

УДК 536.423.1

Экспериментально-расчетное исследование возможности получения аморфных сплавов при взрывной фрагментации горячих капель в низкокипящем охладителе*

Ю.П. Ивочкин, Т.И. Бородина, А.Н. Казаков, И.О. Тепляков

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, 125412, Россия
e-mail: vortex@iht.mpei.ac.ru; borodina@ihed.ras.ru; kazakoffalex09@gmail.com; igor.teplyakov@mail.ru

DOI: 10.34759/tpt-2020-12-3-136-142

Поступила в редакцию 30.12.2019

После доработки 17.02.2020

Принята к публикации 19.02.2020

Рассмотрен вопрос получения аморфных металлов и сплавов методом, основанным на взрывной фрагментации раскаленных жидкометаллических капель в среде низкокипящего охладителя. Представлены результаты экспериментов, выполненных в обоснование разрабатываемой технологии. Опыты проведены при комнатной температуре охладителя (дистиллированная вода) и нагреве металла до 300–900°C. В качестве материала образцов использовались низкоплавкие металлы: олово, свинец, цинк и алюминий. С помощью рентгенодифракционного анализа исследована структура образующихся осколков. Показано, что аморфное состояние осколков дробления достигается только в процессе тонкой фрагментации расплава при взрывной смене режимов кипения охладителя.

Ключевые слова: аморфные металлы, паровой взрыв, фрагментация, скорость охлаждения, кипение, теплообмен.

Введение

Аморфные металлы (АМ) называют материалами 21 века. Эти материалы, обладая уникальными магнитными и механическими характеристиками [1], также отличаются повышенной способностью (на 50% и более, чем кристаллические структуры сплавов) к накоплению водорода [2]. Последнее обстоятельство делает аморфные металлы привлекательными для использования в водородной энергетике при создании металлгидридных накопителей этого газа.

В научно-технической литературе описаны разнообразные методы получения аморфных сплавов. Наиболее разработанные способы (некоторые из них представлены в табл. 1) основаны на сверхбыстром охлаждении расплавленно-

го вещества. Определяющей характеристикой подобных процессов является скорость охлаждения расплава, которая, как видно из таблицы, может достигать $\sim 10^{10}$ К/с.

Следует отметить, что изготовить аморфные металлы способами, представленными в табл. 1, технологически достаточно сложно. Поэтому особый интерес с точки зрения упрощения технологии их изготовления в условиях больших скоростей охлаждения (до $\sim 10^9$ – 10^{10} К/с) представляет относительно новый метод, основанный на взрывной фрагментации перегретого расплава при взаимодействии с холодной жидкостью, например, с водой [3]. В настоящее время в литературных источниках имеется большое количество работ, посвященных изучению фрагментации расплава металла при контакте с охладителем и связанных с проблемой предотвращения паровых взрывов в промышленности, атомной энергетике, металлургии

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-01497).

и химической промышленности (см., например, [4–6]). Однако вопрос о возможном полезном использовании этого взрывного процесса для получения аморфных материалов в них практически не рассматривается. Кроме того, несмотря на многочисленные усилия, до сих пор до конца не ясен механизм дробления капель.

В статье представлены результаты экспериментально-расчетных исследований, выполненных в обоснование возможности разработки и применения этой, на наш взгляд, перспективной технологии получения новых материалов.

1. Оценка скорости охлаждения при взрывной фрагментации расплава

Предварительно, с целью оценки применимости вышеизложенного подхода была численно решена модельная задача об охлаждении тела потоком жидкости в следующей постановке: рассматривается металлический шар радиусом r_0 с начальной температурой T_0 , с заданными свойствами материала – теплопроводностью λ , плотностью ρ , теплоемкостью C_p ; шар обтекается потоком жидкости температурой $T_{ж}$ со скоростью U , при этом на поверхности реализуется граничное условие третьего рода, т.е. считается заданным коэффициент теплоотдачи α .

Одномерное уравнение теплопроводности без внутренних источников имеет вид:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Theta}{\partial r} \right),$$

где $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$ – температуропроводность материала;

$\Theta = \frac{T - T_{ж}}{T_0 - T_{ж}}$ – относительная избыточная температура;

t – время; $R = \frac{r}{r_0}$ – относительный радиус.

Его решение [6] записывается как:

$$\Theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n) \sin(\mu_n R)}{(\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n) \mu_n R} \times \exp(-\mu_n^2 Fo), \quad (1)$$

где $Fo = \frac{at}{r_0^2}$ – число Фурье; μ_n – корень характеристического уравнения:

Таблица 1. Некоторые способы получения аморфных металлов и их характеристики [2]

Способ получения	Размер частиц	Скорость охлаждения, К/с
Вакуумная конденсация пара на подложке	Покрытие до 1 мкм	10^7-10^{10}
Контакт расплава с неподвижной стенкой	Капли 0.1 мкм – 1 мм	10^4-10^{10}
Контакт расплава с движущейся стенкой	Чешуйки 1–100 мкм Покрытия до 1 мм	10^5-10^8
Двухстороннее охлаждение	Фольги 5–200 мкм	10^4-10^7
Контакт струи расплава с вращающейся стенкой	Лента 5 мкм – 2 мм	10^4-10^7
Лазерное плавление поверхности	Покрытие до 20 мкм	10^5-10^{10}

Таблица 2. Характерные значения основных параметров процесса взрывной фрагментации капли

Амплитуда давления, $P \cdot 10^{-5}$, Па	Время фрагментации t , мкс	Размер частиц D , мкм	Скорость частиц W , м/с
10	10–50	1–1000	1–50

$$\operatorname{tg} \mu_n = -\frac{\mu_n}{\operatorname{Bi} - 1}, \quad (2)$$

$\operatorname{Bi} = \frac{\alpha r_0}{\lambda}$ – число Био.

Число Нуссельта для обтекания шара записывается как:

$$\operatorname{Nu} = \frac{2\alpha r_0}{\lambda},$$

связь со скоростью и свойствами жидкости выражается формулой [7]:

$$\operatorname{Nu} = 2 + 0.6 \operatorname{Re}^{0.5} \operatorname{Pr}^{0.33},$$

где $\operatorname{Re} = \frac{2Ur_0}{\nu}$ – число Рейнольдса; Pr – число

Прандтля.

Информация о характерных значениях скорости разлета частиц и их размерах при взрывной фрагментации расплава представлены в табл. 2. Эти данные определялись на основе анализа результатов комплексных экспериментальных исследований, проведенных в работах [8, 9].

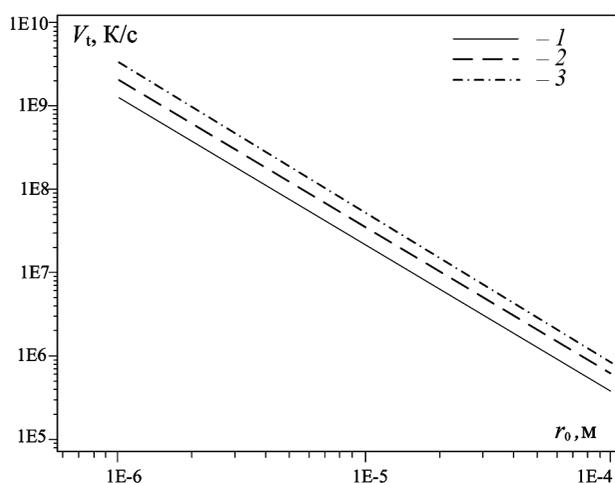


Рис. 1. Зависимость скорости охлаждения от радиуса шара при различных скоростях его движения: 1 – 1 м/с; 2 – 10; 3 – 50

Полагая, что скорость разлета фрагментов находится в интервале 1–50 м/с, можно получить кривые охлаждения и определить характерную скорость остывания образца. На рис. 1 представлены зависимости скорости охлаждения шара V_c от его размера для различных скоростей обтекания, полученные из аналитического решения (1); входящее в (1) трансцендентное уравнение (2) решалось численно.

Учитывая, что при тонкой фрагментации жидкометаллических капель достаточно просто получить частицы размером 10–100 мкм, можно предположить, что подобный процесс позволяет получить многие материалы с аморфной структурой.

2. Экспериментальные установки и методика исследований

Для экспериментальной проверки предположений, описанных выше, были проведены эксперименты двух типов. Упрощенная схема установки, на которой был выполнен эксперимент первого типа, показана на рис. 2.

Важнейшей частью этой установки является нагревательный элемент – индуктор, питание которого осуществляется от специально разработанного лабораторного источника высокочастотных колебаний – инвертора. В целях улучшения эксплуатационных характеристик изготовленный прибор был дополнен устройствами фазовой автоподстройки системы и скоростной защиты силовых транзисторов от превышения тока, а также специальным импульсным регулятором, позволяющим управлять мощностью

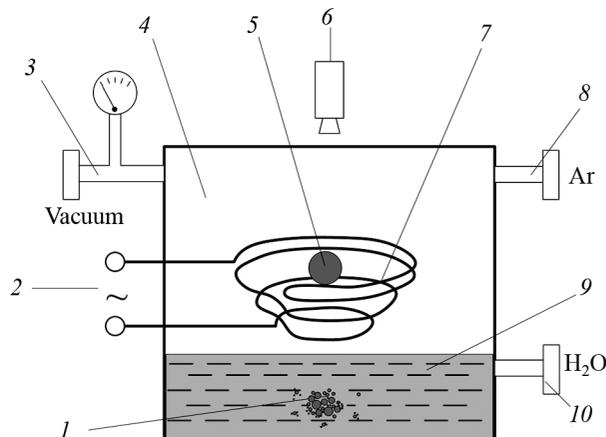


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – осколки капли; 2 – источник питания; 3 – вакуумная система; 4 – рабочая емкость; 5 – образец – металлический шар; 6 – видеокамера; 7 – индуктор; 8 – система заполнения инертным газом; 9 – вода; 10 – система наполнения водой

инвертора с помощью персонального компьютера. Подобные доработки позволяют обеспечить устойчивую работу высокочастотного (250 кГц) индуктора и проводить исследования процесса плавки различных металлических образцов в лабораторных условиях при температурах ~1600°C.

Эксперимент первого типа протекал следующим образом. Твердый образец помещался в зазор индуктора и затем в левитирующем состоянии разогревался до температуры, несколько превышающей температуру плавления металла. Далее происходило отключение электропитания индуктора, после чего жидкометаллическая капля падала в холодную дистиллированную воду. Нагрев образца осуществлялся в среде инертного газа – аргона. Эксперимент записывался на видеокамеру. Температура поверхности нагретого образца оценивалась по показаниям пирометра. Основные преимущества проведения экспериментов подобным образом заключались в точном определении начальных параметров фрагментирующей капли и отсутствии соприкосновения расплавленного металла с поверхностью тигля.

В опытах второго типа металлические образцы (олово, свинец, цинк, алюминий), расположенные в графитовом тигле, нагревались до расплавленного состояния в печи электросопротивления. Затем расплавленный металл в форме струи выливался из тигля в объем с водой комнатной температуры. Плавление и разливка металла осуществлялась в инертной среде аргона.

Контроль температуры воды и расплавов осуществлялся с помощью хромель-алюмелевых термопар. Видеосъемка процесса проводилась со скоростью видеозаписи до 10^3 кадр/с.

Фазовый состав образцов после дробления исследовался методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на отечественной установке типа ДРОН-2 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Результаты исследований дополнительно контролировались с помощью дифрактометра Thermo ARL X'TRA (интервал углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° и временем выдержки в точке 0.5 с). Обработка экспериментальных рентгенограмм проведена с использованием программы CrystalImpactMatch и базы данных JCPDS PDF-2.

3. Результаты исследований

Проведенные исследования подтвердили, что легкоплавкие металлы – олово и свинец – легко и взрывным образом дробятся при падении в воду комнатной температуры. Характерный вид образующихся осколков капель свинца и олова в зависимости от их начальной темпе-

ратуры нагрева показаны на рис. 3. Степень фрагментации (отношение раздробленной массы к массе всего падающего расплава) зависит, в основном, от начальной температуры жидкометаллической капли и увеличивается с повышением температуры. Полная фрагментация расплавов, сопровождающаяся максимальными импульсами давления, амплитуда которых может составлять несколько десятков атмосфер, происходит при достижении температуры расплава $T \sim 900^\circ\text{C}$ и выше. Фрагменты расплава имеют, в основном, пористую, фрактальную (повторяющуюся) структуру с характерным размером несколько десятых долей миллиметра. Подобный вид фрагментов с большим основанием позволяет предположить, что механизм взрывного дробления при «тонкой» фрагментации расплава может быть обусловлен, в первую очередь, кавитационно-акустическим эффектом, вызванным отражением ударных волн внутри жидкометаллической капли [11]. Однако это утверждение требует дальнейшего экспериментально-расчетного подтверждения посредством детального определения полей давления в объеме расплава.

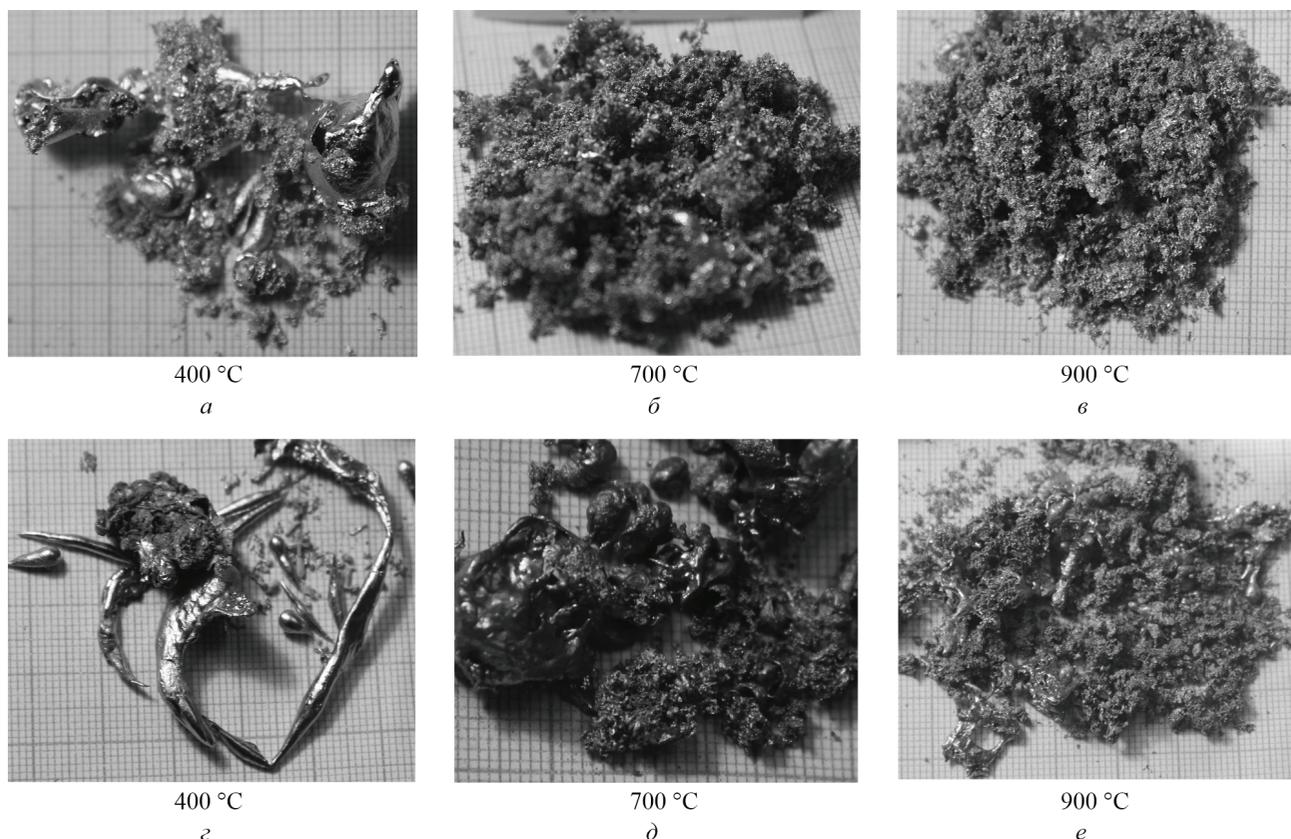


Рис. 3. Фотографии фрагментов расплавов олова (а, б, в) и свинца (з, д, е) при различной температуре расплава

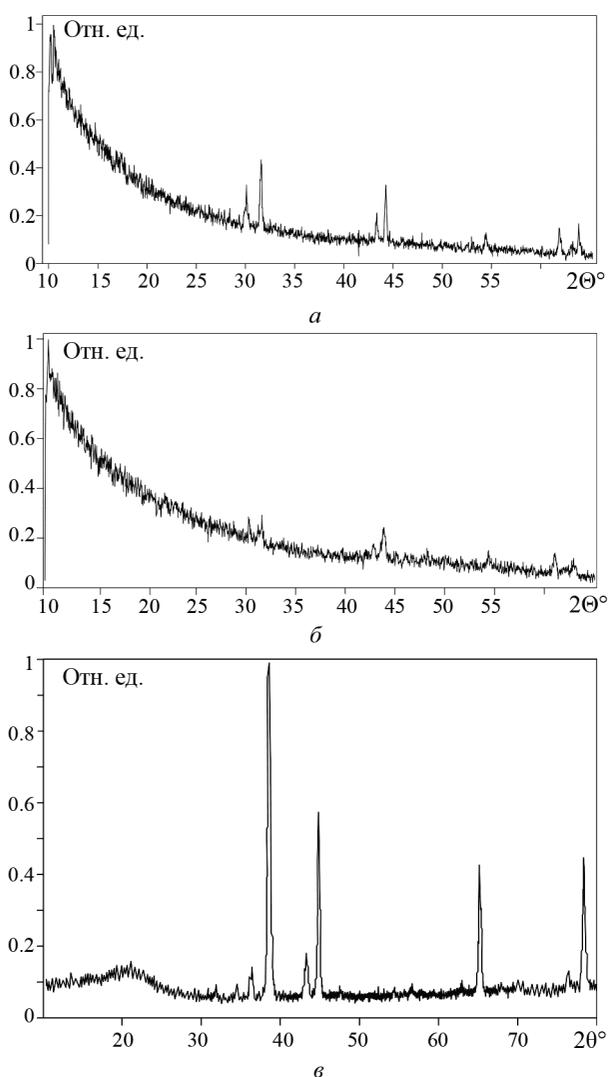


Рис. 4. Характерный вид дифрактограмм фрагментов: *a* – олово; *б* – свинец с добавкой (~15%) олова; *в* – алюминий

Результаты рентгенофазового анализа осколков дробления подтвердили возможность получения аморфных металлов взрывной фрагментацией при смене режимов кипения охладителя. В частности, на рис. 4 *a, б* представлены дифрактограммы, которые получены при фрагментации двух легкоплавких металлов – олова и сплава свинца-олова (олово ~15%), падающих в воду комнатной температуры (15°C). Начальная температура расплавленных капель 900°C.

Вид осколков металлов, образующихся в процессе тонкой фрагментации расплавов, показан на фотографиях, представленных на рис. 3, *в, е*. Следует отметить, что процесс дробления капель сопровождался резкими импульсами давления, амплитуда которых, по нашим представлениям, составляла десятки атмосфер.

Анализируя результаты, представленные на рис. 4, можно видеть, что в обоих образцах дробленных олова и свинца доминирует аморфное вещество. В образце олова, дробленного при температуре 900°C, доля аморфного состояния составляет ~70% массы, а количество хорошо кристаллизованного β -Sn, соответственно, менее 30% мас.

В образце сплава свинца-олова, дробленного в воде, доля кристаллической фазы не превышает 5% мас. Остальная часть материала находится в аморфном состоянии. В образцах также присутствует незначительная часть $PbCO_3$, что обусловлено, по-видимому, взаимодействием свинца со стенками графитового тигля при столь высокой температуре расплава.

В опытах с алюминием нам не удалось осуществить режим «тонкой» фрагментации расплава в исследуемой температурной области $T < 900^\circ C$. Результаты рентгенофазового анализа, представленного на рис. 4, *в* свидетельствует о кристаллической структуре образующихся крупных фрагментов алюминия. Последнее обстоятельство подтверждает предположение, что аморфная структура образуется лишь в процессе тонкой взрывной фрагментации расплава.

Заключение

В настоящее время наиболее разработанные способы получения аморфных металлов основаны на сложных и дорогостоящих технологиях сверхбыстрого (10^4 – 10^{10} К/с) охлаждения расплавов. В представленной статье описан относительно простой и технологичный способ получения аморфных металлов взрывной фрагментацией раскаленных жидкометаллических капель при их падении в охладитель (холодную дистиллированную воду). Проведенные численные оценки показали, что с большим запасом этим способом можно обеспечить требуемые значения скорости охлаждения в условиях, когда фрагменты капель имеют размеры ~1–100 мкм. Результаты анализа литературных данных по паровым взрывам свидетельствуют, что реальные осколки, которые образуются при тонкой фрагментации расплавов, обладают подобными размерами.

Эксперименты по проверке работоспособности предложенного метода получения аморфных металлов были выполнены двумя способами, в которых металлические образцы,

падающие в холодную воду, плавилась: либо в подвешенном (левитирующем) состоянии с помощью индукционного нагрева, либо в тигле электропечи сопротивления. Результаты исследований, проведенных в диапазоне изменения начальной температуры образцов 300–900°C, подтвердили возможность моделирования фрагментации капель легкоплавких металлов с помощью разработанной методики. Характер протекания фрагментации (взрывная или спокойная) и степень дробления капель, формы и размеры осколков определяются, главным образом, состоянием (окисленностью) поверхности расплава и его температурой. Минимальные радиусы образующихся частиц при тонкой фрагментации не превышали нескольких микрометров, а скорость их разлета при взрывном разрушении капли может достигать десятки метров в секунду.

Результаты рентгенодифракционного исследования осколков дробления олова и свинца подтверждают наличие аморфной структуры фрагментов, образующихся в процессе тонкой фрагментации расплавов при взрывной смене режимов кипения охладителя. Вопрос о получении по разработанной методике аморфных структур из металлов с более высокими температурами плавления требует дальнейшего более детального экспериментально-расчетного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz D.** Metastable solids from undercooled melts // Pergamon Materials Series. 2007. V. 10. P. 1–432.
2. **Судзюки К., Фудзимори Х., Хасимото К.** Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
3. **Furuya M.** Method for producing amorphous metal, method and apparatus for producing amorphous metal fine particles, and amorphous metal fine particles / Patent No. US 7,008,463 B2 Mar. 7, 2006.
4. **Eckhoff R.K.** Water vapour explosions – A brief review // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2016. V. 40. P. 188–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2015.11.017>
5. **Cronenberg A.W., Benz R.** Vapor explosion phenomena with respect to nuclear reactor safety assessment // Advances in Nuclear Science and Technology. 1980. V. 12. P. 247–334.
6. **Berthoud G.** Vapor explosions // Annual Review of Fluid Mechanics. 2000. V. 32. P. 573–611.
7. **Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С.** Теплопередача. М.: Энергоиздат, 1981. 415 с.
8. **Nelson I.S., Duda P.M.** Steam explosions experiments with single drops of iron oxide melted with CO₂ – laser // High Temperature – High Pressure. 1982. V. 14. P. 259–281.
9. **Pak H.S., Hanson R.C., Sehgal D.R.** Fine fragmentation of molten droplet in subcooled water due to vapor explosion observed by X-ray radiography // Experimental Thermal and Fluid Science. 2005. V. 29. P. 351–363.
10. **Dullforce T.E., Buchanan D.J., Perckover R.S.** Self-triggering of small-scale fuel-coolant interactions: I. Experiments // Journal of Physics D: Applied Physics. 1974. V. 9. P. 1295–1303.
11. **Kazimi M.S., Autruffe M.I.** On the mechanism for hydrodynamic fragmentation // Transactions of the American Nuclear Society. 1978. V. 27. P. 321–322.

Experimental and calculated study of the possibility of producing amorphous alloys at the explosive fragmentation of the hot drops in a low-boiling cooler

Yu.P. Ivochkin, T.I. Borodina, A.N. Kazakov, I.O. Teplyakov

Joint Institute for High Temperatures RAS, Moscow, 125412, Russia

e-mail: vortex@iht.mpei.ac.ru; borodina@ihed.ras.ru;

kazakoffalex09@gmail.com; igor.teplyakov@mail.ru

The presented article describes a relatively simple and technologically advanced method for producing amorphous metals by explosive fragmentation of incandescent liquid metal droplets when they fall into the cooler (cold distilled water). The numerical estimates showed that with a large margin this method can provide the required values of the cooling rate under conditions when the droplet fragments are ~ 1–100 μm in size. The results of the analysis of literature data on steam explosions indicate that the real fragments that form during the fine fragmentation of melts have similar sizes. The experiments to verify the operability of the proposed method for producing amorphous metals were performed in two ways in which metal samples falling in cold water were melted either in a suspended (levitating) state using induction heating, or in a crucible of an electric resistance furnace. The results of studies conducted in the range of changes in the initial temperature of the samples from 300 to 900°C confirmed the possibility of modeling the fragmentation of droplets of fusible metals using the developed technique. The na-

ture of the fragmentation (explosive or quiet) and the degree of fragmentation of the droplets, the shape and size of the fragments are determined mainly by the state (oxidation) of the melt surface and its temperature. The minimum radii of the resulting particles during fine fragmentation did not exceed a few micrometers, and the speed of their expansion during explosive destruction of the droplet can reach tens of meters per second. The results of an X-ray diffraction study of tin and lead fragments confirm the presence of an amorphous structure of fragments formed during the fine fragmentation of melts during an explosive change in the boiling conditions of a cooler.

Keywords: amorphous metals, steam explosion, fragmentation, cooling rate, boiling, heat exchange.

REFERENCES

1. **Herlach D.M., Galenko P., Holland-Moritz D.** *Metastable Solids from Undercooled Melts*. Pergamon Materials Series. 2007. Vol. 10. 432 p.
2. **Suzuki K., Fujimori H., Hashimoto K.** *Amorfnye metally*. Pod. red. C. Masumoto [Amorphous metals. Ed. C. Masumoto]. Moscow: Metallurgiya, 1987. 328 p. In Russ.
3. **Furuya M.** *Method for producing amorphous metal, method and apparatus for producing amorphous metal fine particles, and amorphous metal fine particles*. Patent US, No 7,008,463, 2006.
4. **Eckhoff R.K.** Water vapor explosions – A brief review. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, vol. 40, pp. 188–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlpi.2015.11.11.017>.
5. **Cronenberg A.W., Benz R.** Vapor explosion phenomena with respect to nuclear reactor safety assessment. *Advances in Nuclear Science and Technology*, 1980, vol. 12, pp. 247–334.
6. **Berthoud. G.** Vapor explosions. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2000, vol. 32, pp. 573–611.
7. **Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S.** *Teploperedacha* [Heat transfer]. Moscow: Energoizdat, 1981. 415 p. In Russ.
8. **Nelson L.S., Duda P.M.** Steam explosions experiments with single drops of iron oxide melted with CO₂ – laser. *High Temperature – High Pressure*, 1982, vol. 14, pp. 259–281.
9. **Pak H.S., Hanson R.C., Sehgal D.R.** Fine fragmentation of molten droplet in subcooled water due to vapor explosion observed by X-ray radiography. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2005, vol. 29, pp. 351–363.
10. **Dullforce T.E., Buchanan D.J., Perckover R.S.** Self – triggering of small – scale fuel – coolant interactions: I. Experiments. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1974, vol. 9, pp. 1295–1303.
11. **Kazimi M.S., Autruffe M.I.** On the mechanism for hydrodynamic fragmentation. *Transactions of the American Nuclear Society*, 1978, vol. 27, pp. 321–322.