



УДК 669.187.826

МАКРОСЕГРЕГАЦИЯ КИСЛОРОДА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛИТКОВ ТИТАНА

А. И. Амелин, В. И. Костенко, М. П. Кругленко, П. А. Пап

Рассмотрено влияние условий (объем жидкой ванны, ее форма, интенсивность перемешивания расплавленного металла), при которых происходит затвердевание слитка в кристаллизаторе, на распределение кислорода в нем после переплава однородного по составу исходного материала. Проведено сравнение ожидаемого распределения кислорода с измеренным на слитках чистого титана, выплавленных на предприятии «Стратегия БМ» способом электронно-лучевого переплава (ЭЛП). Проведено сравнение макросегрегации кислорода при ЭЛП с макросегрегацией кислорода при вакуумно-дуговом переплаве (ВДП). Показано, что однородность распределения кислорода при ЭЛП достигается при ВДП только двукратным переплавом.

The effect of conditions (volume of molten pool, its shape, intensity of molten metal stirring), at which the ingot solidifying occurs in the mould, on oxygen distribution in it after remelting of initial material, homogeneous in composition, is considered. The comparison of expected oxygen distribution with measured one is made on ingots of pure titanium, melted at the enterprise "Strategy BM" using the method of electron beam remelting (EBR). Comparison is made of macrosegregation of oxygen in EBR with macrosegregation of oxygen in vacuum-arc remelting (VAR). It is shown that the homogeneity of oxygen distribution in EBR and in VAR is attained only by double remelting.

Ключевые слова: макросегрегация; затвердевание слитков титана; вакуумно-дуговой переплав; электронно-лучевой переплав

$$k_0 = \frac{C_{\text{тв}}}{C_{\text{ж}}}$$

Введение. Растущие требования к качеству слитков титана обуславливают повышение требований к их химической однородности. Согласно стандартам ряда предприятий для некоторых марок коммерчески чистого титана распределение кислорода в слитке не должно отклоняться более, чем на 0,01... 0,02 мас. % от заданного значения (например по стандарту корпорации «ВСМПО-АВИСМА» для Gr1-1, Gr1-2, Gr1-4 л, Gr1-5 тр). Обеспечение необходимой химической однородности в исходном переплавляемом материале недостаточно для получения необходимой однородности в выплавляемом слитке. Процессы, происходящие при затвердевании, имеют важное значение в конечном распределении кислорода в слитке, независимо от способа получения — либо вакуумно-дуговой переплав (ВДП), либо электронно-лучевой (ЭЛП). В данной работе показаны отличия макросегрегации кислорода в слитках при разных способах переплава.

Общие закономерности затвердевания металлических расплавов. В реальных процессах затвердевания состав твердой фазы отличается от такового жидкой. Причем концентрации примесей в твердой $C_{\text{тв}}$ и жидкой $C_{\text{ж}}$ фазах связаны коэффициентом распределения (ликвации) примеси k_0 следующим образом [1]:

Численное значение коэффициента ликвации можно определить из фазовой диаграммы состояния. При этом в зависимости от вида фазовой диаграммы в некотором диапазоне значение k_0 можно считать постоянным. Из фазовой диаграммы состояния титан-кислород (рис. 1) для диапазона концентраций кислорода от 0 до 1,78 мас. % численное значение коэффициента ликвации можно принять равным 1,5. Следует отметить, что для многокомпонентных сплавов фазовая диаграмма меняется и значение k_0 для кислорода будет другим. Так, для сплава Ti-10-2-3, содержащего 10 % Al, 2 % V, 3 % Sn, измеренное значение k_0 равняется 1,33 [2].

Рассмотрим два различных варианта распределения кислорода в слитке в зависимости от условий затвердевания.

В первом случае предположим следующее:

- 1) перемешивание в жидкости осуществляется только за счет диффузии;
- 2) диффузией в твердой фазе можно пренебречь;
- 3) наличие плоского фронта кристаллизации;
- 4) на фронте кристаллизации поддерживается равновесие, т. е. состав образующейся твердой фазы равен произведению коэффициента распределения и концентрации жидкости на фронте кристаллизации.

Таким образом, при затвердевании сплава с концентрацией кислорода в жидкой фазе C_0 первоначальной

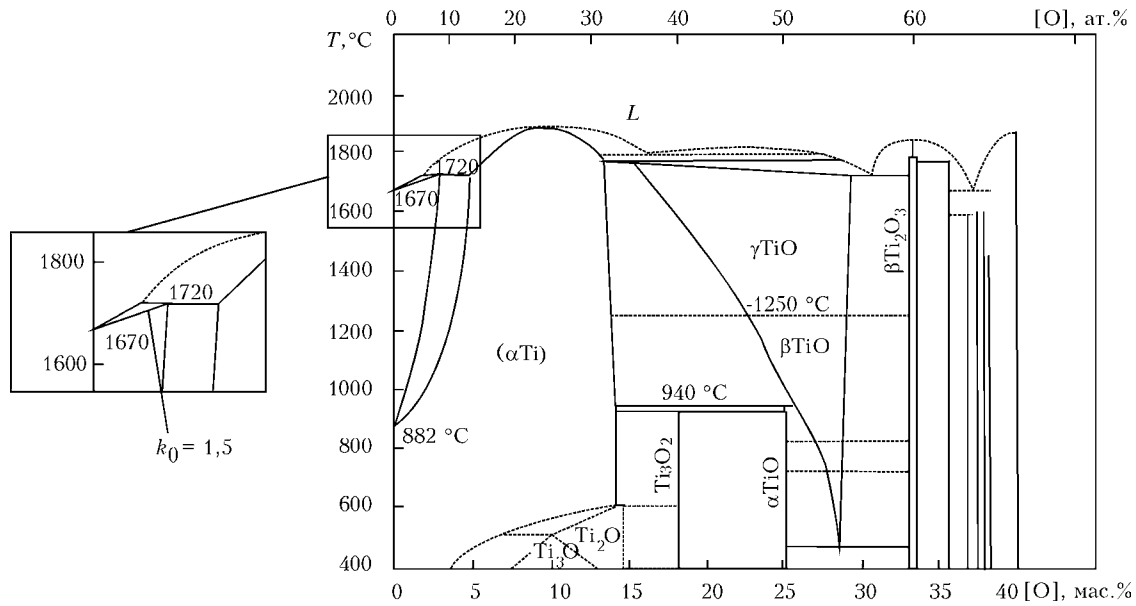


Рис. 1. Фазовая диаграмма Ti–O

чально образующаяся твердая фаза имеет концентрацию кислорода, равную $k_0 C_0$. Это приводит к обеднению кислородом прилегающего слоя жидкого металла. Следующий образовавшийся слой твердой фазы будет также иметь более низкую концентрацию кислорода, поскольку он образовался из жидкости с более низким содержанием кислорода.

Концентрация кислорода в жидкой и твердой фазах будет уменьшаться до тех пор, пока не установится определенное, характерное для данной скорости затвердевания, распределение кислорода перед фронтом кристаллизации. Концентрация кислорода у фронта кристаллизации достигает предельного значения C_0/k_0 (образующаяся при этом твердая фаза имеет состав C_0) и экспоненциально увеличивается по мере удаления от фронта кристаллизации до C_0 (рис. 2).

Распределение примеси в жидкости при данных условиях кристаллизации описывается следующим образом [1]:

$$C_{ж} = C_0 \left(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{vx}{D}} \right),$$

где $C_{ж}$ — концентрация примеси жидкости в точке x ; C_0 — исходная концентрация примеси в расплаве; v — скорость перемещения фронта кристаллизации; D — коэффициент диффузии примеси в жидкости; x — расстояние от выбранной точки в жидкости до фронта кристаллизации.

По мере продвижения фронта кристаллизации существующее распределение примеси как бы перемещается в глубь жидкости состава C_0 , и при этом образуется твердая фаза состава C_0 . По окончании кристаллизации концентрация кислорода в твердой фазе станет уменьшаться и завершится за-твердеванием такого же состава, как и в жидкости C_0/k_0 , поскольку кислород уже не может перераспределиться.

Во втором случае требования пунктов 2–4 остаются прежними, но вместо пункта 1 предполагается,

что в жидкости осуществляется полное перемешивание. Как и раньше, образовавшаяся в начале процесса твердая фаза имеет состав $k_0 C_0$, и прилегающий слой жидкого металла обедняется кислородом.

Поскольку происходит равномерное распределение концентрации кислорода по всему объему жидкой ванны, то в целом уменьшение концентрации в жидкости незначительно, как и концентрации кислорода во вновь образующейся твердой фазе. По мере протекания процесса кристаллизации концентрация кислорода постепенно уменьшается в твердой фазе и в жидкости. При неизменном соотношении объема жидкой ванны и площади фронта кристаллизации концентрация кислорода будет уменьшаться линейно. В начале плавки объем жидкой ванны увеличивается и поэтому изменения концентрации небольшие. В конце слитка объем жидкой ванны становится малым, и содержание кислорода в твердой фазе быстро уменьшается.

Макроликвация кислорода при ЭЛП. Характерной особенностью процесса ЭЛП является относительно небольшой объем ванны жидкого металла в кристаллизаторе. Так, для промышленных слитков не легированного титана диаметром 630 мм, выплавленных способом ЭЛП со средней скоростью плавки 7,5 кг/мин, измеренная глубина жидкой ванны составляет около 250 мм. Исследования проводили при выплавке слитков на предприятии «Стратегия БМ».

Важно, что при ЭЛП разделены процессы переплава и кристаллизации. Так, металл плавится над промежуточной емкостью, куда он стекает и где осуществляется его перемешивание.

В кристаллизатор расплавленный металл можно подавать по-разному: большими порциями с сильным возмущением жидкого металла в кристаллизаторе или же малыми порциями (практически непрерывно), незначительно возмущая поверхностный слой.

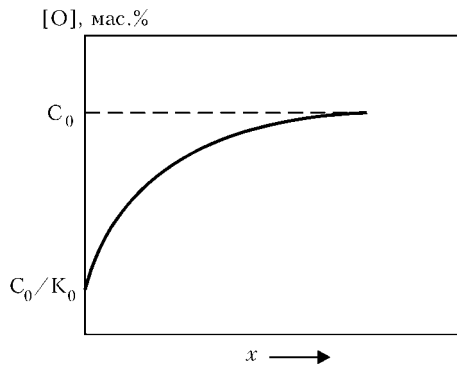


Рис. 2. Распределение кислорода перед фронтом кристаллизации

На предприятии «Стратегия БМ» в технологии переплава используют второй вариант. Поэтому перемешивание на дне жидкой ванны в кристаллизаторе происходит только за счет диффузии, а процесс затвердевания слитков подобен первому случаю. В начале плавки достаточно быстро устанавливается распределение кислорода перед фронтом кристаллизации, показанное на рис. 2, и поддерживается в процессе формирования всего слитка, кроме завершающей стадии. Поэтому макроликвация кислорода при ЭЛП должна проявляться только в переходных зонах в начале и конце слитков.

Для переходной зоны в начале слитка с изменениями концентрации кислорода от k_0C_0 до C_0 и в конце слитка с изменениями от C_0 до C_0/k_0 , где C_0 — исходная концентрация кислорода в шихте.

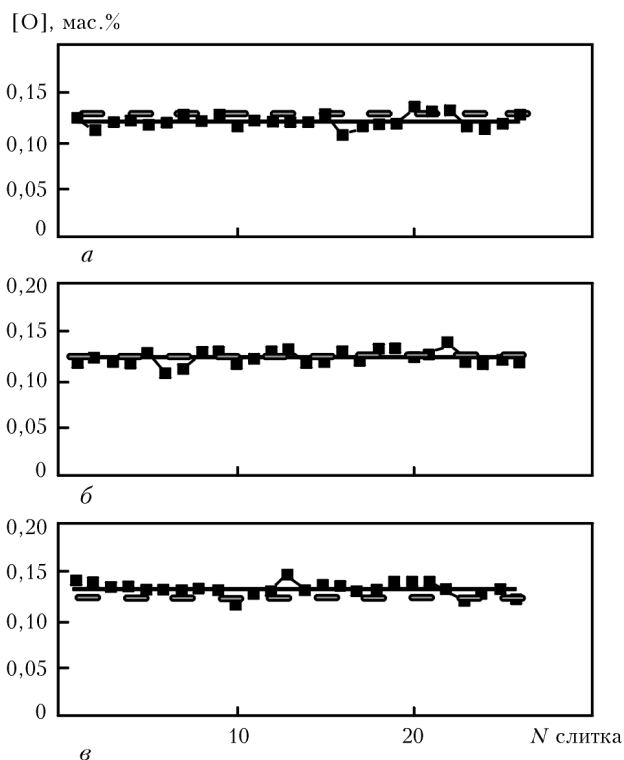


Рис. 3. Концентрация кислорода в выплавленных слитках относительно концентрации в шихте: *a* — 50 мм от края головной части слитков; *б* — средняя часть слитков; *в* — 50 мм от края затравки в донной части слитков; ■ — данные в слитках; прямая линия — среднее в слитках; штриховая — среднее в шихте

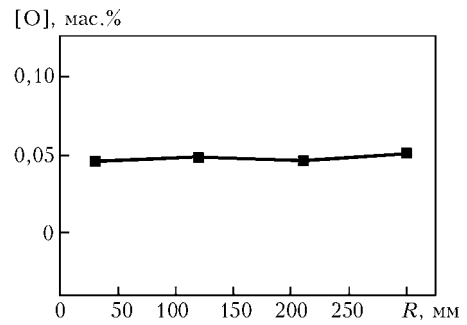


Рис. 4. Распределение кислорода в поперечном сечении слитка по радиусу R

Исключая эти зоны распределение кислорода вдоль и поперек слитка должно быть однородным и равным C_0 .

Измерения концентрации кислорода на поверхности выплавленных слитков показывают, что эти переходные зоны достаточно узкие (75... 100 мм). На расстоянии 50 мм от края в головной части слитка и края затравки в донной части средние значения концентрации кислорода не отличаются более, чем на 10 % от зашихтованных. Так, среднее значение кислорода в донной части составляет 0,13 против зашихтованных 0,121 %, в головной части — 0,12 против 0,128 % в шихте. В средней части слитков средние значения совпадают и равны 0,123 % (рис. 3).

Измерения концентрации кислорода на поперечных тимплетах дает однородное распределение концентрации кислорода по диаметру слитка между переходными зонами. На рис. 4 представлено распределение кислорода по диаметру на расстоянии 100 мм от края затравки в донной части слитка.

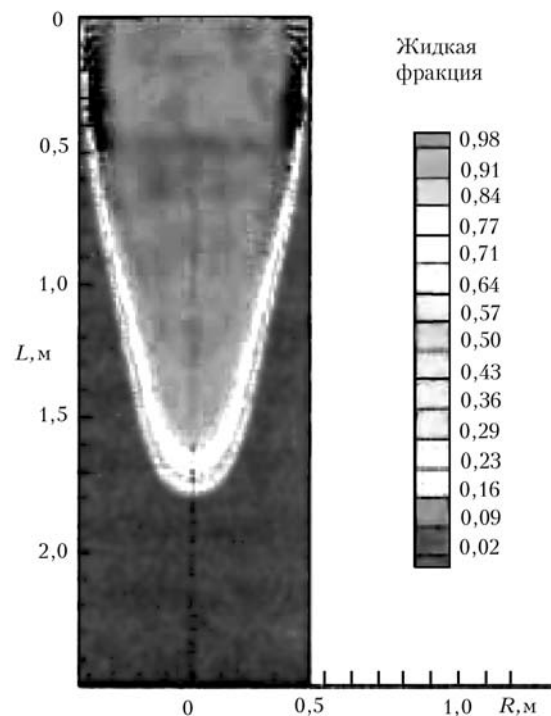


Рис. 5. Форма жидкой ванны

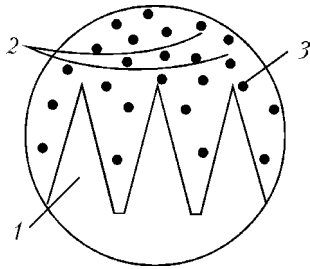


Рис. 6. Междендритная ликвация кислорода: 1 — дендрит; 2 — перемешивание; 3 — кислород

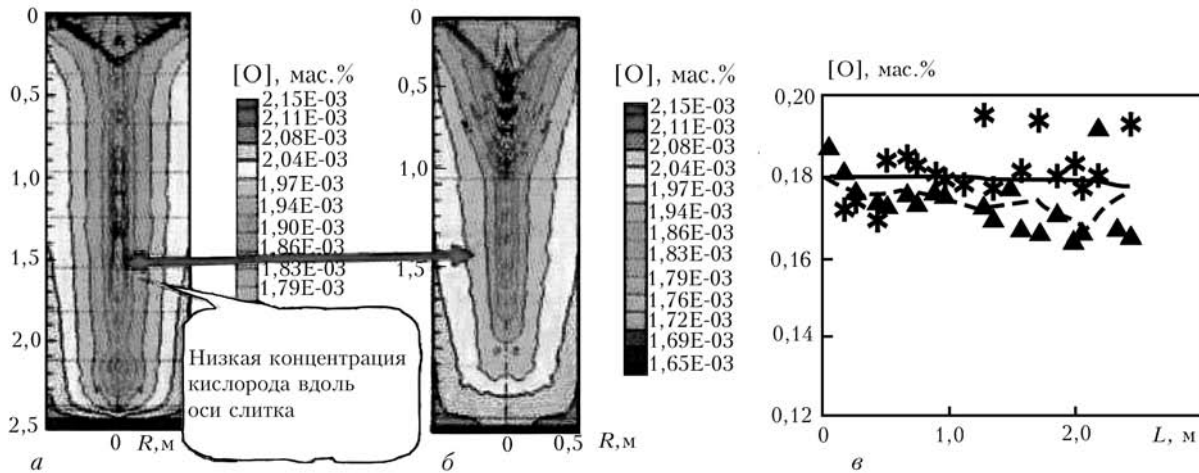


Рис. 7. Распределение кислорода в слитке: а — без перемешивания; б — с перемешиванием; в — график экспериментальных и расчетных данных в центре и на поверхности слитка (штриховая — центр, расчет; ▲ — центр, эксперимент; прямая — поверхность, расчет; * — поверхность, эксперимент); L — длина слитка

Макроликвация кислорода при ВДП. Для процесса ВДП характерен большой объем жидкой ванны и интенсивное перемешивание жидкого металла в кристаллизаторе. Поэтому процесс затвердевания слитка происходит подобно второму случаю, но с некоторыми отличиями. На рис. 5 показаны форма и размер жидкой ванны для слитка диаметром 880 мм при средней скорости плавки 19,5 кг/мин [3].

При длине выплавляемого слитка 25 м глубина жидкой ванны составляет около 1,6 м. Поэтому фронт кристаллизации направлен, скорее, от боковой поверхности к центральной области, чем от донной к головной части слитка. В начале формирования слитка объем жидкой ванны значительно увеличивается, поэтому концентрация кислорода по боковой поверхности вдоль слитка будет практически одинаковой (начало затвердевания).

Центральная область вдоль слитка будет иметь наибольшую неоднородность, поскольку она содержит как наибольшую концентрацию кислорода в донной части (начало затвердевания), так и наименьшую в головной части слитка (завершение затвердевания слитка). Следует также учесть несоблюдение пункта 3. В силу того, что фронт кристаллизации является не плоским, имеется зона, где пе-

ремешивание не осуществляется, внутри этой зоны существует градиент концентрации (рис. 6).

Поэтому образование твердой фазы происходит из жидкой, в которой значение концентрации кислорода меньше. Это можно учесть, введя $k_{эф} < k_0$. В остальном распределение кислорода будет таким же, как описано во втором случае.

На рис. 7 представлены измеренные и расчетные распределения кислорода с разной интенсивностью перемешивания [3].

Как видно из рисунка, в обоих случаях зафиксирована неоднородность поперек слитка по всей длине. Наибольшая неоднородность обнаружена в центральной области вдоль слитка при более интенсивном перемешивании, когда включено магнитное поле.

Таким образом, если макроликвация кислорода проявляется при ВДП вдоль всего слитка, то при ЭЛП она зафиксирована только в узких переходных зонах в начале и конце плавки. Поэтому способом ЭЛП можно получать слитки титана с очень высокой степенью однородности после однократного переплава. При ВДП такого однородного распределения можно достичь только путем двойного переплава.

1. *Vaingard V.* Введение в физику кристаллизации металлов. — М.: Мир, 1967. — 270 с.
2. *Mitchell A., Kawakami A.* Segregation and Solidification in Titanium Alloys // *Ti-2007 Science and Technology*. — (Kyoto, 3–7 June, 2007). — Kyoto, 2007. — P. 173–176.
3. *Suzuki K., Fukada N., Kanou O.* Optimization of VAR Process by Applying Computational Simulation // *Ibid.* — 2007. — P. 159–162.

«КВ-Титан», Москва
«СТРАТЕГИЯ БМ», Киев
Поступила 01.07.2009