

УДК 669.046:539.213

А. Н. Головачев, канд. техн. наук, доцент, e-mail: golartem@ukr.net

Г. А. Сребрянский*, канд. техн. наук, ст. преподаватель,
e-mail: amorphus@ukr.net

Национальная металлургическая академия Украины, Днепро

*Никопольский техникум Национальной металлургической академии Украины,
Никополь

АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ВЫПЛАВКИ ИСХОДНОЙ ЗАГОТОВКИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

В статье рассмотрены различные технологии выплавки исходной заготовки аморфных сплавов. Проанализированы технологические аспекты выплавки и разлива сплава по «ампульной» схеме (1–2 кг) и большими объемами (50 кг и более). Сделан акцент на использовании шихты, составленной, преимущественно, из побочных продуктов металлургического производства и ферросплавов вместо чистых компонентов. Выбор футеровки тигля печи и керамики сопла определяется составом сплава. Показана необходимость обработки расплава непосредственно в тигле установки получения ленты.

Ключевые слова: исходная заготовка, аморфный сплав, выплавка, шихта, установка, лента.

У статті розглянуто різні технології виплавки вихідної заготовки аморфних сплавів. Проаналізовано технологічні аспекти виплавки і розливання сплаву по «ампульній» схемі (1–2 кг) і більшими об'ємами (50 кг і більше). Зроблено акцент на використанні шихти, скомпонованої, переважно, з побічних продуктів металургійного виробництва і феросплавів замість чистих компонентів. Вибір футеровки тигля печі і кераміки сопла визначається складом сплаву. Показано необхідність обробки розплаву безпосередньо в тиглі установки одержання стрічки.

Ключові слова: вихідна заготівка, аморфний сплав, виплавка, шихта, установка, стрічка.

Various technologies for melting the initial billet of amorphous alloys are considered. The technological aspects of melting and pouring of the alloy according to the «ampoule» scheme (1–2 kg) and large volumes (50 kg and more) are analyzed. The accent is made on the use of charge, composed mainly of by-products of metallurgical production and ferroalloys instead of pure components. The choice of the lining of the furnace crucible and the nozzle ceramic is determined by the composition of the alloy. It is shown that it is necessary to treat the melt directly in the crucible of the tape production plant.

Keywords: initial blank, amorphous alloy, smelting, burden, installation, tape.

Развитие современной техники и технологий требует производства металлургических материалов, обладающих качественно новыми технико-эксплуатационными характеристиками. Для этой цели используют модифицирование и легирование расплава, создание композитов, термическую и химико-термическую обработки и другие, которые

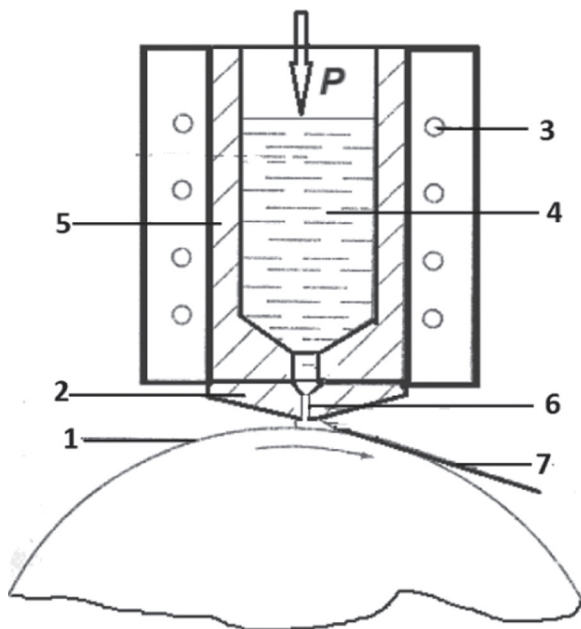
еще не исчерпали своих возможностей и являются актуальными для широкого спектра сталей и сплавов. Однако, предложенные меры не всегда удовлетворяют современным требованиям. Поэтому все чаще применяют методы целенаправленного воздействия на структуру металлов и сплавов методом сверхбыстрой закалки расплава (10^4 – 10^6 К/с). Он позволяет устранять ликвацию, получать очень мелкое зерно и пересыщенные твердые растворы, а в ряде сплавов – твердое аморфное состояние с хаотичным расположением атомов. Объемы производства аморфных сплавов постоянно растут, вытесняя марочные аналоги сталей, имеющих кристаллическую решетку, благодаря уникальному сочетанию свойств (физических, механических и коррозионных).

На сегодняшний день наиболее широко используются аморфные сплавы систем Fe–B, Fe–Si–B, Fe–B–P–C, Fe–Si–B–C, Fe–Si–B–P–C (в разных соотношениях) с добавками никеля, хрома, кобальта в целых процентах (от 3 до 40 %), а также нанокристаллические сплавы («Finemet») с добавками в эти системы меди, марганца, ниобия в количестве до 1–3 %. Основная масштабная область применения обоих групп сплавов – электротехника, так как их магнитные свойства конкурируют или превышают таковые у пермаллоев и ферритов [1–3].

Влияние металлоидов на свойства аморфных сплавов различное. Например, на термическую стабильность наибольшее влияние оказывают кремний и бор, наибольшей прочностью обладают сплавы с бором и углеродом, а коррозионная стойкость зависит от концентрации хрома и фосфора.

Способность сплава к аморфизации определяется двумя основными условиями: отношением $T_c/T_{пл}$ (где T_c – температура стеклования, $T_{пл}$ – температура плавления) [1, 2] и величиной переохлаждения [1], которая возрастает с увеличением скорости охлаждения. Отношение $T_c/T_{пл}$ в идеале должно приближаться к единице, но химический состав сплава мало влияет на T_c . Металлоиды-аморфизаторы понижают $T_{пл}$ и тем самым снижают критическую скорость охлаждения для образования аморфного состояния [2]. Их присутствие в сплаве в количествах, близких к эвтектическому (единично или в сочетании с другими), позволяет значительно снизить критическую скорость охлаждения расплава. Так как основной промышленный сортament аморфных сплавов (лента, проволока, волокно и порошок) микронных сечений (15–60 мкм), то соблюдается и второе условие перехода сплава в аморфное состояние – высокая скорость охлаждения.

Для практического использования магнитных свойств аморфных и нанокристаллических сплавов в электротехнических устройствах основную долю сортамента составляет лента. Она формируется на быстро движущейся теплопроводящей поверхности, в качестве которой обычно используют вращающийся барабан-холодильник. Ширина ленты определяется геометрией сопла, расположенного в непосредственной близости от поверхности барабана (рисунок).



Принципиальная схема получения аморфной ленты: 1 – барабан-холодильник, 2 – сопло, 3 – индукционный нагреватель, 4 – расплав, 5 – тигель, 6 – канал сопла, 7 – лента; P – избыточное давление на расплав; стрелкой показано направление вращения барабана

Большинство характеристик этого нового класса металлургических материалов достаточно изучены [2] и нашли практическое применение. Однако расширение их использования в различных областях ограничивается отсутствием рационального экономически обоснованного подхода к промышленному производству. В частности, физико-механические характеристики аморфного сплава, как и подавляющего большинства металлургической продукции, формируются на стадии его выплавки. При этом недопустимость колебаний химического состава по элементам-аморфизаторам (для магнитных свойств до $\sim 0,03\text{--}0,05\%$) указывает на целесообразность специфического подхода к выплавке исходной заготовки. Такой подход обусловлен тесной взаимосвязью состава исходной заготовки с ее литейными характеристиками при разливе в ленту и свойствами в изделиях. Задача производителей – получить однородный сплав требуемого химического состава с высокими показателями литейных свойств, позволяющими получать ленту с высоким качеством поверхности (без поверхностных дефектов и разрывов) в большом диапазоне ширины в одном непрерывном цикле литья [3].

Значительную трудность представляет сплавление железа, никеля или кобальта с металлоидами (обычно их суммарное количество составляет 15–20 %ат. в разных сочетаниях). Имея большие различия плотности ($B = 2,34\text{ г/см}^3$, C (графит) = 2,1 против $7,0\text{ г/см}^3$ расплава железа при $1600\text{ }^\circ\text{C}$) и температур плавления, металлоиды, благодаря развитой поверхности и плохой смачиваемости расплавом, выталкиваются на поверхность ванны и неудовлетворительно усваиваются. Это касается также кремния и фосфора, введение которых в состав исходной заготовки в нужном количестве – не менее трудная задача по тем же причинам.

В настоящей работе проанализированы некоторые существующие технологии выплавки исходной заготовки аморфных сплавов и сделана попытка ее оптимизации с технологической и экономической точек зрения.

Технологически и организационно выплавка такой заготовки различается для получения ленты на установках с разным объемом разливаемого металла. Но в обоих случаях необходимо получить состав, удовлетворяющий требуемым свойствам ленты, и сделать это с минимальными затратами.

Изначально исходную заготовку аморфного сплава получали сплавлением компонентов шихты в вакуумной индукционной печи, рафинированием сплава, легированием и разливкой на слитки, которые повторно расплавлялись уже в тигле разливочной машины [4]. Это минимизировало окисление слитка за счет вакуума или инертной атмосферы печи и электромагнитного перемешивания металла, что делало полученную заготовку однородной.

Такая технология наиболее приемлема для разливы малых объемов сплава (1–2 кг) – по так называемой «ампульной» схеме разливы [5]. Фактически такая технология получения ленты – усовершенствованный и укрупненный вариант лабораторных установок. В этой схеме тигель с расплавом и сопло (рисунок) представляют собой один конструктивный элемент, а исходная заготовка выплавляется отдельно и разделяется на порции заданного объема. Разливка в крупные изложницы при этом исключается для предотвращения ликвационных процессов при кристаллизации. Это является одной из причин использования индукционных печей малой емкости (до 50 кг) либо с большей емкостью, но разливкой сплава в специальные изложницы с повышенной скоростью кристаллизации. Преимуществом использования печей малой емкости является возможность выполнения небольших заказов на ленту сплава требуемого состава и быстрой переналадкой на выплавку новых композиций.

Когда речь идет о разливе больших объемов (более 30–50 кг) сплава, то тигель и сопло являются разными конструктивными элементами, причем сопло сменное (одноразовое), а тигель служит несколько плавов. При таком «крупнотоннажном» производстве [5] исходный сплав может быть выплавлен непосредственно в тигле такой установки и после химического анализа выпущен через сопло на поверхность барабана-холодильника. Но требования к точности химического состава исходной

заготовки сохраняются для обоих случаев, так как обе эти схемы имеют право на существование [5].

Из-за высоких требований к стабильности химического состава аморфных сплавов технологическую цепочку выплавки исходной заготовки разбивают на две стадии. На первой стадии выплавляют сплав железа с заданным содержанием фосфора, бора, кремния или углерода, а на второй добавляют остальные легирующие.

Методы ввода этих металлоидов различны и менялись на протяжении последних десятилетий в сторону более дешевых. Сначала использовали порошковый аморфный или кристаллический бор, который предварительно спекался в куски размером 5–100 мм [6]. При выплавке в индукционной печи спеченные куски бора благодаря своей массе погружаются в расплав и активно с ним взаимодействуют, удовлетворительно усваиваясь металлическим расплавом. Однако, стоимость 1 кг порошкового бора (аморфного или кристаллического) составляет ~ 50–60 \$ [7], и это без учета стоимости спекания. Отсюда следует необходимость поиска более дешевого способа введения этого элемента в заготовку.

Одним из таких способов может быть использование лигатуры Fe–B, выпускаемой серийно в соответствии с ГОСТом 14848-69, с содержанием бора от 6 до 20 % [8]. Ее получают различными способами [9, 10], а кроме бора в ней присутствуют до 15 % кремния, до 12 % алюминия, примеси углерода, серы, фосфора, меди. Наиболее приемлемыми можно считать составы (в %мас.) лигатуры Fe–B таких марок: ФБ20 ($B \leq 20$, $Si \leq 2$, $Al \leq 3$, $C \leq 0,05$, $S \leq 0,01$, $P \leq 0,015$, $Cu \leq 0,05$), ФБ17 ($B \leq 17$, $Si \leq 3$, $Al \leq 5$, $C \leq 0,2$, $S \leq 0,02$, $P \leq 0,03$, $Cu \leq 0,10$) и ФБ17А ($B \leq 17$, $Si \leq 4$, $Al \leq 0,5$, $C \leq 4$) [8]. В этих лигатурах присутствуют необходимые металлоиды в разных сочетаниях. Наличие алюминия не является серьезным препятствием, так как эксплуатируются аморфные сплавы системы Fe–Ni–P–B–Al [11] (вариант сплава METGLAS 2826), а медь входит в состав сплавов типа «Finemet» [12], широко используемых в электротехнических устройствах взамен аморфных сплавов на основе никеля и кобальта.

Известен также способ получения исходной заготовки аморфных сплавов при помощи электрошлакового переплава [13], в котором из основы сплава изготавливают электроды для электрошлакового переплава (ЭШП), которые переплавляют под специально подобранными высокоактивными шлаками. При этом вследствие сильно развитой поверхности реагирования происходит глубокое рафинирование основы сплава от нежелательных примесей и неметаллических включений. Во время электрошлакового переплава сплав легируется элементами-аморфизаторами (бором, углеродом, кремнием, фосфором), восстановленными из соединений, содержащихся в шлаке, или присаживаемыми при ЭШП на поверхность шлаковой ванны. Восстановление вводимых в шлак соединений, содержащих элементы-аморфизаторы, может быть осуществлено разными восстановителями (алюминием, кальцием, РЗМ и др.), вводимыми в шлаковую или металлическую ванну разными способами. Наиболее целесообразно для восстановления одних аморфизаторов (бора, фосфора, германия и др.) использовать другие аморфизаторы (алюминий, кремний, углерод и др.), предусмотренные в составе аморфного сплава и являющиеся восстановителями по отношению к вводимым в шлак соединениям аморфизаторов. Введение в сплав аморфизаторов может осуществляться также введением в шлаковую ванну лигатуры (Fe–B, Fe–B–Si, Co–B и т. д.).

Полученный в результате ЭШП заготовок промежуточный сплав (Fe–Si–B, Co–Si–B и т. д.) используют в качестве основного компонента шихты для получения расплава требуемого состава в плавильной емкости установок для быстрой закалки [13].

Использование для приготовления аморфизирующихся сплавов установок ЭШП позволяет значительно упростить технологическую схему производства аморфных сплавов, снизить их себестоимость, обеспечивает глубокое рафинирование сплава от неметаллических включений и примесей.

Совершенствование технологии выплавки заготовок аморфных сплавов направлено на снижение их себестоимости путем частичной или полной замены

чистых компонентов шихты на ферросплавы или другие минералы, содержащие в своем составе необходимый легирующий компонент. Это вызвано тем, что доля исходной заготовки в себестоимости ленты составляет 40–60 %. Отсюда большой интерес могут представлять действующие металлургические цеха, имеющие побочные продукты производства, содержащие элементы-аморфизаторы. Так, при производстве элементарного фосфора в рудовосстановительной электропечи попутным продуктом плавки является сплав состава (%мас.): 15–30 Р, 8–12 Si, 2–4 Mn, 55–70 Fe [14]. Химический состав сплава, не соответствующий требованиям промышленности к феррофосфору, обуславливает его относительно низкую стоимость. Но в то же время известен способ использования его в качестве основного компонента шихты при производстве аморфных сплавов [15].

Поскольку указанный сплав содержит некоторое количество нежелательных неметаллических примесей, после требуемой шихтовки по железу, хрому, ванадию и других элементов в виде ферросплавов или чистых компонентов, его рафинируют физическими и механическими методами. По утверждениям авторов [15], имея сплав состава (%мас.): 56–60 Fe, 24,5–27,8 Р, 3,9–5,5 V, 3,6–6,0 Cr, 0,5–4,5 Si, после дошихтовки требуемыми элементами возможно получить аморфный сплав, выраженный формулой $\text{Fe}_a\text{Cr}_b\text{V}_c\text{P}_d$, где атомный процент «а» составляет от 66 до 80, «b» от 0,5 до 10, «с» от 0,5 до 5, «d» от 8 до 20, при этом сумма «а», «b», «с», «d» должна составлять минимум 84. В приведенной формуле в качестве поливалентного металлоида можно использовать бор, кремний, германий и другие (дополнительно или в виде частичной замены фосфора). Могут быть добавлены такие элементы, используемые в аморфных сплавах, как алюминий, олово, сурьма, индий, бериллий и их смеси.

Для получения заготовки аморфного сплава на основе железа с фосфором (с высокой коррозионной стойкостью), углеродом и хромом получают жидкую фазу с использованием чугуна, фосфора и хрома [16]. В жидкий чугун вводят, соответственно, 3,8–11,4 % Р и 0–12 % Cr (одновременно или последовательно). Может быть использован и твердый чугун, тогда его плавят вместе с 0–12 % Cr, затем добавляют фосфор. Для производства сплавов может быть использован чугун непосредственно после выпуска из доменной печи без какой-либо предварительной обработки. В случае необходимости могут быть проведены десульфурация и/или дефосфорация. Примерный состав чугуна (в %мас.): С 4–4,5; S < 0,45; Si < 5; Mn < 4. Фосфор в сплав может быть добавлен в виде феррофосфора с минимальным содержанием Р 15 %, а хрома – в виде феррохрома с минимальным содержанием Cr 50 %. Температура чугуна перед добавкой ферросплавов 1250–1450 °С. Состав получаемого сплава (% ат.): Cr 1,5–8; С 8–16; Р 4–12; Si до 3,5; Fe – остальное; Р/С < 1.

Но не только дешевые материалы и способы введения металлоидов в исходную заготовку снижают себестоимость аморфных сплавов. Перспективным направлением является замена традиционно используемых марок рафинированного железа 003ЖР и 008ЖР на более дешевую основу аморфного сплава. Было опробовано применение более дешевого и менее дефицитного железа конвертерного марки ЖЧК вместо железа марки 008ЖР [17]. Исследование качества готового сплава показало, что неметаллические включения, как и в случае использования железа марки 008ЖР, представлены силикатными стеклами. Загрязненность сплава неметаллическими включениями не возросла и составила в среднем 0,0012 % (объемных). Содержание кислорода и азота в сплаве также практически не изменилось. Выход годной аморфной ленты остался на том же уровне и составил примерно 60 %. Кроме железа ЖЧК для выплавки заготовки аморфных сплавов в качестве шихтовых материалов использовали также никель электролитический марок Н-1, Н-2, Н-3, кобальт металлический марок К0 или К1, медь марки М-1, кристаллический кремний. Бор в исходный аморфизирующий сплав вводили в виде предварительно сплавленных в вакуумной индукционной печи лигатур железо-бор, никель-бор, кобальт-бор с содержанием бора от 7 до 18 % [17]. Подготовленные таким образом шихтовые материалы загружались в тигель вакуумной индукционной печи марки

ИСВ-0,6 НИИЗ. После расплавления шихты и растворения всех добавок расплав перегревался на 80–100 °С выше температуры ликвидус, и после выдержки при этой температуре, отбора проб для анализа химического состава и охлаждения расплава до температуры разлива сливался в массивную чугунную изложницу специальной конструкции [17]. Она выполнена таким образом, что кристаллизация расплава происходит при высокой скорости охлаждения и в слитке возникают специально предусмотренные конструкцией изложницы большие термические напряжения, которые вызывают разрушение слитка на отдельные порции, которые затем повторно плавятся в тиглях разливочных машин. Это облегчает подготовку установки к следующей разливке в ленту. Такой способ получения исходной заготовки может быть оптимальным для «ампульной» технологии получения ленты с массой разливаемого металла до 1,5–2 кг.

Исходную заготовку аморфного сплава с высокими магнитными свойствами (электротехническое применение) можно также выплавлять с использованием стального лома, феррофосфора, чугуна и специального комплексного сплава Fe–P–V–Mn–Si [18]. Этот сплав может быть получен при восстановлении промежуточного конвертерного шлака, образующегося при выплавке стали из высокофосфористых чугунов. Добавка в шихту стального лома и указанного сплава обеспечивает нужное сочетание металлоидов (кремния и фосфора) в аморфном сплаве.

Таким образом, отходы «традиционного» металлургического производства могут стать относительно дешевым сырьем для производства аморфных сплавов на основе железа, никеля и кобальта. Тем самым просматривается перспектива снижения себестоимости этого нового класса металлургических материалов.

В то же время, использование чистых компонентов в шихте для выплавки исходной заготовки пока актуально (металлических кобальта, никеля, хрома, железа марки 008ЖР, кристаллических бора и кремния) [19]. Кроме чистых компонентов в шихту могут добавляться компоненты кремния и борная кислота [20]. Количество кремния в шихте задают выше стехиометрического для образования диоксида кремния. Смесь нагревают до 1100–1550 °С, чтобы получить расплав ферробора, содержащего 0,5–20 % кремния и до 4,5 % углерода. Расплав покрыт шлаком, содержащим диоксид кремния. Шлак затем удаляют. Таким способом получают заготовки системы Fe–B–Si–C для производства аморфных магнитных сплавов [20].

Можно констатировать, что для выплавки исходной заготовки аморфных сплавов могут использоваться различные компоненты – от особо чистых до отходов металлургических производств (таблица). Поэтому на первый план выдвигаются экономические аспекты, направленные на снижение себестоимости продукта. И в этой области у исследователей и производителей аморфных сплавов впереди достаточно много работы.

Очевидно также, что основным способом выплавки исходной заготовки пока остается плавка в индукционных печах [3, 4, 6, 13, 17–19, 21, 22]: вакуумных [3, 4, 6, 22] или открытых [21]. Использование именно индукционной плавки способствует интенсивному перемешиванию компонентов сплава в процессе плавления и, вследствие этого, получение гомогенной массы жидкого металла при затвердевании.

Важно также получить нужные литейные свойства, которые проявляются после расплавления исходной заготовки непосредственно в установках получения ленты (независимо от объема разливаемого металла). Для этого в исходную заготовку добавляют различные микродобавки для снижения вязкости (например, барий) [3] или поверхностно активные элементы (церий) [21], уменьшающие поверхностное натяжение расплава. Такие меры повышают жидкотекучесть расплава, что уменьшает гидравлическое сопротивление при его истечении сквозь разливочное сопло и дает возможность получить более тонкую ленту [23].

При разливке аморфного сплава остро стоит вопрос о его чистоте по неметаллическим включениям. В разливочной щели сопла неметаллические включения препятствуют стабильности струи металла, что приводит к получению ленты

**Используемые и возможные компоненты исходных заготовок
для аморфных сплавов**

Элемент-аморфизатор	Источник поступления элемента	
	классический	возможный
B	бор порошковый	лигатура Fe–B, Fe–B–Si, Co–B, борная кислота
P	фосфор элементарный, феррофосфор	отработанный шлак производства элементарного фосфора, высокофосфористый чугун
C	графит	чугун
Co	кобальт металлический К, К1	лигатура Co–B
Si	кристаллический кремний	лигатура Fe–B–Si, ферросилиций, чугун
Mn	марганец металлический	ферромарганец, чугун
Fe	рафинированное железо 003ЖР, 008ЖР	железо конвертерное ЖЧК, чугун
Ni	никель электролитический Н-1, Н-2, Н-3	лигатура NiB15, ферроникель (20–25 %) ФН-1, ФН-3, ФН-20р
Cu	медь М-1	отходы электротехнической промышленности (обрезки провода)

не фиксированной толщины, с порезами и проколами, а при попадании их совместно со струей расплава на охлаждающую поверхность образуют «дорожки» вдоль ленты.

Образование эндогенных включений маловероятно, поскольку снижение растворимости кислорода и, соответственно, увеличение его активности при охлаждении расплава не успевает пройти из-за высоких скоростей затвердевания аморфного сплава. Источниками возникновения неметаллических включений могут служить кислород футеровки печи, особенно при выплавке сплава в условиях вакуума, материал сопел, атмосфера.

В работе [17] с целью уменьшения поступления в расплав кислорода футеровки и окисления активных компонентов сплавов (бора и кремния) на печи ИСВ–0,04 цеха аморфных сталей ОАО «Ашинский металлургический завод» опробовали термодинамически более прочные в вакууме составы футеровки: кварцевую (молотый прозрачный кварц), корундомуллитовую (95 % Al_2O_3 , 5 % SiO_2) и бадделитовую (ZrO_2 стабилизированный).

Замена магнезиальной футеровки тигля на указанные материалы привела к заметному уменьшению количества шлака на поверхности металла. Это свидетельствует об уменьшении взаимодействия футеровки с расплавом, обусловившем уменьшение поступления кислорода в металл и, соответственно, снижение окисления активных элементов сплава с образованием боросиликатного шлака.

Однако при использовании кварцевой футеровки тигля индукционной печи возникли затруднения, обусловленные интенсивным кипением металла у стенок тигля при обычном для ВИП остаточном давлении (1,33 Па) на плавках углеродсодержащего аморфного сплава. Кипение было обусловлено выделением пузырей CO , образующихся в результате восстановления углеродом кремнезема футеровки. Кроме того, было установлено и испарение монооксида кремния.

При использовании корундомуллитового тигля ВИП значительно уменьшилось количество шлака на поверхности металла. Кипения у стенок тигля при выплавке

всех марок сплавов не происходило. В результате это привело к уменьшению брака ленты по «порезам» и «проколам» в среднем на 10 %.

Выплавка сплава в тигле из стабилизированного диоксида циркония обеспечила получение достаточно чистого сплава с незначительным количеством шлака. Однако вследствие недостаточно высокой термостойкости (вследствие частого полного охлаждения тигля из-за периодического режима работы печи) стойкость тигля не превышала в среднем стойкость магнезильного тигля. Поэтому бадделеитовую футеровку целесообразно применять лишь в печах с полунепрерывным режимом работы.

Эффективно проводить рафинирование расплава от неметаллических включений адсорбентами [24]. Предварительно подогретый гранулометрический адсорбент укладывают на дно ковша. После заливки и вторичного нагрева адсорбента энергией расплава он, имея меньшую плотность, поднимается вверх, а за счет сил химического взаимодействия неметаллических включений с материалом адсорбента рафинирует сплав. Авторы работы [25] предложили и опробовали сорбционное рафинирование расплава от неметаллических включений керамическими сорбентами. В качестве материала сорбентов использовали крупнозернистые (5–10 мм) порошки тугоплавких оксидов – плавленого периклаза (MgO), боя кварца (SiO_2) или электрокорунда (Al_2O_3), пористые сорбенты, изготовленные из промышленного легковесного кирпича (пеношамота, муллитокремнеземистого легковеса), а также сорбенты с ячеистой структурой пор, изготовленные из корунда (Al_2O_3) и муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) с пропиткой шликером органической губки с последующим высокотемпературным обжигом.

Частицы сорбентов слоем укладывали на дно тигля-сопла перед загрузкой в него порции сплава. В процессе плавления сплава слой сорбентов защищает разливочную щель и нижнюю часть сопла от попадания окисной пленки, образующейся на поверхности кусков сплава. После расплавления сорбенты всплывают, фильтруя расплав и сорбируя шлаковую пленку с поверхности металла.

В результате проведения серии опытных разливок на установках «ампульного» типа наблюдали снижение брака по «проколам» и «порезам» при использовании периклаза и электрокорунда на 30–60 %, боя кварца – 10–30 %. Однако при этом часто возникал брак по толщине ленты вследствие невозможности точного учета гидродинамического сопротивления не всплывшего слоя сорбентов.

Положительные результаты рафинирования расплава периклазом и электрокорундом объясняются высокой энергией связи этих материалов с включениями и шлаком, высоким краевым углом смачивания с расплавом, а также образованием этими оксидами химических соединений с жидким высококремнеземистым шлаком.

Исходя из того, что пористость материала сорбента способствует лучшему отделению и задержанию неметаллических частиц, с целью повышения эффекта сорбционного рафинирования в дальнейшем опробовали пористые сорбенты, изготовленные из легковесного пеношамотного кирпича и легковесного муллитокремнеземистого кирпича.

Выход годной аморфной ленты при использовании пенокерамики составил 60–80 %, при этом уровень брака по дефектам типа «проколы», «порезы» снизился на 50–80 %, что свидетельствует об эффективном рафинировании расплава сорбентами. При использовании пенокерамики кварцевое тигель-сопло оставалось практически чистым и после незначительной обработки (очистки и шлифовки губ разливочной щели) могло быть использовано повторно. Шлак, а также плотный налет на стенках тигель-сопла в зоне контакта с жидким металлом практически отсутствовал. При этом, как правило, на губах разливочной щели шлаковые потеки отсутствовали, что свидетельствует об эффективном рафинировании расплава от шлака пенокерамическими сорбентами.

Таким образом, очистка расплава пенокерамическими сорбентами позволяет повысить выход годной аморфной ленты и снизить количество брака по «проколам» и «порезам», как при обработке в плавильной печи [24], так и непосредственно в тигле-сопле [25] установки «ампульного» типа.

Однако при использовании пенокерамических сорбентов нужно учитывать их

механическую прочность, чтобы избежать скалывания мелких частиц, которые могли бы попасть в сопло [25] и привести к порезам и проколам ленты по длине.

Актуальным вопросом при выплавке исходной заготовки является получение мерных порций сплава. Особенно это важно при получении ленты на установках «ампульного» типа при разливке 1–1,5 кг [3, 4, 17, 19] и менее [22]. Использование специальных чугунных изложниц [3, 22] не всегда может избавить от ликвации даже при диаметре 20 мм [22] из-за сложности составов. Более того, большое количество металлоидов в сплаве делает исходную кристаллическую заготовку очень хрупкой. При относительно быстром индукционном нагреве в тигле-сопле возможны отколы малых фрагментов заготовки, которые попадают в сопло и не расплавляются из-за своего малого размера. Такие фрагменты являются препятствием для вытекающего расплава, разделяя его на отдельные потоки, не давая возможности тем самым получить ленту заданной ширины. Избежать таких отколов можно, используя не разливку в стержни, а получая гранулы обтекаемой формы [26].

В заключение можно сделать следующие **выводы**:

- Аморфные сплавы являются перспективным классом материалов, и их эффективное внедрение в промышленность требует выработки оптимальной технологии выплавки исходной заготовки в экономическом аспекте и подготовки расплава.
- Сложность сплавления компонентов шихты при выплавке исходной заготовки обусловлена сильно разняющимися плотностями металлической основы сплава и металлоидов-аморфизаторов.
- Для получения качественной аморфной ленты необходимо оптимальное сочетание качества шихтовых составляющих, физических свойств расплава (жидкотекучести, поверхностного натяжения, склонности к ликвации и др.), а также применение рафинирования расплава сорбентами, обладающими достаточной механической прочностью.
- Выбор футеровки плавильного тигля и материала сопла зависит от конкретного состава расплава и используемых шихтовых компонентов.
- Для снижения себестоимости выплавки исходной заготовки перспективным представляется использование отходов металлургического производства.
- Для «ампульной» технологии получения аморфной ленты необходимо использовать способы получения мерных порций исходной заготовки, исключающих ее разрушение в процессе плавления в разливочном тигле.



Список литературы

1. Inoue, A. Stabilization of metallic supercooled of liquid and bulk amorphous alloys// Acta mater. – 48 (2000). – pp. 279–306.
2. Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Масумото Ц. Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
3. Пат. 2269173 Российская Федерация, МПК H01F 1/153, C22C45/02, B22D 11/06. Магнитомягкий аморфный сплав / Маркин В.В., Мухаматдинов Ж.Н., Гиндулин Р.М. и др.: заявитель и патентообладатель ОАО «Ашинский металлургический завод» (RU). - № 2004108643/02; заявл. 23.03.04; опубл. 27.01.2006.
4. Данилова И. И., Маркин В. В., Смолякова О. В., Роцин В. Е., Ильин С. И., Гойхенберг Ю. Н. Производство аморфной и нанокристаллической ленты методом литья на одновалковой МНЛЗ // Вестник ЮУрГУ, 2008. – № 9. – С. 16–21.
5. Серебрянский Г. А. Разработка концепции установок для получения аморфных лент закалкой расплава // Сталь. – 2011. – №12. – С. 61–66.

6. Пат. №2009253, Российская Федерация, МПК C22C33/06, C22C33/00. Способ производства аморфного сплава, содержащего бор / Кейлин В. И.; Белозеров В. Я.; Хлопунов С. И. и др.: опубл. 15.03.94.
7. URL: <http://kiev.flagma.ua/bor-amorfny-o2251944.html>.
8. Межгосударственный стандарт, ФЕРРОБОР, Технические условия. – М.: ИПК, Издательство стандартов.
9. URL: http://emchezgia.ru/ferrosplavy/43_bor_B.php.
10. URL: http://emchezgia.ru/ferrosplavy/44_ferrobtor_FeB.php.
11. Luborsky F. E., Walter J. L. Stress relaxation in amorphous alloys // Mater. Sci. and Eng. – 1978. – 35. – № 2. – P. 255–261.
12. Зайцев А. И., Садчиков В. В., Соснин В. В. Нанокристаллические магнитомягкие сплавы – новый класс материалов // Сталь. – 2004. – № 5. – С. 98–102.
13. Пат. №1775929, Российская Федерация, B22D 11/00. Способ получения аморфной ленты / Рощин В. Е, Быковский Г. С, Овчаров В. П. и др.: опубл. 15.08.94.
14. Гасик М. И. Теория и технология производства ферросплавов / Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. – М.: Металлургия. – 1988. – 784 с.
15. Пат. 2149214 Российская Федерация, МПК C22C45/02, C22B7/04. Аморфный металлический сплав и способ его получения / Блюм М. Е., Борман Г.Л., Фекете Т.М. и др.: заявитель и патентообладатель ФМК Корпорэйшн (US). – № 97107340/02; заявл. 16.10.1995; – опубл. 20.05.2000.
16. Заявка Франции, №2500851, C22C 33/04, 1983. Способ производства аморфных металлических сплавов на основе железа, фосфора, углерода и хрома.
17. Гунькин В. Е. Металлургические особенности подготовки аморфизующихся сплавов для получения аморфной ленты: Автореф. дис. на соискание научн. степени канд. техн. наук: спец. 05.16.02 «Металлургия черных металлов» / В. Е. Гунькин. – Челябинск. 1991. – 25 с.
18. Пат. KZ (B) (11) 2031, C22C45/02, Республика Казахстан, Шихта для получения аморфных магнитомягких сплавов / Левинтов Б.Л., Башаева Л.А., Ковнеристый Ю.К. и др.: опубл. 15.06.95, бюл. №2.
19. Пат. №2383652 Российская Федерация, МПК C22C 45/04, C22C 19/07. Тонкая лента, выполненная из аморфного термомагнитного материала / Маркин В.В., Данилова И.И.: опубл. 10.03.2010 Бюл. № 7.
20. Заявка Франции, № 2587038, C22C 33/06, H01F 1/04, 1987. Способ получения сплавов ферробора, в основном, для производства аморфных магнитных сплавов.
21. Пат. № 2418091 Российская Федерация, C22C 45/04, C22C 19/05. Аморфный, износостойкий наноструктурированный сплав на основе никеля системы Ni-Cr-Mo-WC / Фармаковский Б.В., Васильев А.Ф., Геращенко Д.А. и др.: опубл. 10.05.2011, Бюл. № 13.
22. Пат. № 2260070 Российская Федерация, C 22 C 33/04, 45/02, 45/04. Способ получения слитков исходного сплава для получения аморфных лент / В. А. Пономарев, О. Г. Иванов, В. С. Чернов и др.: опубл. 10.09.2005, бюл. № 25.
23. Сребрянский Г. А., Стовпченко А. П., Чудная В. Л. Анализ условий формирования металлической ленты при закалке расплава на вращающемся барабане // Сучасні проблеми металургії. Наукові праці. – том 7. – Дніпропетровськ: «Системні технології», 2005. – С. 54–68.
24. Пат. №1638177 СССР, МКИ C21C 7/00, C22B 8/10. Способ производства слитков / Калашников А. И., Тен Э. Б., Киманов Б. М. и др.: опубл. 30.01.91. Бюл. № 12.
25. Рощин В. Е., Грибанов В. П., Гунькин В. Е., Маркин В. В. Адгезионная фильтрация металлических расплавов // III Межотраслевое совещание «Производство, обработка и применение аморфных и микрокристаллических материалов»: Тез. докл. – М.: Изд. ВНИИПМ, 1987. – С. 4–5.
26. «Металлы и сплавы. Справочник» / Под редакцией Ю. П. Солнцева. – НПО «Профессионал», НПО «Мир и семья»; Санкт-Петербург, 2003 г.



References

1. Inoue, A. (2000) Stabilization of metallic supercooled of liquid and bulk amorphous alloys. *Acta mater.*, Vol. 48, pp. 279–306 [in English].
2. Sudzuki, K., Khudzimori, Kh., Khasimov, K. (1987) Amorfnye metally [*Amorphous metals*]. Pod red. Masumoto Ts. Per. s yapon. Moscow: Metallurgiya, 328 s. [in Russian].
3. Pat. 2269173 Rossiyskaya Federatsiya, MPK N01F 1/153, S22S45/02, V22D 11/06. Magnitomyagkiy amorfnyy splav [*Magnetoft soft amorphous alloy*]. Markin V. V., Mukhamatdinov Zh. N., Gindulin R. M. i dr.: zayavitel i patentoobladatel OAO «Ashinskiy metallurgicheskiy zavod» (RU). № 2004108643/02; zayavl. 23.03.04; opubl. 27.01.2006.
4. Danilova, I. I., Markin, V. V., Smolyakova, O. V., Roshchin, V. Ye., Ilin, S. I., Goykhenberg, Yu. N. (2008) Proizvodstvo amorfnoy i nanokristallicheskoj lenty metodom litya na odnovalkovoy MNLZ [*Production of amorphous and nanocrystalline strip by casting on a single-rolled continuous caster*]. *Vestnik YuUrGU*, no. 9, pp. 16–21 [in Russian].
5. Srebryanskiy, G. A. (2011) Razrabotka kontseptsii ustanovok dlya polucheniya amorfnykh lent zakalkoy raspava [*Development of the concept of plants for the production of amorphous tapes by quenching melt*]. *Stal*, Vol. 12, pp. 61–66 [in Russian].
6. Pat. №2009253, Rossiyskaya Federatsiya, MPK C22C33/06, C22C33/00. Sposob proizvodstva amorfnoego splava, sodershashchego bor [*Method for producing an amorphous alloy containing boron*]. Keylin V. I.; Belozarov V. Ya.; Khlopunov S. I. i dr.: opubl. 15.03.94.
7. URL: <https://kiev.flagma.ua/bor-amorfny-o2251944.html>.
8. Mezhgosudarstvennyy standart, FYeRROBOR, Tekhnicheskie usloviya [*Interstate Standard, FYeRROBOR, Specifications*]. Moscow: IPK, Izdatelstvo standartov [in Russian].
9. URL: http://emchezgia.ru/ferrosplavy/43_bor_B.php.
10. URL: http://emchezgia.ru/ferrosplavy/44_ferrobtor_FeB.php.
11. Luborsky, F. E., Walter, J. L. (1978) Stress relaxation in amorphous alloys. *Mater. Sci. and Eng.*, Vol. 35, no. 2, pp. 255–261 [in English].
12. Zaytsev, A. I., Sadchikov, V. V., Sosnin, V. V. (2004) Nanokristallicheskie magnitomyagkie splavy – novyy klass materialov [*Nanocrystalline magnetically soft alloys - a new class of materials*]. *Stal*, no. 5, pp. 98–102 [in Russian].
13. Pat. №1775929, Rossiyskaya Federatsiya, B22D 11/00. Sposob polucheniya amorfnoy lenty [*Method for obtaining amorphous tape*]. Roshchin V. Ye, Bykovskiy G. S, Ovcharov V. P. i dr.: opubl. 15.08.94.
14. Gasik, M. I., Lyakishev, N. P., Yemlin, B. I. (1988) Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov [*Theory and technology of production of ferroalloys*]. Moscow: Metallurgiya, 784 s. [in Russian].
15. Pat. 2149214 Rossiyskaya Federatsiya, MPK S22S45/02, S22V7/04. Amorfnyy metallicheskiy splav i sposob ego polucheniya [*Amorphous metal alloy and the method of its production*]. Blyum M. Ye., Borman G. L., Fekete T. M. i dr.: zayavitel i patentoobladatel FMK Korporeyshn (US). № 97107340/02; zayavl. 16.10.1995; opubl. 20.05.2000.
16. Zayavka Frantsii, №2500851, S22S 33/04, 1983. Sposob proizvodstva amorfnykh metallicheskiy splavov na osnove zheleza, fosfora, ugleroda i khroma [*Method for the production of amorphous metal alloys based on iron, phosphorus, carbon and chromium*].
17. Gunkin, V. Ye. (1991) Metallurgicheskie osobennosti podgotovki amorfiziruyushchikhsya splavov dlya polucheniya amorfnoy lenty [*Metallurgical features of preparation of amorphous alloys for amorphous tape production*]: Extended abstract of candidate's thesis.: spets. 05.16.02 «Metallurgiya chernykh metallov». Chelyabinsk, 25 s. [in Russian].
18. Pat. KZ (B) (11) 2031, C22C45/02, Respublika Kazakhstan, Shikhta dlya polucheniya amorfnykh magnitomyagkikh splavov [*Shikhta for the production of amorphous soft magnetic alloys*]. Levintov B. L., Bashaeva L. A., Kovneristyy Yu. K. i dr.: opubl. 15.06.95, byul. № 2.
19. Pat. № 2383652 Rossiyskaya Federatsiya, MPK C22C 45/04, C22C 19/07. Tonkaya lenta, vypolnennaya iz amorfnoego termomagnitnogo materiala [*Thin ribbon made of amorphous thermomagnetic material*]. Markin V. V., Danilova I. I.: opubl. 10.03.2010 Byul. № 7.
20. Zayavka Frantsii, № 2587038, S22S 33/06, H01F 1/04, 1987. Sposob polucheniya splavov

- ferrobora, v osnovnom, dlya proizvodstva amorfnykh magnitnykh splavov [*The method of obtaining ferrobora alloys, mainly for the production of amorphous magnetic alloys*].
21. Pat. № 2418091 Rossiyskaya Federatsiya, C22C 45/04, C22C 19/05. Amorfnyy, iznosostoykiy nanostrukturirovannyi splav na osnove nikelya sistemy Ni-Cr-Mo-WC [*Amorphous, wear-resistant nanostructured nickel based alloy Ni-Cr-Mo-WC*]. Farmakovskiy B. V., Vasilev A. F., Gerashchenkov D. A. i dr.: opubl. 10.05.2011, Byul. № 13.
22. Pat. № 2260070 Rossiyskaya Federatsiya, C 22 C 33/04, 45/02, 45/04. Sposob polucheniya slitkov iskhodnogo splava dlya polucheniya amorfnykh lent [*Method for producing ingots of the parent alloy for the preparation of amorphous tapes*]. Ponomarev V. A., Ivanov O. G., Chernov V. S. i dr.: opubl. 10.09.2005, byul. № 25.
23. Srebryanskiy, G. A., Stovpchenko, A. P., Chudnaya, V. L. (2005) Analiz usloviy formirovaniya metallicheskoj lenty pri zakalke rasplava na vrashchayushchemsya barabane [*Analysis of the conditions for the formation of a metal strip during quenching of a melt on a rotating drum*]. Suchasni problemi metalurgii. Naukovi pratsi. Dnipropetrovsk: «Sistemni tekhnologii», T. 7, pp. 54–68 [in Russian].
24. Pat. №1638177 SSSR, MKI S21S 7/00, S22V 8/10. Sposob proizvodstva slitkov [*Method of production of ingots*]. Kalashnikov A. I., Ten E. B., Kimanov B. M. i dr.: opubl. 30.01.91. Byul. № 12.
25. Roshchin, V. Ye., Gribov, V. P., Gunkin, V. Ye., Markin, V. V. (1987) Adgezionnaya filtratsiya metallicheskih rasplavov [*Adhesive filtration of metallic melts*]. III Mezhotraslevoe soveshchanie «Proizvodstvo, obrabotka i primeneniye amorfnykh i mikrokristallicheskih materialov»: Tez. dokl. Moscow: VNIIPM, pp. 4–5 [in Russian].
26. Solntsev, Yu. P. (2003) Metally i splavy. Spravochnik [*Metals and alloys. Directory*]. SPb: NPO «Professional», NPO «Mir i semya».

Поступила 13.06.2018