca rola cząsteczek fazy zbrojącej przejawia się tutaj poprzez ich usytuowanie w pobliżu powierzchni ścianek komórek piany metalowej.



Rys.III.3.

Schemat struktury ścianki metalowej piany kompozytowej, wytworzonej według patentu [4]

Wykorzystując urządzenie, którego schemat przedstawia rys. III.2, przeprowadzono próby spieniania 30 kg stopu aluminium A356, zawierającego 15% objętościowych SiC. Kompozyt był topiony w tyglu pieca oporowego, wytrzymany w temperaturze 750°C a następnie przelany do naczynia urządzenia, opisanego powyżej, w ilości, która zapewniała poziom ciekłej suspensji poniżej 5 cm od górnej powierzchni naczynia. Następnie do ciekłego kompozytu wprowadzono wirnik, podający sprężone powietrze. Prędkość obrotowa wirnika zmieniała się w zakresie 0 - 1000 obr/min, zaś ciśnienie powietrza wynosiło 2 - 15 psi (14 - 103 kPa). Początkowa temperatura suspensji kompozytowej wynosiła 710°C, końcowa, po spienieniu, 650°C. Cały proces spieniania trwał 20 min. W trakcie wytwarzania piany

kompozytowej przednia część naczynia była uzupełniana w sposób półciągly ciekłym kompozytem. W trakcie krzepnięcia piany na powietrzu nie zauważono znaczącego zmniejszania się objętości piany wskutek kolapsu pęcherzy. Badania strukturalne wytworzonej piany pokazały równomierny rozkład pęcherzy o ujednorodnionych rozmiarach. Typowe właściwości otrzymanej piany przedstawiono w tablicy III.1.

Tablica III.1
Właściwości piany kompozytowej A356/15 % obj. SiC według [4]

Właściwości	Gęstość piany, g/cm ³		
	0.25	0.15	0.05
Średni rozmiar komórki, mm	6	9	25
Średnia grubość krawędzi ścianki, μm	75	50	50
Moduł Younga, GPa	1.57	0.65	0.06
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	2.88	1.17	0.08
Zdolność do absorpcji energii *, MJ/m ³	1.07	0.47	0.03
Efektywność szczytowych wartości absorpcji energii, %	40	41	34

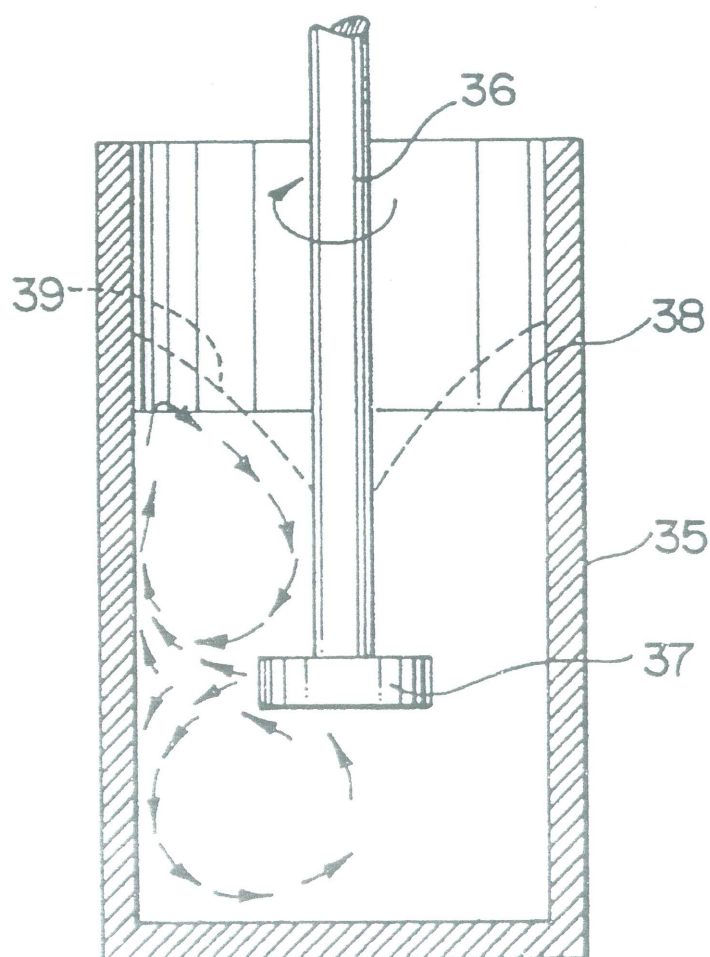
*/ chodzi o 50% zmniejszenie wysokości piany poddanej badaniom.

Badano również możliwość otrzymania kompozytowej piany metalowej układu A356/10% obj. Al₂O₃. Temperatura metalu wynosiła 650 - 700°C. Prędkość obrotowa wirnika wyniosła 1000 obr/min, a szybkość przesuwu taśmy ceramicznej wyniosła 3 cm/s. Otrzymano wyrób w postaci warstwy o przekroju prostokątnym 8 x 20 cm. Na spodzie wytworzonej piany zaobserwowano powstawanie zwartej warstwy kompozytu o grubości 1 - 2 mm.

W innym patencie [5], w nawiązaniu do rozwiązań wcześniejszych, zawartych w amerykańskich opisach patentowych, zwłaszcza firmy Alcan International Limited 289819, 2983597, 3300296, 397431 i 497358, zawarto pomysł wytwarzania „kompozytu o niskiej gęstości typu gaz-metal”, który można dowolnie kształtować bez naruszenia jego „integralności strukturalnej”. Na rys.III.4 przedstawiono schemat urządzenia do wytwarzania kompozytowych pian metalowych według patentu [5], które składa się z tygla 35, w którym zamontowano obrotowy wirnik 36, zakończony głowicą 37. Autorzy podają również przykładowe rozmiary: średnica tygla 320 mm, wirnik 76 x 127 mm z łopatkami o przekroju prostokątnym. Tygiel przed rozpoczęciem procesu spieniania wypełniony jest ciekłym kompozytem metalowym do poziomu 38, po czym wirujący z dużą prędkością wirnik 36 wytwarza na powierzchni 38 wir 39, który zasysa gaz z otoczenia w głąb cieczy metalowej i tym sposobem spienia zawartość tygla, aż do jego całkowitego wypełnienia, po czym wirowanie ustaje, a z otrzymanej piany kompozytowej wytwarza się dowolne kształty, stosując różnorodne techniki odlewnicze. Autorzy wymieniają tutaj odlewanie ciśnieniowe i tiksotropowe, łącznie z tiksotropowaniem i tiksotropowaniem, podając rzecz zdumiewającą: objętość piany kompozytowej po przetopieniu nie ulega zmianie, co oznacza niezwykle wysoką stabilność wytworzonych pęcherzy gazowych. Zaobserwowano, że pęcherze mają kształty sferyczne, są równomiernie rozłożone w osnowie kompozytu, a ich typowe rozmiary mieszczą się w zakresie 10 - 500 μm. Typowa odległość pomiędzy pęcherzami to 100 μm i więcej (minimalna 50 μm). Można wytwarzać piany o gęstości względnej mieszczącej się

pomiędzy 0.3 a ≤ 1.0 . Optymalna zawartość cząsteczek ceramicznych (tlenku glinu, tlenku cyrkonu, węgla krzemu, azotku krzemu, dwuborku tytanu i in.) w stopie, przeznaczonym do spieniania winna wynosić od 5 do 15% obj. (max. 25%), zaś ich rozmiar znajdować w zakresie 0.1 - 50 μm (zakres preferowany 1 - 20 μm). Metalem osnowy może być aluminium, magnez, żelazo, cynk, ołów, miedź i ich stopy. W odniesieniu do aluminium nie ma ograniczeń w stosowaniu wybranych gatunków stopów, czy to odlewniczych (np. A356) czy do przeróbki plastycznej (6061, 2024, 7075, 7079). Ze względu na ogólną dostępność, jako czynnik pniący, preferowane jest powietrze. Każdy typ mieszania jest dopuszczalny (łącznie z elektromagnetycznym), aby tylko prowadził do wykreowania wiru. Ze względu na możliwość wytwarzania wyrobów o dokładnym odwzorowaniu kształtu i zmniejszonych nadatkach na obróbkę skrawaniem, sposób otrzymywania kompozytowych pian metalowych według patentu [8] zalecany jest szczególnie w produkcji części dla potrzeb przemysłu samochodowego.

Wykorzystując urządzenie, którego schemat przedstawia rys. III.4, przeprowadzono próby spieniania stopu aluminium A356, zawierającego 15% objętościowych SiC.



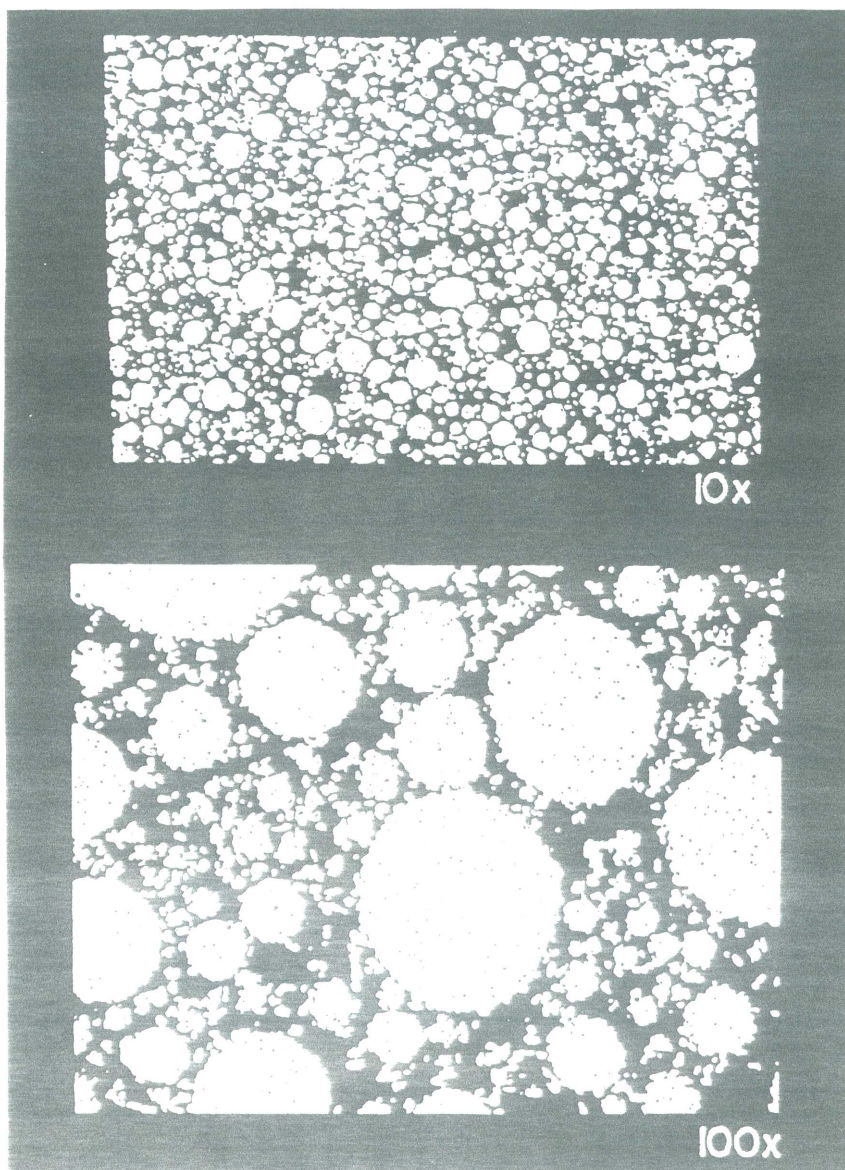
Rys. III.4.

Schemat urządzenia do wytwarzania kompozytowych pian metalowych według patentu [5] (objaśnienia w tekście)

Po uprzednim odpowietrzeniu tygla, nad jego powierzchnię podano argon, a gdy temperatura ciekłego kompozytu osiągnęła 650 - 700°C, wprowadzono do niego wirujący z prędkością 900 obr/min wirnik. Po 10 min. mieszania suspensja kompozytowa zaczęła się

spieniać, a gdy jej poziom osiągnął górną krawędź tygla, jego zawartość została odlana w prostą formę. Odlew został pocięty i przebadany metalograficznie. Mikrostrukturę kompozytowej piany metalowej przedstawia rys. III.5. Stwierdzono jednorodny rozkład pęcherzy gazowych o relatywnie niewielkich rozmiarach (średnio 250 μm), blisko siebie rozmieszczonych (średnio 100 μm). Gęstość wytworzonej piany wyniosła 1.0 - 1.5 g/cm^3 .

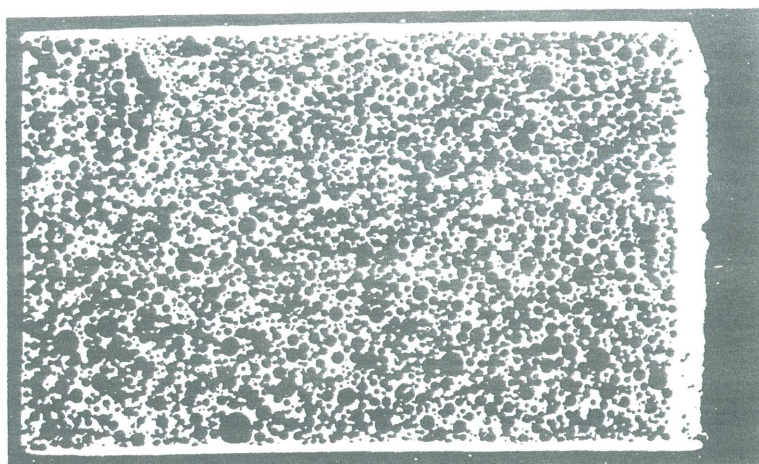
Badano również możliwość spieniania kompozytu o podstawie stopu alumiowego 6061, zbrojonego 15% obj. cząsteczek Al_2O_3 . Wirnik został wprowadzony do cieczy metalowej, gdy jej temperatura wynosiła 710°C. Prędkość obrotowa wirnika wyniosła 800 obr/min. Proces spieniania rozpoczął się po 15 minutach mieszania. Zawartość tygla została odlana w prostą formę. Podobnie jak w poprzednim przypadku, również tutaj stwierdzono jednorodny rozkład pęcherzy gazowych o relatywnie niewielkich rozmiarach.



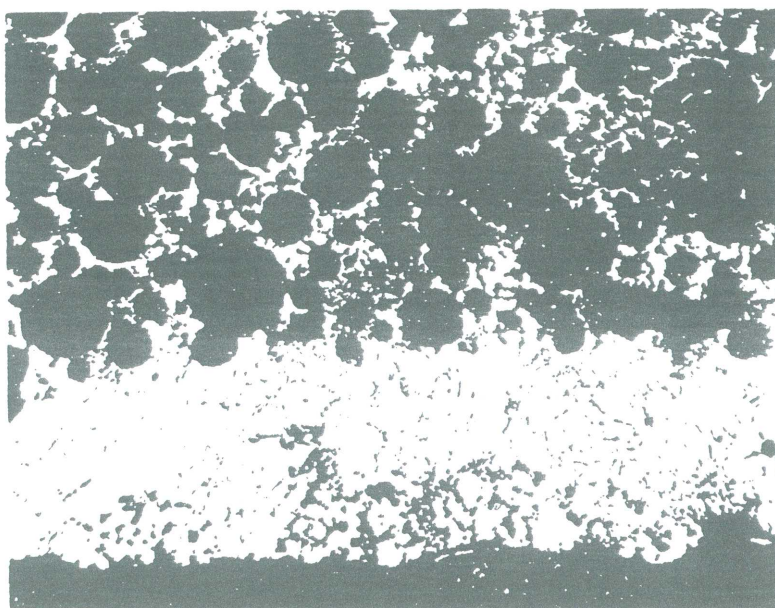
Rys. III.5.

Struktura kompozytowej piany metalowej A356/15% obj. SiC, otrzymanej według patentu [4]

Ostatni podawany przez autorów przykład dotyczy spieniania stopu Al - 8% mas. Si, zawierającego 10% obj. cząsteczek węgla krzemu. Wirujący z prędkością obrotową 1000 obr/min wirnik został wprowadzony do cieczy metalowej o temperaturze 680°C. Po 15 minutach kompozyt zaczął ekspansję do postaci piany, a po zakończeniu spieniania zawartość tygla odlano do formy ceramicznej o rozmiarach 20 x 20 x 2.5 cm. Odlana płytkę piany kompozytowej krzepła 10 minut, a po schłodzeniu została pocięta na próbki do badań metalograficznych. Schemat struktury piany Al-8Si/10SiC, reprodukowany na rys. III.6 ilustruje fakt, że nawet bardzo wolne chłodzenie kompozytowej piany metalowej nie powoduje koalescencji pęcherzy czy innych niekorzystnych z punktu widzenia utraty stabilności piany zjawisk. Stwierdzono jedynie powstawanie cienkiej, 1 mm warstwy niespieniowej, ulokowanej na spodzie odlewu.



4x



25x

Rys. III.6.

Struktura kompozytowej piany metalowej Al-8Si/10% obj. SiC, otrzymanej według patentu [5] w warunkach powolnego chłodzenia

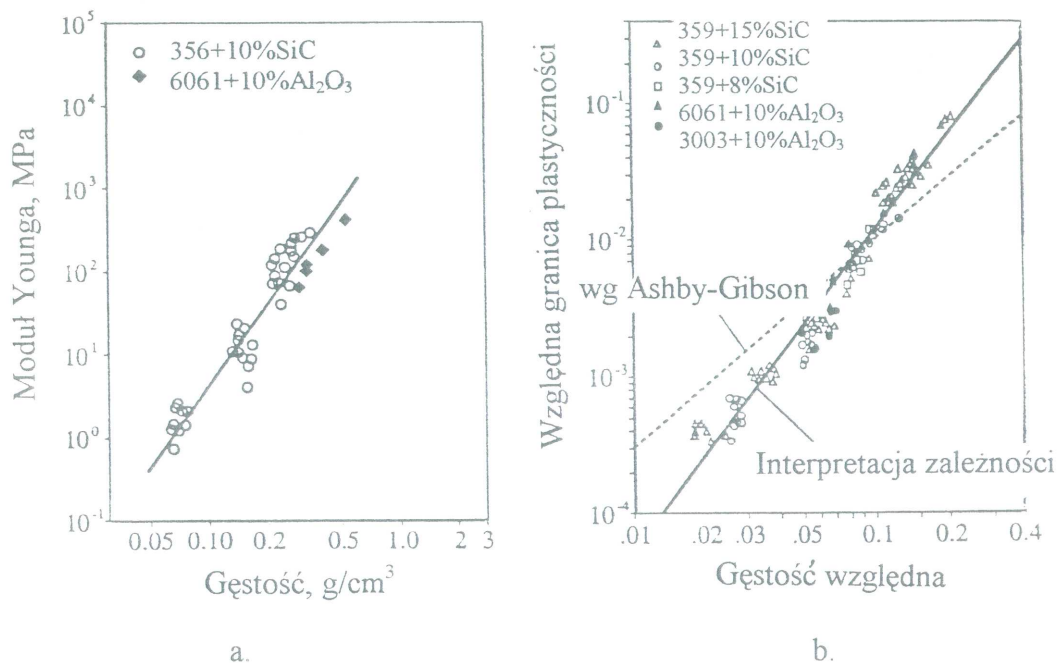
III.2. Właściwości mechaniczne

Wyniki badań właściwości mechanicznych pian metalowych kompozytowych, otrzymanych według patentów DURALCAN (Alcan International Ltd.) zaprezentowano w [6]. Piany wytwarzano metodą mieszania z wirującą i wibrującą dyszą (por. rys. III.4), zanurzaną do spienianych ciekłych kompozytów aluminiowych, których składy przedstawiono w tabelicy III.2. Produktem spieniania była płyta o grubości 40 - 100 mm, szerokości 700 mm i długości do 3000 mm z zakresem gęstości 0.08 - 0.50 g/cm³. Rozmiary komórek kontrolowano szybkością przepływu powietrza i prędkością obrotową wirnika (lub częstotliwością drgań w przypadku metody wibrowania dyszy).

Tablica III.2
Metalowe materiały kompozytowe użyte do spieniania

Oznaczenie wg. DURALCAN	Osnowa metalowa wg. ASTM	Faza zbrojąca	Udział objętościowy fazy zbrojącej, %	Oznaczenie piany kompozytowej
F3S.10S	AA359	SiC	10	359+10%SiC
F3S.20S	AA359	SiC	20	359+20%SiC
F3S.15S	AA359	SiC	15	359+15%SiC
W6A.10A	AA6061	Al ₂ O ₃	10	6061+10%Al ₂ O ₃
W1S.10A	AA1060	Al ₂ O ₃	10	1060+10%Al ₂ O ₃
(AA3003.10A)	AA3003	Al ₂ O ₃	10	3003+10%Al ₂ O ₃

Właściwości mechaniczne w próbie ściskania mierzono na próbkach o rozmiarach: typowa grubość płyty x 100 mm x 100 mm. Zależność modułu Younga i względnej granicy plastyczności od gęstości badanych pian kompozytowych przedstawiono na rys. III.7.

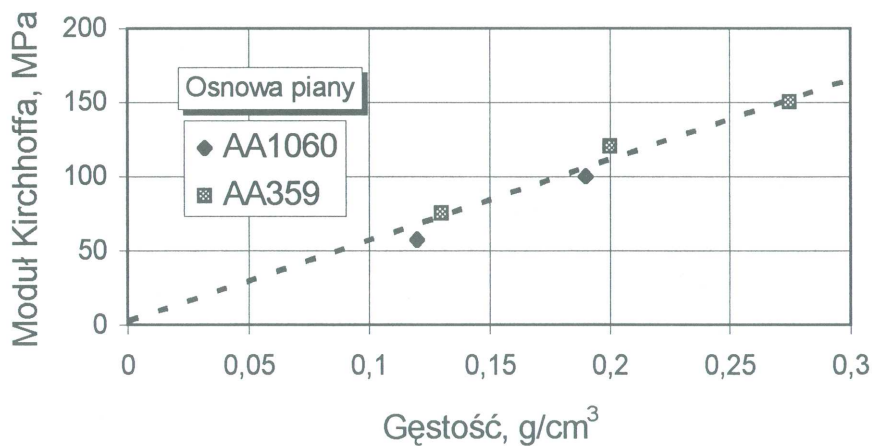


Rys. III.7.

Zależność modułu Younga od gęstości (a) oraz zależność względnej granicy plastyczności od gęstości względnej (b) badanych pian kompozytowych

Jak wynika z rys. III.7, typowe właściwości mechaniczne pian kompozytowych zdeterminowane są głównie komórkową strukturą pian i wykazują słabą korelację ze składem chemicznym i strukturą materiału ścianek komórek. Zawartość cząsteczek fazy zbrojącej, typ materiału osnowy kompozytu i rodzaj cząsteczek, wywierają niewielki wpływ na właściwości pian kompozytowych. Stwierdzono niewielkie odstępstwa od klasycznych zależności Ashby'ego - Gibsona, ujemne dla niskich gęstości, dodatnie dla gęstości wyższych, które tłumaczono wpływem niejednorodności rozkładu gęstości w przekrojach badanych, która powstaje wskutek odrębnej struktury warstw zewnętrznych (dla „czystości” doświadczalnej warstwy wierzchnie pian kompozytowych powinny być usuwane). Podobny typ korelacji otrzymano już wcześniej dla monolitycznych pian kompozytowych wytwarzanych metodami metalurgii proszków [7, 8].

Badano także wpływ właściwości osnowy piany kompozytowej na jej odkształcenie przy ścinaniu w próbie rozciągania, mierzone wartościami modułu Kirchhoffa. Wybrano stop odlewniczy AA359 i stop do przeróbki plastycznej AA1060, posiadający dużo wyższe zarówno właściwości wytrzymałościowe, jak i właściwości plastyczne. Zawartość fazy zbrojącej podano w tablicy III.2. Zależność pomiędzy otrzymanymi wartościami modułu Kirchhoffa a gęstością okazała się prostoliniowa, niezależna zarówno od typu stopu osnowy, jak i rodzaju fazy zbrojącej (rys. III.8)

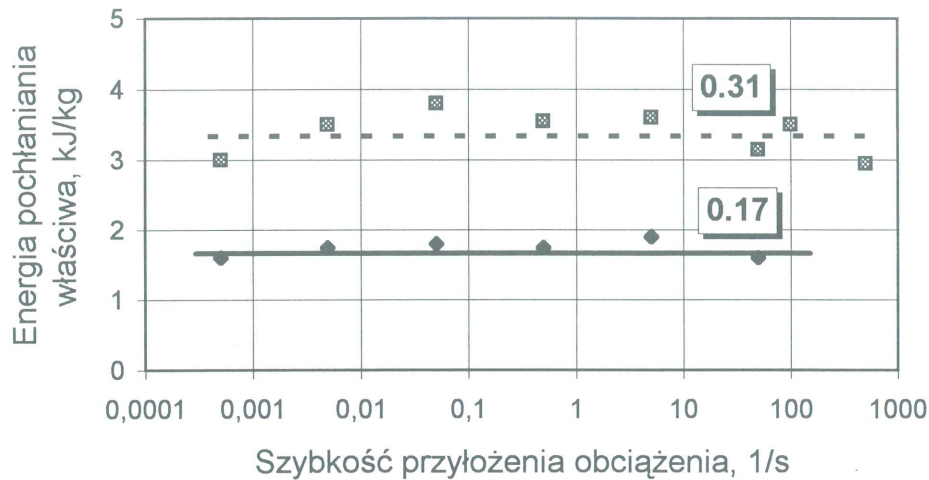


Rys. III.8.

Zmiana modułu Kirchhoffa wraz z gęstością dla aluminiowych pian kompozytowych

Dla pian monolitycznych szybkość przyłożenia obciążenia kompresji (ściskania) powoduje wzrost pochłanianej przez pianę energii. W pracy [6] praktycznie nie stwierdzono zmian wytrzymałości na ściskanie i energii absorpcji dla aluminiowych pian metalowych wraz z szybkością wywierania obciążenia w zakresie 0.0004 do 42 1/s (co odpowiada szybkości ruchu głowicy pomiarowej od 0.02 do 9700 mm/s) dla pian o zadanej gęstości (rys. III.9). Równocześnie zaobserwowano zmniejszanie się modułu Younga dla wartości szybkości większych od 10 1/s. Jak stwierdzono na przykładzie pian polietylenowych, ich zagęszczanie w trakcie badań na ściskanie prowadzi do kompresji gazów w niej zawartych, co powoduje reakcję w postaci wzrostu naprężeń szczególnie dla wysokich szybkości przyłożenia obciążeń [9]. W przypadku kruchego pęknięcia ścianek komórek pian metalowych powstające makro- i mikroszczeliny powinny umożliwiać ucieczkę sprężonych gazów na zewnątrz, szczególnie dla małych szybkości przyłożenia obciążeń. Tymczasem w dostępnych źródłach literaturowych, m.in. w [10], na przykładzie monolitycznych pian aluminiowych stwierdza się wzrost energii

absorpcji wraz ze wzrostem szybkości przyłożenia obciążenia w zakresie 1.4 - 11.1 m/s (por. rys. II.2, rozdział II). Przyczyna takiej niezgodności jest jak na razie nie do końca wyjaśniona.



Rys. III.9.

Energia absorpcji właściwa dla 50% redukcji objętości w funkcji szybkości przyłożenia dla kompozytowych pian aluminiowych 359+15% SiC o różnych gęstościach, 0.31 g/cm³ (górną linią) i 0.17 g/cm³ (dolną linią)

Literatura – Rozdz. III

1. McIntyre A., Anderson G.E. (1979), *Polymer*, 20, 247.
2. Zwissler J.G., Adams M.A. (1983). In *fracture Mechanics of Ceramics*, vol.6 (ed.Brandt R.C.). Plenum Press, New York, 211.
3. Amato I. et al. *Jpn.Ind.Bull.* (1980), 8, 9.
4. Jin I., Kenny L.D., Sang H. U.S. Patent 4973358 (1990).
5. Jin I., Kenny L.D., Sang H. U.S. Patent 5221324 (1993).
6. Kenny L.D. Proc. ICAA5 (1996), *Materials Science Forum*, 217-222, 3, 1341-1896.
7. Thompson R.H., Magee C.L. *Met. Trans. A* (1975), 6A, 1253.
8. Bhat B.T., Wang J. *Mat.Sci.* (1990), 25, 5157.
9. Gibson L.J., Ashby M.F. *Cellular Solids. Structure and Properties*, Pergamon Press, Oxford-Toronto, 1987.
10. Koch U., Thompson M.S., Nardone V.C. Proc. 4th Int. Conf. on Aluminum Alloys (1994), Atlanta, 24 September, 1, 395.

IV. GAZARY

IV.1. Stan aktualny i zastosowanie

Rezultaty prac teoretycznych i doświadczalnych, prowadzonych na przestrzeni lat 1969 - 1997 w Państwowej Akademii Metalurgicznej Ukrainy w Dniepropietrowsku (PAMUD) nad krzepnięciem układów metal - wodór można w skrócie podsumować następująco: [1-7]

1. W pobliżu punktów topnienia na wielu wykresach równowagi fazowej stwierdzono występowanie przemiany, połączonej z reakcją gazu z eutektyką. Takie transformacje fazowe występują w układach Fe-H, Ni-H, Mn-H, Cu-H, Al-H, W-H, Mo-H, Ti-H, Be-H, Cr-H oraz Fe-C-H.
2. W warunkach specjalnych, krystalizacja stopów może prowadzić do równoczesnego wydzielenia kryształów fazy stałej i pęcherzy gazowych (wodoru) z cieczy metalowej. Zaobserwowany typ równowagi nazwano *przemianą gazowo-eutektyczną*.
3. W wyniku przemiany gazowo-eutektycznej powstaje uporządkowana struktura, którą nazwano *gazarytem*. Stanowi ona monolityczną, polikrystaliczną osnowę, zawierającą pęcherze gazowe, geometrycznie podobne i równomiernie rozłożone w całej objętości materiału.
4. *Gazaryt* powstaje przy szybkości krystalizacji 0.05 - 5.00 mm/s. Jego parametry strukturalne zależą głównie od zawartości wodoru i jego ciśnienia nad cieczą metalową.
5. Do podstawowych parametrów strukturalnych *gazarytu* zalicza się:
 - średnią średnicę pęcherzy, d ;
 - średnią długość pęcherzy, L ;
 - średni stosunek długości pęcherzy do ich średnicy, g ;
 - stosunek objętości pęcherzy do objętości całkowitej, czyli porowatość, P ;
 - ilość pęcherzy w odniesieniu do jednostki powierzchni, n .

Gazaryty charakteryzują następujące zakresy parametrów:

$$d = 1\mu\text{m} - 10\text{ mm}$$

$$L = 1\mu\text{m} - 30\text{ cm}$$

$$g = 1 - 300,$$

$$P = 0.05 - 0.75 \text{ (porowatość } 5 - 75\%),$$

$$n = 1 - 10^6\text{ cm}^{-2}.$$

6. W przekroju prostopadłym do kierunku krystalizacji zaobserwowano specyficzne rozmieszczenie pęcherzy o znamionach uporządkowania bliskiego zasięgu z liczbą koordynacyjną wynoszącą w przybliżeniu 6.

7. Rozkład pęcherzy może zmieniać się w zależności od parametrów procesu - duże pęcherze mogą rosnąć równolegle z małymi pęcherzami.
8. Zaobserwowano wzrost średnicy pęcherzy i okresową ich koagulację w kierunku przesuwania się frontu krystalizacji. Natomiast nigdy nie występowało rozszczepianie (rozdzielanie się) pęcherzy.
9. Pęcherze mają tendencję do okresowego zwężania się i rozszerzania, co prowadzi do występowania powierzchni zbliżonych do zewnętrznego wyglądu orzeszków ziemnych lub kształtu fali (gofra).
10. Wzrost pęcherzy może zanikać lub powstawać (zarodkować ponownie) w trakcie całego okresu krystalizacji.
11. Pęcherze nie powstają na powierzchni formy lub krystalizatora. Ich zarodkowanie poprzedza powstanie monolitycznej warstwy o grubości 0.05 - 5.00 mm.
12. W zależności od parametrów procesu zbrojenia gazowego mogą być generowane różne typy struktur ze zmienną makrostrukturą i właściwościami.
13. Materiały ze strukturą *gazarytu* nazwano *gazarami* (*gaz + ar*, gdzie *ar* oznacza skrót od rosyjskiego słowa *armirovat'*, co oznacza „zbroić, umacniać”).
14. Gazary posiadają najwyższe właściwości mechaniczne spośród wszystkich znanych dotychczas materiałów porowatych (pian metalowych).
15. Stwierdzono występowanie efektu umocnienia (zbrojenia) metalu przez pęcherze gazowe o średnicy mniejszej niż 100 μm [8, 9]. Jest to jedna z najbardziej fenomenalnych cech gazarów. Można mówić o efekcie zbrojenia metalu gazami, stąd też pewne modyfikacje gazarów z pewnością zaliczyć należy do kompozytów *in vitro*, które w procesie ich wytwarzania drogą procesu *in situ* ulegają przemianie na kompozyty zbrojone quasidepersyjnie lub quasiciągle.
16. Gazary potencjalnie mogą być stosowane jako lekkie materiały konstrukcyjne oraz jako filtry, samo smarowne łożyska, katalizatory, wymienniki ciepła, absorbenty promieniowania i energii uderzenia, atomizery gazu i cieczy oraz części mieszalników.

Aktualnie gazary znalazły szerokie zastosowanie komercyjne w krajach byłego Związku Radzieckiego jako:

1. Łożyska na bazie stopów miedzi w przemyśle spożywczym (brązy aluminiowe i aluminiowo-żelazowe).
2. Filtry w przemyśle chemicznym, pracujące w temperaturze 400⁰C (stopy niklu).
3. Filtry do insuliny w przemyśle medycznym z rozmiarami pęcherzy 100 - 200 nm (gazary niklowe pokryte wewnątrz warstwą substancji organicznej).
4. Części generatorów tlenu w tlenowniach oczyszczających wodę.
5. Części raket i silników odrzutowych (ceramiczne obudowy katalityczne, elementy układu chłodzenia komory spalania w raketach typu Zenit).
6. Superlekkie panele porowate dla rosyjskiego programu kosmicznego (stopy magnezu).

Unikalne właściwości gazarów czynią z nich potencjalnie znakomity materiał dla przyszłych badań naukowych i aplikacji w nowych zastosowaniach inżynierii materiałowej. Proces wytwarzania jest stosunkowo prosty i ekonomicznie racjonalny. W większości przypadków koszty wytwarzania gazarów są mniejsze od kosztów dla pian metalowych otrzymywanych metodami metalurgii proszków. Proces produkcji 30 kg wyrobów o właściwościach mechanicznych znacznie wyższych, niż materiały porowate, wytwarzane drogą metalurgii proszków, trwa tylko 10 minut. Pęcherze są ciągłe i mają wysoki stopień powtarzalności. Ostatnie badania gazarów potwierdziły także ich ciekawe właściwości cieplne, co pozwala na rozpoczęcie poszukiwań nowych obszarów zastosowania.

IV.2. Wodór w metalach

W trakcie krzepnięcia metalu front warstwy już zakrzepłej wypycha gaz do pozostałej cieczy metalowej wskutek dużo wyższej w niej rozpuszczalności [10]. Wpływ temperatury i ciśnienia na rozpuszczalność wodoru może być opisany następującym równaniem [11]:

$$\log x_H = \frac{A}{T} + B + \frac{1}{2} \log p_{H_2} \quad (\text{IV.1})$$

gdzie: x_H rozpuszczalność (stężenie) wodoru w ciekłym metalu,

T temperatura cieczy metalowej,

p_{H_2} cząstkowe ciśnienie wodoru w gazie nad ciekłym metalem.

Stałe A i B są różne dla rozpuszczalności w stanie ciekłym i stałym oraz są inne dla każdego metalu.

Rozpuszczalność wodoru w ciekłym aluminium opisana jest równaniem Boreliusza [12]:

$$\log x_H^{Al} = -\frac{2760}{T} + 2.796 + \frac{1}{2} \log p_{H_2}^{Al} \quad (\text{IV.2})$$

Zmniejszenie się rozpuszczalności wodoru Δx_H^{Al} zależy od zmniejszenia rozpuszczalności wodoru w stałym aluminium w porównaniu do fazy ciekłej:

$$\Delta x_H^{Al} = \left(x_H^{Al}\right)_{liq} \left(p_{H_2}^{Al}\right)_{liq}^{\frac{1}{2}} - \left(x_H^{Al}\right)_{sol} \left(p_{H_2}^{Al}\right)_{sol}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.3})$$

gdzie: $\left(x_H^{Al}\right)_{liq}$ i $\left(x_H^{Al}\right)_{sol}$ to rozpuszczalność wodoru odpowiednio w ciekłym i stałym aluminium w temperaturze krzepnięcia,

$\left(p_{H_2}^{Al}\right)_{liq}$ i $\left(p_{H_2}^{Al}\right)_{sol}$ są ciśnieniem wodoru nad cieczą metalową w trakcie nasycania i podczas krzepnięcia.

Ponieważ aluminium ma tendencję do tworzenia przesyconego roztworu stałego, a rozpuszczalność wodoru w nim jest relatywnie niska, ilość dostarczanego gazu jest niewystarczająca do wytworzenia piany metalowej o wysokiej porowatości (wodór rozpuszcza się w metalach w postaci atomowej).

Aktywnym czynnikiem generacji porowatości jest wzrost zawartości wodoru. Można to osiągnąć poprzez zmianę temperatury i ciśnienia, termodynamicznych parametrów układu

Al-H system, ale nie prowadzi to do istotnych zmian w strukturze otrzymywanego wlewka [12]. Gdy ciśnienie nad układem Al-H wzrasta, stężenie wodoru, zgodnie z prawem Sievertsa, wzrasta w niewielkim stopniu:

$$x_H = k(p_{H_2})^{\frac{1}{2}} \quad (IV.4)$$

gdzie: x_H rozpuszczalność wodoru w ciekłym aluminium,
 p_{H_2} ciśnienie cząstkowe wodoru w otaczającej atmosferze,
 k stała, zależna od temperatury.

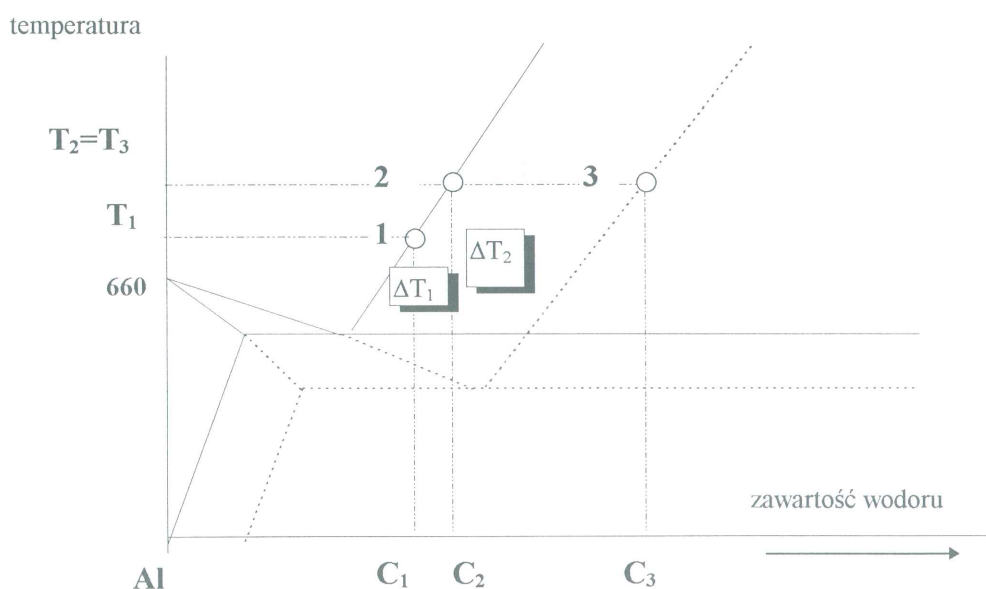
Z drugiej strony, zgodnie z równaniem Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{dT}{dp} = T_E \frac{V_{liq} - V_{sol}}{L} = T_E \frac{\Delta V}{L} \quad (IV.5)$$

gdzie: T - temperatura,
 p - ciśnienie zewnętrzne,
 V_{liq}, V_{sol} - objętości odpowiednio fazy ciekłej i stałej,
 T_E - równowagowy punkt topnienia,
 L - ciepło krystalizacji,

objętość wydzielanego gazu powinna się zmniejszać.

Wzrost podeutektycznej zawartości C_1 do również podeutektycznego stężenia wodoru C_2 , co odpowiada wzrostowi temperatury cieczy metalowej od T_1 do T_2 (punkt 1 przemieszcza się do punktu 2 - rys. IV.1) prowadzi do wzrostu zakresu krzepnięcia (*cooling period*) od ΔT_1 do ΔT_2 , co aktywuje degazację cieczy metalowej.



Rys. IV.1.

Wykres równowagi fazowej aluminium-wodór. Linia przerywaną pokazano linie przemiany fazowej likwidus – solidus – solvus przesunięte pod wpływem ciśnienia zewnętrznego

Pod wpływem ciśnienia zewnętrznego, wykres równowagi fazowej ulega zmianie (linia przerywana na rys.IV.1). W tej samej temperaturze T_2 , rozpuszczalność wodoru charakteryzuje teraz punkt 3, odpowiadający znacznie wyższej, nadeutektycznej zawartości wodoru. Tym samym ciecz metalowa raptownie przesyca się wodorem, co dobitnie ilustruje różnica w położeniu punktu 3 względem punktu 2. Teraz, aby zapobiec wydzielaniu się pęcherzy wodoru na zewnątrz, ciekły stop Al-H poddawany jest krystalizacji kierunkowej. Jeżeli wydzielanie gazu jest ściśle kontrolowane, można otrzymać pianę aluminiową o wysokim stopniu porowatości i regularnym rozkładzie pęcherzy.

Obok ciśnienia i temperatury, trzeci parametr termodynamiczny - objętość wydzielanego gazu - zależy od stopnia redystrybucji wodoru pomiędzy fazą ciekłą a fazą stałą, który z kolei zdeterminowany jest czasem kumulacji wodoru na zarodkach pęcherzy gazowych przed przejściem powierzchni rozdziału ciała stałe - ciecz przez odpowiednią strefę cieczy metalowej. Zakładając, że dla czystego aluminium czas ten wynosi τ , proces przechodzenia warstwy dyfuzyjnej poprzez front krystalizacji może być wyrażony następującym wzorem (dla przypadku kierunkowego odprowadzenia ciepła):

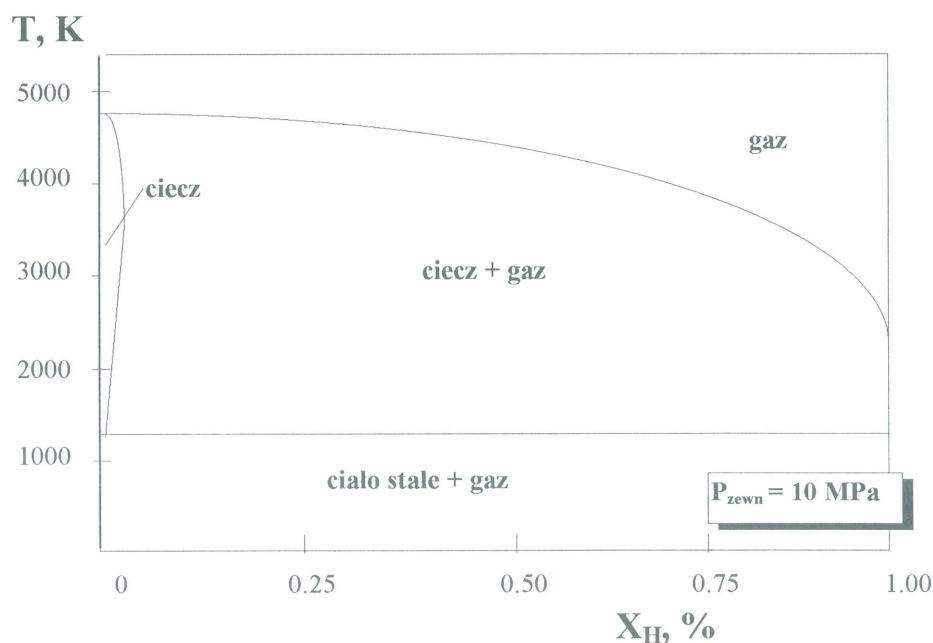
$$\tau = \frac{\delta^2}{D} \quad (\text{IV.6})$$

gdzie: δ jest grubością warstwy dyfuzyjnej,

D współczynnikiem dyfuzji wodoru w ciekłym aluminium.

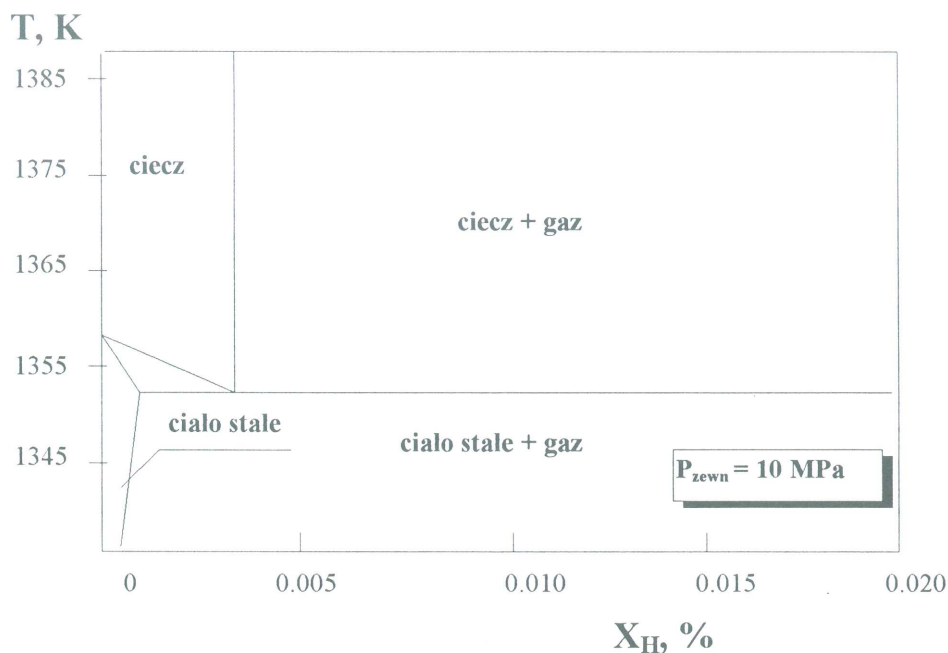
Wzór (6) potwierdza możliwość sterowania czasem kumulacji wodoru przed jego zawładnięciem (pochłonięciem) przez propagujący front krzepnięcia za pomocą zmiany parametrów krystalizacji cieczy metalowej.

Zheng połączył wyniki doświadczalne z symulacją teoretyczną i otrzymał wykres fazowy układu miedź - wodór przedstawiony na rys. IV.2 i IV.3 [14].



Rys. IV.2.

Wykres równowagi fazowej miedź – wodór pod ciśnieniem zewnętrznym 10 MPa [15]



Rys. IV.3.

Wykres równowagi fazowej Cu-H od strony miedzi ilustrujący wysoką asymetrię eutektyki

Można zauważyć ogromną różnicę w nachyleniu linii opisujących granice fazowe ciecz/ciecz+gaz oraz ciecz/ciało stałe. Taka asymetria powinna spowodować daleko idące konsekwencje, albowiem przechłodzenie stopów o składzie eutektycznym prowadzi do pojawienia się siły pędnej procesu zarodkowania i wzrostu fazy gazowej znacznie przewyższającej takową w przypadku ciała stałego. W rezultacie dendryty miedzi będą rosły szybciej niż pęcherze wodoru, co wywoła istotne trudności w ustabilizowaniu wzrostu eutektycznego.

IV.3. Specyfika strukturalna

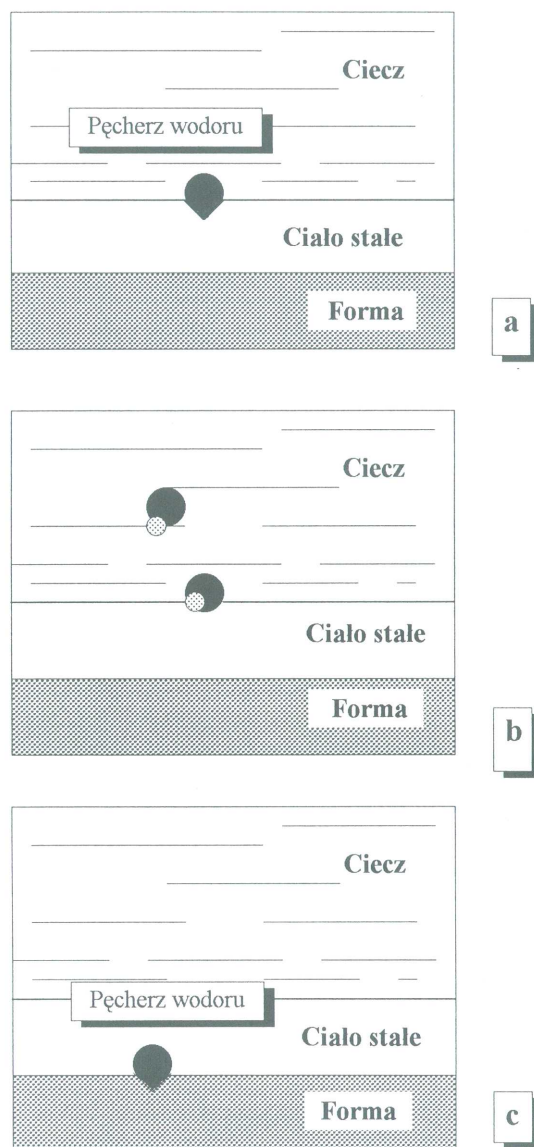
IV.3.1. Zarodkowanie pęcherzy

Faza gazowa powstająca z cieczy metalowej może tworzyć się wskutek zarodkowania heterogenicznego bazującego na nieciągłościach w samej cieczy lub na granicach pomiędzy fazą ciekłą i stałą [10]. W praktyce odlewania występują następujące rodzaje tych nieciągłości:

1. Pęcherze gazowe z atmosfery, które znalazły się w cieczy metalowej wskutek jej przelewania lub mieszania (lub innych operacji technologicznych).
2. Pęcherze gazowe, które zostały wprowadzone do metalu wskutek przedmuchiwania (np. podczas rafinacji gazowej).
3. Mikronieciągłości cieczy wskutek występowania zjawisk kawitacji.
4. Mikrozagłębienia na powierzchni cząstek ceramicznych, zamieszanych do ciekłego metalu (cząsteczki tygła, pokryć ochronnych, topników itp.).
5. Mikrozagłębienia na powierzchni formy odlewniczej lub krystalizatora.
6. Miejsca lokalnego oderwania się cieczy od frontu krystalizacji.

Podczas reakcji gazowo-eutektycznej mają miejsce trzy warianty zarodkowania (rys. IV.4):

- na bazie punktów oderwania się cieczy od frontu krystalizacji (rys. IV.4 a),
- na bazie mikropęcherzyków znajdujących się przed frontem krystalizacji i pochłoniętych przez przesuający się front krystalizacji (rys. IV.4. b),
- zarodkowanie na powierzchni formy odlewniczej (rys. IV.4 c).

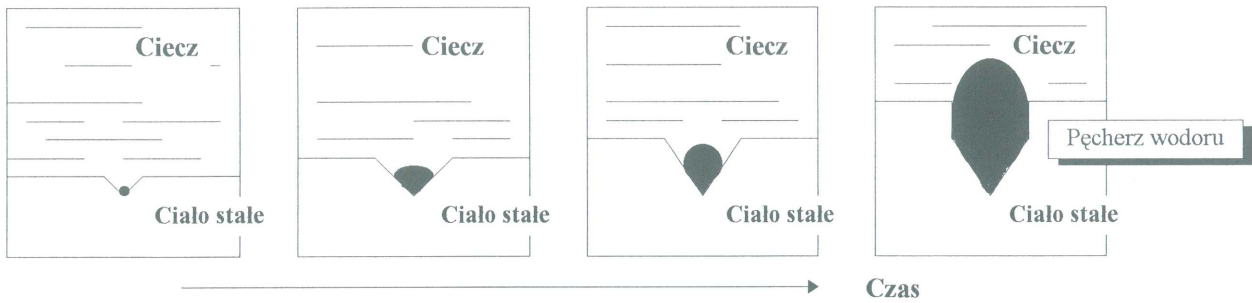


Rys. IV.4.
Warianty zarodkowania podczas reakcji gazowo – eutektycznej

Według doświadczeń PAMUD, wariant trzeci (rys. IV.4 c) praktycznie nigdy nie występuje w praktyce [16].

Wariant pierwszy (rys. IV.4 a) może być opisany następująco. Po zalaniu formy metalem, na jej powierzchni tworzy się cienka warstwa skrzepniętego metalu (rys. IV.5). W miarę rozrostu warstwy wzrasta nasycenie wodorem cieczy przed frontem krystalizacji. Krzywizna

znajdujących się na powierzchni rosnącego kryształu mikrozagłębien może przekroczyć wartości krytyczne, co prowadzi do oderwania się cieczy od frontu krystalizacji. W rezultacie powstanie nieciągłość, wypełniona parami metalu i wodorem. Jeżeli z kolei rozmiary nieciągłości będą równe lub większe od krytycznej wartości R_0 , nastąpi zarodkowanie pęcherza wodoru, zdolnego do dalszego wzrostu.



Rys. IV.5.
Kolejne etapy zarodkowania pęcherza wodoru na froncie krystalizacji w trakcie reakcji gazowo-eutektycznej

Według Shapovalova, wartość R_0 można wyznaczyć z warunku równości objętościowej i powierzchniowej energii pęcherza [16]:

$$pV = \sigma S \quad (IV.7)$$

gdzie: p - ciśnienie wewnątrz pęcherza, stanowiące sumę ciśnienia kapilarnego, hydrostatycznego i ciśnienia gazu w urządzeniu, w którym powstaje gazar,
 V - objętość pęcherza,
 σ - średnia względna energia powierzchniowa na granicach rozdziału gaz-ciecz i gaz-kryształ,
 S - ogólna (sumaryczna) powierzchnia kontaktu gazu z cieczą i kryształem.

Dla pęcherza sferycznego otrzymujemy:

$$p \cdot \frac{4}{3} \pi R_0^3 = \sigma \cdot 4\pi R_0^2 \quad (IV.8)$$

Skąd:

$$R_0 = 3 \frac{\sigma}{p} \quad (IV.9)$$

Biorąc pod uwagę odchylenia od formy sferycznej i różnice w energiach powierzchniowych:

$$R_0 = \frac{\sigma_{G-L} K_L + \sigma_{G-S} K_S}{K_V} \cdot \frac{1}{p} \quad (IV.10)$$

gdzie: σ_{G-L} - energia powierzchniowa na granicy gazu z cieczą,
 σ_{G-S} - energia powierzchniowa na granicy gazu z kryształem,
 K_L, K_S - współczynniki uwzględniające części powierzchni kontaktu odpowiednio gazu z cieczą i gazu z kryształem,
 K_V - współczynnik proporcjonalności dla obliczeń objętości o skomplikowanym kształcie ($V = K_V \cdot R^3$, gdzie R oznacza promień konwencjonalny).

Ze wzorów (IV.9) i (IV.10) wynika, że podwyższenie ciśnienia powinno prowadzić do zmniejszenia R_0 . Oznacza to, wszystkie drobne nieciągłości na froncie krystalizacji mogą stanowić zarodki krystalizacji fazy gazowej. Innymi słowy, im wyższe ciśnienie p tym więcej zarodków krystalizacji wodoru. Właśnie taki efekt obserwowany jest w praktyce - ciśnienie gazu nad lustrem cieczy metalowej jest podstawowym parametrem regulującym ilość pęcherzy w odniesieniu do jednostki powierzchni w przekroju poprzecznym do kierunku wzrostu gazarytu.

Zgodnie z drugim wariantem przed frontem krystalizacji już znajdują się zarodki pęcherzy gazowych. Ruchomy front krystalizacji pochłania zarodki, po czym ma miejsce reakcja gazowo-eutektyczna. W danym przypadku na pęcherz działa siła wyporu (siła Archimedes) $F_A = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho$, siła ciężkości $F_G = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_p$ i siła Stokesa, która daje szybkość wypływania pęcherza w postaci równania $v = \frac{2 R^2 \rho}{9 \eta}$, gdzie R - promień pęcherza, $r_{(p)}$ - ciężar właściwy cieczy (pęcherza) i η - lepkość cieczy.

Dla układu Cu-H w temperaturze 1100°C otrzymano $v = 600R^2$ cm/s. Dla stopów tego układu struktura gazarytu powstaje w przedziale szybkości krystalizacji 0.05 - 5 mm/s. Wynika stąd, że przez front krystalizacji będą pochłaniane pęcherzyki o rozmiarach 300 - 30 μm i mniejsze. Te proste obliczenia potwierdzają przypuszczenia, również autorów [17], o możliwości zarodkowania pęcherzy wodoru przed frontem krystalizacji.

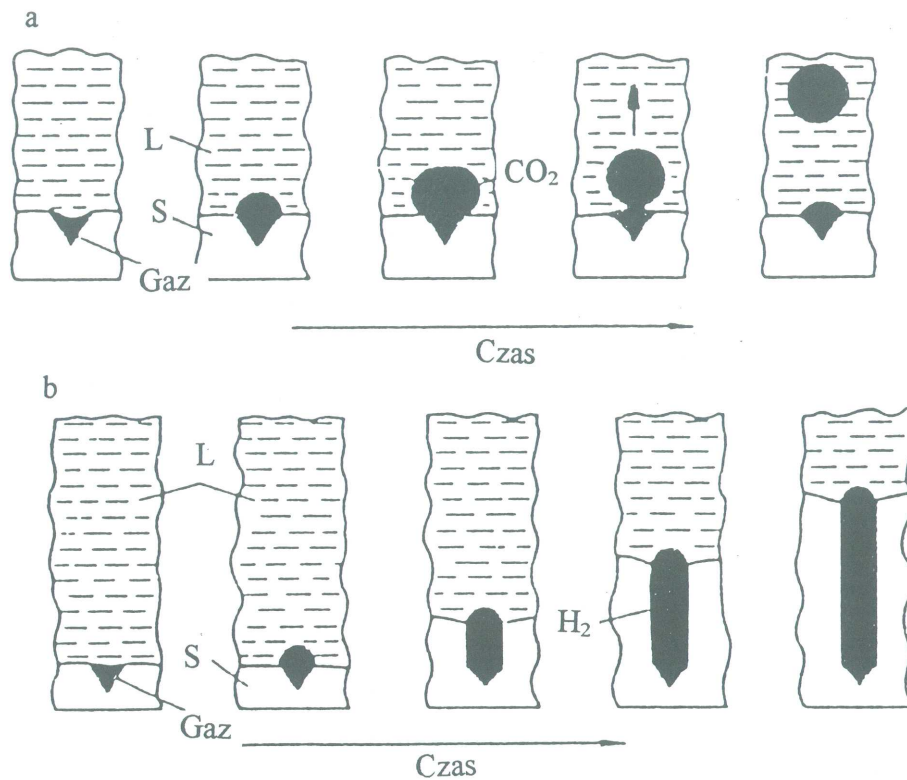
IV.3.2. Wzrost gazarytu

Analizując procesy powstawania gazarów, często sięga się po analogie, związane z wydzielaniem gazów z butelki z gazowaną wodą mineralną. Nie są to analogie prawdziwe.

W przypadku otwarcia „wody gazowanej” ciśnienie wewnątrz butelki gwałtownie spada, naruszona jest równowaga pomiędzy gazem rozpuszczonym, a gazem znajdującym się nad powierzchnią cieczy. W wyniku tego, rozpuszczony w cieczy gaz może się z niej wydzielać. Na wewnętrznej powierzchni butelki znajdują się aktywne ośrodki wydzielania gazu - mikrowgłębienia, wypełnione gazem (CO_2). Właśnie do owych ośrodków podąża gaz z cieczy, a ponieważ jego objętość zwiększa się, gaz przekształca się w pęcherz. Następnie pęcherz rozrasta się i odrywając od ośrodka wydzielania gazów wypływa na powierzchnię. Część gazu pozostaje jednak w mikrowgłębieniach, które nadal odgrywają rolę ośrodków aktywacji wydzielania gazu (rys. IV.6 a). Proces trwa do zakończenia procesu nasycenia cieczy gazem. Podobnie zachodzi wrzenie cieczy, przy czym rolę CO_2 odgrywa para wodna.

W procesie powstawania gazaru, jednocześnie z wydzielaniem gazu powstają kryształy metalu i nie trzeba przy tym zmniejszać ciśnienia nad ciekłym metalem. Odwrotnie, aby powstała struktura uporządkowana, często zachodzi potrzeba zwiększenia ciśnienia zewnętrznego.

W przypadku wzrostu stacjonarnego, tj. gdy wszystkie parametry procesu pozostają niezmiennie, powinna powstawać struktura składająca się z monolitycznej osnowy przenizanej idealnie cylindrycznymi kanałkami. Taki proces możliwy jest dzięki powstawaniu gradientu stężenia wodoru, zgodnie z odpowiednim wykresem równowagi fazowej Me-H (rys. IV.6 b).



Rys. IV.6.

Schemat wydzielenia się gazu z cieczy, przesyconej gazem lub parami własnymi (a) i wspólny wzrost fazy gazowej i stałej w trakcie przemiany gazowo-eutektycznej dla warunków stacjonarnych (b). L – oznacza ciecz, S – ciało stałe

Wodór porusza się w cieczy wzdłuż frontu krystalizacji, zapewniając, z jednej strony, krystalizację metalu, z drugiej zaś - wzrost kanału gazowego. Szybkość dyfuzji w metalach jest na tyle duża, że może zabezpieczyć nawet znaczące odległości pomiędzy osiami kanałów gazowych (do 10 mm) i samoregulacja dyfuzyjna w gazarach nie powinna odgrywać znaczącej roli. Dlatego też, w odróżnieniu od zwykłych eutektyk, struktury gazarytu nie są generowane tylko przez ochłodzenie, ale warunkami zarodkowania i ciśnieniem w trakcie krystalizacji. Na podstawie wieloletnich doświadczeń, grupa Shapovalova z PAMUD stwierdziła, że nawet dla niezmiennych parametrów zewnętrznych, struktura gazarytu różni się od struktury idealnej (por. rys. IV.6.b), albowiem w praktyce obserwuje się zahamowania wzrostu, pogrubienie struktury, niejednorodność rozmiarów kanałów gazowych i inne naruszenia ich kształtu. Analiza tych zjawisk jest niezwykle istotna z punktu widzenia praktyki wytwarzania gazarów.

IV.3.3. Zahamowanie wzrostu pęcherzy

Jedną z przyczyn zahamowania wzrostu kanałów gazowych jest możliwość wielorazowego zarodkowania pęcherzy gazu na froncie krystalizacji. W obszarze poprzedzającym wzrost kolonii gazo-krystalicznej, zawartość wodoru w cieczy metalowej jest niejednorodna, największa w punktach maksymalnie oddalonych od kanałów gazowych. Jeżeli w takich miejscach powstanie aktywny ośrodek wydzielania gazu, to ma miejsce intensywny przyływ wodoru i powstaje nowy pęcherz. Dlatego wzrost sąsiednich pęcherzy (kanalików) będzie wstrzymywany (lub wręcz zahamowany).

Drugą przyczyną zahamowania wzrostu pęcherzy jest związana ze specyfiką procesu odprowadzania ciepła od frontu krystalizacji. Rzecz w tym, że oprócz zwykłych mechanizmów odprowadzania ciepła, obserwowanych w stopach monolitycznych, ciepło z frontu krystalizacji gazaru może być odprowadzane drogą promieniowania wewnątrz kanałów gazowych. Prowadzi to do przechłodzenia cieczy nad pęcherzem i powstania niszy, hamującej wzrost kanału gazowego.

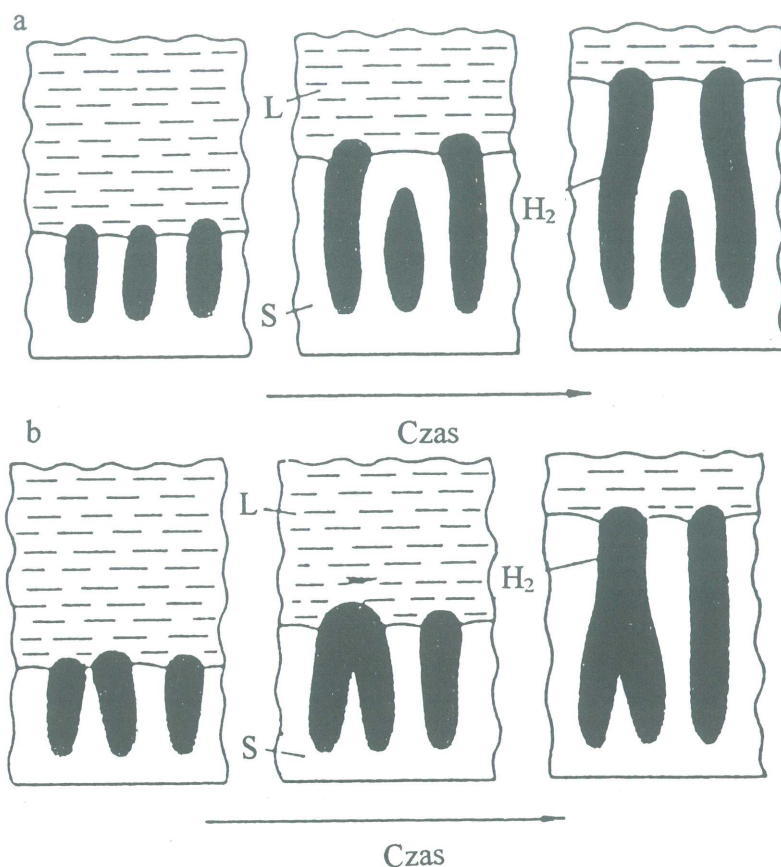
Jeszcze jedną możliwą przyczyną analizowanego zjawiska może być zmniejszenie ciśnienia gazu w pęcherzach, prowadzące do spadku temperatury, co z kolei powoduje „zamrożenie” cieczy na granicy z gazem.

IV.3.4. Pogrubienie struktury

Jeżeli wzrost pęcherza zostanie zahamowany może mieć miejsce, chociaż nie zawsze, zarodkowanie nowej fazy. W tym przypadku sąsiednie pęcherze „biorą na siebie” tę część wodoru, która przeznaczona była dla zahamowanego wzrostu pęcherza. W rezultacie średnica pęcherzy wzrasta, a ogólna ich ilość maleje (rys. IV.7 a). Taki proces można nazwać „zaklinowaniem” pęcherzy - jest on obserwowany w gazarach o niskiej porowatości (do 30%). W przypadku wyższej porowatości (ponad 40%) dużą rolę w pogrubianiu struktury odgrywa koagulacja pęcherzy, tym bardziej, że im wyższa porowatość, tym mniejsze odległości pomiędzy kanalikami gazowymi i statystycznie wyższe prawdopodobieństwo ich wzajemnego kontaktu (rys. IV.7 b). Koagulacja może występować niejednokrotnie, co dodatkowo wzmacnia zjawisko pogrubiania struktury. Proces multi-koagulacji częściej występuje w układach Me-H o dużej różnicy rozpuszczalności wodoru w stanie ciekłym i w stanie stałym (dla Ni-H czy Fe-H).

IV.3.5. Zmiana średnicy rosnącego pęcherza

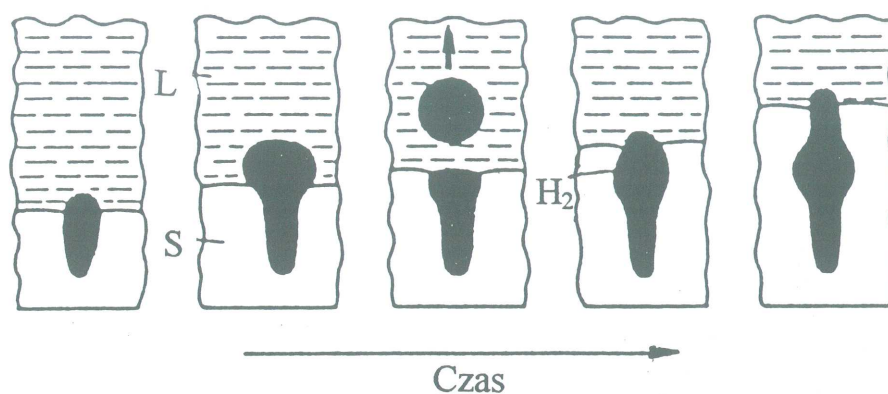
Zjawisko to polega na okresowym zwężaniu się i rozszerzaniu pęcherzy, co prowadzi do okresowego kształtowania powierzchni wewnętrznych kanalików gazowych na podobieństwo zewnętrznej powierzchni orzeszków ziemnych. Pęcherze mogą mieć również faliste kształty wewnętrzne. Poszczególne pęcherze zmieniają swoją średnicę wskutek „zaklinowania”, efekt masowych zmian rozmiarów wiąże się z naruszeniem stałości ciśnienia w trakcie krystalizacji - jego monotonnym zmniejszaniem się (rozszerzanie pęcherzy) lub zwiększaniem (kurczenie pęcherzy). Pojawienie się powierzchni falokształtnej (gofrowej) pęcherzy spowodowane jest wahaniami ciśnienia. Przy czym odcinki o większej średnicy powstają przy mniejszych ciśnieniach, odcinki o średnicy mniejszej - przy ciśnieniach wyższych.



Rys. IV.7.

Schemat powiększania średnic pęcherzy wskutek „zaklinowania” (a) i koagulacji sąsiednich pęcherzy (b)

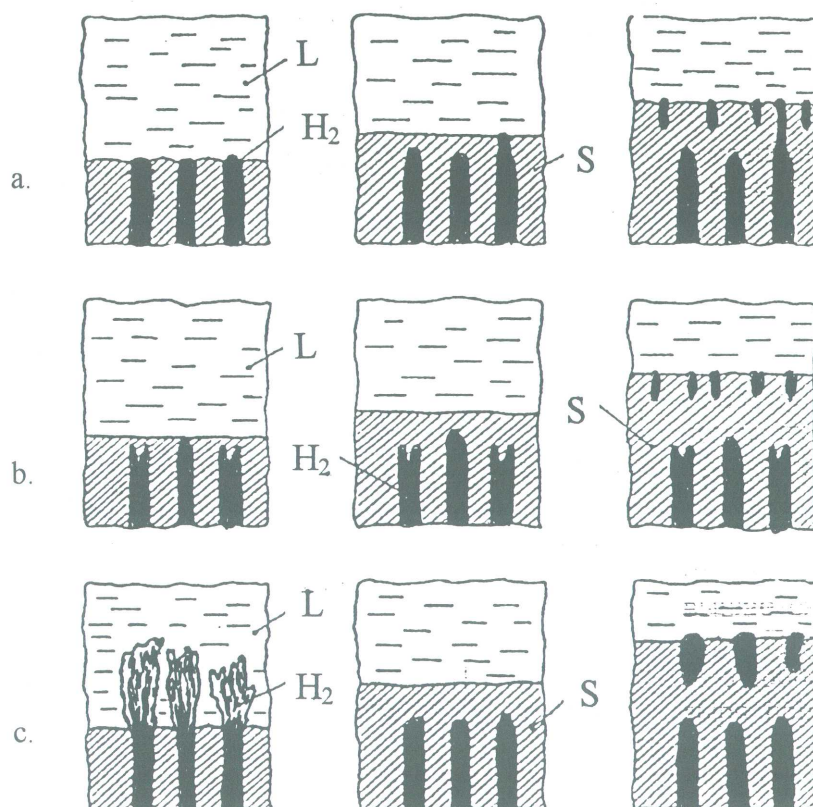
Inną jeszcze przyczyną powstawania falokształtnej powierzchni kanalików gazowych są wahania ciśnienia wewnątrz pęcherzy. Takie zmiany ciśnienia mają miejsce wówczas, gdy szybkość powstawania gazu (objętościowa) jest większa od szybkości wzrostu kryształu. Nisza rosnącego pęcherza rozdyma się okresowo, tworząc kolejny pęcherz, tym razem o średnicy większej, niż średnica rosnącego kanalika gazowego. Może się zdarzyć, i to niejednokrotnie, że pęcherz oderwie się od kanalika i wypłynie na powierzchnię (rys. IV.8). W trakcie rozdymania się pęcherza ciśnienie wewnątrz kanalika wzrasta, a w momencie jego oderwania się - ciśnienie maleje. Wzrost ciśnienia w pęcherzu ma taki sam skutek jak obniżenie ciśnienia nad cieczą metalową. Dlatego w trakcie rozdymania się pęcherza średnica kanalików wzrasta, a w momencie odrywania się pęcherza - średnica kanalików maleje. Przyczyną wzrostu ciśnienia, w cieczy metalowej, może być również pojawienie się na powierzchni odlewu skrzepniętej warstwy metalu. Gdy taka warstwa powstaje - ciśnienie wzrasta, gdy ulega rozerwaniu czy pęknięciu - ciśnienie się zmniejsza [18].



Rys. IV. 8.

Schemat mechanizmu powstawania zgrubienia i pocienienia na rosnącym pęcherzu

Jeżeli ciśnienie wzrasta radykalnie i osiąga pewną wartość krytyczną lub ją przewyższa, następuje totalne zahamowanie wzrostu wszystkich pęcherzy, krystalizuje zaś monolityczna warstwa metalu osnowy. Powrót do ciśnienia początkowego powoduje ponowne zarodkowanie i wzrost pęcherzy gazowych (rys. IV.9).



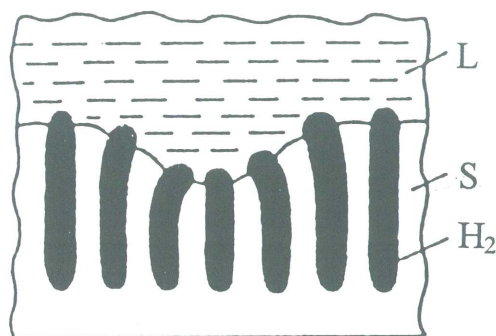
Rys. IV. 9.

Schemat mechanizmu powstawania warstw monolitycznych w gazarach w związku ze zmianą ciśnienia w trakcie krystalizacji: S – ciało stałe, L – ciecz: a – powolne narastanie ciśnienia, b – gwałtowne narastanie ciśnienia, c – gwałtowny spadek ciśnienia

Tym sposobem można na przemian otrzymywać warstwy monolityczne i porowate. Ciekawe, że warstwy monolityczne otrzymywać można również poprzez gwałtownie zmniejszenie ciśnienia w trakcie krystalizacji, co prowadzi do raptownego wzrostu objętości gazu, znajdującego się w pęcherzach. Każdy pęcherz wyrzuca do cieczy metalowej porcję gazu, co prowadzi do intensywnej degazacji warstwy cieczy, przylegającej do frontu krystalizacji co prowadzi do powstania warstwy monolitycznej osnowy wskutek niewystarczającej zawartości rozpuszczonego wodoru.

IV.3.6. Orientacja i kształt pęcherzy

Ponieważ wektor szybkości wzrostu pęcherza w miejscu jego powstawania skierowany jest prostopadle do frontu krystalizacji, wszelkie odchylenia od równoległości wzrostu pęcherzy związane są z pojawieniem się wypukłych lub wklęsłych odcinków na froncie krystalizacji (rys. IV.10). Często przy tym na wklęsłym froncie krystalizacji, obserwuje się koagulację pęcherzy, które tworzą duże, bezkształtne kanały.

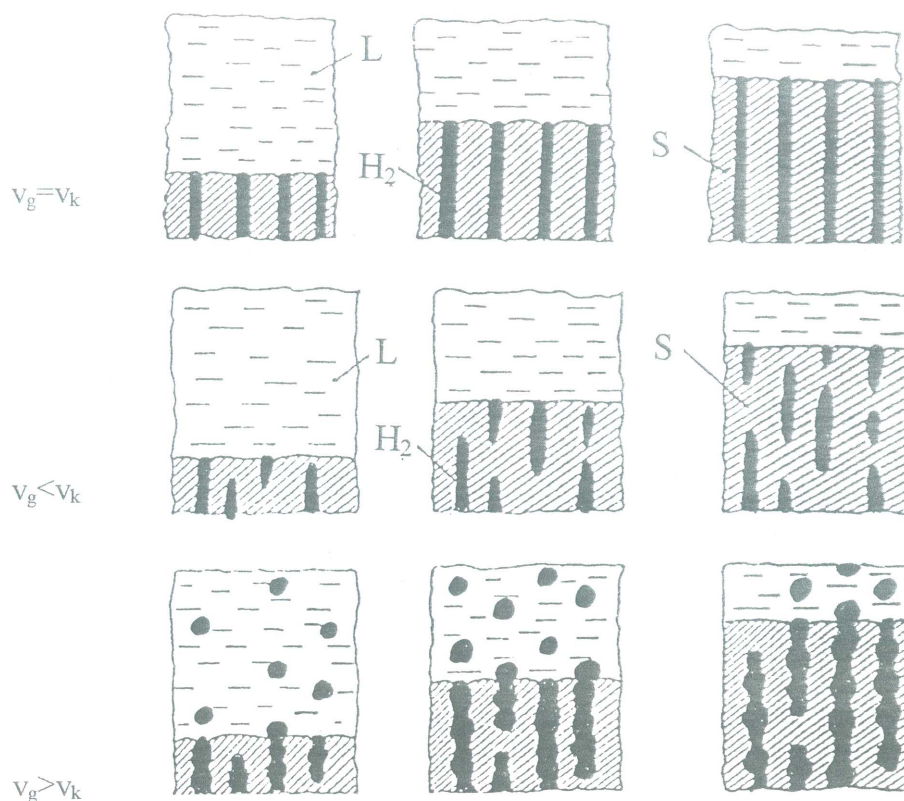


Rys. IV. 10.

Zmiana orientacji pęcherzy w związku z odchyleniem się frontu krystalizacji od frontu płaskiego

Duży wpływ na kształt pęcherzy wywiera stosunek szybkości wzrostu fazy gazowej v_g do szybkości wzrostu fazy stałej (krystalicznej) v_k . Jeżeli szybkości są sobie równe, pęcherze tworzą ciągłe, cylindryczne kanały (rys. IV.11a). Jeżeli faza krystaliczna rośnie szybciej niż faza gazowa, powstają pęcherze elipsoidalne o długości tym mniejszej, im szybszy jest wzrost kryształów (rys. IV.11b). Jeżeli faza gazowa rośnie szybciej niż krystaliczna ma miejsce tzw. *quasi wrzenie*, które polega na odrywaniu pęcherzyków gazu od rosnących kanalików i ich wypływniu na powierzchnię cieczy metalowej. Prowadzi to do powstawania wydłużonych pęcherzy falokształtnych (gofrowanych) (rys. IV.11c).

Gdy metal lub stop wykazuje wzmoczoną skłonność do krystalizacji dendrytycznej lub pod względem zawartości wodoru jest stopem *podgazoeutektycznym*, mogą pojawiać się pęcherze, częściowo odtwarzające kształt dendrytów. Niekiedy ten kształt przeplata się z kształtem elipsoidalnym, co prowadzi do dendrytopodobnej porowatości wewnętrznej powierzchni elipsoidy.



Rys. IV.11.

Kształtowanie się pęcherzy w gazarach dla różnych relacji szybkości wzrostu fazy gazowej v_g i szybkości wzrostu fazy krystalicznej v_k .

IV.3.7. Przykłady struktur gazarów

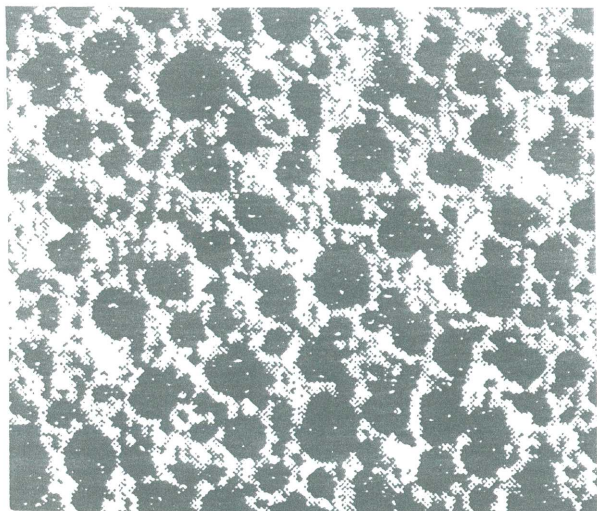
Na rys. IV.12 przedstawiono strukturę gazaru na bazie miedzi w przekroju poprzecznym i podłużnym (w stosunku do kierunku krystalizacji).

Według badań Zhenga i innych [10], w typowej strukturze gazaru miedziowego występują trzy typy pęcherzy. Pierwsze z nich, występujące stosunkowo rzadko, to *pęcherze duże*, o średnicy ok. 300 μm i długości kilku centymetrów. Drugi typ, najczęściej występujący, to *pęcherze średnie*, o średnicy 25 μm i kilkuset mikrometrach długości. Trzeci typ, *pęcherze małe* o kształcie zbliżonym do sferoidalnego ze średnicą 1 μm . Wiele z pęcherzy przylega bezpośrednio do granic ziarn osnowy metalowej.

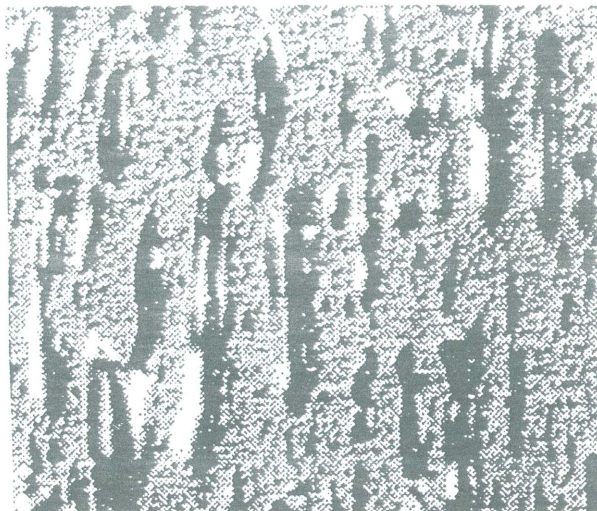
Jeżeli szybkość krystalizacji jest niewielka, międzydendrytyczne pory skurczowe zmniejszają się i zarodkowanie w nich pęcherzy wodoru jest utrudnione. Ma miejsce rozrost gałęzi dendrytycznych drugiego i wyższego rzędu [19]. Filtracja cieczy metalowej jest wówczas znacznie zmniejszona a ilość mikropor wzrasta. Takie mikropustki stosunkowo łatwo wypełniają się gazem, jednakże ich powierzchnia wewnętrzna pozostaje porowata.

W zależności od morfologii dendrytów, pęcherze przyjmują różnorodny kształt, w tym również kształt wielokątów (rys. IV.13). Taki charakter krzepnięcia jest również typowy dla stopów, krystalizujących w szerokim zakresie temperatury krzepnięcia, albowiem występuje wówczas rozwinięta strefa dwufazowa bezpośrednio przed frontem krystalizacji. Im obszar

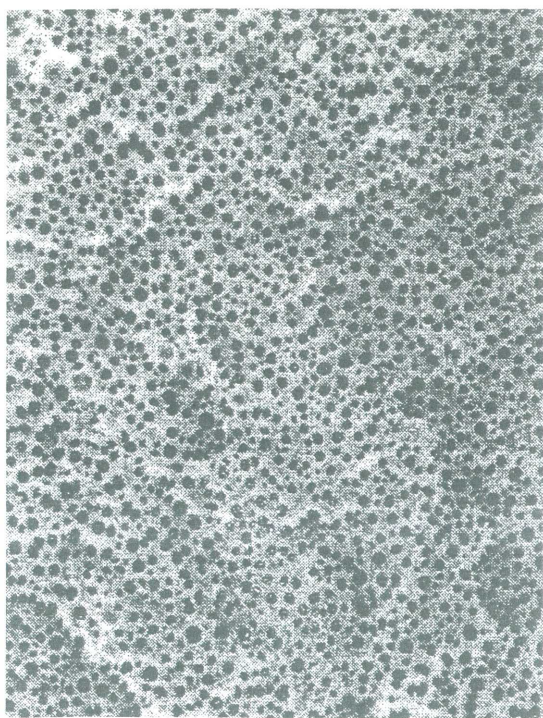
dwufazowy jest szerszy, tym łatwiej powstają pęcherze. Takie materiały gazo-eutektyczne również zalicza się do gazarów, chociaż ich właściwości, w porównaniu do gazarów o gładkościennych i cylindrycznych pęcherzach, są znacznie niższe.



a



b

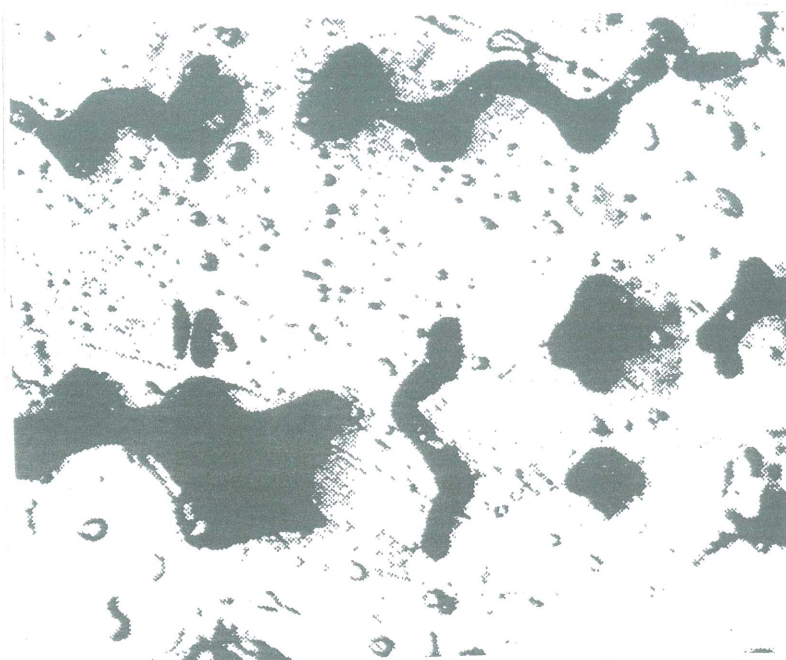


c



d

Rys. IV.12.
Struktura gazaru miedziowego (SEM). Pow. 250x (a, b), 100x (c)
i 1000x (d). Przekrój poprzeczny (a, c, d) i podłużny (b)



Rys. IV.13.

Mikrostruktura gazaru niklowego z wielokątnymi pęcherzami (przekrój poprzeczny). Pow. 450x

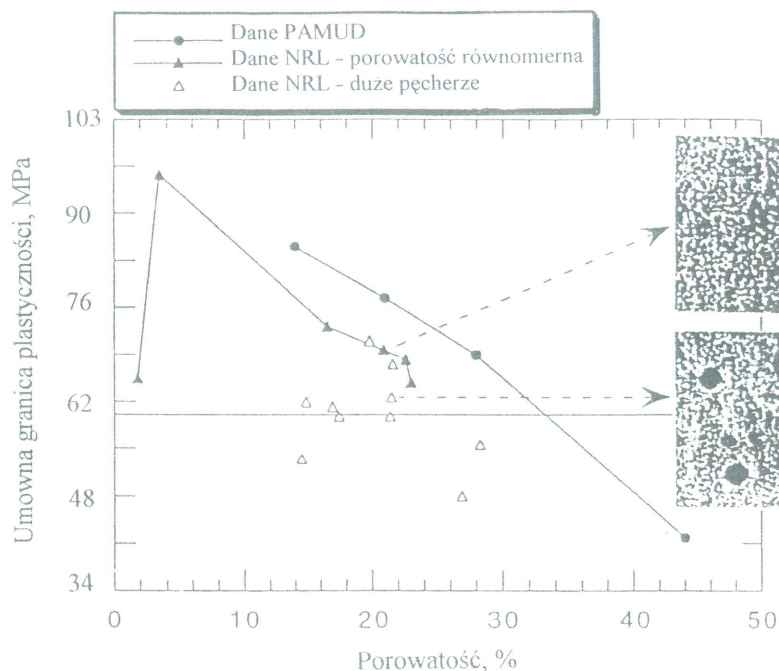
IV.4. Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne gazarów badano w Naval Research Laboratory (NRL), Washington DC [20,21] oraz w Massachusetts Institute of Technology, Cambridge [9]. Wyniki badań, otrzymane w PAMUD nie były dotychczas publikowane. Otrzymane rezultaty potwierdziły wcześniejsze spostrzeżenia - stwierdzono występowanie efektu umocnienia metalu pęcherzami gazu. Badaniom poddano dwa typy gazarów miedziowych: gazar o porowatości równomiernej z maksymalną średnicą pęcherzy do 100 μm oraz gazar, w którym występowały duże pęcherze nawet o średnicy 300 μm .

Na rys.IV.14 przedstawiono zależność umownej granicy plastyczności gazaru miedziowego od jego porowatości według danych NRL i PAMUD. Umowna granica plastyczności gazarów o porowatości do 30% jest wyższa od takowej dla miedzi nieporowatej (poziom właściwości dla miedzi zaznaczono poziomą linią ciągłą przypadającą na 60 MPa). Wraz ze wzrostem porowatości umowna granica plastyczności maleje praktycznie liniowo. Dane dla gazarów z dużymi pęcherzami wykazały duży rozrzut wartości, uniemożliwiający prawidłową interpretację zależności.

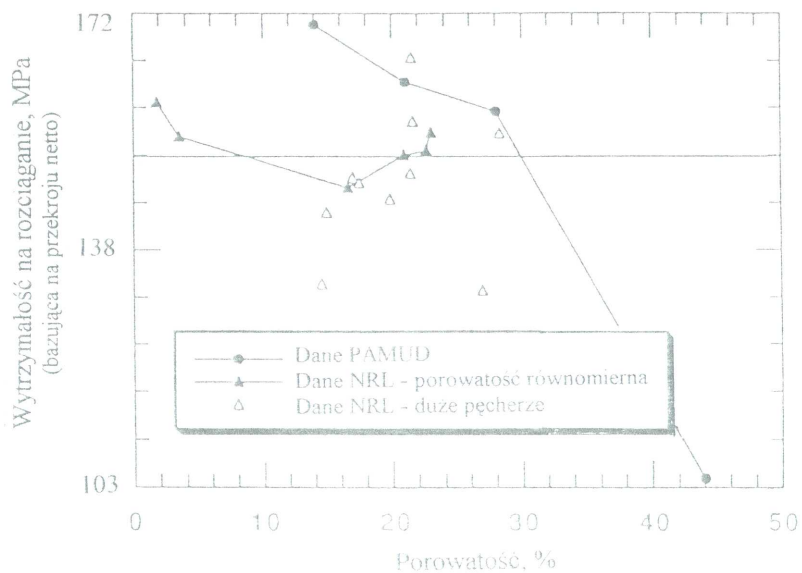
Na rys. IV.15, przedstawiono analogiczne dane dotyczące zależności wytrzymałości na rozciąganie gazaru miedziowego od jego porowatości. Wytrzymałość na rozciąganie odnoszono do przekroju netto próbki, uwzględniającego obecność porowatości w strukturze. Również w tym przypadku wytrzymałość gazaru jest wyższa niż dla miedzi monolitycznej (do porowatości 30% według danych PAMUD, do 10 - 20% według danych NRL). Również w tym przypadku dane dla gazarów z dużymi pęcherzami wykazały duży rozrzut wartości mierzonych.

Wyższy poziom właściwości gazarów, w porównaniu z miedzią nieporowatą, można tłumaczyć umocnieniem ścianki komórek gazarów krzepnących pod ciśnieniem wskutek np. rozdrobnienia ziarn miedzi.



Rys. IV.14.

Zmiana umownej granicy plastyczności gazaru miedziowego w funkcji jego porowatości. Linią poziomą ciągłą zaznaczono poziom właściwości dla miedzi nieporowatej (60 MPa). Po prawej stronie wykresu umieszczono mikrostruktury badanych gazarów.



Rys. IV.15.

Zmiana wytrzymałości na rozciąganie gazaru miedziowego w funkcji jego porowatości. Linią poziomą ciągłą zaznaczono poziom właściwości dla miedzi nieporowatej (150 MPa).

IV. 5. Metody wytwarzania

Sposoby otrzymywania gazarów zostały opisane w patencie Shapovalova uzyskanym w 1993 roku w USA [4]. Według opisu patentowego do wytwarzania gazarów mogą być stosowane proste autoklawy przemysłowe z regulacją ciśnienia gazu i temperatury wewnątrz autoklawu. Proces otrzymywania „materiałów porowatych o z góry ustalonym kształcie i orientacji”, realizowany jest w postaci kolejno po sobie następujących czynności (operacji technologicznych):

- umieszczenie materiału podstawowego (wyjściowego) wewnątrz autoklawu,
- dostarczenie wodoru (lub gazu zawierającego wodór o znanym składzie mieszanki) do autoklawu,
- stopienie materiału podstawowego,
- zapewnienie odpowiedniego ciśnienia parcjalnego wodoru w autoklawie,
- rozpuszczenie wodoru w ciekłym materiale,
- wypełnienie formy (znajdującej się wewnątrz autoklawu) ciekłym materiałem,
- ustawienie odpowiedniego ciśnienia gazu w autoklawie, zwanego ciśnieniem krystalizacji,
- krzepnięcie stopionego materiału pod ciśnieniem krystalizacji w taki sposób, aby na froncie krystalizacji jednocześnie występowała faza stała i wydzielający się gaz.

Urządzenie do wytwarzania gazarów opisane jest następująco (rys. IV.16). Autoklaw 10, obudowany jest płaszczem 11, w którym może być zamontowany wąż górny 12 i wąż dolny 14, co umożliwia dostęp do komory wewnętrznej 16. Komora wewnętrzna 16, wyłożona jest materiałem izolacyjnym 18, który jednocześnie stanowi ściankę autoklawu 10. Kadź 20, umieszczona w komorze 16, zawiera materiał podstawowy 22, który może być czystym metalem, stopem lub materiałem ceramicznym. Komora wewnętrzna 16 wypełniona jest gazem, dostarczonym przez układ pneumatyczny 24, kontrolujący ciśnienie gazu w autoklawie. Jak już wspomniano, gaz może być czystym wodorem lub mieszaniną gazów, zawierających wodór. Preferowany jest wodór ze względu na jego stosunkowo wysoką rozpuszczalność w wielu stopionych materiałach, co nie wyklucza możliwości stosowania również innych gazów.

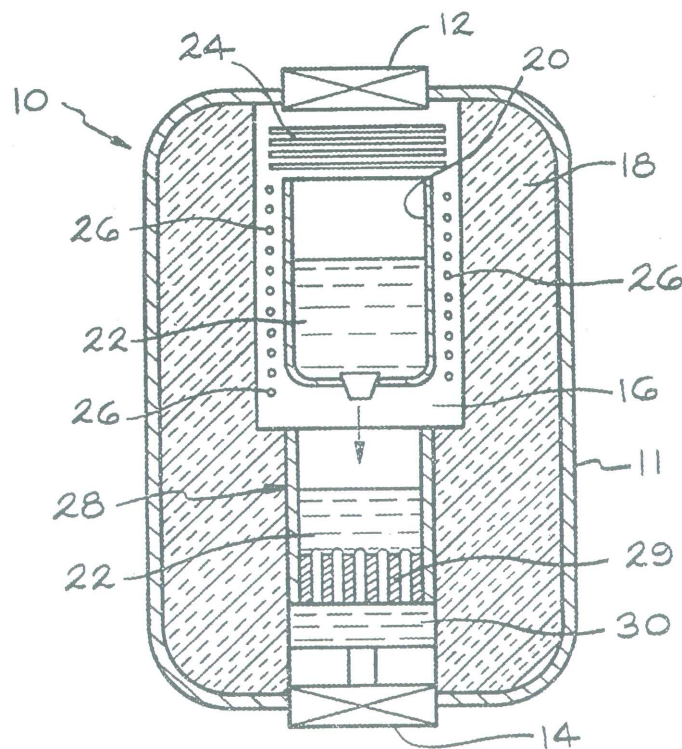
Komora wewnętrzna 16, wyposażona jest w elementy grzejne 26, dzięki którym materiał podstawowy 22 może być stopiony w kadzi 20. Stopień nasycenia ciekłego materiału 22 gazem jest regulowany temperaturą cieczy i ciśnieniem wodoru nad jej powierzchnią. Po zadaniu odpowiedniego ciśnienia nasycenia, materiał wytrzymywany jest w stałej temperaturze do uzyskania wymaganej zawartości wodoru w cieczy, a następnie wylewany z kadzi 20, do stosownej formy 28, gdzie ma znajdować się pod wymaganym ciśnieniem krystalizacji. Ciśnienie krystalizacji może się zwiększać, zmniejszać, pozostawać na niezmiennym, stałym poziomie, co zależy od uprzednio postawionych wymagań odnośnie do oczekiwanej struktury pęcherzy, ich rozmiarów i zawartości. Materiał podstawowy może być topiony i nasycany również bezpośrednio w formie 28. Końcowym etapem procesu wytwarzania jest schłodzenie i krzepnięcie materiału 22 w postaci gazaru 29.

W rezultacie chłodzenia ciekłego materiału pod określonym ciśnieniem krzepnięcia, rozpuszczalność wodoru w materiale gwałtownie się zmniejsza. Ilość wodoru równa różnicy (pod określonym ciśnieniem) pomiędzy ilością wodoru rozpuszczonego w ciekłym materiale 22, a ilością wodoru rozpuszczonego w materiale 22, w stanie stałym wydziela się w postaci pęcherzy gazowych niezwłocznie przed frontem krystalizacji. Pęcherze gazowe rosną wspólnie z fazą stałą, tworząc strukturę komórkową wewnątrz krzepnącego materiału. Na rys. IV.16 przedstawiono materiał krzepnący osiowo w kierunku ku górze względem urządzenia 30 pochłaniającego (lub odprowadzającego) ciepło. Aby otrzymać promieniową strukturę

pęcherzy, urządzenie odprowadzające ciepło powinno być umieszczone wokół formy (rys. IV.17, pozycja 32).

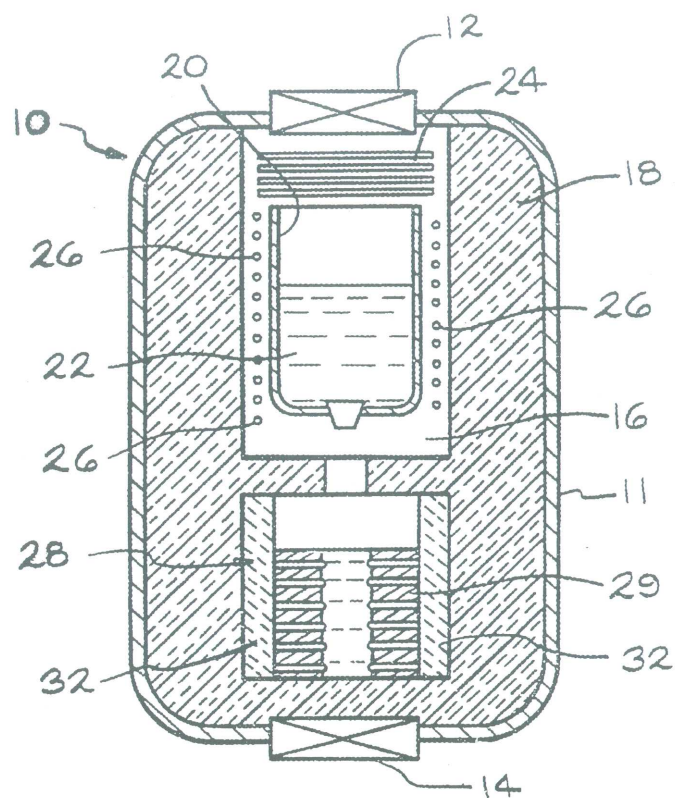
Powyżej opisany sposób wytwarzania pozwala na otrzymywanie prętów (wlewków cylindrycznych), płyt, rur lub stożków. Według patentu, jako materiał podstawowy można wykorzystać czystą miedź, żelazo, magnez, nikiel oraz ich stopy a także materiały ceramiczne, takie jak tlenek magnezu czy tlenek glinu. Ciśnienie nasycania waha się w granicach 0.2 - 10 atmosfer (20 kPa - 1 MPa), ciśnienie krzepnięcia 0.05 - 30 atmosfer (5 kPa - 3 MPa). Możliwe typy rozkładu pęcherzy w wytwarzanych materiałach pokazano na rys. IV.18. Są wśród nich struktury z porami sferoidalnymi (34), elipsoidalnymi (36) i cylindrycznymi ciągłymi), chociaż można wytwarzać również inne kształty pęcherzy (porównaj podrozdział IV.3.6). Zmieniając ciśnienie krzepnięcia w czasie, według zadanego harmonogramu można generować kompozycje warstwowe, porowate i nieporowate (np. 34 i 42, 36 i 41 czy 38 i 42).

W patencie Shapovalova podano następujący przykład wytwarzania gazaru. Materiał podstawowy, którym był brąz aluminiowy (CuAl9), stopiono w autoklawie w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 0.6 MPa. Ciekły stop został następnie podgrzany do temperatury 1500K, wytrzymany w ciągu 5 minut, po czym wlany do formy 28 z promieniowym odprowadzeniem ciepła 32. Jednocześnie ciśnienie gazu w autoklawie podniesiono do 0.9 MPa i utrzymywano go w ciągu całego okresu krzepnięcia (ok. 5 minut). Autoklaw został zdekompresowany, a gotowy produkt usunięty na zewnątrz. Otrzymano porowaty gazar z brązu o osiowej orientacji pęcherzy i porowatości 35%. Autor patentu, zwraca uwagę na wysokie właściwości mechaniczne wytwarzanych produktów, wyższe od materiału podstawowego, jeżeli porowatość nie przekracza 35%, a rozmiar pęcherzy jest równy lub mniejszy od 100 μm .



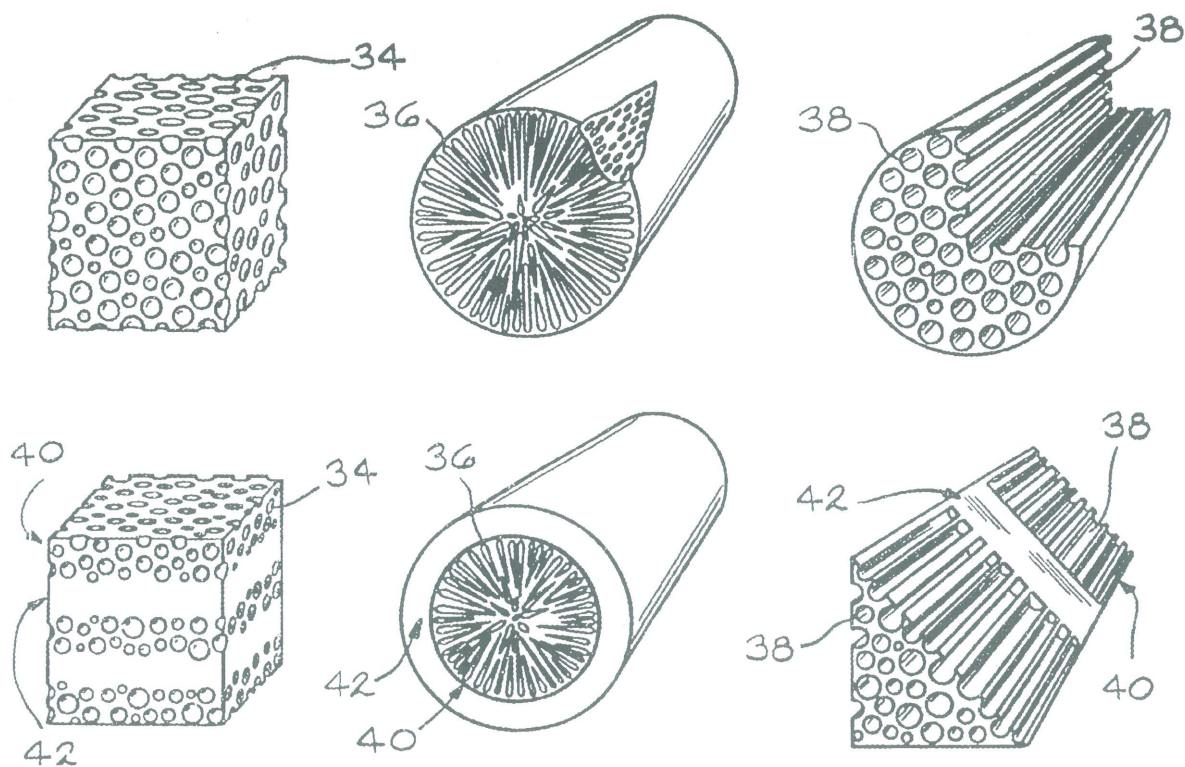
Rys. IV.16.

Schemat autoklawu do wytwarzania gazarów o osiowej orientacji pęcherzy według patentu [4]



Rys. IV.17.

Schemat autoklawu do wytwarzania gazarów o promieniowej orientacji pęcherzy według patentu [4]



Rys. IV.18.

Niektóre możliwe typy rozkładu pęcherzy gazowych w gazarach wytwarzanych według patentu [4] (objaśnienia w tekście)

Literatura – Rozdz. IV

1. Shapovalov V.I. Mat. Res. Soc. Bull. (1994), 19, 4, 24-30.
2. Shapovalov V.I. Theory and Practice of Metallurgy (1997), 2, 99, 13-18 (in Russian).
3. Taran Y.N. Theory and Practice of Metallurgy (1997), 2, 3-9 (in Russian).
4. Shapovalov V.I. U.S. Patent No.5181549, 1993.
5. Boyko L.V. et al. Powder Metallurgy (1991), 4, 78-81.
6. Shapovalov V.I. Effect of Hydrogen on the Structure and Properties of Fe - C Alloys (1982), Moscow, Metallurgiya (in Russian).
7. Shapovalov V.I. Metals and Casting of Ukraine (1995), 2, 2-10 (in Ukrainian).
8. Wolla J.M. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1995), 371, 377-382.
9. Simone A.E., Gibson L.J. Acta Materialia (1996), 44, 4, 1437-1447.
10. Zheng Y., Sridhar S., Russel K.C. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1995), 371, 365-372.
11. Chernega D.F. Gases in Non-ferrous Metals and Alloys (1982), Moscow, Metallurgiya (in Russian).
12. Shapovalov V.I., Timchenko A.G. The Physics of Met. and Metallogr. (1993), 76, 3, 335 - 337.
13. Sridhar S., Russell K.C. J. Mat. Synt. and Proc. (1995), 3, 4, 215 - 222.
14. Zheng Y., Sridhar S., Russel K.C. (1994), October 1994 TMS Meeting, Rosemont, IL.
15. Zheng Y. Unpublished Research, MIT, 1994.
16. Shapovalov V.I. Teoriya i praktika metallurgii (1997), 2, 13-18.
17. Pattnaik A. et al. MRS Symp. Proc. (1995), 371, 371 - 380.
18. Shapovalov V.I. Izvestiya VUZov, Tsvetnaya Metallurgiya (1997), 1, 35 - 41 (in Russian).
19. Boyko L.B. Teoriya i praktika metallurgii (1997), 2, 29 - 32.
20. Wolla J.M., Provenzano V. MRS Symp. Proc. (1995), 371, 377 - 382.
21. Provenzano V. MRS Symp. Proc. (1995), 371, 383-388.. Shapovalov V.I. U.S. Patent 5181549 (1993).

V. BAZA DANYCH O WŁAŚCIWOŚCIACH PIAN METALOWYCH

W 1997 roku powstała trzecia już edycja bazy danych o pianach metalowych *MetFoam'97*, zawierająca informacje o 130 rodzajach pian metalowych (monolitycznych i kompozytowych), 101 strukturach typu „plaster miodu”, produkowanych przez wybranych wytwórców z całego świata [1]. Wyrzutowo zamieszczono tam również informacje o gazarach. Z założenia było to opracowanie przeznaczone dla ograniczonego kręgu odbiorców.

W załączniku 1 podano pełne opisy firm producentów wraz z adresami (i nazwiskami kontaktowymi przedstawicieli producentów), a w tabelicy V.1 przedstawiono skrótowe nazwy produkowanych komercyjnie struktur komórkowych (używane dalej w ilustracyjnych opisach właściwości), identyfikatory oraz pełne nazwy, naświetlające specyfikę materiałową i technologiczną procesów wytwarzania.

Tablica V.1
Opis produkowanych aktualnie struktur komórkowych

Skrót	Identyfikator	Nazwa pełna
PIANY, GAZARY		
HYDRO	RFCHO	Hydro - piany aluminium - S i C i aluminium - Al ₂ O ₃ (kompozytowe)
CYMAT (ex ALCAN)	RFCCT	Cymat - piany aluminium - S i C (kompozytowe)
ALPORAS	RFCAS	Alporas - piany aluminiowe (monolityczne)
FRAUNHOFER	RFCFR	Fraunhofer - piany aluminiowe (Al-TiH ₂) (monolityczne)
ALULIGHT	RFCAT	Alulight - piany aluminiowe (Al-TiH ₂) (monolityczne)
DUOCEL	RFOD	Duocel - piany aluminiowe (Al - TiH ₂), ERG (monolityczne)
GASAR	RFCGR	Gazary miedź - wodór
INCO	RFOIN	Inco - piany niklowe (monolityczne)
PLASTRY MIODU		
AEROWEB	RHAAB	Aluminiowe „plastry miodu”
DURACORE	RHADE	Aluminiowe „plastry miodu”

Trzy rodzaje danych zawarte są w bazie danych *MetFoam'97*:

- dane cyfrowe (gęstość, wytrzymałość na ściskanie, przewodność cieplna itp),
- dane dyskretne/logiczne (identyfikatory materiałowe, odporność na korozję - oceniana malejąco w skali A...E, metody łączenia - spawanie, lutowanie, itp),
- dane tekstowe takie jak „Typowe zastosowanie” czy „Dostawcy”.

Typową kartę techniczną (specyfikację) piany produkowanej przez jedną z firm japońskich przedstawiono w tabelicy V.2.

Tablica V.2.

Karta techniczna piany metalowej produkowanej przez Shinko Wire Company Ltd, Japonia

Nazwa	Alporas Aluminum Foam (gęstość 0.24 g/cm ³)
Identyfikator	RFCAA_001
Nazwa skrótowa	Alporas (0.24)
Oznaczenie	Alporas 9t
Skład	Al/5%Ca/3%TiH ₂
Informacje ogólne	
Współczynnik anizotropii	1.05 - 1.10
Objętość atomowa (uśredniona), m ³ /kmol	0.010 - 0.011
Rozmiar komórki, mm	4 - 5
Gęstość, g/cm ³	0.23 - 0.26
Zawartość energetyczna, MJ/kg	350 - 450*
Cena, USD/kg	57 - 63
Gęstość względna	0.08 - 0.10
Cena jednostki objętości, USD/m ³	15.7 x 10 ³ - 1.7 x 10 ⁴
Grubość ścianki komórki, μm	200 - 400
Absorpcja wody, %	0.001 - 0.002
Właściwości mechaniczne	
Moduł Heimholtza, GPa	0.95 - 1.15*
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	1.2 - 1.4
Naprężenie ściskające (odkształcenie 0.25%), MPa	1.6 - 1.9
Naprężenie ściskające (odkształcenie 0.50%), MPa	2.6 - 1.9
Odkształcenie densyfikacji	0.7 - 0.75*
Plastyczność	0.08 - 0.10
Granica sprężystości, MPa	1.6 - 1.8
Wytrzymałość zmęczeniowa, MPa	0.6 - 0.8*
Moduł wygięcia, GPa	0.9 - 1.1
Odporność na kruche pękanie, MPa m ^{1/2}	0.7 - 1.0
Twardość, MPa	2.0 - 2.2*
Współczynnik strat	0.0284 - 0.0314*
Umowna wytrzymałość na zginanie, MPa	1.8 - 2.0*
Współczynnik Poissona	0.32 - 0.34*
Moduł Kirchhoffa, GPa	0.34 - 0.38*
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	1.7 - 1.9
Moduł Younga (rozciąganie), GPa	1.15 - 1.35
Moduł Younga (ściskanie), GPa	0.95 - 1.15
Właściwości cieplne	
Utajone ciepło topnienia, kJ/kg	370 - 380
Maksymalna temperatura eksploatacji, K	400 - 420
Temperatura topnienia, K	920 - 935
Minimalna temperatura eksploatacji, K	1 - 2
Ciepło właściwe, J/kgK	825 - 875
Przewodność cieplna, W/mK	3.55 - 3.85
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, μm/mK	20.6 - 22.6

c.d. tablicy V.2.

Właściwości elektryczne	
Oporność elektryczna, $10^{-8} \Omega/m$	220.3 - 354.8*
Właściwości metalu (stopu) przed spienianiem	
Gęstość, g/cm^3	2.68 - 2.71
Plastyczność	0.020 - 0.077*
Granica sprężystości, MPa	120 - 130
Odporność na kruche pękanie, $MPa \cdot m^{1/2}$	20 - 24
Współczynnik strat	0.0015 - 0.0040*
Minimalna temperatura eksploatacji, K	1 - 2
Maksymalna temperatura eksploatacji, K	540 - 560*
Oporność elektryczna, $10^{-8} \Omega/m$	4.467 - 5.248
Przewodność cieplna, $W/m \cdot K$	138 - 158*
Moduł Younga, GPa	66 - 70
Środowisko	
Łatwopalność	B
Woda słodka	A
Rozpuszczalniki organiczne	A
Utlenianie w 500°C	E
Woda morską	B
Silne kwasy	A
Silne zasady	D
Nadfiolet	A
Zużycie	C
Słabe kwasy	A
Słabe zasady	B
Kształtowanie	
Formowanie kontaktowe, obróbka skrawaniem	
Łączenie	
Klejenie, lutowanie, mocowanie (złączanie)	
Obróbka powierzchni	
Anodowanie, elektrolityczne nanoszenie powłok, malowanie, natryskiwanie	
Kształt wyrobu	
Pręt, płyta, walcówka, arkusz	
Typowe zastosowanie	
Pochłanianie dźwięku, urządzenia przeciwpożarowe, samochody wyścigowe, ekranowanie fal elektromagnetycznych	
Źródła informacji zalecane:	
<ul style="list-style-type: none"> • Referencje Shinko Wire Company Ltd (zobacz dane dostawcy); • Sigimura Y., Meyer J., He M.Y., Barth-Smith H., Grenstedt J. and Evans A.G., Harvard University Report Mech. 304, March 1997; • Simone A.E. and Gibson L.J. Aluminium Foam Produced by Liquid-State Processing, to appear in Acta Met. et Mat., 1998. 	
Dostawca	
Shinko Wire Company Ltd. 10-1 Nakahama-machi, Amagasaki-shi, 660 Japan, Tel: + 0081 6 411 1081; Fax: +0081 6 411 1056	

c.d. tablicy V.2.

Nazwa handlowa
Alporas 9t
Uwagi
Piana Alporas jest wytwarzana poprzez zamieszanie cząsteczek TiH_2 do ciekłego stopu eutektycznego $Al5\%Ca$

Niekompletna baza danych jest nie do zaakceptowania, chociażby z punktu widzenia potrzeb selekcyjnych. Brakujące dane mogą powodować błędny wybór materiału przeznaczonego do ściśle określonego zastosowania, stąd też autorzy *MetFoam '97* postanowili sporządzić specyfikację właściwości pozbawioną „dziur”. Symbol (*) obok danych cyfrowych oznacza, że wymieniona właściwość nie była mierzona bezpośrednio lecz szacowana z wykorzystaniem wzorów obliczeniowych, umieszczonych w załączniku 2, 3 i 4. Wiarygodność poziomu właściwości szacowanych ocenia się na 95%. Podobne, jak powyższa, karty techniczne sporządzono dla 331 różnych struktur komórkowych.

Niektóre z wymienionych w tablicy V.2 właściwości wymagają zdefiniowania, co też z pełną pieczołowitością w bazie danych *MetFoam '97*, uczyniono, drobiazgowo opisując każdą z wymienionych charakterystyk w celu, jak należy mniemać, całkowitej eliminacji niejednoznaczności.

Każdy materiał posiada swój „identyfikator”, pozwalający na jednoznaczne wyodrębnienie go spośród innych materiałów. Identyfikator zorganizowany jest na podobieństwo hierarchii „drzewa”. Wyróżniono cztery główne klasy materiałów:

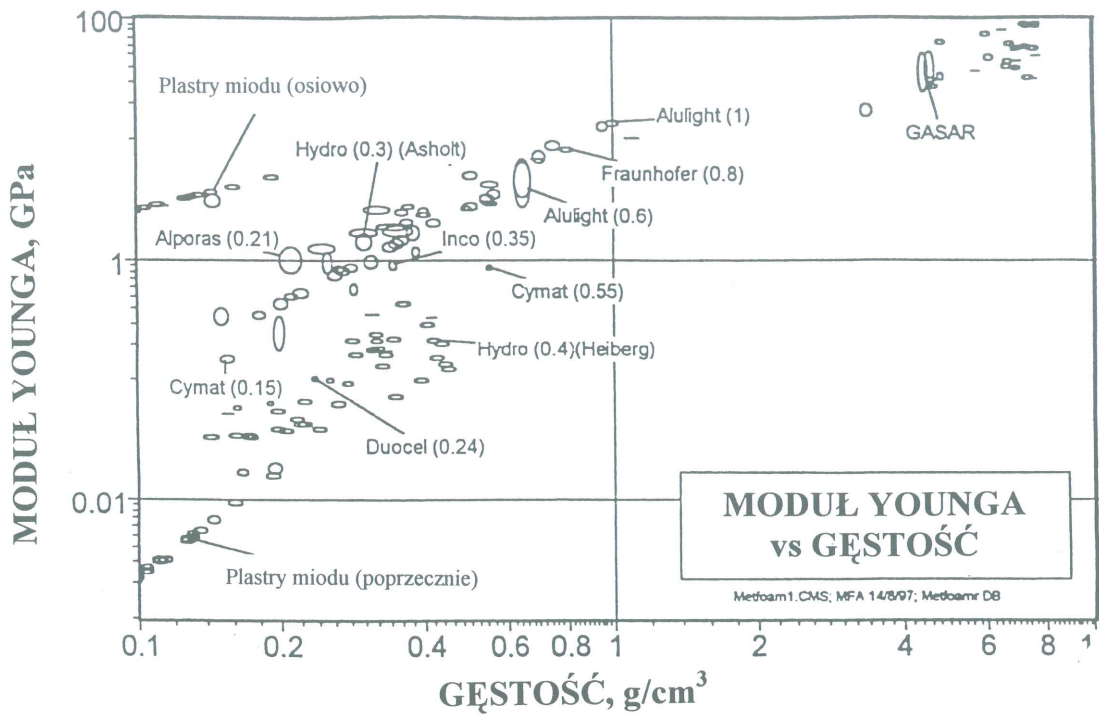
- (I) Piany metalowe z komórkami otwartymi - MFO (*Metal Foams - Open Cell*),
- (II) Piany metalowe z komórkami zamkniętymi - MHC (*Metal Foams - Closed Cell*),
- (III) Metalowe „plastry miodu”, właściwości wyznaczone osiowo - MHA (*Metal honeycombs, Axial Properties*),
- (IV) Metalowe „plastry miodu”, właściwości wyznaczone poprzecznie - MHP (*Metal honeycombs, In-plane Properties*).

Dane cyfrowe zostały opracowane w postaci wykresów, których przykłady przedstawiono na rys.V.1 - V.5. Na każdym wykresie, obok skrótów danych struktur komórkowych (porównaj tablica V.1), w nawiasie umieszczono wartości gęstości.

Sporządzono cztery grupy wykresów, wyróżniające się określoną kombinacją danych cyfrowych oraz właściwości dyskretnych/logicznych w zależności od wybranych osi współrzędnych:

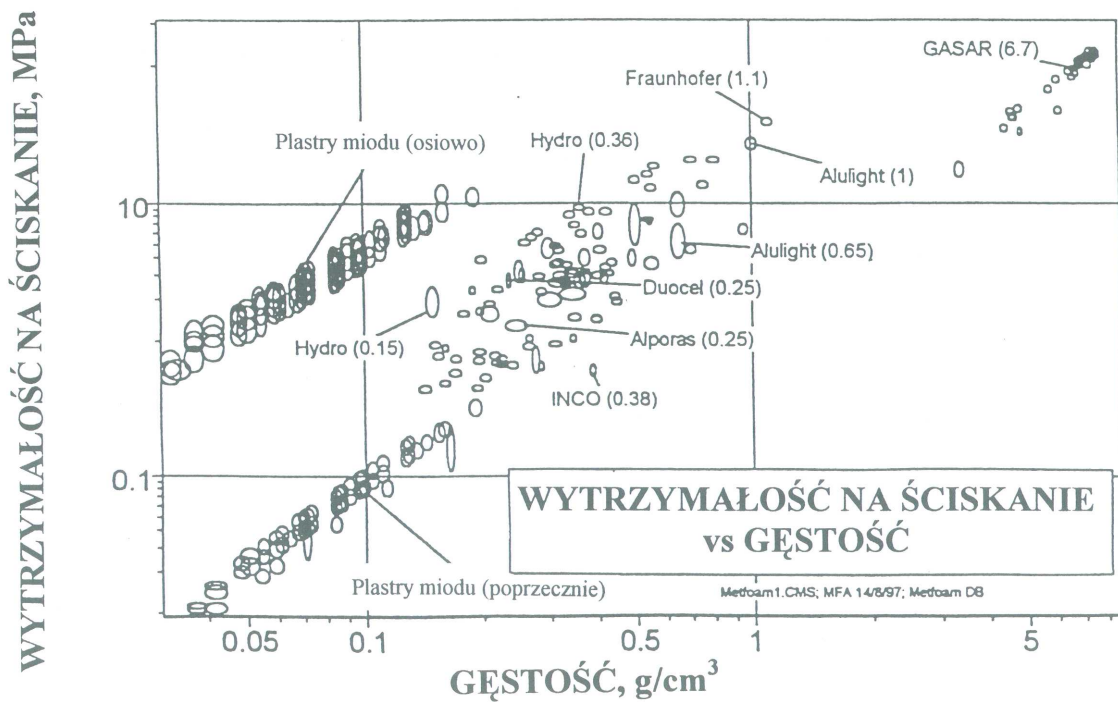
- wykresy z dwoma osiami cyfrowymi, umożliwiające prosty wybór pian na bazie ich właściwości pojedynczych, np. moduł Younga vs. gęstość. (rys.V.1 i rys. V.2).
- wykresy z umieszczeniem na osiach danych dotyczących właściwości względnych, np. względna wytrzymałość na ściskanie vs. względna gęstość (rys.V.3 i rys.V.4).
- wykresy z jedną osią cyfrową, drugą dyskretną, np. dane dotyczące zaabsorbowanej energii na jednostkę objętości (rys.V.5).
- wykresy z dwiema właściwościami dyskretnymi na osiach.

Możliwe są również inne kombinacje graficzne. Na przykład, dla wyboru materiałów wypełniających w strukturach typu *sandwich*, celowe jest wykreślenie zależności pomiędzy właściwościami, odniesionymi do gęstości. Na wykresie przedstawiającym zależność właściwej wytrzymałości na ściskanie od właściwego modułu Younga, obszar materiałów najbardziej odpowiednich do struktur typu *sandwich* znajdować się będzie w prawym górnym rogu (rys.V.6). Kolejny wykres (rys.V.7) przedstawia sposób selekcji materiałów odpowiednich do osłabiania skutków uderzeń (*impact mitigation*).



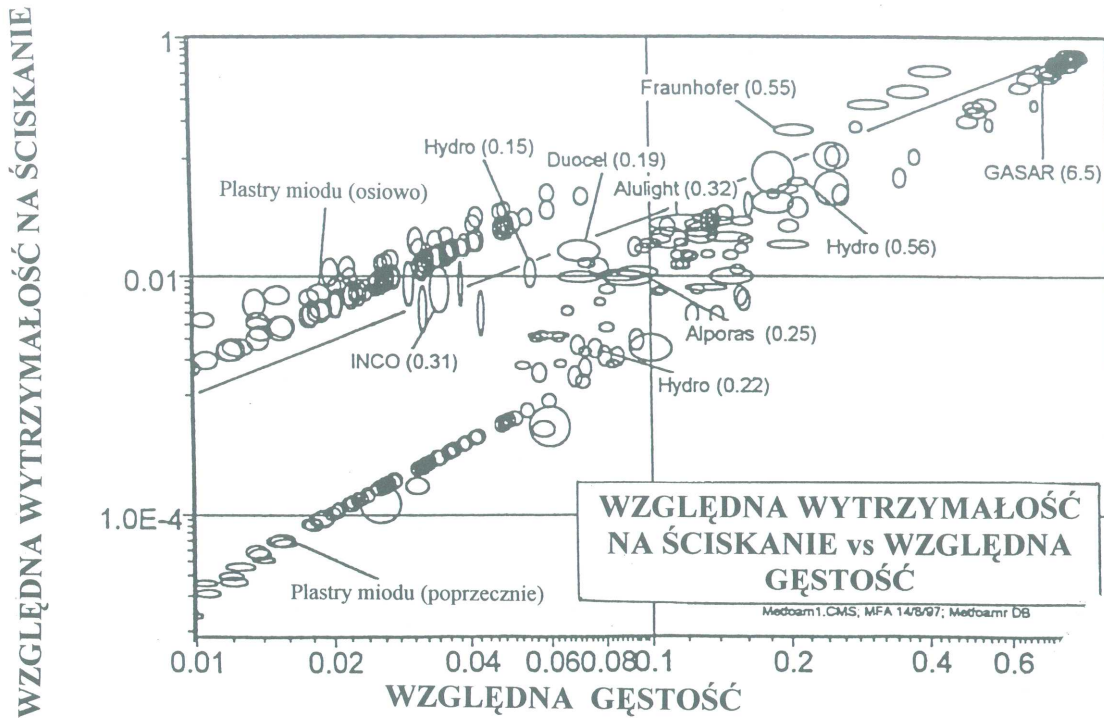
Rys. V.1.

Zależność modułu Younga od gęstości dla monolitycznych i kompozytowych pian metalowych, struktur typu „plaster miodu” i gazarów



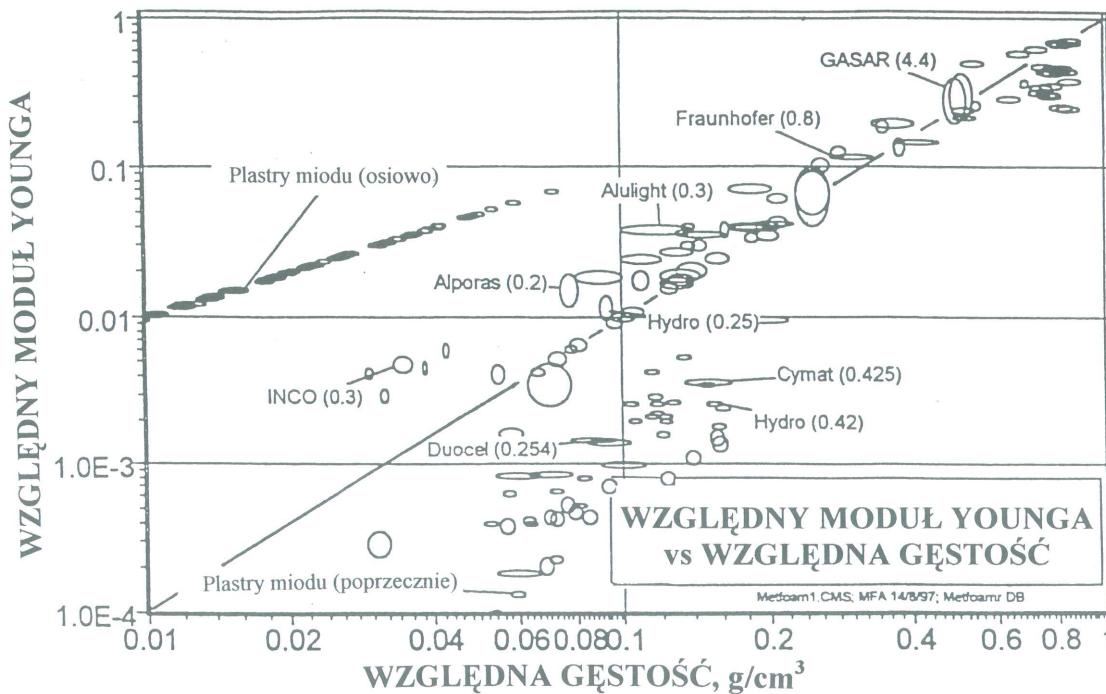
Rys. V.2.

Zależność wytrzymałości na ściskanie od gęstości dla monolitycznych i kompozytowych pian metalowych, struktur typu „plaster miodu” i gazarów



Rys. V.3.

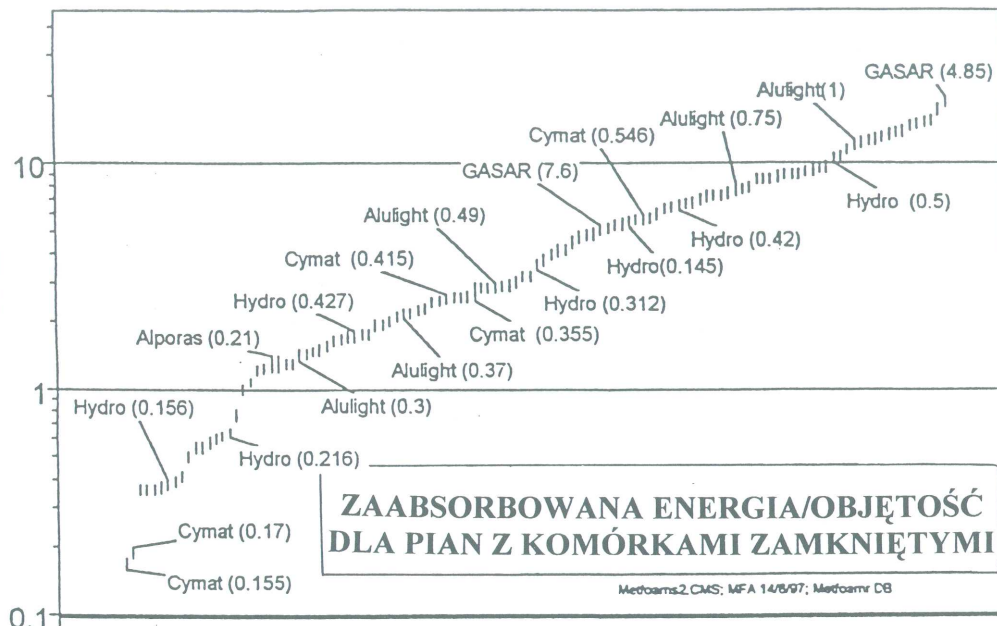
Zależność względnej wytrzymałości na ściskanie od gęstości względnej dla monolitycznych i kompozytowych pian metalowych, struktur typu „plaster miodu” i gazarów



Rys. V.4.

Zależność względnego modułu Younga od względnej gęstości dla monolitycznych i kompozytowych pian metalowych, struktur typu „plaster miodu” i gazarów

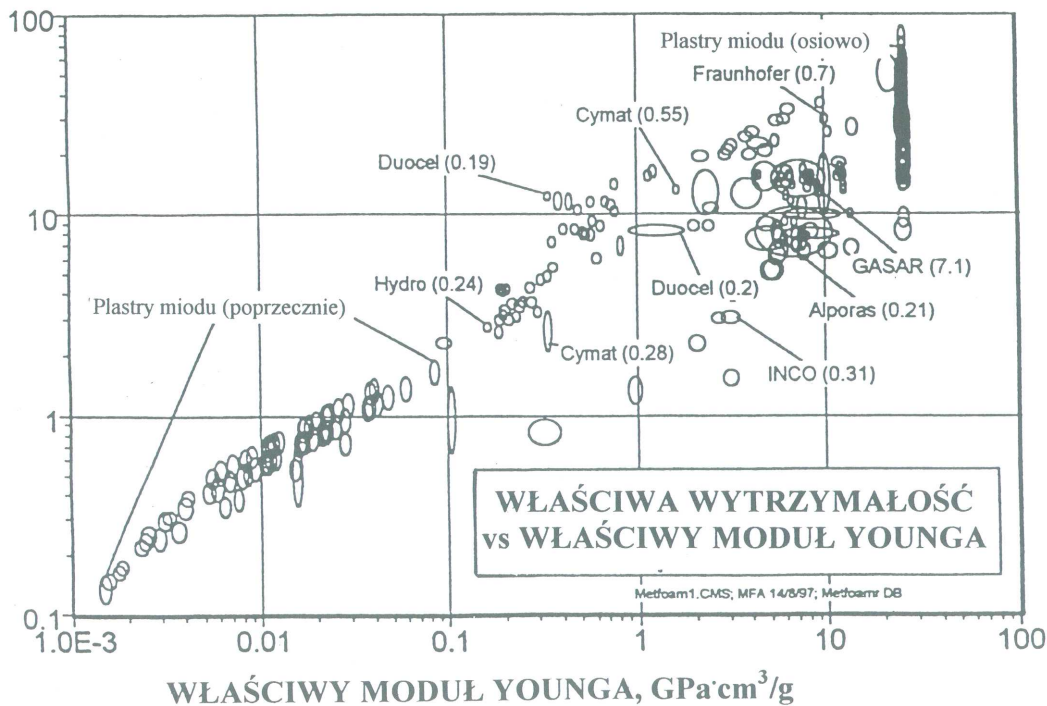
ILOŚĆ ENERGII POCHŁONIĘTEJ DO PEŁNEGO ZAGĘSZCZENIA JEDNOSTKI OBJĘTOŚCI, MJ/m³



Rys. V.5.

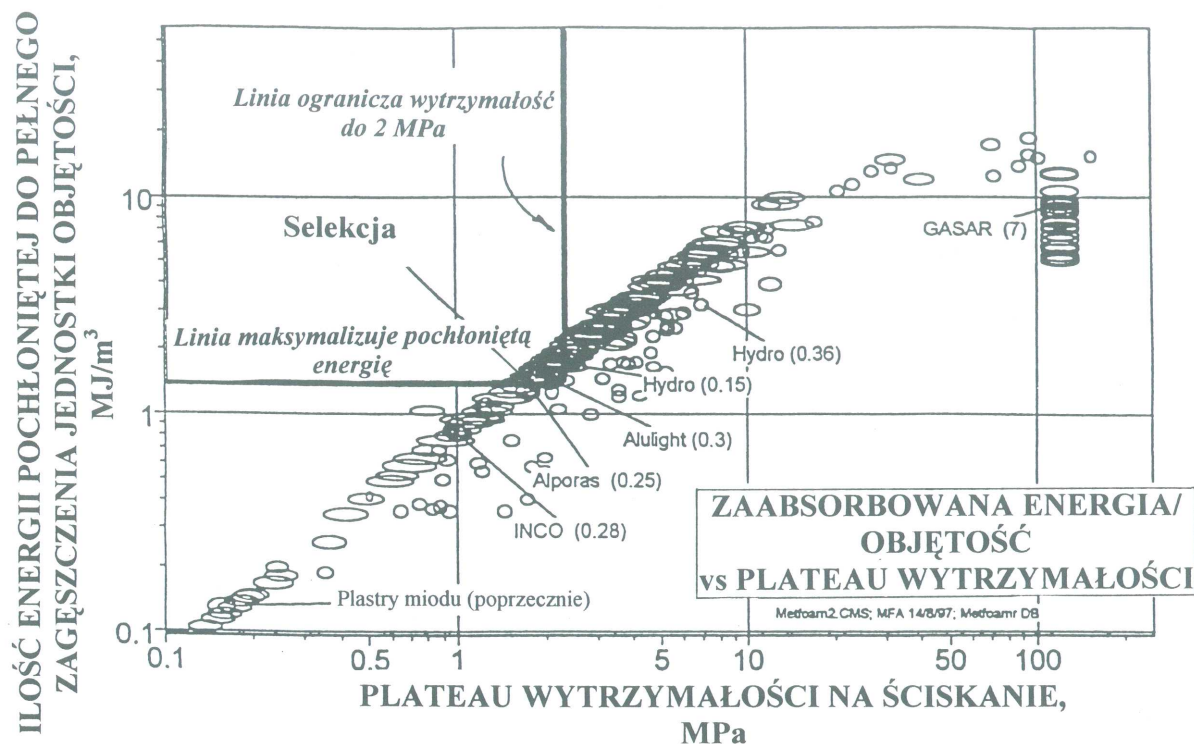
Ilość energii potrzebnej do pełnego zagęszczenia jednostki objętości (1 m³) dla monolitycznych i kompozytowych pian metalowych i gazarów

WŁAŚCIWA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE MPa·cm³/g



Rys. V.6.

Zależność właściwej wytrzymałości na ściskanie, od właściwego modułu Younga, dla monolitycznych i kompozytowych pian metalowych, struktur typu „plaster miodu” i gazarów



Rys. V.7.

Zależność ilości energii potrzebnej do pełnego zagęszczenia jednostki objętości od plateau wytrzymałości na ściskanie dla monolitycznych i kompozytowych pian metalowych, struktur typu „plaster miodu” i gazarów

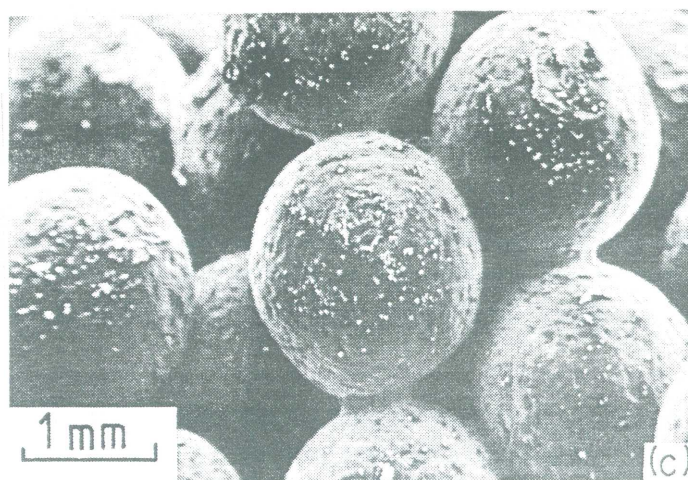
Źródła literaturowe, z których czerpano dane, zostały zacytowane w każdej karcie technicznej. Informacje czerpano głównie z prac Banharta [2], Heiberga [3], Kriszta i Degischer [4], McCullougha, Flecka i Asby'ego [5], Asholta [6], Degischer i innych [7], Simone i Gibson [8] oraz Sugimury [9].

Literatura – Rozdz. V

1. Metal Foam and Honeycomb Database. The Harvard/MIT/UVA MURI Project (1997), 3rd edition,
2. Research: M.F.Ashby, C.J.Seymour and D.Cebon, Cambridge, UK.
2. Metalschaume, ed. Banhart (1997), MIT Verlag, Bremen, Germany.
3. Heiberg G., Brechet Y. Structural Study and Investigation of Possible Applications for Aluminum Foams, Final Report (1996), Ecole Superieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, University of Grenoble.
4. Falahati A., Kriszt B., Degischer H.P. (Informacja prywatna, 1997).
5. McCulloch K., Fleck N.A.F., Ashby M.F. (w druku).
6. Asholt P., (1997), in Metalschaume, ed. Banhart (1997), MIT Verlag, Bremen, Germany.
7. Degischer H.P. et al, (1997), Metalschaume, ed. Banhart (1997), MIT Verlag, Bremen, Germany.
8. Simone A.E., Gibson L.J., (w druku w Acta Met. et Mat., 1998)
9. Sugimura et al. (1997), Harvard University Report MECH 304, March 1997.

VI. PIANY SYNTAKTYCZNE

W ostatnich latach wyodrębniono nowy rodzaj pian metalowych, określanymi mianem pian *syntaktycznych* [1]. Piany syntaktyczne to trójfazowa kombinacja osnowy, zwykle metalowej, pustych sfer, zwykle ceramicznych oraz gazu, najczęściej powietrza, stanowiąca rodzaj struktury komórkowej, której sposób wytwarzania został wstępnie opisany w podrozdziale II.2 niniejszego skryptu (*infiltracja granulek, mieszanie granulek*). Często odnosi się je do grupy kompozytów metalowych o niskiej gęstości (*MAC - metal/aerosphere composite*), a swoją popularność piany syntaktyczne zyskały dzięki pracom Georgia Institute of Technology z Atlanty, gdzie wytwarzano i badano szereg MAC o gęstości 1.3 - 1.8 g/cm³, stanowiących układy stop aluminium - tlenek glinu. Sfery Al₂O₃ otrzymywane są według opatentowanego sposobu, pozwalającego na powtarzalne, w granicach 5% różnicy pod względem średnicy, kształtu i gęstości, wytwarzanie cenosfer o średnicy 1 - 5 mm, grubości ścianek 12 - 125 μm i gęstości nasypowej od 5 do 50% teoretycznej gęstości materiału wyjściowego (0.4 - 1.3) [2]. Do najbardziej znanych wytwórców cenosfer należy firma ALCOA i Wes Ukutagawa, Jet Propulsion Lab, Pasadena CA (rys. VI.1).

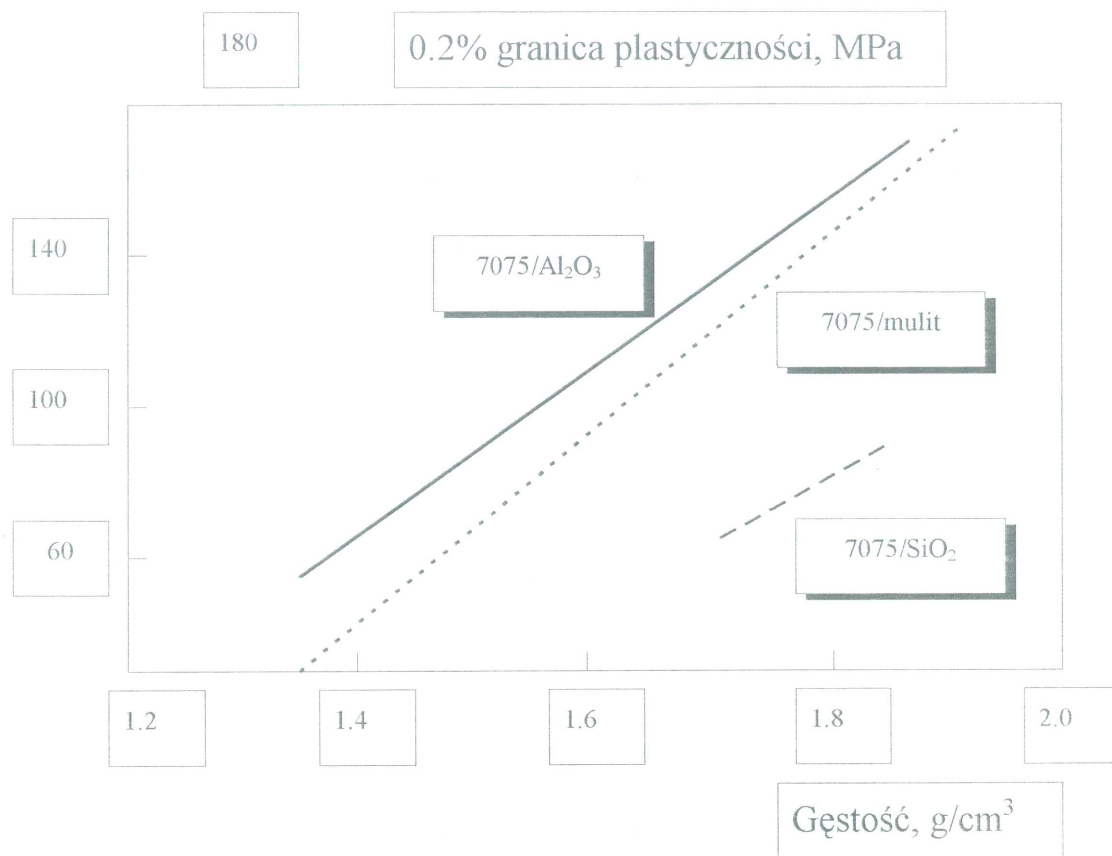


Rys. VI.1.

Cenosfery (aerosfery) tlenku glinu, wytworzone przez Wes Ukutagawa, Jet Propulsion Lab, Pasadena CA [3].

Ponieważ osnowa metalowa dzięki obecności w strukturze pustej ceramiki z tlenku glinu zyskuje wytrzymałość i sztywność, właściwości mechaniczne aluminiowych pian syntaktycznych są wyższe niż aluminiowych pian monolitycznych z komórkami otwartymi i zamkniętymi, jeżeli oceniać je na podstawie relacji Gibson - Ashby (porównaj załącznik 2). Podobny efekt stwierdzono w przypadku stosowania cenosfer mulitowych i stalowych [4]. Wprowadzenie do aluminium cenosfer z tlenku krzemu (*krzemionka stopiona*) osłabia pianę syntaktyczną [5]. Na rys. VI.2 przedstawiono zależność umownej granicy plastyczności (0.2%), wyznaczonej w próbie ściskania, od gęstości syntaktycznych pian: stop aluminium do

przeróbki plastycznej 7075 - cenosfera z tlenku glinu, mulitu i tlenku krzemu, odtworzoną z pracy doktorskiej, obronionej w 1989 roku w Georgia Institute of Technology [5].

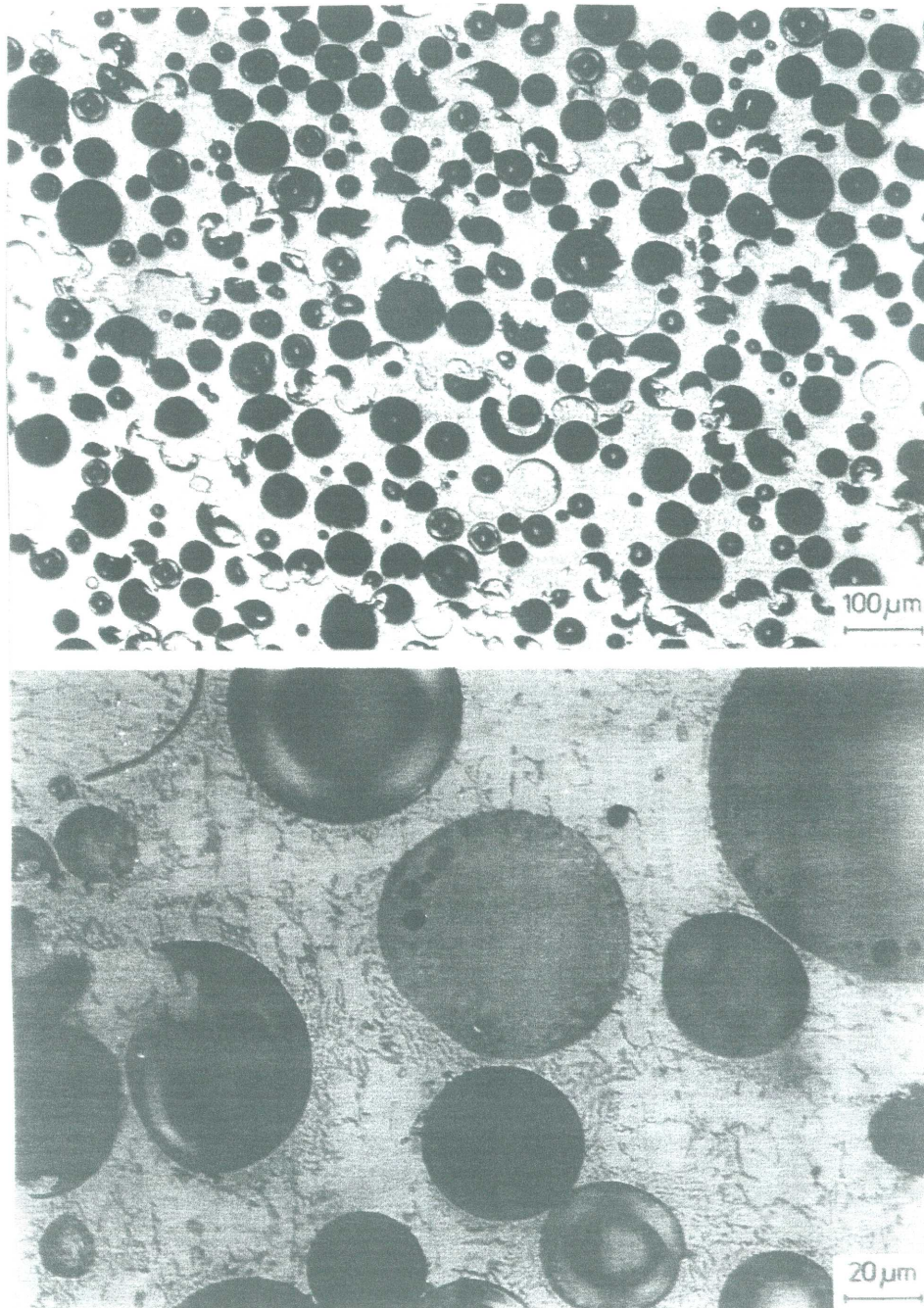


Rys. VI.2.

Wpływ gęstości aluminiowej (osnowa: stop 7075) pian syntaktycznych (zawartości cenosfery z tlenku glinu, mulitu i tlenku krzemu) na umowną (0.2%) granicę plastyczności. Próbkę przed badaniami starzono.

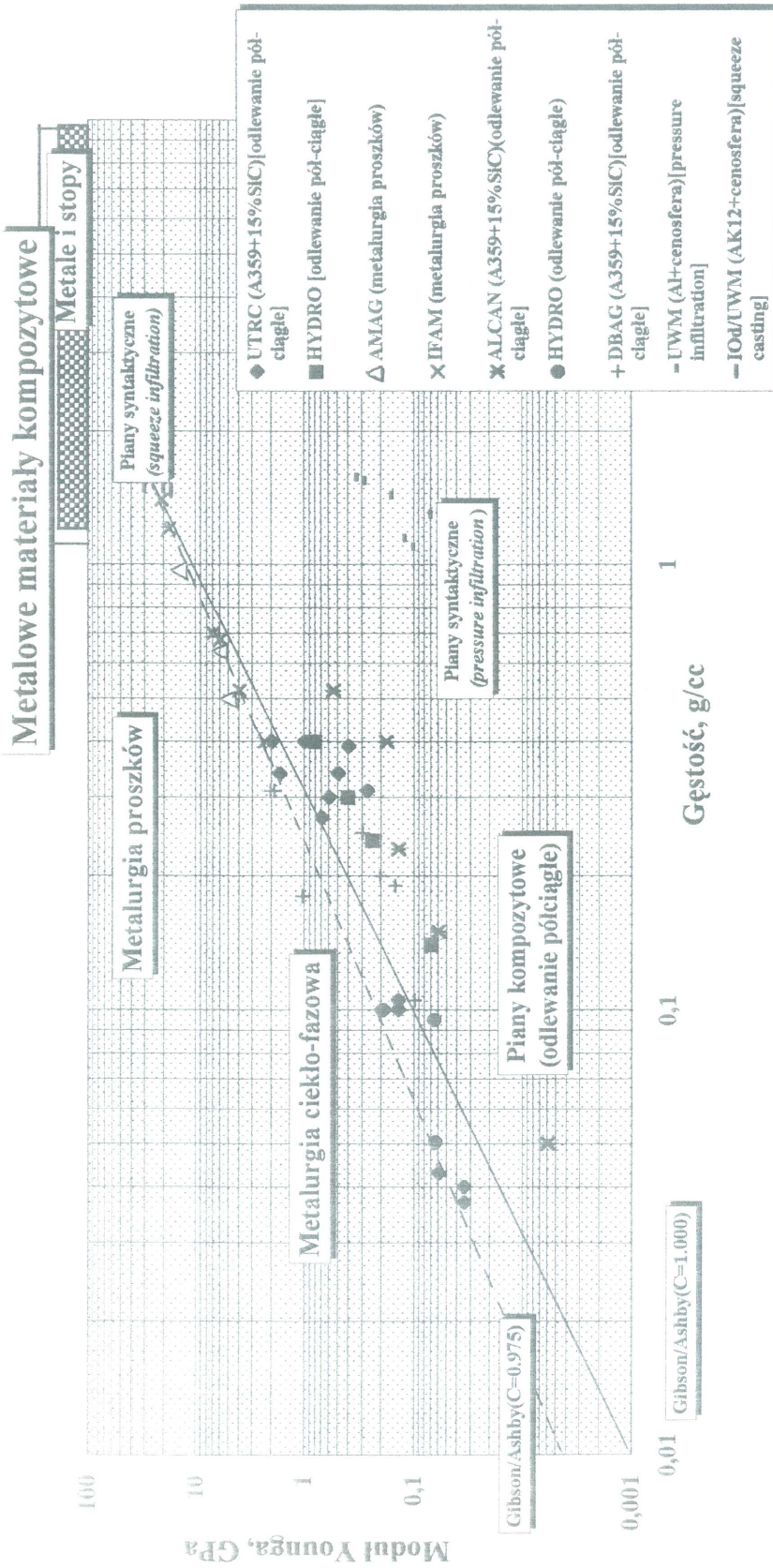
W Instytucie Odlewnictwa w Krakowie podjęto próby zastosowania technologii prasowania w stanie ciekłym do otrzymywania pian syntaktycznych na bazie odlewniczego siluminu około eutektycznego AK12. Do prób infiltracji ciśnieniowej (*squeeze infiltration*) wykonano stosowne preformy z cenosfer (mikrosfer) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, pochodzących z pyłów odpadowych elektrowni węglowych (*fly ash*). Rys.VI.3. przedstawia strukturę piany syntaktycznej o gęstości 1.60 g/cm^3 (według stosownych obliczeń 50% obj. cenosfery o gęstości nasypowej 0.40 g/cm^3). W porównaniu z modułem Younga czystej osnowy ($E_{\text{AK12}} = 70\text{--}80 \text{ GPa}$), sztywność otrzymanej piany mieściła się w zakresie $E_{\text{AK12}}^{50\%} = 20\text{--}30 \text{ GPa}$, co z dokładnością poczynionych oszacowań odpowiadało relacji Gibson-Ashby [3]. Umieszczenie szerszej populacji danych na jednym wykresie, opisującym zmianę modułu Younga wraz z gęstością pian metalowych, zarówno monolitycznych, kompozytowych i syntaktycznych pozwala na poczynienie szeregu uogólnień (rys. VI.4). Niezależnie od sposobu otrzymywania, wartości modułu Younga pian podlegają klasycznej zależności Gibson-Ashby dla pian z komórkami otwartymi. Właściwości pian syntaktycznych zdecydowanie zależą od metod wytwarzania. Infiltracja ciśnieniowa pod ciśnieniem 120 MPa dla porównywalnych gęstości zapewnia ponad dziesięciokrotny wzrost modułu Younga w porównaniu z jego

poziomem wyznaczonym na materiale otrzymanym infiltracją gazową, pod ciśnieniem rzędu kilku-kilkunastu kPa. Umowna granica plastyczności (0.20%) względna) również zmienia się klasycznie z dwoma wyjątkami, dla których właściwości pian są powyżej oczekiwań: syntaktycznych pian o osnowie stopu aluminium 6061 z cenosferami z tlenku glinu i gazarów miedziowych. Prowadzi to do wniosku o możliwościach otrzymywania struktur komórkowych (pian syntaktycznych), o poziomie właściwości mechanicznych porównywalnych z gazarami, które uchodziły dotąd za struktury komórkowe o najwyższych właściwościach mechanicznych spośród wszystkich znanych tworzyw wysokoporowatych.



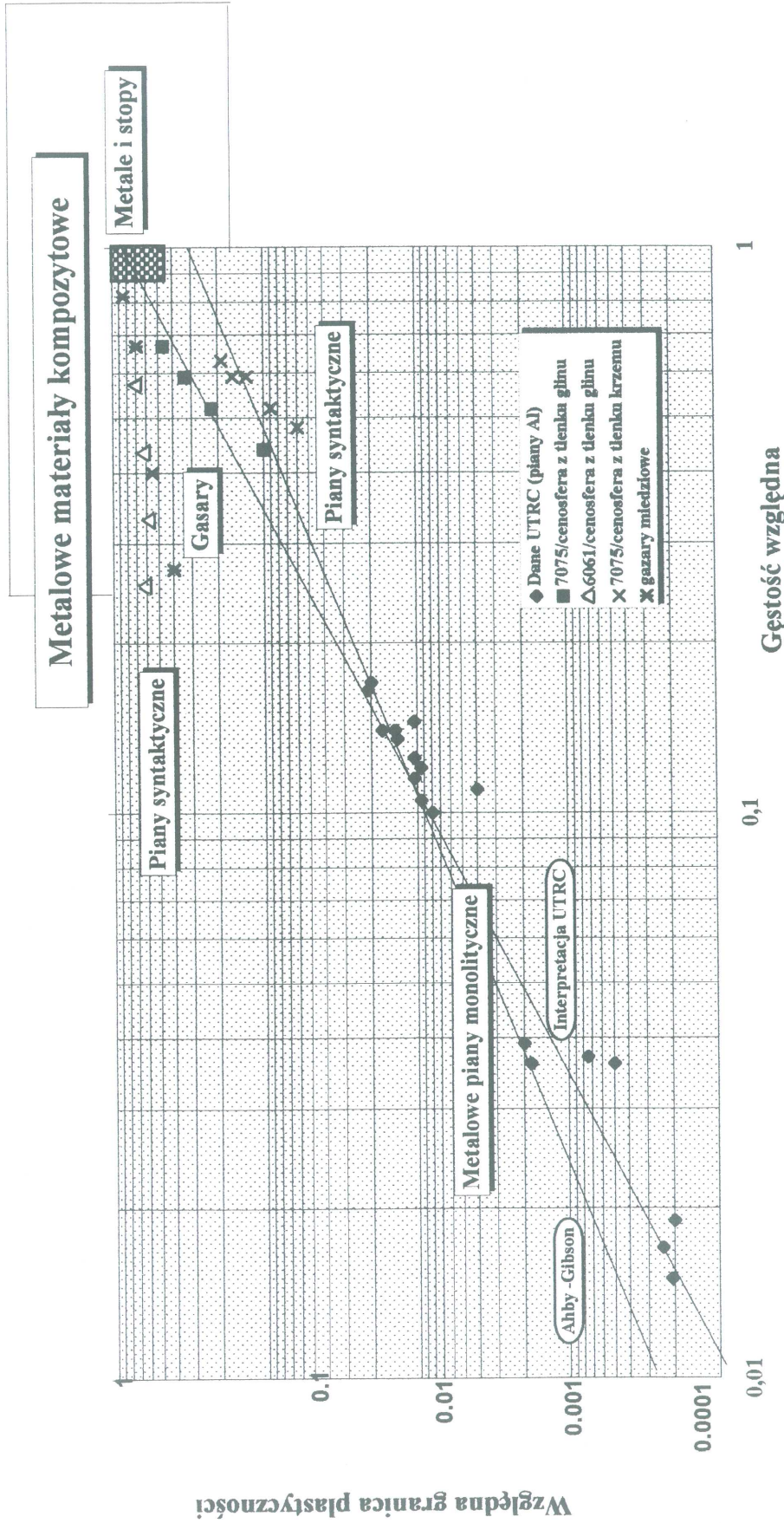
Rys. VI.3.

Mikrostruktura syntaktycznej piany aluminiowej AK12/50% obj. cenosfery z pyłów lotnych (*fly ash*) otrzymanej infiltracją ciśnieniową (*squeeze infiltration*) pod ciśnieniem 120 MPa.



Rys. VI.4.

Zmiana modułu Younga wraz z gęstością dla wybranych pian metalowych (UTRC – United Technologies Research Center, USA; DBAG – Daimler-Benz Research and Technology, Germany; UWM – University of Wisconsin-Milwaukee; IOd – Instytut Odlewnictwa)



Rys. VI.5. Zmiana względnej umownej granicy plastyczności (0.2 %) wraz z gęstością względną dla wybranych pian metalowych i gazarów

Literatura – Rozdz. VI

1. Rickles S.A., Cochran J.K., Sanders T.H. Jr. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* (1989), 10, 1472 - 1484.
2. Torobin L.B. US Patent 4671909 (1987).
3. Gibson L.J., Ashby M.F. *Cellular Solids. Structure and Properties* (1987). Pergamon Press, Oxford-Toronto.
4. Nagel A.R. et al. *Synthesis/Processing of Lightweight Metallic Materials II* (1997), MMS, 395 - 406.
5. Rickles S. A. *Microstructural and Compressive Properties of a Metal/Ceramic Syntactic Foam*. M.Sc. Thesis (1989), Georgia Institute of Technology, GA.

ZAŁĄCZNIKI

Dostawcy pian metalowych, „plastrów miodu” i gazarów

Nazwa dostawcy (skrót, ewent. nazwisko kontaktowe)	Adres
AEREX	Aerex Limited, Speciality Foams, CH-5643 Sins, SWITZERLAND Tel: +0041 42 66 00 66 Fax: 0041 42 66 17 07
AEROWEB® 3003 AEROWEB® 5052 („plastry miodu”)	Ciba Composites Ciba Composites Duxford Cambridge CB2 4QD UK +44 (0) 1223 833141 01223 838808
DURACORE® 5052 DURACORE® 5056	American Cyanamid Company Chemical Products Division Engineered Materials Department Aerospace Products Wayne NJ 07470 USA +001 201 831 2000 ADCO Industries, Suite 1505 Fourth National Bank Building, 19 West Sixth Street, Tulsa, Oklahoma 74119 USA Tel: (1) 918-587-6189 Cyanamid B.V. Post Office Box 1523, 3000 BM Rotterdam, THE NETHERLANDS Tel: (31) 10-116340
DURALCAN	Alcan International Ltd. Box. 8400, Kingston Ontario, K7L 5L9, CANADA Tel: +001 613 541 2400 Fax: +001 613 541 2134
CYMAT (Dr J. Wood)	Cymat Aluminium Corporation 1245 Aerowood Drive Mississauga, Ontario L4W 1B9 CANADA Tel: +001 905 602 1100 ext. 17 Fax: +001 905 602 1250 e-mail: cymat@ican.net
ASTROMET	Astro Met Inc. 9974 Springfield Pike, Springfield, Ohio 45215, USA Tel: +001 513 772 1242 Fax: +001 513 772 9080
DUOCEL	Energy Research and Generation, Inc. 900, Stanford Avenue Oakland, CA 94608 USA Tel: +001 510 658 9785 Fax: +001 510 658 7428 e-mail: erginc@aol.com
	Shinko Wire Company, Ltd 10-1, Nakahama-machi, Amagasaki-shi 660 JAPAN

Nazwa dostawcy (skrót, ewent. nazwisko kontaktowe)	Adres
ALPORAS (Mr. Karl Bula)	Tel: +0081 6 411 1081 Fax: +0081 6 411 1056 Innovation Services CH-5200 Brugg Herrenmatt 7F SWITZERLAND Tel: +0041 56 422 5034 Fax: 0041 56 422 3635
FRAUNHOFER (Dr. J.Banhart)	Fraunhofer - Institut für Angewandte Materialforschung Lesumer Heerstrasse, 36 28717 Bremen, GERMANY Tel: +0049 421 6383-0 Fax: +0049 421 6383-190
MEPURA (Prof. P. Degischer)	Mepura Metallpulvergesellschaft m.b.H. Ranshofen A-4813 Altmunster Grossalmstrasse, 5, AUSTRIA Tel: +0043 7612 88055-0 Fax: +0043 7612 88055-29 Metallpulvergesellschaft m.b.H. Ranshofen A-5382 Braunau-Ranshofen AUSTRIA Tel: +0043 7722 2216 Fax: +0043 7722 68154
LKR (Prof. P. Degischer)	Leichtmetall Kompetenzzentrum Ranshofen PO Box 26 A 5282 Ranshofen AUSTRIA Tel: +0043 7722 801-2125 Fax: +0043 7722 64393 e-mail: silberhumer@zdvaxf.arcs.ac.at
MEPURA-SLOVAKIA (Dr. F. Sinancik)	Slovak Academy of Sciences Dept. of Powder Metallurgy PO Box 95, Racianska 75 SLOVAKIA Tel: 421 7 253000 Fax: 421 7 253 301
GASAR	DMI, Dnepropetrovsk Metallurgical Institute UKRAINE
IPCO (J. Roy Gordon)	INCO Limited Research Laboratory Sheridan Park Mississauga Ontario L5K 1Z9 CANADA Tel: +011 905 403 2465
CFL (Damien Michel)	Circuit Foil Luxembourg SA PO Box 9 L-9501 Witz G.D. of Luxembourg Tel: +352 95-71-51-1 Fax: +352 95-75-51-249

Wzory obliczeniowe do szacowania właściwości mechanicznych pian i struktur typu „plaster miodu”

Właściwości mechaniczne	Piany z komórkami otwartymi	Piany z komórkami zamkniętymi	„Plaster miodu”, osiowo	„Plaster miodu”, poprzecznie
Moduł Younga E , GPa	$(0.5 \div 1.0)E_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2$	$(0.5 \div 1.0)E_s \left[0.5\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2 + 0.3\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)\right]$	$(0.95 \div 1.0)E_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$	$(0.60 \div 0.66)E_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$
Moduł Kirchhoffa G , GPa	$\frac{3}{8}E$	$\frac{3}{8}E$	0.58E	0.25E
Moduł Heimholtza K , GPa	E	E	$(0.5 \div 1.0)E_s \frac{\rho_f}{\rho_s}$	$(0.5 \div 1.0)E_s \frac{\rho_f}{\rho_s}$
Moduł wygięcia E_f , GPa	E	E	moduł w kierunku poprzecznym E_t	moduł w kierunku poprzecznym E_t
Współczynnik Poissona ν	$0.32 \div 0.34$	$0.32 \div 0.34$	ν_s (taki sam, jak przed spienieniem)	$(0.45 \div 0.48)$
Wytrzymałość na ściskanie σ_c , MPa	$\text{Min}_i \left(0.7 \div 0.9\right) \cdot 0.05E$ $0.3\sigma_{yz} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\text{Min}_i \left(0.7 \div 0.9\right) \cdot 0.05E$ $0.2\sigma_{yz} \left[\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2 + \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \right]$	$\text{Min}_i \left(0.95 \div 1.9\right) \cdot 3.4E_s \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2$ $(0.85 \div 0.92)\sigma_{yz} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$	$\text{Min}_i \left(0.95 \div 1.0\right) \cdot 0.1E$ $(0.26 \div 0.30)\sigma_{yz} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2$
Naprężenie ściskające (0.25%), MPa	jeżeli $\epsilon_D \geq 0.25$ to $\left(1 + 2\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)\sigma_c$ jeżeli $\epsilon_D \leq 0.25$ to $(0.6 \div 0.8)\sigma_y$	jeżeli $\epsilon_D \geq 0.25$ to $\left(1 + 2\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)\sigma_c$ jeżeli $\epsilon_D \leq 0.25$ to $(0.6 \div 0.8)\sigma_y$	jeżeli $\epsilon_D \geq 0.25$ to $\left(1 + 2\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)\sigma_c$ jeżeli $\epsilon_D \leq 0.25$ to $(0.6 \div 0.8)\sigma_y$	jeżeli $\epsilon_D \geq 0.25$ to $\left(1 + 2\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)\sigma_c$ jeżeli $\epsilon_D \leq 0.25$ to $(0.6 \div 0.8)\sigma_y$

Właściwości mechaniczne	Piany z komórkami otwartymi	Piany z komórkami zamkniętymi	„Plaster miodu”, osiowo	„Plaster miodu”, poprzecznie
Napężenie ściskające (0.50%), MPa	jeżeli $\varepsilon_D \geq 0.50$ to $\left(1 + 3 \frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \sigma_c$ jeżeli $\varepsilon_D \leq 0.50$ to $(0.6 \div 0.8) \sigma_y$	jeżeli $\varepsilon_D \geq 0.50$ to $\left(1 + 3 \frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \sigma_c$ jeżeli $\varepsilon_D \leq 0.50$ to $(0.6 \div 0.8) \sigma_y$	jeżeli $\varepsilon_D \geq 0.50$ to $\left(1 + 3 \frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \sigma_c$ jeżeli $\varepsilon_D \leq 0.50$ to $(0.6 \div 0.8) \sigma_y$	jeżeli $\varepsilon_D \geq 0.50$ to $\left(1 + 3 \frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \sigma_c$ jeżeli $\varepsilon_D \leq 0.50$ to $(0.6 \div 0.8) \sigma_y$
Granica sprężystości σ_y lub σ_{cl} , MPa	σ_c	σ_c	σ_c	σ_c
Wytrzymałość na rozciąganie σ_t , MPa	$1.1 \sigma_c$	$1.1 \sigma_c$	$1.1 \sigma_c$	$1.1 \sigma_c$
Umowna wytrzymałość na zginanie σ_{MOR} , MPa	Min σ_c i σ_t	Min σ_c i σ_t	Min σ_c i σ_t	Min σ_c i σ_t
Wytrzymałość zmęczeniowa σ_e , MPa	$0.6 \sigma_{cl}$	$0.6 \sigma_{cl}$	$0.6 \sigma_{cl}$	$0.6 \sigma_{cl}$
Odkształcenie densyfikacji ε_D	$(0.9 \div 1.0) \times$ $\left[1 - 1.4 \frac{\rho_f}{\rho_s} + 0.4 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^3\right]$	$(0.9 \div 1.0) \times$ $\left[1 - 1.4 \frac{\rho_f}{\rho_s} + 0.4 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^3\right]$	$(0.9 \div 1.0) \times$ $\left[1 - 1.4 \frac{\rho_f}{\rho_s} + 0.4 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^3\right]$	$(0.9 \div 1.0) \times$ $\left[1 - 1.4 \frac{\rho_f}{\rho_s} + 0.4 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^3\right]$

Właściwości mechaniczne	Piany z komórkami otwartymi	Piany z komórkami zamkniętymi	„Plaster miodu”, osiowo	„Plaster miodu”, poprzecznie
Plastyczność ϵ_f (w próbie rozciągania)	dla metalu lub polimeru $(0.2 - 0.3) \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$ dla ceramiki (0.008 ÷ 0.012)	dla metalu lub polimeru $(0.2 - 0.3) \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$ dla ceramiki (0.008 ÷ 0.012)	dla metalu lub polimeru jak przed spienianiem dla ceramiki (0.008 ÷ 0.012)	dla metalu lub polimeru $(0.4 - 0.5) \left(1 - \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^2\right)$ ceramika (0.008 ÷ 0.012)
Współczynnik strat η	$(0.95 - 1.05) \frac{\eta_s}{\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{2}}}$	$(0.95 - 1.05) \frac{\eta_s}{\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{2}}}$	$(1.5 \div 2.0) \eta_s$	$(0.95 - 1.05) \frac{\eta_s}{\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{2}}}$
Twardość H, MPa	$\sigma_c \left(1 + 2 \frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$	$\sigma_c \left(1 + 2 \frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$	$\sigma_c \left(1 + 2 \frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$	$\sigma_c \left(1 + 2 \frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$
Odporność na kruche pękanie K_{1c} , MPa m ^{1/2}	$(0.9 \div 1.0) 0.3 K_{1cs} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}}$	$(0.9 \div 1.0) 0.3 K_{1cs} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}}$	$(0.9 \div 1.0) K_{1cs} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}}$	$(0.9 \div 1.0) 0.3 K_{1cs} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}}$

Wzory obliczeniowe do szacowania właściwości cieplnych pian i struktur typu „plaster miodu”

Właściwości cieplne	Piany z komórkami otwartymi	Piany z komórkami zamkniętymi	„Plaster miodu”, osiowo	„Plaster miodu”, poprzecznie
Temperatura topnienia T_m , K	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem
Temperatura mięknięcia T_g , K	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem
Maksymalna temperatura eksploatacji T_{max} , K	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	400	400
Minimalna temperatura eksploatacji T_{min} , K	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	200	200
Ciepło właściwe c_p , J/kgK	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem
Przewodność cieplna λ , W/mK	$\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{1.8} < \frac{\lambda}{\lambda_s} < \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{1.65}$	$\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{1.8} < \frac{\lambda}{\lambda_s} < \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{1.65}$	$0.8 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) < \frac{\lambda}{\lambda_s} < 1.0 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$	$0.4 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) < \frac{\lambda}{\lambda_s} < 0.6 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)$
Współczynnik rozszerzalności cieplnej α , $\mu\text{m/mK}$	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem
Uitajone ciepło topnienia, kJ/kg	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem

Wzory obliczeniowe do szacowania właściwości elektrycznych pian i struktur typu „plaster miodu”

Właściwości cieplne	Piany z komórkami otwartymi	Piany z komórkami zamkniętymi	„Plaster miodu”, osiowo	„Plaster miodu, poprzecznie”
Oporność elektryczna R_e $10^{-8} \Omega \cdot m$	$\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{-1.6} \frac{R}{R_s} < \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{-1.85}$	$\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{-1.6} \frac{R}{R_s} < \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{-1.85}$	$\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{-1.6} \frac{R}{R_s} < 11 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{-1.5}$	$1.8 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{-1} \frac{R}{R_s} < 2 \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{-1.85}$
Stała dielektryczna ϵ	$(0.9 \div 1.1) \left[1 + (\epsilon_s - 1) \frac{\rho_f}{\rho_s} \right]$	$(0.9 \div 1.1) \left[1 + (\epsilon_s - 1) \frac{\rho_f}{\rho_s} \right]$	$(0.9 \div 1.1) \left[1 + (\epsilon_s - 1) \frac{\rho_f}{\rho_s} \right]$	$(0.9 \div 1.1) \left[1 + (\epsilon_s - 1) \frac{\rho_f}{\rho_s} \right]$
Współczynnik mocy (tangens kąta stratności)	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem	jak dla tworzywa przed spienieniem
Potencjał przebicia V	$0.5 \times$ (jak dla tworzywa przed spienieniem)	$0.5 \times$ (jak dla tworzywa przed spienieniem)	$0.5 \times$ (jak dla tworzywa przed spienieniem)	$0.5 \times$ (jak dla tworzywa przed spienieniem)

