



УДК 669.187.2:51.001.57

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ TiN В РАСПЛАВЕ ТИТАНА ПРИ ЭЛП

С. В. Ахонин

Построена математическая модель процесса растворения неметаллических включений нитрида титана в расплаве титановых сплавов, устанавливающая зависимость скорости растворения частицы от температуры расплава. Применительно к условиям электронно-лучевой плавки определено время растворения азотсодержащих включений различного химического состава и начальных размеров.

Mathematical model of process of dissolution of nitride non-metallic inclusions in the melt of titanium alloys, establishing the relationship between the rate of dissolution of particles and the melt temperature, has been constructed. The time of complete dissolution of nitrogen-containing inclusions of different chemical composition and initial sizes was defined with respect to the electron beam melting conditions.

**Ключевые слова:** электронно-лучевая плавка; титановые сплавы; включения; нитрид титана

Важной проблемой, стоящей во всем мире перед производителями титановых слитков и полуфабрикатов, является обнаружение и удаление из расплава включений с повышенным содержанием азота, состоящих из твердых частиц  $\alpha$ -титана, насыщенного азотом, или из частиц нитрида титана, называемых в литературе «включениями низкой плотности» (LDI) [1]. Так, плотность нитрида титана составляет  $5,44 \text{ г/см}^3$  [2], что несколько выше плотности расплавленного титана —  $4,11 \text{ г/см}^3$ .

Твердость этих частиц более чем в три раза превышает твердость металлического титана.

Поэтому они являются концентраторами напряжений и источниками зарождения усталостных трещин [1], приводящих к разрушению ответственных деталей машин и, как следствие, катастрофическим авариям.

Особую остроту проблеме обнаружения азотсодержащих включений в титане придает тот факт, что их трудно выявить методами неразрушающего контроля [1]. Это обусловлено тем, что структурные характеристики кристаллической решетки насыщенной азотом твердой частицы  $\alpha$ -титана близки к параметрам решетки основного металла. Частицы нитрида титана имеют решетку типа NaCl с параметром около  $0,432 \text{ нм}$ , что очень близко к параметру решетки  $\alpha$ -титана, равному  $0,423 \text{ нм}$  [3].

Как правило, насыщенные азотом включения образуются в процессе производства титановой губки. Согласно работам [1, 4], эти включения на 95 % состоят из твердых частиц  $\alpha$ -титана, а 5 % составляют частицы нитрида титана с содержанием азота более 15 %. Согласно диаграмме состояния системы титан-азот (рис. 1), температура плавления  $\alpha$ -титана при концентрации азота более 4,1 % превышает  $2020 \text{ }^\circ\text{C}$ , а температура конгруэнтного плавления нитрида титана, содержащего 23 % азота, составляет  $2950 \text{ }^\circ\text{C}$ . При производстве слитков титана вакуумно-дуговой плавкой перегрев расплава выше температуры плавления титана ( $1725 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и время пребывания металла в жидком состоянии ограничены. Поэтому удаления азотсодержащих включений в про-

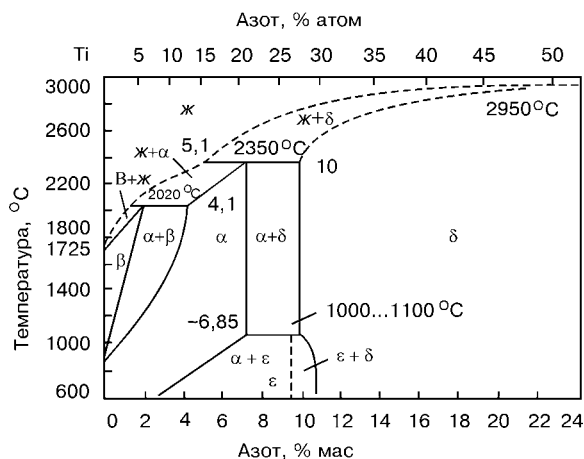


Рис. 1. Диаграмма состояния системы титан-азот

© С. В. АХОНИН, 2001



цессе плавки путем их плавления или растворения практически не происходит [4].

В настоящее время наиболее перспективной технологией удаления азотсодержащих включений из титана считается электронно-лучевая плавка с промежуточной емкостью, позволяющая перегревать поверхность расплава до 200 °С выше температуры плавления, а в отдельных зонах и более. Кроме того, она дает возможность поддерживать металл в жидком состоянии любое необходимое время [4 – 6].

В работах [7 – 10] предложен следующий механизм растворения азотсодержащих включений. Содержание азота в расплаве титана не превышает 0,03 %, поэтому азот начинает диффундировать из включения в расплав и, соответственно, концентрация азота в поверхностном слое включения начинает снижаться. В этом случае, согласно диаграмме состояния (рис. 1),  $\alpha$ -титан превращается в  $\beta$ -титан, который при дальнейшем снижении концентрации азота растворяется.

Цель настоящей работы — изучение методами математического моделирования закономерностей растворения частиц нитрида титана в расплаве титана в условиях электронно-лучевого нагрева.

Для упрощения расчетов будем считать, что частица нитрида титана в расплаве титана имеет форму шара радиусом  $R_{in}$ , а ее температура равна температуре расплава  $T_{in}$ . В этом случае уравнение диффузии азота во включении в сферической системе координат будет иметь вид

$$\frac{\partial C_N}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_N r^2 \frac{\partial C_N}{\partial r} \right) \quad (1)$$

где  $r$  — текущий радиус в пределах от 0 до  $R_{in}$ , м;  $C_N = C_N(r, \tau)$  — концентрация азота во включении, %;  $D_N = D_N(C_N)$  — коэффициент диффузии азота во включении, м<sup>2</sup>/с;  $\tau$  — время с момента начала процесса растворения, с.

Граничное условие в центре частицы определяется требованиями симметричности

$$\left. \frac{\partial C_N}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (2)$$

В процессе электронно-лучевой плавки жидкий металл интенсивно перемешивается [11], поэтому граничное условие на поверхности включения будет иметь вид [3]

$$-D_N \frac{\partial C_N}{\partial r} \Big|_{r=R_{in}} = \beta_N (C \Big|_{r=R_{in}} - L C_N^L), \quad (3)$$

где  $\beta_N$  — коэффициент массопередачи азота в расплаве титана, м/с;  $L$  — равновесный коэффициент распределения азота между

твердой и жидкой фазами;  $C_N^L$  — концентрация азота в объеме расплава, %.

Начальное распределение концентрации азота по объему включения примем постоянным

$$C_N(r, 0) = C_0. \quad (4)$$

Для численного решения математической модели растворения азотсодержащих включений в титане воспользуемся конечно-разностным методом Кранка–Николсона. Аппроксимацию уравнения (1) проведем по неявному шеститочечному шаблону, который обеспечивает безусловную устойчивость и сходимости численного решения.

После помещения включения в расплав титана атомы азота начнут переходить с поверхности включения в расплав и после прохождения пограничного диффузионного слоя будут уноситься в объем жидкого металла конвективными потоками. На место ушедших с поверхности атомов азота из объема включения будут диффундировать новые атомы. Когда концентрация азота в поверхностном слое твердой частицы станет меньше концентрации, соответствующей линии «ликвидус» при данной температуре, этот слой растворится и диаметр включения уменьшится. В программе этот процесс реализован путем анализа значений концентраций после каждого шага по времени и уменьшения рабочего массива на то количество точек, в которых концентрация азота меньше концентрации, соответствующей линии «ликвидус» при расчетной температуре.

При определении коэффициента диффузии азота в титане необходимо учитывать, что его численное значение существенно зависит от типа кристаллической решетки титана. Так, например, при температуре 1657 °С коэффициент диффузии азота в  $\alpha$ -титане  $D_\alpha$  составляет  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, в  $\beta$ -титане  $D_\beta = 1,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с и  $\delta$ -титане (нитриде титана)  $D_\delta = 1,5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с [12]. Так как диффузия является активационным процессом, то температурные зависимости коэффициентов диффузии можно выразить в экспоненциальном виде. Усреднение результатов экспериментальных работ по определению коэффициента диффузии азота в титане [12 – 15] позволило получить следующие температурные зависимости:

$$D_\alpha = 1,2 \cdot 10^{-2} \exp \left\{ -\frac{189450}{RT} \right\}; \quad (5)$$

$$D_\beta = 3,5 \cdot 10^{-2} \exp \left\{ -\frac{141510}{RT} \right\}; \quad (6)$$

$$D_\delta = 5,4 \cdot 10^{-3} \exp \left\{ -\frac{218400}{RT} \right\}. \quad (7)$$



В программе, реализующей численное решение математической модели (1) – (4), коэффициент диффузии определяли в каждой точке по содержанию азота в этой же точке на предыдущем шаге по времени. То есть при заданной температуре и вычисленной по диаграмме состояния концентрации азота определяли фазовый состав титана и затем по формулам (5), (6) или (7) вычисляли значения коэффициентов диффузии соответственно  $\alpha$ -  $\beta$ - и  $\delta$ -титана. При этом считали, что в двухфазных зонах, например  $\alpha + \beta$ , коэффициент диффузии изменяется линейно с уменьшением концентрации азота соответственно от  $D_\alpha$  до  $D_\beta$ .

Для численной оценки коэффициента массопередачи азота в расплаве титана воспользуемся уравнением, устанавливающим соотношение между толщинами диффузионного  $\delta$  и гидродинамического  $\delta_0$  пограничных слоев в жидкости на границе с твердой фазой [16]:

$$\delta = \left(\frac{D_N}{\nu}\right)^{1/3} \delta_0, \quad (8)$$

где  $\nu$  – вязкость жидкого титана,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Так как коэффициент массопередачи определяется как отношение коэффициента диффузии к толщине диффузионного пограничного слоя, то для азота и водорода в расплаве титана, с учетом уравнения (8), можно записать соответственно:

$$\beta_N = \frac{D_N^{2/3} \nu^{1/3}}{\delta_0}; \quad (9)$$

$$\beta_H = \frac{D_H^{2/3} \nu^{1/3}}{\delta_0}, \quad (10)$$

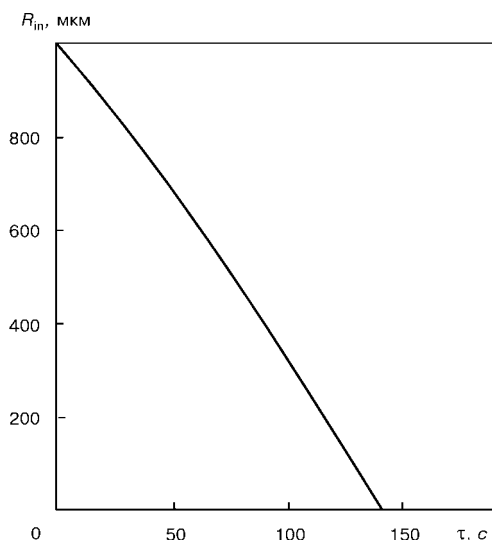


Рис. 2. Изменение размера частицы нитрида титана начальным диаметром 2 мм в зависимости от времени ее нахождения в расплаве титана

где  $D_H$  – коэффициент диффузии водорода в расплаве титана,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\beta_H$  – коэффициент массопередачи водорода в расплаве титана,  $\text{м}/\text{с}$ .

Так как вязкость расплава титана и толщина гидродинамического пограничного слоя не зависят от вида примеси, то из уравнений (9) и (10) следует

$$\beta_N = \left(\frac{D_N}{D_H}\right)^{2/3} \beta_H. \quad (11)$$

Численное значение коэффициента массопередачи водорода в расплаве титана в условиях электронно-лучевой плавки экспериментально определено в работе [17]. Усредняя значения коэффициентов диффузии в интервале температур, наблюдаемых при ЭЛП, и подставляя полученные данные в формулу (11), получим  $\beta_N = 0,01 \text{ см}/\text{с}$ . Коэффициент распределения азота в титане между твердой и жидкой фазами, согласно диаграмме состояния [13], можно принять равным 0,5.

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

Анализ зависимости радиуса нитридного включения от времени пребывания в расплаве при температуре  $1827 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 2) показывает, что нитрид титана начальным размером 2 мм растворяется со средней скоростью перемещения поверхности  $7 \text{ мкм}/\text{с}$ , что превышает экспериментально полученные значения  $2,2 \text{ мкм}/\text{с}$  [17] и  $3,7 \text{ мкм}/\text{с}$  [1]. Это расхождение объясняется тем, что эксперименты проводились при температуре  $1723 \text{ }^\circ\text{C}$ , то есть без перегрева расплава, тогда как в условиях ЭЛП конвективные потоки более интенсивно перемешивают расплав, чем в условиях экспериментов. Действительно, расчеты по математической модели (1) – (4), выполненные для температуры  $1723 \text{ }^\circ\text{C}$ , показали линейную скорость растворения нитрида титана  $2,5 \text{ мкм}/\text{с}$ , т. е. построенная модель описывает полученные в работе [18] экспериментальные результаты с высокой степенью точности.

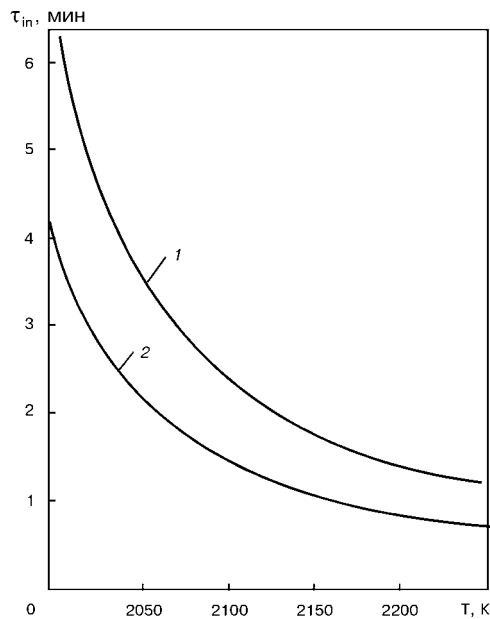


Рис. 3. Зависимость времени полного растворения включения  $\tau_{in}$  от температуры расплава при различных начальных содержаниях азота: 1 —  $C_0 = 12\%$ ; 2 —  $C_0 = 7,5\%$

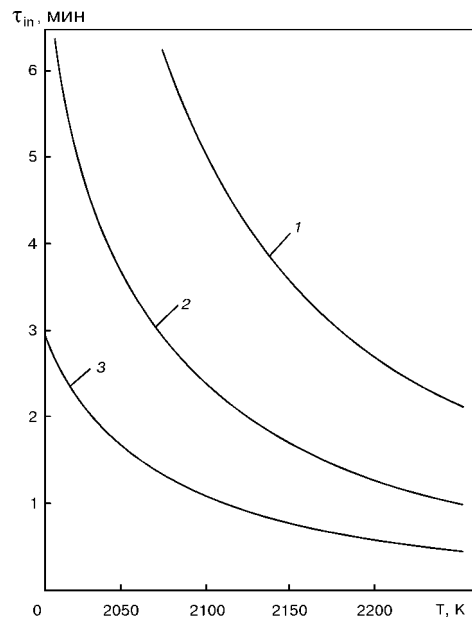


Рис. 4. Зависимость времени полного растворения частицы нитрида от температуры расплава при различных начальных диаметрах включения: 1 — 4 мм; 2 — 2 мм; 3 — 1 мм

С помощью предложенной математической модели была изучена возможность удаления азотсодержащих включений из титана и его сплавов в процессе ЭЛП с промежуточной емкостью. Для этого построены зависимости времени полного растворения включения от температуры расплава для твердых частиц различного химического состава (рис. 3) и размеров (рис. 4)

Влияние температуры жидкого титана на время растворения азотсодержащих включений велико: с ростом температуры время существования включения в расплаве резко сокращается. Так, например, для частицы нитрида титана диаметром 2 мм перегрев расплава на  $100^\circ$  (с  $1777$  до  $1877^\circ\text{C}$ ) снижает время растворения включения в 1,5 раза — с 3 мин до 130 с. С ростом начальной концентрации азота в частице скорость ее растворения уменьшается. Это обусловлено тем, что диффузия азота в нитриде титана протекает значительно медленнее, чем в  $\alpha$ -титане. Поэтому частицы  $\alpha$ -титана растворяются в 1,6...1,7 раза быстрее, чем частицы нитрида титана.

Зависимость времени существования включения в расплаве от его линейных размеров имеет практически линейный характер. Увеличение или уменьшение диаметра включения в два раза соответственно увеличивает или уменьшает время его растворения в два раза, причем это соотношение соблюдается при любых температурах.

Таким образом, предложена математическая модель процесса растворения азотсодержащего включения титана (альфированной частицы титана или частицы нитрида титана) в жидком

титане, позволяющая рассчитать скорость растворения частицы в зависимости от температуры расплава. Применительно к условиям электронно-лучевой плавки определено время полного растворения азотсодержащих включений в зависимости от морфологии и начальных размеров включений.

1. Nitride inclusions in titanium ingots / J. L. Henry, S. D. Hill, J. L. Schaller, T. T. Campbell // *Met. Trans.* — 1973. — N 4. — P. 1859 — 1864.
2. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. — Киев: Изд-во Акад. наук УССР, 1960. — 500 с.
3. Кошелан 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.
4. Bakish R. The State of the art in electron beam melting and ref. // *J. of Metals.* — 1991. — 43. — P. 42 — 44.
5. Tripp D. W., Mitchell A., Hayden M. The effect of power on the thermal regime in an EB hearth // *Proc. Conf. on Electron Beam Melting and Refining.* — State of the Art 1986, Bakish Materials Corporation, Englewood, New Jersey, 1986. — P. 30 — 44.
6. Numerical simulation of the EBCHR process / J. P. Bellet, E. Floris, A. Jardy, D. Ablitzer // *Proc. Conf. on Electron Beam Melting and Refining.* — State of the Art 1993, Bakish Materials Corporation, Englewood, New Jersey, 1993. — P. 139 — 152.
7. Bellet J. P., Mitchell A. Hard-Alfa particle behaviour in a titanium alloy liquid pool // *Light Metals.* — 1994. — N 2. — P. 1187 — 1193.
8. Dissolution du nitrure de titane dans le titane liquide et dans le TA6V / A. Guillou, Y. P. Bars, E. Etchessahar et al. // *Proc. of Sixth World Conf. on Titanium.* Les Editions de Physique, Cedex, France, 1988. — P. 697 — 699.
9. Jarrett R. N., Reichman S. H, Broadwell R. G. Defect removal mechanisms in hearth melted T1-6Al-4V // *Ibid.* — P. 593 — 598.
10. Jarrett R. N. Removal of defects from titanium alloys with E.B.C.H.R. // *Proc. Conf. on Electron Beam Melting and Refining.* — State of the Art 1986, Bakish Materials Corporation, Englewood, New Jersey, 1986. — P. 332 — 346.
11. Westerberg K. W., McClell M. A., Finlayson B. Numerical simulation of material and energy flow an E-beam melt furnace // *Ibid.* — P. 153 — 166.



12. Коган Я. Д., Колачев Б. А., Левинский Ю. В. Константы взаимодействия металлов с газами. Справочник — М.: Металлургия, 1987. — 268 с.
13. Вульф Б. К. Термическая обработка титановых сплавов. — М.: Металлургия, 1969. — 375 с.
14. Свойства элементов. Физические свойства. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1976. — 600 с.
15. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. / Под ред. Б. В. Линчевского. — М.: Металлургия, 1980. — 711 с.
16. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. — М.: Физматгиз, 1959. — 699 с.
17. Математическое моделирование процессов рафинирования металлов от газов при электронно-лучевом переплаве с промежуточной емкостью / С. В. Ахонин, Н. П. Тригуб, А. Н. Калинин, С. В. Цвелодуб // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1995. — № 2. — С. 36–42.
18. Bewley B. P., Gigliotti M. F. X. Dissolution rate measurements of TiN in Ti-6242 // Acta met. — 1977. — 45, N 1. — P. 357–370.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 12.09.2000

УДК 669.187.526.001.5

## УДАЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ И ГАЗОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПЛАВКЕ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЕМКОСТЬЮ

О. Н. Козловец, Н. П. Тригуб, А. Н. Пикулин

Приведены результаты сравнительных исследований качества сплавов на основе никеля открытой дуговой, вакуумно-дуговой плавки и электронно-лучевой переплава с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ). Изучено влияние переплава на содержание неметаллических включений и газов. Показано, что наиболее полно идет рафинирование от водорода, остаточное содержание которого не превышает 0,00006...0,00009 %. В процессе ЭЛПЕ металл полнее очищается от вредных газовых примесей, а неметаллические включения уменьшаются в размерах и более равномерно распределяются по сечению слитка.

Results of comparative investigations of quality of nickel-based alloys using open arc, vacuum-arc melting and electron beam remelting with an intermediate crucible are given. The effect of remelting on the content of non-metallic inclusions and gases was examined. It is shown that the most complete refining is provided from hydrogen whose residual content does not exceed 0.00006...0.00009 %. During EBMIC the metal is refined from harmful gas impurities, and the non-metallic inclusions are decreased in sizes and distributed more uniformly in the ingot section.

**Ключевые слова:** рафинирование; электронно-лучевая плавка с промежуточной емкостью; неметаллические включения; газы; карбиды

Основным процессом получения качественных слитков из сплавов на основе никеля в промышленности до настоящего времени остается вакуумно-дуговая плавка с расходуемым электродом (ВДП). Для жаропрочных сплавов на основе никеля с этой целью используют дуплекс-процесс: электроды для ВДП получают вакуумно-индукционной плавкой. В последние годы в производстве слитков из сплавов на основе никеля находят применение альтернативные методы плавки, основанные на процессах с независимым источником нагрева,

такие как электронно-лучевая и плазменно-дуговая. Интерес к их использованию вызван, прежде всего, возросшими требованиями к качеству металла со стороны потребителей продукции аэрокосмического назначения [1].

Плавка в электронно-лучевых печах с промежуточной емкостью в наибольшей степени отвечает задачам получения бездефектных слитков никелевых сплавов. Такое преимущество электронно-лучевой переплава основывается на наличии концентрированного источника нагрева, позволяющего в широких пределах изменять температуру жидкого металла, а также вести плавку с переливом и осуществлять контролируемое затвердевание рас-

© О. Н. КОЗЛОВЕЦ, Н. П. ТРИГУБ, А. Н. ПИКУЛИН, 2001