



УДК 669.187.826

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТУГОПЛАВКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РАСПЛАВЕ ТИТАНА

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

Построена математическая модель процесса растворения кислородсодержащих включений титана в расплаве титановых сплавов, позволяющая рассчитать зависимость скорости растворения частицы от температуры расплава. Установлена динамика распределения кислорода в частицах α -титана в процессе растворения. Определена длительность полного растворения кислородсодержащих включений титана с различными химическим составом и начальными размерами.

Mathematical model of process of dissolution of titanium oxygen-containing inclusions in melt of titanium alloys has been designed allowing calculation of dependence of particle dissolution rate on melt temperature. Dynamics of oxygen distribution in particles of α -titanium in the process of dissolution was established. Duration of full dissolution of oxygen-containing inclusions of titanium with different chemical composition and initial sizes was defined.

Ключевые слова: титан; кислород; тугоплавкие включения; диффузия

Введение. Одним из типов критических дефектов титановых полуфабрикатов являются тугоплавкие включения, представляющие собой частицы α -титана с повышенным содержанием стабилизирующих эту фазу примесей внедрения (азота, кислорода и углерода), а также химических соединений этих элементов с титаном (нитридов, оксидов и карбидов). В мировой литературе такие включения получили название включений низкой плотности (LDI — Low Density Inclusion) [1]. Твердость этих частиц значительно превышает таковую титановой матрицы. Поэтому они являются концентраторами напряжения и источниками зарождения усталостных трещин [1], приводящих к разрушению ответственных деталей машин и, как следствие, к авариям.

Как правило, включения LDI образуются в процессе производства титановой губки и на 95 % состоят из твердых частиц α -титана [1, 2]. Удаление этих включений возможно в процессе получения титановых слитков с применением технологий переплава с промежуточной емкостью путем гравитационного осаждения [2–4] или растворения [3–7].

Следует отметить, что согласно диаграммам состояния систем титана с азотом, кислородом и углеродом, увеличение концентрации этих элементов существенно повышает температуру плавления титана [8]. Так, например, температура плавления α -титана при массовой доле кислорода 3,2 % составляет 1720 °С, а при 10 % — 1885 °С. При этом температура конгруэнтного плавления диоксида титана, содержащего 40 мас. % кислорода, равняется 1870 °С.

При выплавке слитков титана различными способами перегрев расплава выше температуры плавления титана (1670 °С) и продолжительность пребывания металла в жидком состоянии ограничены, поэтому удаление включений LDI путем их плавки практически не происходит [2].

Физическая модель. Механизмы и закономерности процессов растворения азотсодержащих включений LDI изучены ранее [4–6, 9]. Цель настоящей работы заключается в изучении методами математического моделирования закономерностей растворения кислородсодержащих тугоплавких включений в расплаве титана.

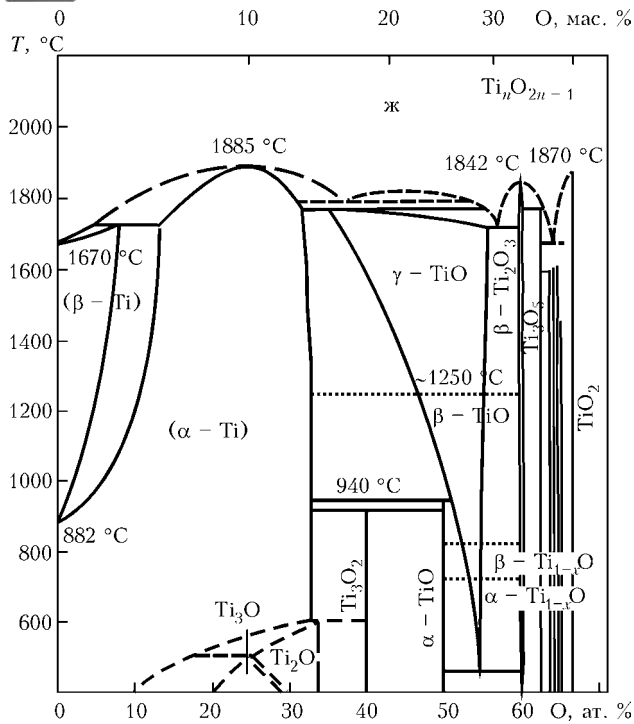


Рис. 1. Диаграмма состояния системы титан-кислород

Механизм растворения кислородсодержащих включений LDI аналогичен таковому для включений, насыщенных азотом. При попадании в расплав кислородсодержащего включения LDI кислород диффундирует из включения в расплав, поскольку содержание кислорода в расплаве титана невелико и, согласно требованиям стандартов, не превышает 0,25 %.

Вследствие диффузии концентрация кислорода в поверхностных слоях включения начинает снижаться. В этом случае, согласно диаграмме состояния (рис. 1), при температуре расплава выше 1720 °C равновесная температура растворения α-титана понижается от 1855 до 1720 °C по мере снижения концентрации кислорода от 10,0 до 5,3 мас. %, а при значении температуры расплава ниже 1720 °C и массовой доле кислорода менее 3,2 % α-титан превращается в β-титан, температура плавления которого ниже, чем у α-титана.

Итак, процесс растворения включения может быть представлен следующим образом. После поступления включения в расплав титана атомы кислорода начнут перемещаться с поверхности включения в расплав и при прохождении пограничного диффузионного поля уноситься в объем жидкого металла конвективными потоками.

На место ушедших с поверхности атомов кислорода из объема включения будут диффундировать новые атомы. При этом содержание кислорода в приповерхностных слоях включения снизится. Когда концентрация кислорода в поверхностном слое твердой частицы станет меньше, чем у соответствующей линии ликвидус при данной температуре, то этот слой растворится, и размеры включения уменьшатся.

Математическая модель. Для упрощения расчетов будем считать, что частица кислородсодержащего включения LDI, помещенная в расплав титана, имеет форму шара радиусом R_{in} , а ее температура равна температуре расплава T_{in} . В этом случае уравнение диффузии кислорода во включении в сферической системе координат будет иметь вид

$$\frac{\partial C_O}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_O r^2 \frac{\partial C_O}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где r — текущий радиус в пределах от 0 до R_{in} , м; $C_O = C_O(r, \tau)$ — массовая доля кислорода во включении, %; $D_O = D_O(C_O)$ — коэффициент диффузии кислорода в твердой частице, м²/с; τ — время с момента начала процесса растворения, с.

Граничное условие в центре частицы определяется условиями симметричности

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

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

$$-D_O \frac{\partial C_O}{\partial r} \Big|_{r=R_{in}} = \beta_O (C \Big|_{r=R_{in}} - LC_O^L), \quad (3)$$

где β_O — коэффициент массопередачи кислорода в расплаве титана, м/с; L — равновесный коэффициент распределения кислорода между твердой и жидкой фазами; C_O^L — массовая доля кислорода в объеме расплава, %. В первом приближении равновесный коэффициент распределения кислорода между фазами L можно принять равным 1,5 и считать постоянным [10].

Начальное распределение концентрации кислорода по объему включения примем постоянным:

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

Для численного решения математической модели растворения кислородсодержащих включений в титане воспользуемся конечно-разностным методом Кранка-Николсона [11]. Аппроксимацию уравнения (1) проведем по неявному шеститочечному шаблону, который обеспечивает безусловную устойчивость и сходимость численного решения.

Процесс растворения включения в программе реализован с учетом анализа значений концентраций после каждого шага по времени и уменьшения рабочего массива на то количество точек, в которых массовая доля кислорода меньше концентрации, соответствующей линии ликвидус при расчетной температуре.

При определении коэффициента диффузии кислорода в титане необходимо учитывать, что его значение существенно зависит от формы кристаллической решетки титана. Поскольку диффузия является



активационным процессом, то температурные зависимости коэффициентов диффузии можно выразить в экспоненциальном виде. Усреднение результатов экспериментальных работ по определению коэффициента диффузии кислорода в титане [10–12] позволило получить следующие температурные зависимости:

$$D_{\text{O}}^{\alpha} = 3,45 \exp \left\{ -\frac{211901}{RT} \right\}, \quad (5)$$

$$D_{\text{O}}^{\beta} = 0,89 \exp \left\{ -\frac{173861}{RT} \right\}. \quad (6)$$

Согласно результатам экспериментальных исследований, приведенным в работах [13, 14], температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в диоксиде титана имеет следующий вид:

$$D_{\text{O}}^{\gamma} = 1,1 \exp \left\{ -\frac{305870}{RT} \right\}. \quad (7)$$

В программе, реализующей численное решение математической модели (1)–(4), коэффициент диффузии определяли в каждой точке по содержанию кислорода в этой же точке на предыдущем шаге по времени, т. е. при заданной температуре расчета и вычисленной концентрации кислорода по диаграмме состояния определяли фазовый состав титана и затем по формулам (5), (6) или (7) соответственно вычисляли значение коэффициента диффузии. При этом считали, что в двухфазных зонах, например $\alpha+\beta$, коэффициент диффузии изменяется линейно с уменьшением концентрации соответственно от D_{O}^{α} до D_{O}^{β} .

Выполненные в работе [9] расчеты позволили получить для численного значения коэффициента массопереноса кислорода в расплаве титана оценку $\beta_{\text{O}} = 0,01 \text{ см/с}$.

Закономерности растворения кислородсодержащих включений. Исследование динамики распределения кислорода в объеме включения с помощью математической модели (1)–(4) показало, что характер растворения насыщенного кислородом частицы α -титана существенно зависит от температуры расплава.

При температуре 2000 К по всему объему включения, за исключением узкого слоя на границе раздела фаз, концентрация кислорода постоянна, а в приповерхностном слое толщиной 15...20 мкм зафиксировано резкое уменьшение массовой доли кислорода от ее исходного значения до концентрации, соответствующей линии AC1 (линии ликвидус) при данной температуре (рис. 2, а).

С течением времени наружные слои включения (с низким содержанием кислорода) растворяются, а градиент концентрации по мере растворения частицы перемещается к центру включения вместе с поверхностью раздела фаз.

При температуре 1950 К содержание кислорода уменьшается по всему объему включения, причем

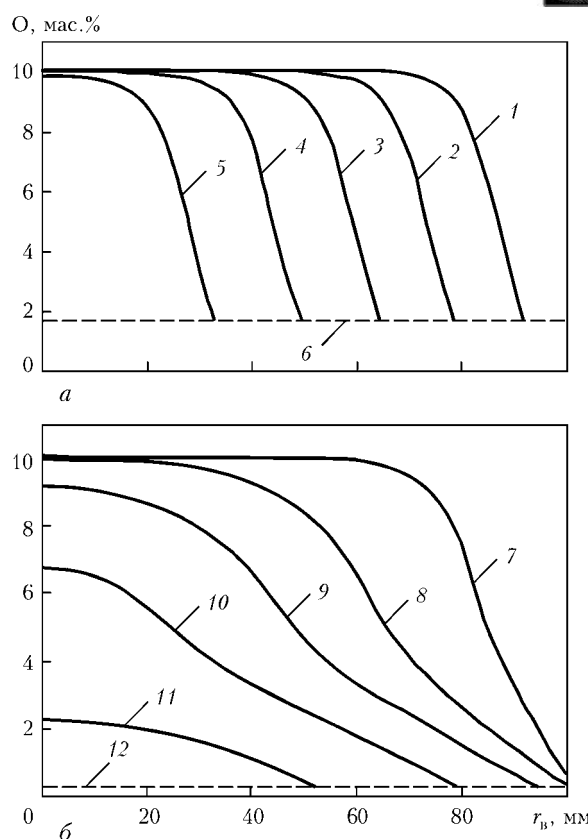


Рис. 2. Распределение концентрации кислорода в частице α -титана в зависимости от времени при температуре 2000 (а) и 1950 К (б), с: 1 – 6; 2 – 12; 3 – 18; 4 – 24; 5 – 30; 6 – AC1 = 1,69 %; 7 – 12; 8 – 42; 9 – 72; 10 – 102; 11 – 132; 12 – AC1 = 0,256 %; $r_{\text{в}}$ – радиус включения

размеры последнего на начальном этапе растворения меняются слабо (рис. 2, б).

Анализ зависимости радиуса кислородсодержащего включения от времени пребывания в расплаве (рис. 3) показал, что при температуре 2000 К частица α -титана растворяется практически с постоянной скоростью (скорость перемещения межфазной поверхности составляет около 28 мкм/с), тогда как при температуре 1950 К скорость растворения такой частицы существенно нелинейная: на начальном этапе размеры включения остаются практически неизменными, а затем начинают уменьшаться с увеличивающейся скоростью вплоть до полного растворения.

Построенная математическая модель (1)–(4) позволяет определить закономерности удаления кислородсодержащих включений из титана и его сплавов при различных переплавных процессах специальной электрометаллургии путем построения зависимости времени полного растворения включения от температуры расплава для твердых частиц с разными химическим составом и размерами.

Влияние температуры жидкого титана на длительность растворения кислородсодержащих включений очень существенна. С повышением температуры период существования включения в расплаве резко сокращается (рис. 4). Так, например, для частицы α -титана диаметром 2 мм увеличение перегре-

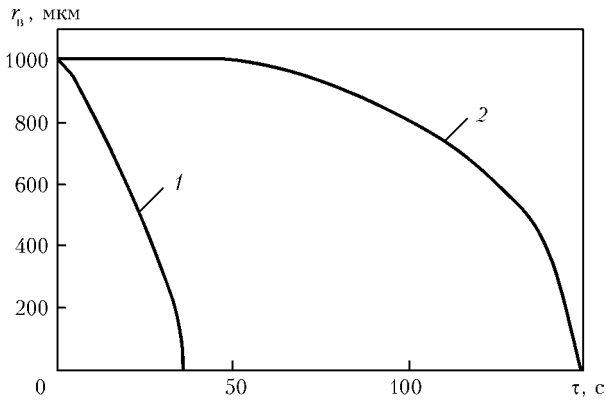


Рис. 3. Зависимость радиуса включения α -титана от времени τ пребывания в расплаве при температуре, К: 1 – 1950; 2 – 2000

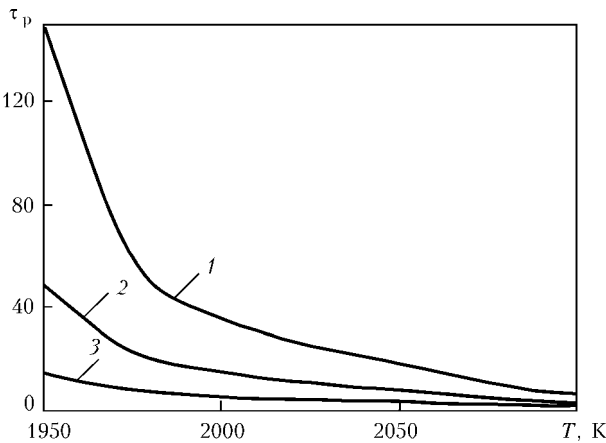


Рис. 4. Зависимость времени растворения τ_p частицы α -титана от температуры при различных размерах включения, мм: 1 – 2; 2 – 1; 3 – 0,5

ва расплава на 100 К (от 1950 до 2050 К) уменьшает продолжительность растворения включения более чем в четыре раза — от 150 до 36 с.

При температуре около 1990 К на кривых температурной зависимости времени растворения кислородсодержащих частиц обнаружен излом, т. е. при температуре менее 1990 К скорость уменьшения времени существования включения в расплаве титана при росте температуры приблизительно в два раза выше, чем при температуре более 1990 К. Такая динамика изменения размеров включения обусловлена различным характером распределения кислорода по объему включения в процессе растворения, которое было установлено выше методами математического моделирования (рис. 2).

Зависимость времени существования включения в расплаве от его линейных размеров имеет почти линейный характер (рис. 4). При перегреве расплава титана более чем на 150 К увеличение или уменьшение диаметра включения в два раза соответственно увеличивает или уменьшает длительность растворения в два раза, а при перегреве расплава менее чем на 150 К — в три раза.

С ростом начальной концентрации кислорода в частице скорость ее растворения уменьшается, а время полного растворения увеличивается (рис. 5). Это обусловлено тем, что коэффициент диффузии

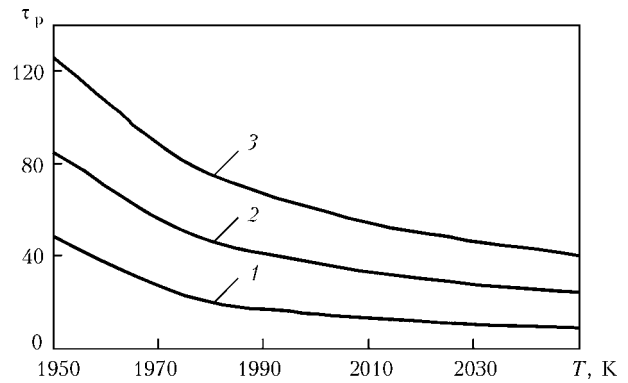


Рис. 5. Зависимость времени растворения кислородсодержащих включений от температуры при различной исходной массовой доле кислорода во включении, %: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 40

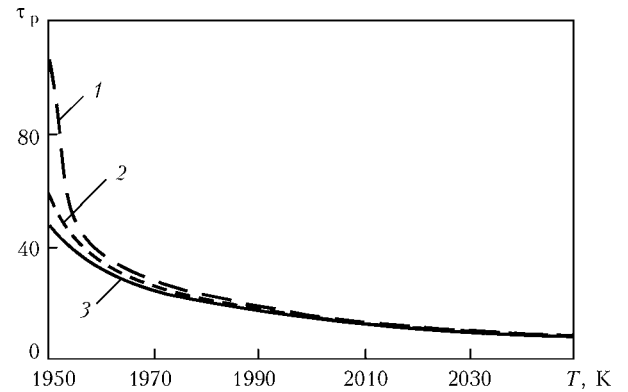


Рис. 6. Зависимость времени растворения частицы α -титана от температуры при различных массовых долях кислорода в расплаве, %: 1 – 0,17; 2 – 0,12; 3 – 0,06

кислорода в диоксиде титана значительно меньше такового в α -титане.

Например, при температуре 1950 К коэффициент диффузии кислорода в титане равен $8,52 \cdot 10^{-6}$ см/с, а в диоксиде титана — $8,86 \cdot 10^{-9}$ см/с. Поэтому насыщенные кислородом включения α -титана растворяются в расплаве титана в 2,5 и более раз быстрее, чем включения диоксида титана.

Концентрация кислорода в расплаве титана на продолжительность растворения включения влияет незначительно (рис. 6), за исключением небольшого перегрева расплава выше температуры плавления титана. В последнем случае равновесная концентрация кислорода на поверхности твердой частицы может приближаться или даже превосходить таковую кислорода на линии AC1 диаграммы состояния системы титан–кислород (линия ликвидус). При этом время растворения включения значительно возрастает, и процесс растворения включения может даже остановиться.

Выводы

1. Предложен механизм и построена математическая модель процесса растворения кислородсодержащего включения титана (альфированная частица или диоксид титана) в жидком титане, позволяющая считать скорость растворения частицы в расплаве.



2. Установлен различный характер динамики распределения кислорода в частицах α -титана в процессе растворения при перегреве расплава выше температуры плавления титана (больше или меньше 150 К).

3. Определена продолжительность полного растворения кислородсодержащих включений в зависимости от химического состава и начальных размеров включений.

1. *Nitride inclusions in titanium ingots* / J. L. Henry, S. D. Hill, J. L. Schaller, T. T. Campbell // *Metal. Trans.* — 1973. — № 4. — P. 1859–1864.
2. *Bakish R.* The State of the art in electron beam melting and refining // *J. of Metals.* — 1991. — Vol. 43. — P. 42–44.
3. *Патон Б. Е., Тругуб Н. П., Ахонин С. В.* Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокорекреакционных металлов. — Киев: Наук. думка, 2008. — 306 с.
4. *Bellot J. P., Mitchell A.* Hard- α particle behaviour in a titanium alloy liquid pool // *Light Metals.* — 1994. — № 2. — P. 1187–1193.
5. *Jarrett R. N., Reichman S. H., Broadwell R. G.* Defect removal mechanisms in hearth melted Ti6Al-4V // *Proc. of Sixth World conf. on Titanium, Les Editions de Physique, Cedex, France.* — 1988. — P. 593–598.
6. *Jarrett R. N.* Removal of defects from titanium alloys with E.B.C.H.R. // *Proc. of the conf. on electron beam melting and refining — state of the art 1986 (Englewood, New Jersey).* — New Jersey, 1986. — P. 332–346.
7. *Tripp D. W., Mitchell A., Hayden M.* The effect of power on the thermal regime in an EB hearth // *Ibid.* — 1986. — P. 30–44.
8. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 2. — 1488 с.
9. *Ахонин С. В.* Математическое моделирование процесса растворения нитрида титана в расплаве титана при электронно-лучевой плавке // *Пробл. спец. электрометаллургии.* — 2001. — № 1. — С. 20–24.
10. *Макросегрегация* кислорода при кристаллизации слитков титана / А. И. Амелин, В. И. Костенко, М. П. Кругленко, П. А. Пап // *Современ. электрометаллургия.* — 2009. — № 4. — С. 20–24.
11. *Марчук Г. И.* Методы вычислительной математики. — М.: Наука, 1980. — 535 с.
10. *Коган Я. Д., Колачев Б. А., Левинский Ю. В.* Константы взаимодействия металлов с газами. Справочник. — М.: Металлургия, 1987. — 268 с.
11. *Белова С. Б., Колачев Б. А., Волков В. И.* О диффузии элементов внедрения в титане // *Цветная металлургия.* — 2000. — № 4. — С. 33–37.
12. *Дешам М., Фельдман Р., Лэр П.* Окисление титана при высокой температуре. Физическая и математическая модели // *Титан: Металловедение и технология: Тр. 3-й межд. конф. по титану (Москва, 18–21 мая 1976 г.)* — М., 1976. — Т. 2. — С. 159–168.
13. *Kofstad P.* High temperature oxidation of metals. — New-York: John Wiley and Sons, 1966. — P. 169–178.
14. *Симон Д., Бульбен Ж. М., Бардоль Ж.* Изучение процесса образования тонких окисных пленок и хемосорбции кислорода в титане методами эллипсометрии, ядерного активационного анализа и микрогравиметрии // *Титан: Металловедение и технология: Тр. 3-й межд. конф. по титану (Москва, 18–21 мая 1976 г.)*. — М., 1976. — Т. 2. — С. 169–176.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
ООО «Стратегия БМ», Киев
Поступила 21.01.2011

«ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ЭЛС-2011»

II Санкт-Петербургская

научно-техническая конференция

23–26 мая 2011г.

Санкт-Петербург



Основные направления конференции:

- * Технологии ЭЛС
- * Работоспособность сварных конструкций
- * Оборудование для ЭЛС
- * Моделирование физических процессов ЭЛС и работы электронно-оптических систем установок
- * Экономические аспекты применения ЭЛС

Санкт-Петербургское общество научно-технических знаний

Центр дополнительных образовательных программ

191023 С.-Петербург, Невский пр. 54

Тел. (812) 570-59-23, 571-18-71, т./ф. 570-55-58, 394-14-61

E-mail: technovalb@yandex.ru ontz@peterlink.ru, www.ontz.kop.ru