



УДК 621.762:669.27:519.876.5

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: НОВЫЕ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

К. Р. Лилиус, М. М. Гасик

Рассмотрены вопросы разработки и реализации новых материаловедческих решений, основанных на технологии функциональных градиентных материалов (ФГМ). Проанализированы тенденции развития теории и технологии ФГМ, приведены примеры решений для получения металлических композитов, твердых сплавов, защитных покрытий, а также более сложных компонентов для энергетики.

Problems of development and realization of new materials science solutions based on the technology of functional gradient materials (FGM) are considered. Tendencies in the development of theory and technology of FGM are analyzed, examples of solutions for producing metallic composites, hard alloys, protective coatings, and also more complex components for power engineering are given.

Ключевые слова: функциональные градиентные материалы; композиты; твердые сплавы; защитные покрытия; моделирование

Тенденции развития современного материаловедения многие годы были сконцентрированы на получении гомогенных качественных сплавов и других материалов, имеющих постоянные заданные свойства и эксплуатационные характеристики [1–5]. Обычные композиционные материалы, полученные путем интегрирования металлической или керамической матрицы и дисперсной фазы, используют синергетические характеристики каждого из этих составных компонентов. Эти композиты имеют равномерно распределенную упрочняющую фазу и их результирующие свойства гомогенны.

Во многих областях техники возникла задача создания функциональных структур материалов с высокими степенью релаксации термических напряжений, сопротивлением окислению и термическому удару, что потребовало получения сочетания различных свойств в определенной анизотропии структуры материала. Для решения этой задачи во многих странах ведутся работы по созданию таких материалов [6–11], получивших название «функциональные градиентные материалы» (ФГМ).

ФГМ в общем случае представляют материал, характеризующийся заданным распределением состава, структуры или свойств по объему. ФГМ отличаются от изотропных материалов наличием градиента структуры и свойств (твердости, плотности, теплопроводности). Эти градиенты создаются специальными процессами и количественно контролируются с целью существенного улучшения свойств конечного изделия [6, 8, 10].

Первоначальной задачей была разработка материалов и структур для космолета, способных противостоять термическим напряжениям, однако эта концепция была существенно расширена на создание комбинаций различных материалов без четкой границы раздела между ними с целью получения структур с новыми многими функциями [9–11].

Несмотря на очевидный прогресс в этой области за последние годы и существенный рост исследований, теоретическое исследование и развитие принципов ФГМ остаются недостаточными. В большей части работ исследуется, главным образом, определенный метод, который использовался для изготовления ФГМ [11]. Практически отсутствуют работы, связанные с разработкой адекватного описания свойств ФГМ и их зависимости от градиента концентрации, что должно обеспечивать главный результат «обратной связи», используемой для непосредственного проектирования ФГМ-компонентов. Подавляющая экспериментальная направленность исследований в области ФГМ привела к накоплению обширного опытного материала, который не может должным образом использоваться из-за недостаточной теоретической базы. Необходимо отметить, что ситуация в этом направлении улучшается — в последнее время разрабатываются теоретические основы и «дизайн» таких материалов. Несмотря на получение конкретных образцов и компонентов, применение полученных материаловедческих решений в промышленности, тем не менее, требует дополнительных исследований.

Чтобы получить ФГМ-компонент, необходимо сначала разработать предварительный дизайн такого материала, который должен обладать желаемыми характеристиками. Теоретические положения, ис-



пользуемые для проектирования композиционных материалов, как правило, не подходят для расчета свойств и определения оптимальной структуры ФГМ [6, 12].

Подобные градиентные материалы характеризуются также более сложным поведением по сравнению с обычными (гомогенными) материалами. Диффузионные процессы и химические реакции могут приводить к деградации ФГМ или ухудшению его свойств. Поэтому второй задачей в развитии технологии ФГМ является создание компонентов с градиентами, требуемыми заказчиком, уже с учетом возможных побочных эффектов при использовании этих материалов.

Выполненный авторами критический анализ позволил классифицировать подходы к получению градиента концентрации в материалах. Получение градиента состава в объемном ФГМ возможно различными способами, например химическими и электрохимическими, физическими (осаждение из пара), плазменным напылением и синтезом, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, однако наиболее экономичной технологией является порошковая металлургия (ПМ). Самый простой метод получения ФГМ с помощью порошковой металлургии заключается в прессовании различных смесей порошков в заданной последовательности и последующем спекании или горячем прессовании. В литературе [6–14] приведено более сотни комбинаций ФГМ, полученных порошковой металлургией. Множество применений ФГМ (свыше 200) были идентифицированы в японской национальной программе (например, инструменты, барьерные покрытия, теплостойкие и антикоррозионные компоненты, пьезоэлектрические головки, электронные и оптические устройства и пр.) [9, 10]. В настоящее время проводятся исследования в области применения ФГМ в электронике, оптике, ядерной технике, медицине, где более важен градиент других свойств (показателя преломления, радиационной стойкости, диэлектрической проницаемости и пр.) [11, 14].

Структура градиентного материала в простейшем случае характеризуется анизотропным распределением одного компонента в объеме другого (для двухфазной системы). ФГМ может иметь химический (металл — металл, керамика) или физический (сплошной материал — поры, крупные — мелкие частицы) анизотропный характер. Распределение фазы и ее анизотропия могут быть описаны совокупностью функций в трехмерном евклидовом пространстве. В некоторых случаях имеются трудности в измерении самой функции концентрации, что требует многочисленных экспериментов и множества вычислений, особенно для материалов, полученных порошковой металлургией. Реальной альтернативой для описания и расчета ФГМ остается моделирование [10–14].

Например, разработанная микромеханическая модель [6, 12] была использована для описания и предсказания свойств некоторых ФГМ с произволь-

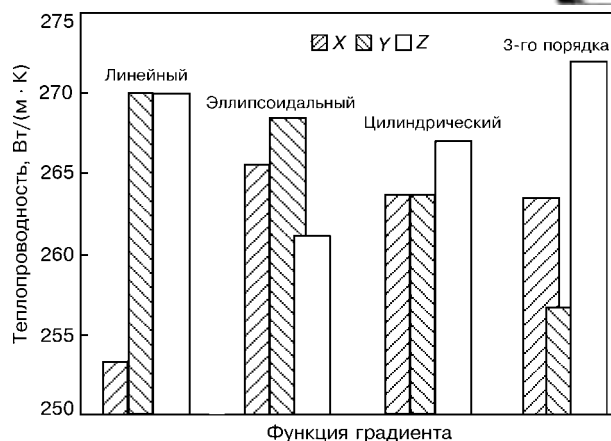


Рис. 1. Теплопроводность по осям X, Y и Z для различных функций распределения концентрации меди в ФГМ вольфрам-медь (общая объемная доля меди 0,5)

ным трехмерным градиентом концентрации компонента и их поведения в условиях испытаний. Проведенные расчеты по разработанным моделям и теоретическим положениям показали чувствительность предложенной модели к форме функции градиента концентрации в отличие от обычно используемых в теории композиционных материалов соотношений [15, 16].

Результаты вычислений согласно разработанному программному обеспечению были сопоставлены с другими подходами, обычно используемыми в теории композиционных соединений, типа правил смеси и других моделей для коэффициента термического расширения, теплопроводности, модуля упругости и сдвига. На рис. 1 показаны рассчитанные свойства ФГМ вольфрам-медь с различным типом функции распределения, что подтверждает чувствительность предложенной модели к виду и «форме» функции концентрации, в то время как другие соотношения учитывают только объемную концентрацию компонентов [15–17].

Преимуществом таких моделей является то, что предварительная оценка уровня напряжений может быть сделана еще до его экспериментального измерения без привлечения громоздких численных методов. Тем самым появляется возможность определения пути «оптимального» градиента ФГМ уже в начальных стадиях дизайна [10, 14].

Моделирование процессов получения ФГМ особенно эффективно при более сложных процессах ПМ, например, при спекании материалов с сильным взаимодействием фаз. При разработке модели спекания градиентных твердых сплавов указанная выше микромеханическая модель использовалась для вычисления механических и тепловых свойств ФГМ с произвольным трехмерным градиентом состава в заданных граничных условиях при соответствующем тепловом потоке перед расчетом непосредственно процесса спекания [18, 19]. На основании экспериментальных измерений и разработанных выше теоретических положений была создана компьютерная программа, позволяющая быстро оценить необходимые параметры процесса получения градиент-

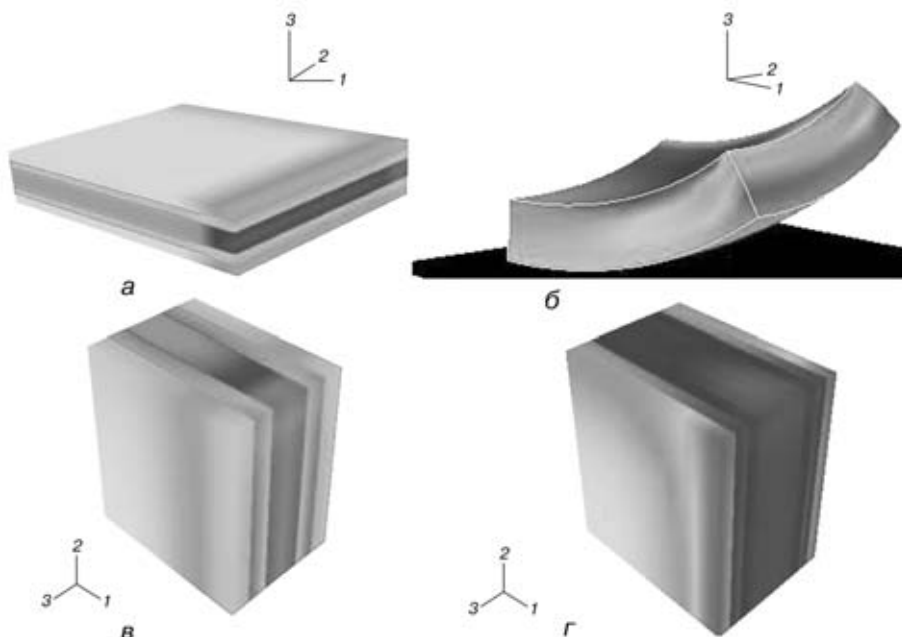


Рис. 2. Распределение напряжений в симметричной (а) и несимметричной (б) пластинах ФГМ после спекания, а также в симметричной пластине с малым (в) и большим (г) числом градиентных слоев [19, 20]

ных твердых сплавов. Для экспериментальной оценки модели был разработан оптический дилатометр, с помощью которого можно определять макроскопические величины смещения для образца непрерывно на протяжении всего процесса спекания. На рис. 2 показано распределение напряжений, возникающих вследствие неравномерного спекания ФГМ WC-Co. Количественные результаты показали, что разработанная для твердых сплавов модель правильно предсказывает плотность материала и изменение формы образца в ходе спекания. Использование адекватного моделирования позволяет существенно сократить необходимость проведения экспериментов.

В качестве другого примера практического применения ФГМ можно привести так называемые согласующие пластины (compliant pads), которые предназначены для снижения уровня напряжений в устройствах преобразования тепловой энергии в электрическую. В этих системах используется термоэлектрический эффект, основанный на свойстве

полупроводников генерировать разность потенциалов при соответствующем градиенте температур.

Практической проблемой реализации такого устройства является разность коэффициентов термического расширения полупроводников и металлических материалов, что вызывает большие термические напряжения. Введение согласующих ФГМ-пластин позволяет не только снизить уровень напряжений в несколько раз, но и создать заданную анизотропию электрической проводимости при достаточно изотропной теплопроводности [21, 22]. На рис. 3 показан опытный образец такой ФГМ-пластины, полученный в Хельсинском технологическом университете

методом порошковой металлургии и консолидированным в Японии способом электроискрового (плазменного) спекания под давлением [23].

Такие пластины предназначены для конвертирования ядерной энергии в электрическую. Разработанная в Японии концепция [21] ядерной электростанции на Луне предполагает бесперебойную ее работу в течение 20–30 лет. В этом случае обслуживание и замена агрегатов должны быть сведены к минимуму. Подобный реактор РАПИД-Л мощностью от 200 кВт занимает объем всего 24 м³ и поэтому может быть использован и на Земле. Работа реактора полностью автоматическая, так как в нем нет регулирующих стержней — вместо них используется принцип ртутного термометра, где роль ртути выполняет жидкий литий-6. Когда температура растет, литий расширяется и адсорбирует нейтроны более активно, замедляя реакцию. Жидкий теплоноситель циркулирует по контуру с помощью электромагнитного насоса. Термоэлектрические модули конвертируют часть тепла в электрическую энер-



Cu/MgO/Cu
ФГМ-образец

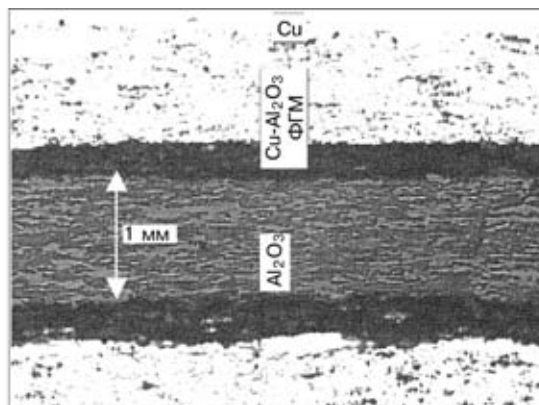


Рис. 3. Общий вид (слева) и структура ФГМ-пластины медь-оксид алюминия-медь [21, 22]

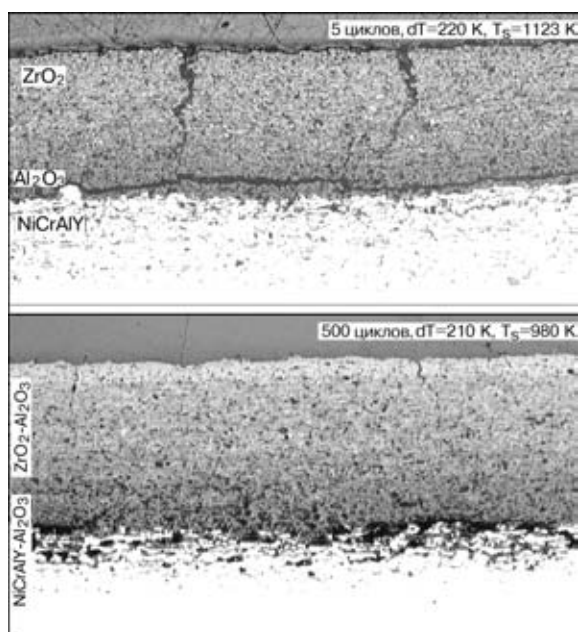


Рис. 4. Обычное (вверху) и ФГМ термозащитные покрытия после испытаний

гию, поступающую потребителю [24]. Таким образом, весь процесс происходит без привлечения каких-либо движущихся механизмов, а только на основании физических законов. Было показано [21, 22], что оптимизированный дизайн ФГМ-пластины позволяет принимать тепловой поток порядка 300 кВт/м^2 , что даже при нынешнем уровне КПД конверсии в 10 % позволяет обеспечить потребителей как теплом, так и электричеством. Более простая структура ФГМ и способ его получения позволяют снизить стоимость системы и повысить ее эффективность.

Одним из наиболее быстро развивающихся применений ФГМ является их использование в различных покрытиях (энергетика, газовые турбины, химическая промышленность и т.д.). В этих областях покрытия должны оказывать сопротивление высоким температурам, агрессивным средам и термомеханическим циклическим воздействиям. С точки зрения стоимости производства наиболее привлекательными являются относительно простые методы плазменного и газотермического напыления на воздухе. Состав, структура и дизайн ФГМ-покрытия сначала были оптимизированы с помощью моделей [25], учитывающих упругую и пластическую деформацию, геометрию компонента и условия работы. Полученные образцы были термоциклированы на специальном стенде в условиях изменения теплового потока от 0 до $0,85 \text{ МВт/м}^2$.

ФГМ-покрытия продемонстрировали существенно больший, чем обычные покрытия, срок службы (количество циклов до разрушения увеличилось в сотню раз) и отсутствие длинных горизонтальных трещин (рис. 4).

Микротрещины в области покрытия с более высокой долей керамической фазы играют благоприятную роль как релаксаторы напряжений (сниже-

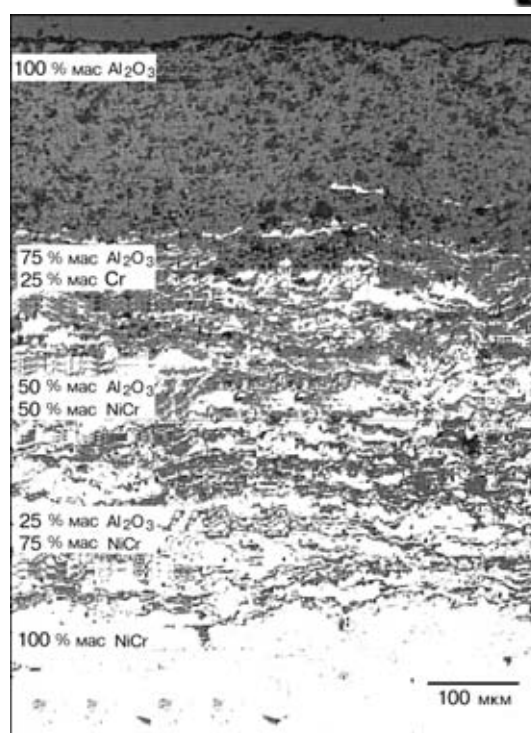


Рис. 5. Защитное градиентное покрытие на углеродистой стали [25]

ние напряжений в 3–8 раз по сравнению с эталонным образцом), одновременно снижающие теплопроводность всего покрытия. ФГМ-покрытия надежно защищают поверхность металла от окисления, что подтвердили длительные испытания. Отжиг на воздухе при 1000 °C в течение 330 ч показал, что под ФГМ-покрытием не произошло существенной диффузии хрома и образования шпинели, в то время как эталонный образец (дуплексное покрытие без ФГМ) имел 2–3-кратное обеднение металлического покрытия хромом.

Аналогичный подход был использован при разработке покрытий для химической промышленности (переработка материалов целлюлозного производства в так называемых содовых котлах). Эти покрытия должны работать несколько лет в расплавах и газовых атмосферах с высоким содержанием хлора, серы, соды и солей щелочных металлов.

Для данного покрытия (рис. 5) состав и структура были подобраны так, чтобы обеспечить сжимающие напряжения в керамическом слое, синергетическую пассивацию металлокерамического слоя и эффект замедления реакции коррозии вследствие создания отложений инертных продуктов коррозии в микропорах покрытия. После исследований было обнаружено, что сера, хлор и щелочные металлы практически отсутствуют в металлокерамическом слое ФГМ-покрытия [25]. В таких условиях дуплексные керамические покрытия не выдерживают возникающих напряжений, а специальная нержавеющая сталь начинает заметно разрушаться уже после 10... 20 часов.

ФГМ-покрытия показали существенные преимущества при защите углерод-углеродных волокнистых композитов. Потенциал использования этих



Свойства ФГМ-покрытий на углеродных композитах [26]

Параметры	Серийный материал	Опытный ФГМ
Предел прочности при 20 °С, МПа	200...350	370...400
Время термоциклирования на воздухе, ч (20 – 1500 – 20 °С, время цикла 20 мин)	27	200
Снижение предела прочности, %	20	0...2
Число термических циклов на воздухе:		
20 – 1350 – 20 °С за 2 мин	20...35	50
20 – 1100 – 20 °С за 5 ч	5*	4
20 – 600 – 20 °С за 1 ч	1...5*	20

* Материал разрушился

композитов обычно ограничивается низкой стойкостью углеродных волокон и матрицы к окислению при высоких температурах. Гомогенные или многослойные покрытия имеют ограниченный срок службы и не позволяют эксплуатировать изделия с достаточным уровнем надежности. Было предложено использовать концепцию ФГМ, чтобы получить многослойную структуру с различными уровнями функционального градиента [26]. В отличие от других методов, после получения материала в его структуре отсутствуют резкие границы между фазами. Поведение материала при циклическом окислении в области средних температур (500...700 °С), где обычные защитные механизмы (формирование слоев SiO₂ или силикатов) еще не работают, исследовали методом термогравиметрии (таблица). Заметного окисления углеродных волокон под ФГМ-слоем не обнаружено, а само ФГМ-покрытие не отслаивалось в течение испытаний и после них (при определении прочности образцов). Проведенные исследования показывают преимущества ФГМ для защиты углеродных композитов от окисления по сравнению с обычными материалами и гомогенными покрытиями [6, 26].

Аналогично ФГМ-покрытиям были разработаны решения для соединения керамики с металлами, предназначенного для работы в условиях высоких температур и механических напряжений (энергетические установки). Использование ФГМ в таких соединениях позволяет существенно снизить уровень термических напряжений разнородных материалов, например жаропрочного сплава IN-738 и керамики на основе Al₂O₃. Показано [6, 8, 10, 11], что изменение показателя анизотропии (функции распределения фазы в ФГМ) ведет к различной кинетике генерирования термических напряжений, что обуславливает более длительный срок службы таких соединений. Определены оптимальные параметры такого ФГМ-слоя и рассчитана динамика изменения напряжений для случая термического удара.

ФГМ продемонстрировали эффективность и в более «экзотических» применениях, например, в условиях термоядерного реактора. Конструкционные материалы, которые могут использоваться в реакторе, должны удовлетворять многим требованиям: высокое сопротивление тепловому удару, термичес-

кой усталости, высокая механическая прочность, стойкость против нейтронного облучения и др. Существенной характеристикой материалов является их влияние на параметры плазмы. Загрязнения плазмы снижают ее характеристики и их удаление производится путем разряда на диверторы. При разряде плазма вдоль линий магнитного поля демпфируется на пластины диверторов на очень короткое время, вызывая мгновенное испарение тонкого слоя материала [6, 16, 17].

Большая часть из этого испаренного материала осаждается обратно на поверхность, захватывая, таким образом, из плазмы нежелательные примеси. Релаксация термических напряжений была определена для ФГМ вольфрам-медь. В работе [27] исследована модель ФГМ-дивертора и определены термические напряжения в различных его частях, а также влияние градиента на их изменение. Использование разработанных теоретических и модельных положений [6,9–12,14–17] позволило произвести расчеты ФГМ вольфрам-медь для пластин диверторов и предложить оптимальный дизайн материала, позволяющий снизить уровень термических напряжений в 3–6 раз. Анализ показывает, что использование ФГМ в реакторах других конструкций, энергетических установках смежных областей машиностроения позволяет существенно повысить срок службы различных компонентов.

Таким образом, общая ситуация с развитием материаловедческих решений на основе ФГМ представляется достаточно интересной. Однако на сегодняшний день практическое использование ФГМ затрудняется недостатком данных об их применимости в тех или иных условиях работы. Первоначальный дизайн ФГМ предполагает расчет оптимального градиента некоторых свойств и состава. Этот градиент невозможно определить без знания точных требований к условиям применения этого материала. Если эти требования известны, то вторым важным вопросом является снижение стоимости производства ФГМ по сравнению с гомогенными материалами, имеющими, однако, более низкий уровень эксплуатационных свойств. С учетом тенденций повышения требований к материалам следует ожидать, что использование ФГМ-решений будет одним из широко применяемых направлений в материаловедении [28–30].

1. Федорченко И. М. Композиционные спеченные антифрикционные и фрикционные материалы для узлов трения // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. — Киев: Наук. думка 1998. — С. 402–410.
2. Новые композиционные материалы функционального назначения и технология их получения / Л. В. Коваленко, В. И. Антипов, Л. В. Виноградов, Э. М. Лазарев // Институту металургії і матеріалознавства ім. А. А. Байкова 60 лет: Сб. науч. трудов. — М.: Элиз, 1998. — С. 254–268.
3. Лякшиев Н. П. Конструкционные и некоторые функциональные материалы. Настоящее и будущее // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. — Киев: Наук. думка, 1998. — С. 284–296.
4. Сталь на рубеже столетий / Под науч. ред. Ю. С. Карабасова. — М.: МИСиС, 2001. — 664 с.
5. Knott J. F. The structural integrity of the new «advanced» materials. // Modern Science of Materials of the 21st century. — Kiev: Naukova Dumka, 1998. — P. 473–482.



6. *Гасик М. М.* Теоретические и технологические основы функциональных градиентных материалов. — Днепропетровск: ГНПП Системные технологии, 1997. — 121 с.
7. *Cherradi N., Kawasaki A., Gasik M.* Worldwide trends in functional gradient materials research and development // *Compos. Eng.* — 1994. — 4, N 8. — P. 883–894.
8. *Получение функциональных градиентных материалов методами порошковой металлургии: Европейский проект COST-503* / М. М. Гасик, К. Р. Лилиус, Н. Шерради и др. // *Пробл. спец. электрометаллургии.* — 1996. — № 1. — С. 61–66.
9. *Hirai T.* Materials science and technology: A comprehensive treatment / Ed. R. J. Brook. — VCH Verlags GmbH. Germany. — 1996. — **Vol. 17B** — P. 293–341.
10. *Functionally graded materials* / Eds. Y. Miyamoto, B. Rabin, W. Kaysser, R. Ford. — Kluwer Acad. Publishers. — Netherlands. — 1999. — 320 p.
11. *Functionally graded materials 2000* / Eds. K. Trumble, K. Bowman, I. Reimanis, S. Sampath // *Ceramic Transactions.* American Ceramics Society. — USA, 2001. — **114**. — 810 p.
12. *Gasik M.* Principles of functional gradient materials and their processing by powder metallurgy // *Acta Polytechn. Scand.* — 1995. — **226**. — 73 p.
13. *Gasik M., Cherradi N., Kawasaki A.* FGM components — PM meets the challenge // *Metal Powder Rep.* — 1996. — **12**. — P. 28–32.
14. *Suresh S., Mortensen A.* Fundamentals of functionally graded materials. — IOM Communications Ltd. — London. — 1998. — 166 p.
15. *Gasik M., Lilius K.* Evaluation of properties of W-Cu functional gradient materials by micromechanical model // *Computat. Mater. Sci.* — 1994. — N 3. — P. 41–49.
16. *Гасик М. М., Лилиус К. Р., Острик П. Н.* Моделирование свойств функциональных градиентных материалов // *Пробл. спец. электрометаллургии.* — 1997. — № 4. — С. 43–47.
17. *Ueda S., Gasik M.* Thermo-elasto-plastic analysis of W-Cu functionally graded materials subjected to a uniform heat flow by micromechanical model // *J. Thermal Stresses.* — 2000. — **23**. — P. 395–409.
18. *New approach to the solution of the local stress problem in FGM hardmetals* / M. Gasik, Y. Bilotsky, N. Cherradi, A. Kawasaki // *Proc. Int. P/M Conf. EuroPM-96.* — EPMA. — Stockholm (Sweden). — 1996. — P. 263–269.
19. *Gasik M. M., Zhang B.* A constitutive model and FE simulation for the sintering process of powder compacts // *Computat. Mater. Sci.* — 2000. — **18**. — P. 93–101.
20. *Sintering of hardmetals in different conditions: experimental results of 2-D dilatometry and computer simulations* / M. Gasik, B. Zhang, M. Kaskiala, J. Ylikeraala. // *Proc. 15th Intern. Plansee Seminar.* — Plansee AG. — Austria. — 2001. — **2**. — P. 351–363.
21. *Kambe M.* High energy density thermoelectric energy conversion unit by using FGM compliant pads // *Mater. Sci. Forum.* — 1999. — **308–311**. — P. 653–658.
22. *Gasik M., Friman M., Kambe M.* Modelling of alumina/copper functionally graded material // *Ceramic Transactions.* Amer. Ceram. Soc. — USA, 2001. — **114**. — P. 553–559.
23. *Tokita M.* Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering // *Mater. Sci. Forum.* — 1999. — **308–311**. — P. 83–88.
24. *Hadfield P., Fitzpatrick M.* Mini nuclear reactor could power apartment blocks // *New Scientist.* — 22.08.2001.
25. *Porosity introduced functionally graded coatings using HVOF spraying system* / N. Nomura, M. Gasik, K. Korpiola et al // *Proc. 4th Pacific Rim Conf.* — Hawaii. — USA. — Publ. Japan Institute of Metals. — 2001. — **2**. — P. 2235–2238.
26. *Popov A., Gasik M.* High-temperature oxide ceramic coatings on carbon-carbon composites // *Surface engineering.* — Oberursel (Germany): DGM. — 1993. — P. 205–209.
27. *Гасик М. М.* Структура, свойства и применение функциональных градиентных материалов в экстремальных условиях // *Докл. Нац. академии наук Украины.* — 1998. — № 4. — С. 135–140.
28. *Miyamoto Y.* Review of the FGM project // *FGM News.* — 1994. — **24**, N 9. — P. 28–31.
29. *Ilschner B.* Lessons learned in 7 years of FGM research in Lausanne // *Functionally Graded Materials: Proc. of the 4th Intern. Symp. FGM'96, Tsukuba, Japan* / Eds. Y. Miyamoto and I. Shiota. — Elsevier Science Publ. — 1997. — P. 15–20.
30. *Rödel J., Neubrand A.* The state of FGM research in Germany // *FGM News.* — 1998. — **7**, N 37. — P. 6–9.

Хельсинский технологический университет,

Эспоо, Финляндия

Национальная металлургическая академия Украины,

Днепропетровск

Поступила 06.11.2002