



УДК 669.187.58

УДАЛЕНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ КАРБИДА ТИТАНА TiC ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКЕ ТИТАНА

С. В. Ахонин, М. П. Кругленко, В. И. Костенко

Построена математическая модель процесса растворения включений карбида титана в расплаве титановых сплавов, позволяющая рассчитать зависимость скорости растворения частицы от температуры расплава. Установлена динамика распределения углерода в частицах карбида титана в процессе растворения. Определено время полного растворения включений карбида титана при различных значениях температуры и начальных размеров включения. Показано, что в процессе ЭЛП титана существуют два механизма удаления тугоплавких включений карбида титана из расплава: осаждение этих включений на дно ванны жидкого металла в промежуточной емкости и их растворение.

Mathematical model of process of dissolution of titanium carbide inclusions in melt of titanium alloys was designed allowing calculation of dependence of particle dissolution rate on melt temperature. Dynamics of carbon distribution in particles of titanium carbide in the process of dissolution was established. Time of complete dissolution of titanium carbide inclusions was defined at different values of temperature and initial sizes of inclusion. It is shown that there are two mechanisms of removal of titanium carbide refractory inclusions from melt during the EBM process: precipitation of these inclusions on the bottom of molten metal pool in intermediate crucible and their dissolution.

Ключевые слова: титан; углерод; электронно-лучевая плавка; промежуточная емкость

Титан является уникальным конструкционным материалом, характеризующимся высокими значениями удельной прочности и коррозионной стойкости. Поэтому сплавы на основе титана широко применяются в авиа- и ракетостроении, а также в энергетическом машиностроении. Важным критерием качества титановых полуфабрикатов является отсутствие в них тугоплавких включений — концентраторов напряжения и источников зарождения усталостных трещин [1], — могущих приводить к разрушению высоконагруженных деталей ответственного назначения с катастрофическими последствиями.

Одним из видов таких тугоплавких включений являются частицы карбида титана, которые относятся к классу LDI (Low Density Inclusion) [2]. Перспективным способом их удаления являются технологические процессы плавки с применением промежуточной емкости [3]. В последние годы в промышленности при производстве слитков титана все больше применяется технология электронно-лучевой плавки титана с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ) [4]. Удаление тугоплавких включений в процессе происходит в промежуточной емкости путем как растворения [5, 6], так и гравитационного осаждения [7].

Хотя температура плавления карбида титана (около 3100 °С) существенно превышает температуру плавления титана (1667 °С) [8], при попадании таких включений в расплав титана начинается процесс их растворения. При этом углерод диффундирует из включения в расплав, поскольку содержание углерода в расплаве невелико и, согласно требованиям стандартов, не превышает 0,15 %. Вследствие диффузии концентрация углерода в поверхностных слоях включения снижается. В этом случае, согласно диаграмме состояния [9], температура ликвидус плавления карбида титана будет понижаться от 3100 до 1660 °С по мере снижения концентрации углерода от 17 до 1 мас. % (рис. 1).

Таким образом, процесс растворения включения может быть представлен следующим образом. После помещения включения в расплав титана атомы углерода начинают переходить с поверхности включения в расплав и после прохождения пограничного диффузионного поля уносятся в объем жидкого металла конвективными потоками. На место ушедших с поверхности углерода из объема включения диффундируют новые атомы. При этом содержание углерода в приповерхностных слоях включения будет снижаться. Когда массовая доля углерода в поверхностном слое твердой частицы станет меньше концентрации, соответствующей линии ликвидус при

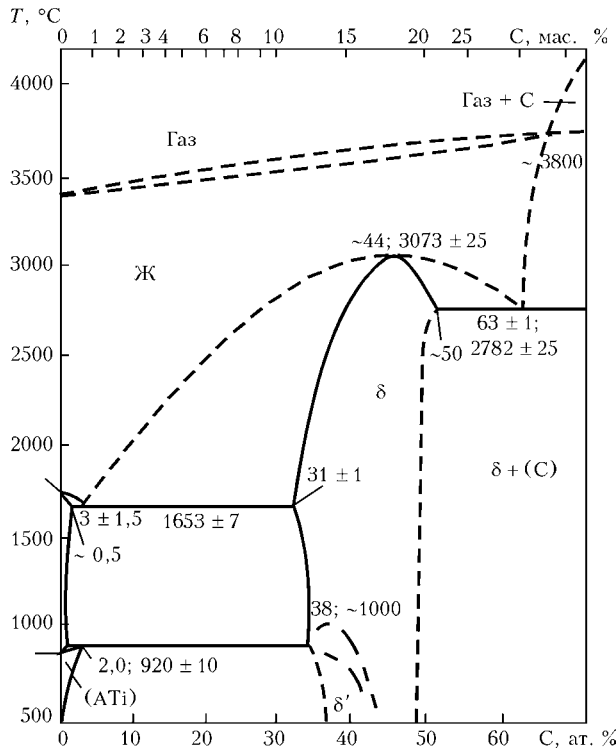


Рис. 1. Диаграмма состояния системы титан-углерод

данной температуре, то этот слой растворится, и размеры включения уменьшатся.

Исследовали закономерности процесса растворения карбида титана методами математического моделирования. Для упрощения расчетов полагали, что частица карбида титана, помещенная в расплав титана, имеет форму шара радиусом R_{in} , а ее температура равна температуре расплава T_{in} . В этом случае уравнение диффузии углерода во включении в сферической системе координат будет иметь вид

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (D_C r^2 \frac{\partial C}{\partial r}), \quad (1)$$

где r — текущий радиус (в пределах от 0 до R_{in} , м); $C = C(r, \tau)$ — концентрация углерода во включении, %; $D_C = D_C(C)$ — коэффициент диффузии углерода в карбиде титана, m^2/c ; τ — время от начала процесса растворения, с.

Граничное условие в центре частицы определяется условиями симметричности

$$\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (2)$$

Поскольку после прохождения пограничного диффузионного слоя в расплаве атомы углерода уносятся в объем жидкого металла конвективными потоками, то граничное условие на поверхности включения будет иметь вид

$$-D_C \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R_{in}} = \beta_C (C|_{r=R_{in}} - LC_L), \quad (3)$$

где β_C — коэффициент массопередачи кислорода в расплаве титана, м/с; L — равновесный коэффи-

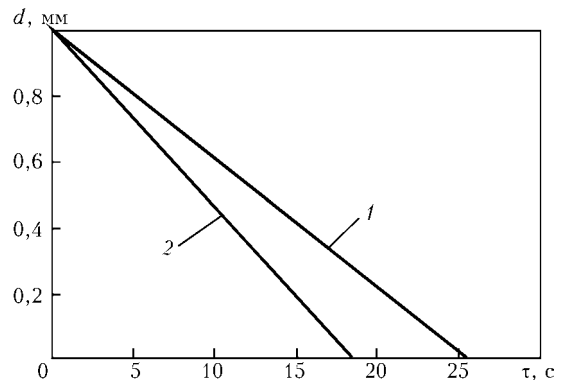


Рис. 2. Зависимость диаметра включения d карбида титана от времени τ пребывания в расплаве при значениях температуры 1677 (1) и 1727 °C (2)

циент распределения углерода между твердой и жидкой фазами; C_L — концентрация углерода в объеме расплава, %.

Начальное распределение концентрации кислорода по объему включения примем постоянным

$$C(r, 0) = C_{in}. \quad (4)$$

Для численного решения математической модели растворения карбида титана воспользуемся конечно-разностным методом Кранка–Николсона [10].

Процесс растворения включения в программе реализован путем анализа значений концентраций после каждого шага по времени и уменьшения рабочего массива на то количество точек, в которых концентрация углерода меньше концентрации, соответствующей линии ликвидус при заданной температуре T_{in} .

При определении коэффициента диффузии углерода необходимо учитывать, что его значение существенно зависит от степени стехиометричности карбида титана. Согласно данным работы [11], для карбида титана TiC_{1-y} , где значения y находятся в диапазоне от 0 до 0,5, коэффициент диффузии углерода в титане можно рассчитать по следующему уравнению:

$$D_C = 0,48 \exp\{9,2y\} \exp\left\{-\frac{39500}{T}\right\}.$$

Результаты расчетов распределения углерода с помощью математической модели (1)–(4) показали, что по всему объему включения, за исключением узкого слоя на границе раздела фаз, концентрация углерода постоянна. Однако в узком приповерхностном слое толщиной в несколько десятков микрон отмечено резкое уменьшение содержания углерода от его исходной концентрации практически до нуля. С течением времени наружные слои включения (с низким содержанием углерода) растворяются, а градиент концентрации по мере растворения частицы перемещается к центру включения вместе с поверхностью раздела фаз.

Анализ зависимости радиуса включения карбида титана от времени пребывания в расплаве (рис. 2) показывает, что линейная скорость растворения



карбида титана практически постоянна: скорость перемещения межфазной поверхности составляет 19,5 мкм/с при температуре 1677 °С и 27 мкм/с при температуре 1727 °С.

Построенная математической модель (1)–(4) позволяет определить время полного растворения включений карбида титана в зависимости от их размеров и температуры расплава (рис. 3).

Анализ полученных результатов показал, что зависимость времени существования включения в расплаве от его линейных размеров имеет практически линейный характер, а влияние температуры расплава на время растворения включений карбида титана не очень существенно, хотя оно и сокращается с ростом температуры (рис. 3). Так, например, для частицы карбида титана диаметром 1 мм увеличение перегрева расплава на 50 °С (от 1677 до 1727 °С) уменьшает длительность растворения включения на 12 % (от 25 до 22 с).

Кроме растворения при ЭЛП титана, происходит удаление тугоплавких включений путем гравитационного осаждения на дно ванны жидкого металла в промежуточной емкости. В процессе плавки жидкий металл течет горизонтально, тогда как включения с более высокой плотностью, чем у жидкого титана, под действием силы тяжести опускаются вниз и осаждаются на поверхность гарнисажа.

Как показано в работе [7], время осаждения тугоплавкого включения τ_s на дно ванны жидкого металла может быть оценено с помощью следующего уравнения:

$$\tau_s = \frac{18\eta h}{\Delta\rho g d^2}, \quad (5)$$

где h — глубина ванны расплава в промежуточной емкости, м; $\Delta\rho = \rho_{in} - \rho_{Ti}$ — разность между плотностями соответственно включения и жидкого титана, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с²; r — радиус включения, м; η — коэффициент вязкости жидкого титана, Па·с; d — характерный размер включения, м.

Следует отметить, что при ЭЛП титана глубина ванны расплава в промежуточной емкости, как правило, не превышает 0,03 м. Для жидких металлов, в том числе титана, коэффициент вязкости η может быть оценен значением $5 \cdot 10^{-3}$ Па·с [12], а плотность жидкого титана составляет $\rho_{Ti} = 4110$ кг/м³. Плотность карбида титана в твердом состоянии при комнатной температуре равна 4940 кг/м³. Для определения плотности частиц карбида титана при значениях температуры примерно 1700 °С будем считать его коэффициент линейного расширения равным коэффициенту линейного расширения титана, который, согласно данным справочника [8], может быть аппроксимирован величиной $\alpha = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$. С учетом этого при достижении температуры жидкого титана линейные размеры частиц карбида титана возрастут на 1,7 %, а его плотность составит 4696 кг/м³. Таким образом, разница в плотности

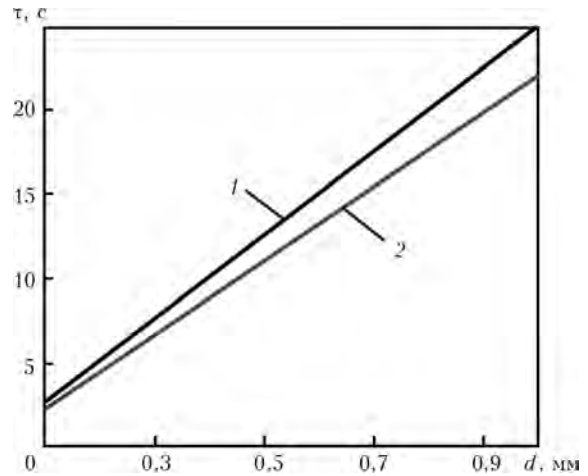


Рис. 3. Зависимость времени растворения включений карбида титана от их размеров при значениях температуры 1677 (1) и 1727 °С (2)

частиц карбида титана и расплава равняется $\Delta\rho = 586$ кг/м³ и с использованием уравнения (5) можно рассчитать время осаждения частиц карбида титана на поверхность гарнисажа.

В целом эффективность процессов рафинирования титана в промежуточной емкости характеризуется временем τ_s , необходимым для осаждения тугоплавкого включения на дно ванны расплава в промежуточной емкости и временем полного растворения включения τ_d . Если $\tau_d < \tau_s$, то включение растворится до того, как оно достигнет дна расплава в промежуточной емкости. В случае $\tau_d > \tau_s$ включение осядет на поверхность гарнисажа и будет находиться на нем вплоть до полного растворения. При этом следует учесть, что в процессе осаждения тугоплавкие включения будут переноситься потоком расплава в промежуточной емкости в направлении к кристаллизатору. Если такие включения вместе с потоком расплава попадут в ванну жидкого расплава в кристаллизатор, то они осядут на ее дно и вместе с кристаллизующимся титаном перейдут в слиток без разрушения.

Для определения расстояния, на которое переносится включение в промежуточной емкости в процессе осаждения, оценим скорость течения жидкого титана в ходе ЭЛП. Линейная скорость течения жидкого титана в промежуточной емкости v_f определяется геометрическими размерами промежуточной емкости и связана с массовой скоростью m плавки следующим соотношением:

$$v_f = \frac{m}{3600hS\rho_{Ti}},$$

где S — ширина потока расплава титана в промежуточной емкости.

Для современных промышленных электронно-лучевых установок мегаваттного класса характерные массовые скорости плавки находятся в диапазоне 1000... 1500 кг/ч. Поэтому максимальная скорость течения расплава титана в промежуточной ем-

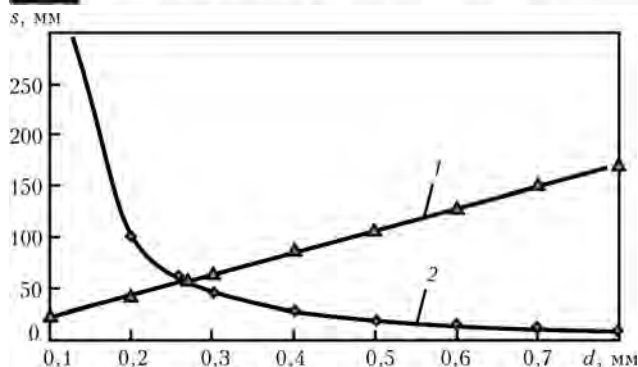


Рис. 4. Зависимость пути переноса S включения карбида титана TiC в промежуточной емкости от его диаметра: 1 – растворение; 2 – осаждение

кости при ширине потока расплава $S = 0,4$ м и глубине ванны расплава $h = 0,03$ м составит $8,4 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Таким образом, в случае $\tau_d > \tau_s$ после попадания тугоплавкого включения диаметром d в промежуточную емкость до момента осаждения на поверхность гарнисажа оно будет перенесено потоком жидкого титана на расстояние L , которое может быть рассчитано следующим образом:

$$L = v_f \tau_s = \frac{m\eta}{200S\rho_{Ti}\Delta\rho g d^2}. \quad (6)$$

Следует отметить, что расстояние, на которое переносится включение потоком жидкого металла, не зависит от такого трудно определяемого параметра плавки, как глубина ванны, что существенно повышает точность расчетов.

Если же длительность растворения включения меньше времени его осаждения $\tau_d < \tau_s$, то до момента осаждения на поверхность гарнисажа оно будет перенесено потоком жидкого титана на расстояние L_d :

$$L_d = v_f \tau_d = \frac{m\tau_d}{3600Sh\rho_{Ti}}. \quad (7)$$

С помощью уравнений (6), (7) для тугоплавких включений карбида титана определили расстояние от места попадания включения в расплав до места его удаления из расплава (осаждения на поверхность гарнисажа или растворения). Анализ полученных результатов показал, что эти зависимости имеют экстремальный характер, что объясняется сменой ведущего механизма удаления включений (рис. 4). Если включения малого размера растворяются до осаждения на поверхность гарнисажа, то включения большего размера осаждаются на поверхность гарнисажа и остаются на нем вплоть до полного растворения. При массовой скорости плавки

титана 1500 кг/ч и диаметре частицы 0,27 мм максимальный путь переноса включений карбида титана составляет 55 мм.

Выводы

1. Предложен механизм и построена математическая модель процесса растворения включения карбида титана в жидком титане, позволяющая рассчитать скорость растворения частицы в расплаве.

2. Определены времена полного растворения включений карбида титана в зависимости от температуры и начальных размеров включений.

3. Показано, что в процессе ЭЛП титана существуют два механизма удаления тугоплавких включений карбида титана из расплава: осаждение этих включений на дно ванны жидкого металла в промежуточной емкости и их растворение.

4. Установлено, что зависимость пути переноса включений карбида титана до удаления от его диаметра имеет экстремальный характер, что объясняется сменой ведущего механизма удаления включений.

1. Кошелап А. В., Райченко А. И. О возможности измельчения структуры литого титана и его сплавов за счет их модифицирования частицами нитрида титана // Процессы литья. – 1999. – № 3. – С. 44–52.
2. Nitride inclusions in titanium ingots / J. L. Henry, S. D. Hill, J. L. Schaller, T. T. Campbell // Metal. Trans. – 1973. – № 4. – P. 1859–1864.
3. Bakish R. The State of the Art in Electron Beam Melting and Refining // J. of Metals. – 1991. – Vol. 43. – P. 42–44.
4. Электронно-лучевая плавка титана / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук. – Киев: Наук. думка, 2006. – 248 с.
5. Bellot J. P., Mitchell A. Hard-Alfa particle behaviour in a titanium alloy liquid pool // Light Metals. – 1994. – № 2. – P. 1187–1193.
6. Jarrett R. N. Removal of Defects from titanium alloys with E.V.C.H.R. // Proc. of the Conf. on Electron Beam Melting and Refining. – New Jersey, 1986. – P. 332–346.
7. Ахонин С. В., Кругленко М. П., Костенко В. И. Удаление тугоплавких включений из титана при электронно-лучевой плавке по механизму осаждения // Современ. электрометаллургия. – 2010. – № 4. – С. 7–10.
8. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1. / Под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
10. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. – М.: Наука, 1980. – 535 с.
11. Van Loo F. J. J., Bastin G. F. On the diffusion of carbon in titanium carbide // Metallurgy and Materials Transactions A. – 1989. – 20, № 3. – P. 403–411.
12. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1986. – 462 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
ООО «Стратегия БМ», Киев
Поступила 07.05.2012