

钛合金电子束冷床炉熔炼过程中硬 α -TiN 夹杂的溶解去除理论分析

刘 源^{1, 2}, 岑孟江¹, 陈 祥^{1, 2}, 张华伟^{1, 2}, 李言祥^{1, 2}

(1. 清华大学材料科学与工程学院, 北京 100084; 2. 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 从理论上建立了钛合金熔体中硬 α -TiN夹杂的溶解模型, 系统研究了电子束冷床炉熔炼制备钛及钛合金铸锭过程中熔炼工艺参数对夹杂溶解速率的影响, 为 α -TiN夹杂的去除奠定了理论基础。结果表明, 熔体温度是影响夹杂溶解速率的最主要因素, 夹杂溶解速率随熔体温度升高而快速增加, 在1 950~2 300 K的范围内时, α -TiN夹杂溶解速率在1.64~7.7 $\mu\text{m/s}$ 范围内。

关键词: 钛合金; 电子束冷床熔炼; α -TiN夹杂; 溶解速率

钛及钛合金具有轻质、耐腐蚀以及比强度高优点, 是航空航天、海洋装备、化工装备不可缺少的工程材料之一。钛及钛合金常见的夹杂有低密度夹杂 (LDI)、高密度夹杂 (HDI)。低密度夹杂主要由海绵钛、添加的残料和合金配料中N、O、C等污染元素与钛反应形成的化合物, 而高密度夹杂主要是W、Mo、Ta、Nb等高温金属及其化合物混入引起^[1]。在钛及钛合金诸多的熔炉方式中, 电子束冷床熔炼 (EBCHM) 在夹杂的去除方面具有其他工艺 (如真空自耗电弧熔炼 (VAR)、感应凝壳熔炼 (ISM) 等) 无法比拟的优势。电子束冷床熔炼炉中存在精炼冷床, 钛合金液流经冷床过程中, LDI会很快上浮到液面被温度极高的电子束烧损去除, 同时HDI也会很快下沉被凝壳捕获^[2]。正因为电子束冷床熔炼技术具有的特殊优势, 20世纪80年代迅速发展起来并成为生产高品质洁净钛及钛合金的新型熔炼技术。尽管如此, 钛及钛合金中还存在一类硬 α -TiN夹杂, 其密度与钛及钛合金差异并不大, 同时由于粘滞阻力的存在, 这一类 α -TiN夹杂悬浮在钛合金液中很难被电子束烧损去除, 也很难沉降被凝壳捕获, 因此会流入结晶器最终残留在铸锭中^[2]。硬 α -TiN夹杂是钛及钛合金中危害非常大的一类夹杂缺陷, 由于其硬度高、脆性大, 直径小于1 mm就可引起部件疲劳裂纹。另外其结构与基体共格, 使用无损探伤的方法检测不易被发现, 因此 α -TiN夹杂的存在会严重降低材料的抗疲劳性能而成为严重的安全隐患^[3]。

电子束冷床炉熔炼中 α -TiN夹杂只能通过溶解去除, 而溶解是一个典型的动力学过程, α -TiN夹杂能否完全溶解除了跟夹杂的溶解速率有关, 同时也跟夹杂在冷床内的滞留时间有关。国内外在这方面已开展过一定的实验研究工作^[3-7], 例如通过人为加入一定尺寸的 α -TiN颗粒在钛合金液中测试其溶解速率, 但这些研究都是在特定实验条件下开展的实验, 所获得的溶解速率从10~10³ $\mu\text{m/min}$ 范围都有, 而且相互之间结果差异非常大。本论文将从理论分析入手, 根据扩散理论和相变理论建立 α -TiN夹杂的溶解模型, 研究溶解过程中各个阶段的特点, 并且分析熔炼工艺参数与夹杂溶解速率之间的关系。最后针对云南钛业有限公司的大型电子束冷床炉的特定冷床尺寸进行计算特定熔炼工艺条件下所能溶解的最大 α -TiN夹杂尺寸, 为我国高质量钛及钛合金铸锭的生产提供理论依据。

作者简介:

刘 源(1974-), 男, 博士, 博导, 副教授, 研究方向为凝固理论和凝固新材料。E-mail: yuanliu@tsinghua.edu.cn

中图分类号: TG146.2⁺3
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2020)08-0791-06

基金项目:
科技部重点研发计划项目
(2016YFB0301200)。
收稿日期:
2020-03-31。

1 物理模型及计算过程

如图1中Ti-N二元相图所示,在同一温度条件下,随氮元素含量的降低, Ti会经历从 α -Ti(N)向 β -Ti(N)的转变再向液相的转变。换句话说,当富氮的 α -TiN夹杂置于贫氮甚至无氮的钛熔体中时,氮元素将会向钛熔体中扩散,随着扩散的进行,将在夹杂颗粒内呈现由内向外不断降低的非连续的梯度分布,同时伴随着相变 α -Ti(N) β -Ti(N)液相L的进行。在分析夹杂的溶解时需要考虑的问题有三个:两相界面迁移的速率,各个相尺寸的变化和新相出现的顺序。为了简单起见,在模型中作如下假设:

(1) 两相界面为热力学平衡状态,界面上各相的成分可以根据相图来确定;

(2) 夹杂内部的温度和成分均匀分布;

(3) 夹杂为球形颗粒。

夹杂中氮原子的扩散为非稳态扩散,根据菲克扩散定律,球坐标下某单一相(包括 α 相、 β 相和液相L)中氮原子的浓度与时间和位置的关系为:

$$r^2 \cdot \frac{\partial w_N}{\partial t} = D_N \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial w_N}{\partial r} \right) \quad (1)$$

式中: w_N 表示氮原子的浓度, D_N 表示氮原子在相应相中的扩散系数, r 表示位置。

在 α/β 两相界面处的扩散速率可以分别表示为:

$$J_{\alpha}^* = D_{N(\alpha)} \cdot \left(\frac{\partial w_{N(\alpha)}}{\partial r} \right) \Big|_{\alpha/\beta} \quad (2)$$

$$J_{\beta}^* = D_{N(\beta)} \cdot \left(\frac{\partial w_{N(\beta)}}{\partial r} \right) \Big|_{\alpha/\beta} \quad (3)$$

$D_{N(\alpha)}$ 和 $D_{N(\beta)}$ 分别是氮原子在 α 相和 β 相内的扩散系数,其值可表示为^[8]:

$$D_{N(\alpha)} = 3.1 \times 10^{-7} \exp \left(-\frac{168 \cdot 10^3}{RT} \right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4)$$

$$D_{N(\beta)} = 4.6 \times 10^{-5} \exp \left(-\frac{185 \cdot 10^3}{RT} \right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (5)$$

式中: R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为熔体温度(K)。

在 β/L 界面两侧的传质速率分别表示为:

$$J_{\beta}^* = D_{N(\beta)} \cdot \left(\frac{\partial w_{N(\beta)}}{\partial r} \right) \Big|_{\beta/L} \quad (6)$$

$$J_L^* = k(w_{N(\beta)}^* - w_{N(L)}^*)_{\beta/L} \quad (7)$$

式中: k 表示夹杂和液相界面处的传质系数, $w_{N(\beta)}^*$ 和 $w_{N(L)}^*$ 分别表示两相界面处夹杂和熔体中氮的浓度。传质系数 k 可以根据下式计算^[9]:

$$k = \frac{D_{N(L)}}{d_p} Sh \quad (8)$$

式中: $D_{N(L)}$ 为氮在钛熔体中的扩散系数,其取值 $5.13 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 为恒定值, d_p 为夹杂的直径(μm)。Sh为Sherwood数,可以表示为:

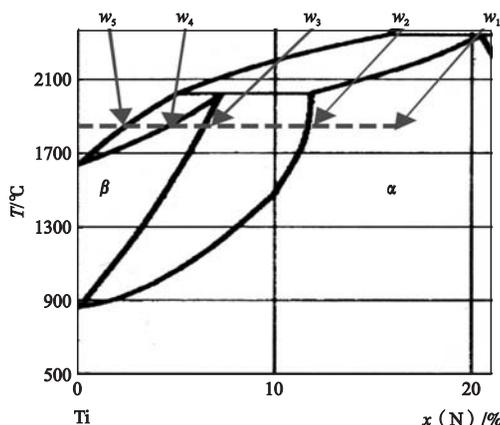
$$Sh = 2.0 + 0.6 Re_p^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (9)$$

式中: Re_p 为粒子雷诺数, Sc 为Schmidt数,这两个参数可以分别表示为:

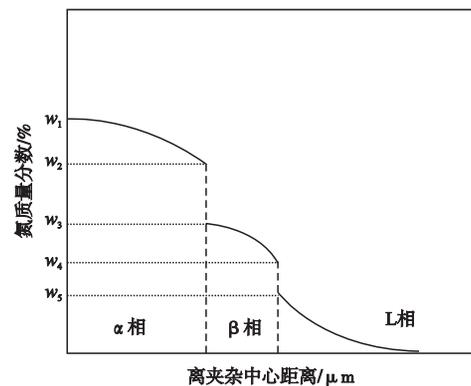
$$Re_p = \frac{\rho_f \cdot V_{rel} \cdot d_p}{\mu_f} \quad (10)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_{N(L)}} \quad (11)$$

式中: ρ_f 为熔体密度(kg/m^3), V_{rel} 为夹杂与熔体的相对速度(m/s), μ_f 为熔体的动力学粘度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。



(a) Ti-N二元相图



(b) α -TiN溶解及相变示意图

图1 Ti-N二元相图和富氮 α -TiN夹杂扩散溶解及相变示意图

Fig. 1 Phase diagram of Ti-N binary system and diffusional dissolution and phase transformation of α -TiN inclusions

本研究采用显式差分的方式来求解上面的扩散方程。假设夹杂形状为球形，因此在夹杂的溶解过程中，在同一径向位置的球面上成分是相同的。因此网格的划分方法为沿着径向方向相同间距划分球壳，这里给出用通过球心的平面所截得的二维图，如图2所示。

根据菲克第一定律可以计算出每个网格（球壳单元）两侧的传质速率，再对每个网格应用质量守恒定律，可以计算出各个时间步内每个网格内的成分变化。

在非界面处同一相内部单元之间， t 时刻从相邻的 $(i-1)$ 单元和 $(i+1)$ 单元扩散进入 i 单元的扩散速率分别表示为：

$$j_{(i-1) \rightarrow i}^t = D_N \cdot \frac{w_{(i-1)}^t - w_i^t}{\Delta r} \quad (12)$$

$$j_{(i+1) \rightarrow i}^t = D_N \cdot \frac{w_{(i+1)}^t - w_i^t}{\Delta r} \quad (13)$$

w_i^t 、 $w_{(i+1)}^t$ 、 $w_{(i-1)}^t$ 分别是 i 单元、 $(i+1)$ 单元和 $(i-1)$ 单元的氮浓度。 Δr 是单元之间的距离。

而界面处不同相的单元之间的扩散速率则通过公式(2)-(7)来计算。

根据质量守恒定律，对于第 i 个网格，其 $t+\Delta t$ 时刻的氮浓度增加量可以表示为：

$$\Delta w_i^{t+\Delta t} \cdot V_i = (w_i^{t+\Delta t} - w_i^t) \cdot V_i = (j_{(i-1) \rightarrow i}^t \cdot S_{i/(i-1)} + j_{(i+1) \rightarrow i}^t \cdot S_{i/(i+1)}) \Delta t \quad (14)$$

式中： V_i 为网格单元 i 的体积， $S_{i/(i-1)}$ 和 $S_{i/(i+1)}$ 分别是 i 单元与相邻的 $(i-1)$ 单元和 $(i+1)$ 单元之间的扩散面积。

计算过程中当某单元的氮浓度低于某一相在相图上的临界成分 $(w_2、w_3、w_4、w_5)$ 时，该单元将发生相应相变。

2 计算结果及分析

初始状态下， α -TiN夹杂内部的氮元素均匀分布，氮质量分数为8.0%。另外本研究所关心的夹杂是与基体熔体比重差不多的类型，因此可以假设该夹杂悬浮于熔体中并随着熔体流动，二者之间的相对速度为0，因此根据公式(8)-(11)就可以计算得到夹杂表面的传质系数。

图3显示了直径 $D=200 \mu\text{m}$ 的 α -TiN颗粒在温度 $T=2100 \text{K}$ 钛熔体中解时不同时刻氮原子浓度分布。可以看到在溶解过程中，夹杂内部基本上保持原来的成分，不存在浓度梯度，仅在夹杂颗粒的表层约 $20 \mu\text{m}$ 厚范围内存在较大的浓度梯度。换句话说，相变也只发生在夹杂颗粒的表层，而 β 相仅有不到 $3 \mu\text{m}$ 厚。

α -TiN夹杂溶解过程中 α/β 相界面和 β/L 相界面

的位置随时间的变化关系如图4所示。可以看到在很短的时间内，夹杂的表面就形成了 β 相。而夹杂溶解速率其实就是两个相界面的迁移速率。 β 相的尺寸相对于夹杂尺寸很小，基本在 $3 \mu\text{m}$ 左右，并且在溶解过程中其厚度变化不大。界面位置随溶解时间增加基本上呈线性变化，仅在夹杂溶解的末期界面迁移速率会加快。另外，图4中 β/L 相界面位置随时间变化曲线的斜率其实就是夹杂的溶解速率 v_s ，可以看出，夹杂的溶解速率基本上不随时间变化。

图5计算了夹杂尺寸对溶解速率的影响，可以看出随夹杂尺寸增加，溶解速率略有下降，但是影响很小，因此可以认为在相同的温度条件下，夹杂的溶解速率为常数。熔体温度为 2100K 时，夹杂的平均溶解速率 v_s 约 4.6m/s 。

图6显示了熔体温度对夹杂溶解速率的影响。可以看出，熔体温度是影响夹杂颗粒溶解速率的最主要因素，随着熔体温度的升高溶解速率迅速提高，也基本呈现线性关系。平均来看，熔体温度每升高 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ，夹杂的平均溶解速率提升约 $2 \mu\text{m/s}$ 。当熔体温度从 1950K 提升到 2300K 时，夹杂溶解速率从 $1.64 \mu\text{m/s}$ 升高到 $7.7 \mu\text{m/s}$ ，提高近5倍。从计算结果看出，要想去除夹

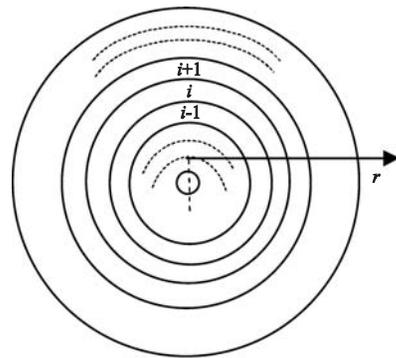


图2 球形夹杂颗粒的网格划分

Fig. 2 Mesh of spherical inclusion particles

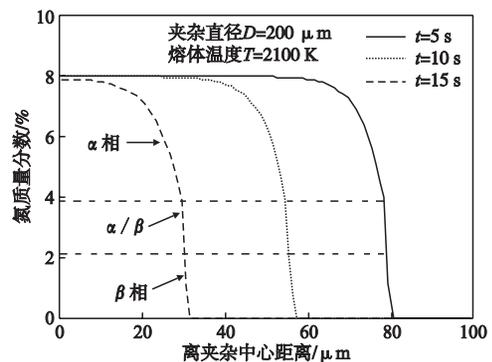


图3 α -TiN夹杂在钛熔体中溶解时其内部的氮元素分布

Fig. 3 Distribution of nitrogen element within α -TiN particle during its dissolving process in titanium melt

杂颗粒,最有效的方式就是增大熔炼功率,从而提升熔体温度。

文献[6]提供了采用人工合成的硬 α -TiN粒子在纯钛熔体中进行溶解实验所测得的溶解速率(表1),可以看出在1 900~2 100 K的熔体温度范围内,虽然不同实验结果有所差异,但总体来说所测得的溶解速率在1.4~5.7 $\mu\text{m}/\text{s}$ 范围内。而本研究在1 950~2 100 K的熔体温度范围内计算得到的溶解速率在1.64~4.6 $\mu\text{m}/\text{s}$ 范围内,可以说两者所得到的溶解速率范围和变化趋势基本吻合。

另外一个决定夹杂颗粒能否最终去除的因素就是溶解时间,也即夹杂颗粒在冷床内的滞留时间。电子束冷床炉熔炼中水冷结晶器的冷速非常快,一旦夹杂颗粒没有在冷床内溶解掉而进入最后的结晶器就会很快因熔体凝固而残留在铸锭中,因此电子束冷床炉一般都会设置一定长度的冷床来保证熔体在冷床内有足够的流动时间。因此针对特定的设备,在具体的熔炼参数条件下(主要是熔体温度和加料速率),所能完全溶解去除的夹杂颗粒的最大尺寸也将由冷床的长度来决定。

针对云南钛业有限公司的一款电子束冷床炉,如图7所示,其冷床的有效长度 $l=975\text{ mm}$,冷床宽度 $w_h=400\text{ mm}$ 。实验测量得到熔池的深度 $d_h\approx 15\text{ mm}$ 。假设熔炼速率为 m_0 ,钛熔体密度为 ρ_L ,冷床中熔体的平均流动速度计算如下:

$$v_L = \frac{m_0}{w_h \cdot d_h \cdot \rho_L} \quad (15)$$

因此,熔体在冷床内的平均流动时间 t_s 可以表示为:

$$t_s = \frac{l}{v_L} = \frac{l \cdot w_h \cdot d_h \cdot \rho_L}{m_0} \quad (16)$$

图8显示了不同熔炼速率下熔体在冷床内的平均流动时间,也即是夹杂颗粒在冷床内的滞留时间。可以看出,随着熔炼速率的提高,夹杂颗粒在冷床内的滞留时间不断减少。

夹杂颗粒的平均溶解速率 v_s 乘以在冷床内的平均滞留时间 t_s 就是夹杂颗粒的最大半径。因此,在一定的工艺参数条件下所能溶解去除的夹杂颗粒的最大尺寸(直径)可表示为:

$$D_{\max} = t_s \cdot v_s \quad (17)$$

根据图6中夹杂颗粒的平均熔炼速率和图8中夹杂颗粒在冷床内的平均滞留时间的计算结果,就可计算得到所能溶解去除的 α -TiN夹杂的最大尺寸。如图9中所示,熔炼速率增加时,所能溶解的夹杂尺寸减小,原因是熔炼速率的升高减少了夹杂颗粒在冷床的溶解时间,因此所能溶解掉的夹杂尺寸减小。而随着熔体

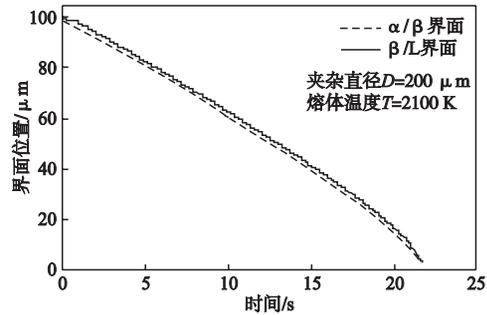


图4 α -TiN夹杂在钛熔体中溶解时 α/β 和 β/L 相界面位置随扩散时间的演化过程

Fig. 4 Position evolution of α/β and β/L interface during the dissolving process of α -TiN inclusions in titanium melt

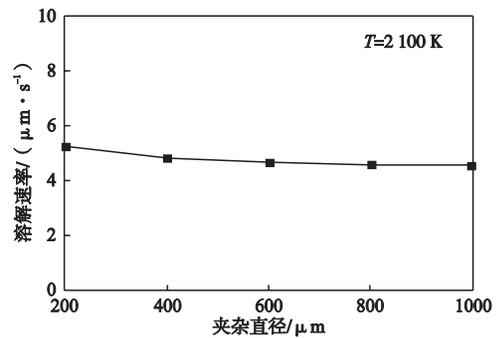


图5 α -TiN夹杂尺寸对其溶解速率的影响

Fig. 5 Effect of α -TiN inclusion size on its dissolving rate in titanium melt

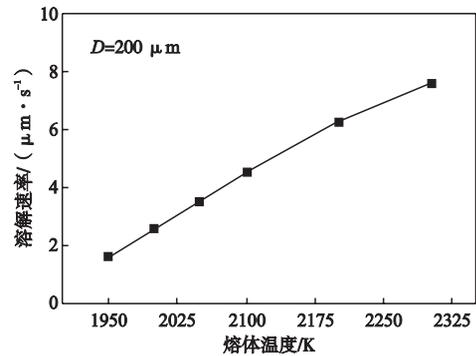


图6 钛熔体温度对 α -TiN夹杂溶解速率的影响

Fig. 6 Effect of melt temperature on dissolving rate of α -TiN inclusions in titanium melt

表1 采用人工合成硬 α -TiN粒子测得的溶解速度
Table 1 Experimental dissolving rate of synthetic α -TiN inclusions

熔炼方式	熔体	夹杂物	温度/K	溶解速率/($\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
电弧炉	纯钛	TiN棒	1 898~2 098	2.07~5.73
电弧炉	纯钛	TiN管	2 023~2 056	5.07~7.1
电弧炉	纯钛	TiN粉	-	4.87
			1 953	1.37
电子束炉	纯钛	TiN管	1 993	2.42
			2 083	4.5

温度的提高, 所能溶解的夹杂尺寸增大, 主要原因是熔体温度的升高提高了夹杂颗粒的溶解速率。因此在实际制备工艺中, 为了保证 α -TiN夹杂能够被溶解掉, 熔炼速率尽量慢, 同时熔炼温度尽量提高。在常规熔炼参数(熔炼速率300~600 kg/h和熔炼温度2 000~2 200 K)条件下, 直径不超过1 mm的 α -TiN夹杂都能

够在冷床中被完全溶解掉。由于钛及钛合金中 α -TiN夹杂的直径一般在数十到数百微米, 一般不会超过1 mm, 因此在大多数熔炼参数条件下, 这些 α -TiN夹杂都能够在冷床中被完全溶解掉, 这也是电子束冷床炉的优势所在。

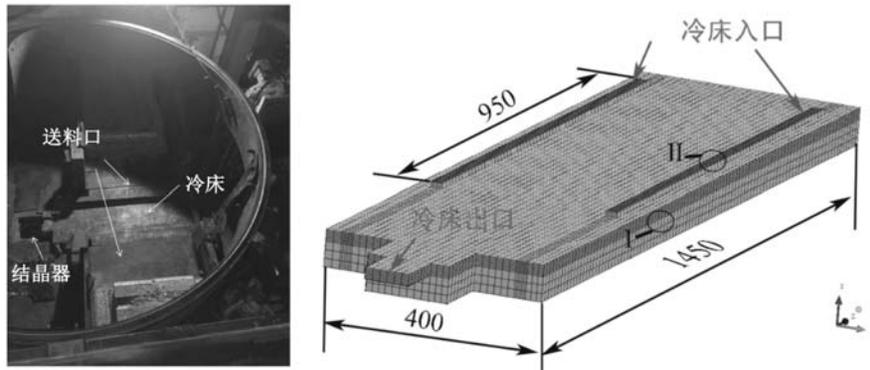


图7 云南钛业股份有限公司的电子束冷床炉的冷床结构及尺寸

Fig. 7 Structure and dimension of cold hearth of electron beam furnace in Yunnan Titanium Industry Co., Ltd

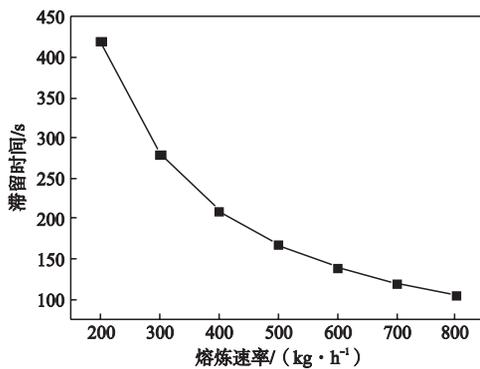


图8 不同熔炼速率下 α -TiN夹杂在冷床中的滞留时间
Fig. 8 Residence time of α -TiN inclusions in cold hearth

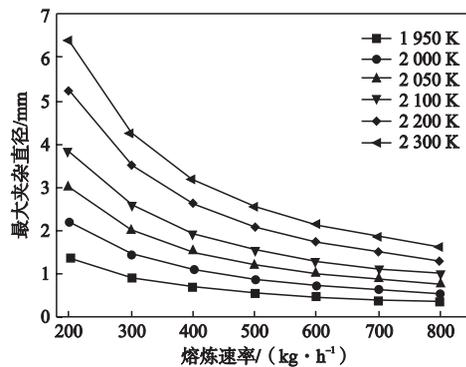


图9 不同熔炼速率下所能完全溶解掉的最大 α -TiN夹杂尺寸
Fig. 9 Maximal diameter of α -TiN inclusions dissolving completely in titanium melt under different melting rates

3 结论

(1) 在 α -TiN夹杂溶解过程中, 氮元素扩散和相应的相变($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow L$)仅发生在夹杂的最表层约20 μm 范围内, 而 β 相的厚度约3 μm 。

(2) 钛熔体温度是影响 α -TiN夹杂溶解速率最主要的因素, 夹杂溶解速率随熔体温度升高而快速增加, 在1 950~2 300 K的范围内时, α -TiN夹杂溶解速率在1.64~7.7 $\mu\text{m/s}$ 范围内。

(3) 在实际制备工艺中, 为了保证 α -TiN夹杂能够被溶解掉, 熔炼速率尽量慢, 同时熔炼温度尽量提高。在常规熔炼参数(熔炼速率300~600 kg/h和熔炼温度2 000~2 200 K)条件下, 直径不超过1 mm的 α -TiN夹杂都能够在冷床中被完全溶解掉。

参考文献:

- [1] CEN M J, LIU Y, CHEN X, et al. Inclusions in melting process of titanium and titanium alloys [J]. *China Foundry*, 2019, 16 (4) : 223-231.
- [2] POWELL A, PAL U, DEN A J. Optimal beam pattern to maximize inclusion residence time in an electron beam melting hearth [C]// *Proceedings of Vacuum Metallurgy Conference VMD/AVS*, Pittsburgh, PA: AVS, 1997: 78-86.
- [3] 韩明臣, 张英明, 周义刚, 等. TC4合金电子束冷床熔炼过程中LDI和HDI的去除[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37 (4) : 665-669.
- [4] ZHANG Y M, ZHOU L, SUN J, et al. An investigation on electron beam cold hearth melting of Ti64 alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008 (11) : 1973-1977.
- [5] HESS E, BELLOT J P. In: Blenkinsop P A, Evers W J, Flower H M eds. *Titanium'95 Science and Technology* [R]. Cambridge: The Institute of Materials, 1995: 1591.
- [6] BELLOT J P, FOSTER B, HANS S. Dissolution of hard-alpha inclusions in liquid titanium alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997 (28B) : 1001-1010.
- [7] BELLOT J P, DEFAY B, JOURDAN J, et al. Inclusion Behavior During the Electron Beam Button Melting Test[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, 21: 2140-2146.
- [8] 岑孟江. 电子束冷床熔炼钛合金过程中成分和夹杂控制 [D]. 北京: 清华大学, 2019.
- [9] GHAZAL G, JARDY A, CHAPELLE P, et al. On the dissolution of nitrated titanium defects during vacuum arc remelting of Ti alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2010 (41B) : 646-659.

Theoretical Analysis on Dissolving Removal of α -TiN Inclusions During Electron Beam Cold Hearth Melting of Titanium Alloys

LIU Yuan^{1,2}, CEN Meng-jiang¹, CHEN Xiang^{1,2}, ZHANG Hua-wei^{1,2}, LI Yan-xiang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology (MOE), Beijing 100084, China)

Abstract:

In this study, the dissolving model of hard α -TiN inclusions in titanium alloy melt was established theoretically during the electron beam cold hearth melting process, and the influence of melting processing parameters on the dissolving rate of inclusions was studied systematically, which lays a theoretical foundation for the removal of α -TiN inclusions. The results show that the melt temperature is the most important factor affecting the dissolving rate of inclusions. The dissolving rate of inclusions increases rapidly with an increase in the melt temperature. In the range of 1 950-2 300 K, the dissolving rate of α -TiN inclusions is in the range of 1.64-7.7 $\mu\text{m/s}$.

Key words:

titanium alloy; electron beam cold hearth melting; α -TiN inclusion; dissolving rate