

ЙОДИДНЫЙ ТИТАН – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ И ВОДОРОДОСТОЙКИХ СПЛАВОВ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ЯЭУ

*М.Л. Коцарь¹, В.И. Никонов¹, Д.С. Анищук², С.Г. Ахтонов²,
С.Ю. Заводчиков², А.Г. Зиганшин², В.Г. Смирнов², М.Г. Штуца²*

¹*ОАО «ВНИИХТ», Москва, Россия*

E-mail: kotsar@vniiht.ru, факс (499)324-54-41;

²*ОАО «Ченецкий механический завод», Глазов, Россия*

E-mail: post@chmz.net, факс (34141)3-45-07

Рассмотрено влияние чистоты шихтовых материалов на стехиометрию сплава с памятью формы марки ТН-1 на основе никелида титана. Показано, что наиболее приемлемыми прекурсорами для получения никелида титана точного состава с заданной температурой восстановления формы являются высокочистые йодидный титан марки ТИ-1 и электролитический никель марки Н-0. Йодидный титан в качестве компонента шихты при выплавке водородостойких α -сплавов для теплообменного оборудования ЯЭУ будет способствовать увеличению срока службы наиболее ответственных изделий.

Сплавы с памятью формы применяются в авиационно-космической, судостроительной, медицинской и других отраслях промышленности. Сплав титан-никель марки ТН-1 (другие названия: никелид титана, нитинол) является лидером среди материалов с памятью формы по применению и изученности. В РФ наблюдается отставание от передовых стран Запада и Востока в освоении технологий и выпуске сплавов с памятью формы примерно на 20 лет, несмотря на объективную потребность широкого применения их в перечисленных отраслях. Выпуск нитинола в РФ составляет примерно 1,5 т в год и не превышает 0,75 и 15 % от выпуска его в США и КНР соответственно.

В настоящее время активно проводятся работы по получению и применению сплава ТН1 с памятью формы на основе никелида титана. Основной характеристикой изделий из этого сплава является температура восстановления их формы после деформационной обработки. Стабильность этой характеристики или очень узкий интервал её изменения, особо

важные для изделий медицинской техники, определяются постоянством соотношения содержаний титана и никеля в сплаве, которое зависит от чистоты исходных компонентов, особенно по содержанию примесей внедрения (Н, С, N, O).

Массовая доля титана и никеля в сплаве эквимолярного состава TiNi составляет 44,93 и 55,07 %. Изменение состава в пределах 1,5 мас.% титана или никеля меняет температуру начала и конца восстановления формы в интервале от +110 до -70 °С [1]. При использовании сплава ТН-1 в качестве медицинских имплантатов температура восстановления формы должна соответствовать температуре тела человека ((36 ± 2) °С) и необходимо соблюдение его состава с точностью до 0,2 % [2]. В табл. 1 показано влияние 6 основных примесей в исходном нелегированном титане марок ВТ1-0, ВТ1-00 на основе губчатого титана и йодидном титане марки ТИ-1 на стехиометрию сплава ТН-1, полученного с их использованием.

Таблица 1

Влияние основных примесей в исходном титане на стехиометрию сплава ТН-1

Материал	ВТ1-0		ВТ1-00		ТИ-1		ТН-1 [3]	
	мас. %	мольн. %	мас. %	мольн. %	мас. %	мольн. %	мас. %	мольн. % к Ti
1. Водород	0,01	0,473	0,008	0,379	0,001	0,0475	0,0015	0,1548
2. Углерод	0,07	0,279	0,05	0,199	0,01	0,0575	0,018	0,1554
3. Азот	0,04	0,137	0,04	0,137	0,002	0,0068	0,006	0,0446
4. Кислород	0,20	0,596	0,10	0,298	0,01	0,0299	0,17	1,0947
5. Кремний	0,10	0,170	0,08	0,136	0,01	0,0170	0,01	0,0371
6. Железо	0,25	0,214	0,15	0,129	0,005	0,0043	<0,01	0,0186
7. Сумма (Σ)	0,73	1,869	0,428	1,278	0,038	0,1630	0,2155	1,5052
В сплаве ТН-1	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni
Мас. доля к (Ti+Ni), %	44,46	55,54	44,61	55,39	44,89	55,11	45,71	54,29
Мас. доля к (100- Σ), %	44,14	55,13	44,42	55,15	44,87	55,09	45,98	53,8
Состав	Ti _{0,981} Ni		Ti _{0,987} Ni		Ti _{0,998} Ni		Ti _{1,032} Ni	

Из данных таблицы следует, что наиболее приемлемым прекурсором для получения никелида титана является йодидный титан марки ТИ-1 по ТУ 48-4-282-86 чистотой не менее 99,95 %, так как при его использовании состав сплава ТН-1 приближается к соединению $TiNi$, а следовательно, его потребительские свойства будут наиболее стабильными. Стехиометрия сплава ТН-1 будет меняться в сторону уменьшения массовой доли титана в нём в зависимости от роста содержания примесей во втором компоненте сплава (никеле) и состава атмосферы при его выплавке. Это подтверждено экспериментально в работе [1], в которой показано, что использование йодидного титана марки ТИ-1 и никеля марки Н-0 чистотой не менее 99,95 и 99,99 % соответственно обеспечивает более низкое содержание примесей в сплаве и способствует снижению объёмной доли включений интерметаллического соединения (ИМС) Ti_2Ni , ухудшающего пластичность сплава и влияющего на температуру восстановления формы. Наиболее однородные по составу и структуре слитки сплава ТН-1 с минимальной объёмной долей включений ИМС Ti_2Ni получают в процессе вакуумной индукционной плавки в установке с холодным тиглем [1].

Для большинства сплавов титана примеси имеют существенное влияние на механические свойства и, как следствие, на потребительские характеристики. Для никелида титана влияние примесей играет, скорее, негативную роль, поскольку его основные рабочие характеристики практически не связаны с прочностью основы. Дополнительное упрочнение никелида титана приводит к увеличению сопротивления деформации, а также к повышению риска разрушения заготовок при деформации из-за увеличения объёмной доли хрупкого интерметаллида Ti_2Ni .

Требования к химическому составу сплава титан-никель с памятью формы медицинского назначения приведены в стандарте ASTM F-2063-05 [3] и табл. 2. На основе требований этого стандарта, требований ГОСТ 849-70, ГОСТ 19807-91, ТУ 1814-545-07510017-2004 и ТУ 48-4-282-86 к химическому составу никеля и титана сформулированы предельные требования к химическому составу титана, обеспечивающего получение сплава ТН1 с памятью формы медицинского назначения. Они разработаны исходя из баланса каждой примеси в сплаве и следующих допущений:

- процент примеси в ТН-1 = 0,55 % примеси в $Ni + 0,45$ % примеси в Ti ;

- минимальный процент примеси в Ti = (мин. % прим. в ТН-1 – 0,55 % прим. в Ni Н-0) / 0,45;

- максимальный процент примеси в Ti = (макс. % прим. в ТН-1 – 0,55 % прим. в Ni Н-1у или Н-1) / 0,45;

- для примесей из ASTM F 2063-05 для ТН-1, содержание которых в никеле не лимитируется (N, H, O, Nb, Cr), и Co расчётные величины умножены на 0,5;

- максимально допустимое содержание никеля в титане оценено, исходя из его вклада в половину погрешности определения никеля в ТН-1 ($\pm 0,2$ %).

Из данных табл. 2 следует:

1. Для получения сплава ТН-1 с минимальным содержанием примесей в соответствии с ASTM F 2063-05 пригодны только йодидный титан (или равноценный ему по качеству) и никель марок ТИ-1 и Н-0. При этом фактическое содержание кислорода, углерода и хрома в ТИ-1 не должно превышать 0,0045; 0,002 и 0,001 % соответственно.

2. Для получения сплава ТН-1 с промежуточным и максимальным содержанием примесей в соответствии с ASTM F 2063-05 пригодны йодидный титан и никель марок ТИ-2 и Н-1у и Н-1, а также титан марки ВТ1-00 для производства СПМ по ТУ 1814-545-07510017-2004. При этом содержание кислорода, меди и хрома в ТИ-2 и ВТ1-00 для СПМ должно быть ниже требований ТУ, а фактическое содержание кобальта и меди в никеле марок Н-1у и Н-1 не должно превышать 0,05, и 0,015 % соответственно.

3. Использование титановой губки и нелегированного титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0 по ГОСТ 19807-91 для получения сплава ТН-1 медицинского назначения проблематично вследствие высокого содержания в них примесей азота, водорода, железа и кислорода, но возможно для применения сплава в других отраслях – авиации, судостроении, атомной энергетике.

Потребности в йодидном титане для выплавки сплавов с памятью формы в РФ составляют примерно 10 т/г.

Ряд предприятий ГК «Росатом» проводит работы по освоению деформационного передела металлического нелегированного титана марки ВТ-1-0 и изготовлению из него труб различного диаметра. В процессах токарной и деформационной обработки слитков и заготовок образуются обороты в основном в виде стружки (до 50 %). Они могут стать исходным сырьём для получения титана высокой чистоты (ТиВЧ) методом йодидного рафинирования.

Титан и его сплавы используются в теплообменном оборудовании атомной энергетики [4, 5]. В настоящее время созданы предпосылки для внедрения высокоэффективных топливных циклов на действующих АЭС с ВВЭР [6]. Срок службы реакторов типа ВВЭР, включая парогенерирующие установки, необходимо увеличить до 60 лет.

Одной из основных причин преждевременного выхода из строя титановых изделий энергетического оборудования АЭС и транспортных ЯЭУ является трещинообразование вследствие гидрирования (наводороживания) титана и его деформируемых сплавов при достижении содержания водорода в них примерно 0,06 % ($\sim 1,5$ % TiH_2). В свою очередь, ускоренное гидрирование титана и его сплавов происходит из-за недостаточно чистой основы титана (сумма примесей 0,5...1,0 %) и использования легирующих добавок (V, Mn, Fe, Mo и др.), стабилизирующих ОЦК-фазу β -титана и способствующих интенсификации этого процесса. Большинство примесных и легирующих элементов образуют с титаном ИМС, которые, концентрируясь главным образом на границах зёрен, являются геттерами и аккумуляторами водорода, а также катализаторами в процессах гидрирования.

Таблица 2

Химический состав кованных никель-титановых сплавов с памятью формы по ASTM F 2063-05, исходных никеля и титана и предельные требования к титану для получения сплава ТН1 медицинского назначения

Элемент	Массовая доля, %											Требования к Ti	
	ASTM F 2063-05		ГОСТ 849-70			ТУ 48-4-282-86		ГОСТ 19807-91		ТУ 1814-545-2004			
	ТН-1	ТН-1	Н-0	Н-1y	Н-1	ТИ-1	ТИ-2	BT1-00	BT1-0	BT1-00 для СПМ		мин.	макс.
	мин.	макс.	не более	не более	не более	не более	не более	не более	не более	не более			
Никель	54,7±0,2	57,0±0,2	99,99	99,93	99,93	0,005	0,015	-	-	0,015	≤0,2	≤0,2	
Титан	45,3±0,2	42,8±0,2	-	-	-	99,95	99,80	99,5	99,0	99,80	99,95	99,60	
Азот	0,004	0,025*	-	-	-	<0,002**	<0,01**	0,04	0,04	0,012	≤0,0045	≤0,03	
Водород	0,0005	0,005	-	-	-	0,0001**	<0,002**	0,008	0,010	0,005	≤0,0006	≤0,006	
Железо	0,01	0,050	0,002	0,01	0,01	0,005	0,05	0,15	0,25	0,04	0,02	0,10	
Кислород	0,004	0,025*	-	-	-	<0,01**	<0,03**	0,10	0,20	0,055	≤0,0045	≤0,03	
Кобальт	0,001	0,050	0,005	0,10	0,10	-	-	-	-	-	<0,001	0,05	
Медь	0,001	0,010	0,001	0,015	0,02	<0,001**	<0,01**	-	-	0,01	0,001	0,004	
Ниобий	0,004	0,025	-	-	-	<0,003**	<0,003**	-	-	-	≤0,0045	≤0,03	
Углерод	0,002	0,050	0,005	0,01	0,01	0,01	0,03	0,05	0,07	0,015	≤0,002	≤0,10	
Хром	0,001	0,010	-	-	-	0,005	0,03	-	-	0,025	≤0,001	≤0,01	
Сумма прим.	0,0275	0,25	0,01	0,07	0,07	0,05	0,20	0,5	1,0	0,20	≤0,0391	≤0,36	
Число прим.	9	9	17	14	14	12	12	5	5	10	9	9	

Примечания: *0,5 от максимальной суммы азота и кислорода, равной 0,05 %; **фактическое содержание. Светло-серым цветом выделены содержания примесей в исходных компонентах сплава ТН-1, которые превышают допустимые для получения сплава с минимальным их содержанием. Тёмно-серым цветом выделены содержания примесей в исходных компонентах сплава ТН-1, которые превышают допустимые для получения сплава с максимальным их содержанием.

Получающиеся металлогидридные соединения становятся источниками дефектов и трещинообразования в титане и его сплавах.

Для повышения водородостойкости титана и его сплавов для ядерной энергетики необходимо повышать требования к чистоте шихтовых материалов за счёт использования губчатого титана повышенной чистоты и (или) йодидного титана. Необходимо провести дополнительную очистку титана от элементов β -стабилизаторов: H, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Nb, Ta, W. Очистка титана от некоторых из перечисленных элементов достигается при вакуумном электронно-лучевом переплаве (элементы, более летучие чем титан: H, Mn, Fe, Cu). Вакуумный переплав позволяет уменьшить массовую долю водорода в титане до 10^{-4} [8].

Требуемая прочность и пластичность сплавов при этом может быть достигнута в результате легирования α -стабилизаторами (Al, O) и нейтральными упрочнителями (Zr, Sn и др.). Зависимость среднего предела прочности ($\sigma_{в\text{ ср}}$) и относительного удлинения ($\delta_{ср}$) титановых сплавов [5, 7] от суммы алюминиевого и молибденового эквивалентов описывается линейными уравнениями с коэффициентами корреляции 0,98 и 0,83 соответственно:

$$\sigma_{в\text{ ср}}(\text{МПа}) = (65,09 \pm 4,02) \cdot ([\text{Al}]_{\text{экв}} + [\text{Mo}]_{\text{экв}}) + (308,49 \pm 25,7), \quad (1)$$

$$\delta_{ср}(\%) = - (1,083 \pm 0,218) \cdot ([\text{Al}]_{\text{экв}} + [\text{Mo}]_{\text{экв}}) + (19,125 \pm 1,36). \quad (2)$$

Уравнения позволяют по необходимым величинам предела прочности и относительного удлинения титановых сплавов оценить суммарный алюминиевый и молибденовый эквиваленты. Молибденовый эквивалент для нелегированного титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0 приблизительно равен 0,5 и 0,8, для йодидного титана он не превышает 0,07. Зная чистоту титановой основы, требуемую прочность и пластичность сплава и оценивая алюминиевый эквивалент сплава путём вычитания из суммы молибденового эквивалента, можно подобрать массовую долю α -стабилизаторов (Al, O) и нейтральных упрочнителей (Zr, Sn) и спрогнозировать состав новых водородостойких α -сплавов на основе титана для теплообменного оборудования ЯЭУ.

Метод йодидного рафинирования позволяет в промышленных условиях использовать отходы и обороты производства и очищать титан от азота, водорода, кислорода, углерода и ряда металлических примесей, включая β -стабилизаторы [9-12]. Массовая доля β -стабилизирующих элементов – водорода, железа, кремния, марганца, меди, никеля и хрома – в йодидном титане невелика и составляет 0,0001; 0,0014; < 0,0008; < 0,001; < 0,001; 0,009 и 0,0009 % соответственно. Содержание α -стабилизаторов – алюминия и азота в нём не превышает 0,002 %, кислорода и углерода – 0,01 %. Интегральная чистота йодидного титана марки ТИ-1 превосходит 99,95 %, молибденовый эквивалент не превышает 0,07, а микротвёрдость находится в интервале 1090...1180 МПа ($111...120 \text{ кгс/мм}^2$) [7, 10-12].

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» рекомендует для изготовления теплообменного и корпусного оборудования ЯЭУ более низкое содержание примесей в титановых сплавах по сравнению с требованиями ГОСТ 19807-91, а именно: N, O, C, Si, Fe – не более 0,01 %; H, Ni, Co – не более 0,001 % [4]. Этим требованиям (кроме никеля) отвечает йодидный титан марки ТИ-1 [10-12].

Йодидный титан (рисунок) в качестве компонента шихты для выплавки α -титановых сплавов снижает массовую долю β -стабилизирующих элементов и молибденовый эквивалент в них. Это, в свою очередь, позволит увеличить срок службы титановых изделий за счёт уменьшения нижней границы диапазона допустимого содержания водорода и снижения их наводороживания. Одновременно это приведёт к росту срока их службы в ядерной энергетике, а также будет способствовать повышению конкурентоспособности йодидного титана в производстве особо ответственных изделий из титановых сплавов.



Прутки йодидного титана марки ТИ-1

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. М.Ю. Коллеров, А.В. Александров, С.Ю. Кузнецов, С.А. Делло, В.В. Константинов, А.В. Овчинников, Е.И. Орешко, В.А. Лобастов. Влияние метода и технологии плавки на структуру и свойства слитков сплавов на основе никелида титана // *Титан*. 2011, №2 (32), с. 22-28.
2. А.В. Александров, Е.А. Афонин, С.А. Делло, М.Ю. Коллеров, В.В. Константинов, С.Ю. Кузнецов, И.С. Польшкин. Основы плавки титана и сплавов на его основе в установке с холодным тиглем // *Титан*. 2010, №2 (28), с. 46-41.
3. ASTM F-2063-05. *Стандартная спецификация для кованных никель-титановых сплавов с памятью формы для медицинских приборов и хирургических имплантов*. 2005.
4. И.А. Счастливая, С.С. Ушков, Э.А. Карасёв, И.В. Левин. Проблемы создания нормативно-технической базы титановых сплавов для оборудования, трубопроводов и корпусных конструкций атомных энергоблоков нового поколения // *Титан*. 2009, №1 (23), с. 50-53.
5. М.Л. Коцарь, С.А. Лавриков, В.И. Никонов, Ал.В. Александров, С.Г. Ахтонов, Ан.В. Александров. Высокочистые титан, цирконий и гафний в

ядерной энергетике // *Атомная энергия*. 2011, т. 111, в. 2, с. 72-77.

6. В.В. Новиков, В.А. Маркелов, А.А. Кабанов. Материалы для твэлов и ТВС // *Ядерное топливо нового поколения для АЭС. Результаты разработки, опыт эксплуатации и направления развития: Тез. докл. Научно-технической конференции ОАО «ТВЭЛ» НТК-2010, 17-19 декабря 2010 г. Москва, ОАО «ВНИИНМ»*, 2010, с. 23, 24.

7. М.Л. Коцарь, С.А. Лавриков, В.И. Никонов, Ал.В. Александров, С.Г. Ахтонов, С.В. Чинейкин. Повышение чистоты основы титановых сплавов для ядерной энергетике – залог продления срока службы изделий из них за счёт снижения гидрирования // *Титан*. 2011, №2 (32), с. 29-36.

8. А.В. Минакова, В.Н. Минаков, Н.В. Минаков. К вопросу о влиянии водорода в слитках титана технической чистоты на пластичность // *Тез. докл. Межд. конф. «Водородное материаловедение и хи-*

мия гидридов металлов», Кацивели, 2–8 сентября 1997, с. 87.

9. Р.Ф. Ролстен. *Йодидные металлы и йодиды металлов* / Перев. с англ. / Под ред. А.И. Беляева и В.Н. Вигдоровича. М.: «Металлургия», 1967, с. 86-89.

10. А.В. Елютин, Н.Д. Денисова, А.П. Баскова, О.П. Быстрова. Поведение примесей при получении высокочистого титана методом йодидного рафинирования // *Научные труды ГИРЕДМЕТа*. М., 1981, т. 106, с. 3-9.

11. М.Л. Коцарь, В.В. Антипов, С.Г. Ахтонов и др. Титан высокой чистоты. Перспективы применения и получения // *Титан*. 2009, №3 (25), с. 34-38.

12. М.Л. Коцарь, О.Г. Моренко, М.Г. Штуца и др. Получение высокочистых титана, циркония и гафния методом йодидного рафинирования в промышленных условиях // *Неорганические материалы*. 2010, т. 46, №3, с. 332-340.

Статья поступила в редакцию 23.07.2012 г.

ЙОДИДНИЙ ТИТАН – ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОТРИМАННЯ СПЛАВІВ З ПАМ'ЯТТЮ ФОРМИ І ВОДОРОДОСТІЙКИХ СПЛАВІВ ТЕПЛОБМІННОГО УСТАТКУВАННЯ ЯЕУ

*М.Л. Коцарь, В.І. Ніконов, Д.С. Аніщук, С.Г. Ахтонов,
С.Ю. Заводчиков, А.Г. Зіганшин, В.М. Смирнов, М.Г. Штуца*

Розглянуто вплив чистоти шихтових матеріалів на стехіометрію сплаву з пам'яттю форми марки ТН-1 на основі нікеліду титану. Показано, що найбільш прийнятними прекурсорами для одержання нікеліду титану точної сполуки із заданою температурою відновлення форми є високочисті йодидний титан марки ТИ-1 і електролітичний нікель марки Н-0. Йодидний титан як компонент шихти при виплавці водородостійких α -сплавів для теплообмінного устаткування ЯЕУ буде сприяти збільшенню терміну служби найбільш відповідальних виробів.

IODIDE TITANIUM – PERSPECTIVE MATERIAL FOR SHAPE MEMORY ALLOYS AND HYDROGEN-RESISTANT ALLOYS FOR HEAT-EXCHANGE EQUIPMENT OF NUCLEAR POWER INSTALLATIONS

*M.L. Kotsar, V.I. Nikonov, D.S. Anyshchuk, S.G. Ahtonov, S.U. Zavodchikov, A.G. Ziganshin,
V.G. Smirnov, M.G. Shtutsa*

The work presents the results of investigations aimed at assessment of furnace charge materials impact on stoichiometry of shape memory alloy (TH1 grade) on the basis of nickelide titanium. It is shown that highly pure iodide titanium of TI grade and electrolytic nickel of H-0 grade are the most appropriate precursors for generation of nickelide titanium with fixed temperature of shape recovery. Iodide titanium, if used as furnace charge component in the process of melting of hydrogen-resistant α -alloys for heat-exchange equipment of nuclear power installations, will contribute to the increase of major devices service life.