

УДК: 669.245.017.11:546.74'82

Агравал П. Г., Абдулов А. Р., Древаль Л. А., Турчанин М. А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Ni–Ti

Интерес к сплавам на основе никеля и титана обусловлен уникальным сочетанием высокой прочности с жаростойкостью [1], эффектом памяти формы [2] и склонностью к аморфизации [3]. Ранее нами было показано [4, 5], что для прогнозирования концентрационных областей получения быстрозакаленных и объемных аморфных сплавов необходимо сопоставление термодинамической стабильности фаз, которые конкурируют в ходе процесса аморфизации. Решение этой задачи требует надежных термодинамических моделей фаз системы, описывающих их свойства в широком интервале температур и концентраций.

В [6] было предложено термодинамическое описание системы Ni–Ti, в котором было учтено большинство известных на тот момент литературных данных о фазовых равновесиях, термодинамических свойствах жидких сплавов и кристаллических фаз, за исключением данных о теплоемкости интерметаллических соединений [7]. В целом, данное термодинамическое описание верно отражает информацию о фазовых равновесиях в системе Ni–Ti. Однако, как было показано в [8], термодинамическая модель для фазы Ni₃Ti являлась некорректной, что приводило к ее метастабильному образованию выше температуры ликвидуса. В [9] последнее обстоятельство послужило основанием для разработки новой термодинамической модели Ni₃Ti, устранившей этот недостаток, но с одновременным ухудшением точности описания фазовых равновесий с участием этого соединения. Отмеченные выше обстоятельства вместе с появившимися новыми данными [10, 11] о температурной зависимости энтальпии образования жидких сплавов системы послужили основанием для выполнения нового термодинамического описания системы никель–титан.

Целью настоящей работы является разработка нового термодинамического описания системы никель–титан с использованием CALPHAD-метода. В рамках данного метода температурная и концентрационная зависимости энергии Гиббса фаз описывались соответствующими моделями.

Жидкая фаза. Энергия Гиббса жидкого сплава описана выражением:

$$G^{\text{Ж}}(x_{\text{Ti}}, T) = (1 - x_{\text{Ti}})(^{\circ}G_{\text{Ni}}^{\text{Ж}}(T) - H_{\text{Ni}}^{\text{SER}}) + x_{\text{Ti}}(^{\circ}G_{\text{Ti}}^{\text{Ж}}(T) - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + RT((1 - x_{\text{Ti}}) \ln(1 - x_{\text{Ti}}) + x_{\text{Ti}} \ln(x_{\text{Ti}})) + \Delta G^{\text{изб, Ж}}(x_{\text{Ti}}, T), \quad (1)$$

где x_{Ti} – мольная доля титана;

$^{\circ}G_{\text{Ni}}^{\text{Ж}}(T) - H_{\text{Ni}}^{\text{SER}}$, $^{\circ}G_{\text{Ti}}^{\text{Ж}}(T) - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}$ – энергия Гиббса чистых жидких никеля и титана [12];

$\Delta G^{\text{изб, Ж}}(x_{\text{Ti}}, T)$ – избыточная составляющая энергии Гиббса жидкого сплава.

Для описания $\Delta G^{\text{изб, Ж}}$ расплавов системы никель–титан была использована модель идеального ассоциированного раствора (ИАР). Различные аспекты применения этой модели для описания термодинамических свойств жидких сплавов с отрицательными отклонениями от идеальности подробно рассмотрены в [13]. В этом случае избыточные термодинамические функции смешения раствора определяются параметрами модели ИАР:

$$\Delta G^{\text{изб, Ж}}(x_{\text{Ti}}, T) = f(\Delta H_{\text{n}}, \Delta S_{\text{n}}), \quad (2)$$

где ΔH_n и ΔS_n – энтальпии и энтропии образования ассоциатов n -го типа.

Твердые растворы. Энергия Гиббса твердого раствора ϕ описана выражением:

$$G^\phi(x_{Ti}, T) = (1 - x_{Ti})(^\circ G_{Ni}^\phi - H_{Ni}^{SER}) + x_{Ti}(^\circ G_{Ti}^\phi - H_{Ti}^{SER}) + RT((1 - x_{Ti}) \ln(1 - x_{Ti}) + x_{Ti} \ln x_{Ti}) + (1 - x_{Ti})x_{Ti} \sum_{i=0}^n (1 - 2x_{Ti})^i (A_i + B_i T) + \Delta G^{\text{магн}, \phi}(x_{Ti}, T), \quad (3)$$

где $(^\circ G_{Ni}^\phi - H_{Ni}^{SER})$, $(^\circ G_{Ti}^\phi - H_{Ti}^{SER})$ – энергия Гиббса чистых никеля и титана со структурой ϕ [12]; A_i и B_i – коэффициенты модели; $\Delta G^{\text{магн}, \phi}(x_{Ti}, T)$ – вклад в энергию Гиббса, связанный с магнитным упорядочением и рассчитанный по методике [14]:

$$\Delta G^{\text{магн}, \phi}(x_{Ti}, T) = RT(\ln B_0^\phi(x_{Ti}) + 1) g(T/T_{cr}^\phi(x_{Ti})), \quad (4)$$

где $T_{cr}^\phi(x_{Ti})$ – температура Кюри твердого раствора; $B_0^\phi(x_{Ti})$ – средний магнитный момент, приходящийся на один атом твердого раствора. Концентрационная зависимость температуры Кюри $T_{cr}^\phi(x_{Ti})$ и среднего магнитного момента $B_0^\phi(x_{Ti})$ рассчитана по следующим выражениям:

$$T_{cr}^\phi(x_{Ti}) = (1 - x_{Ti}) ^\circ T_{crNi}^\phi + x_{Ti} ^\circ T_{crTi}^\phi + (1 - x_{Ti})x_{Ti} T_{crNi-Ti}^\phi, \quad (5)$$

$$B_0^\phi(x_{Ti}) = (1 - x_{Ti}) ^\circ B_{0Ni}^\phi + x_{Ti} ^\circ B_{0Ti}^\phi, \quad (6)$$

где $^\circ T_{crNi}^\phi$, $^\circ T_{crTi}^\phi$ – температура Кюри чистых никеля и титана; $^\circ B_{0Ni}^\phi$, $^\circ B_{0Ti}^\phi$ – средний магнитный момент для чистых никеля и титана; $T_{crNi-Ti}^\phi$ – параметр, описывающий концентрационную зависимость температуры Кюри для твердого раствора ϕ . Значения температуры Кюри $^\circ T_{crNi}^\phi$, $^\circ T_{crTi}^\phi$ и среднего магнитного момента $^\circ B_{0Ni}^\phi$, $^\circ B_{0Ti}^\phi$ чистых никеля и титана приняты согласно [12]. Для параметра концентрационной зависимости температуры Кюри (Ni)-фазы принято значение $T_{crNi-Ti}^{(Ni)} = -4670$ К/моль [6], для параметров (α Ti)- и (β Ti)-фаз принято значение $T_{crNi-Ti}^{(\alpha Ti)} = T_{crNi-Ti}^{(\beta Ti)} = 0$.

Интерметаллические соединения. Для моделирования термодинамических свойств фаз с областью гомогенности Ni_3Ti и NiT_i применен Compound Energy Formalism (CEF) [15]. В рамках CEF для этих фаз использована модель с двумя подрешетками $(\underline{Ni}, \underline{Ti})_k : (\underline{Ni}, \underline{Ti})_l$. Подрешеточная формула для соединения Ni_3Ti имела вид $(\underline{Ni}, \underline{Ti})_3 : (\underline{Ni}, \underline{Ti})_1$, а для соединения NiT_i – $(\underline{Ni}, \underline{Ti})_1 : (\underline{Ni}, \underline{Ti})_1$. В данных формулах первой подрешеткой считается подрешетка никеля, а второй – подрешетка титана. Знак подчеркивания обозначает главный компонент в соответствующей подрешетке.

В рамках CEF выражение температурно-концентрационной зависимости энергии Гиббса соединения Ni_kTi_l в расчете на один моль атомов имеет вид:

$$G^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}(x_{\text{Ti}}, T) = {}^1y_{\text{Ni}}^2 y_{\text{Ni}} G_{\text{Ni:Ni}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} + {}^1y_{\text{Ni}}^2 y_{\text{Ti}} G_{\text{Ni:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} + {}^1y_{\text{Ti}}^2 y_{\text{Ni}} G_{\text{Ti:Ni}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} + {}^1y_{\text{Ti}}^2 y_{\text{Ti}} G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} + RT \left[\frac{k}{k+l} ({}^1y_{\text{Ni}} \ln {}^1y_{\text{Ni}} + {}^1y_{\text{Ti}} \ln {}^1y_{\text{Ti}}) + \frac{l}{k+l} ({}^2y_{\text{Ni}} \ln {}^2y_{\text{Ni}} + {}^2y_{\text{Ti}} \ln {}^2y_{\text{Ti}}) \right] + {}^1y_{\text{Ni}}^1 y_{\text{Ti}} [{}^2y_{\text{Ni}} L_{\text{Ni,Ti:Cu}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} + {}^2y_{\text{Ti}} L_{\text{Ni,Ti:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}] + {}^2y_{\text{Ni}}^2 y_{\text{Ti}} [{}^1y_{\text{Ni}} L_{\text{Ni:Ni,Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} + {}^1y_{\text{Ti}} L_{\text{Ti:Ni,Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}], \quad (7)$$

где ${}^s y_{\text{Ni}}$, ${}^s y_{\text{Ti}}$ – доли никеля и титана в подрешетке s ; $G_{\text{Ni:Ni}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$, $G_{\text{Ni:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$, $G_{\text{Ti:Ni}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$ и $G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$ – свободные энергии гипотетических соединений с аналогичной структурой, в которых каждая из подрешеток занята атомами компонентов, указанных в нижнем индексе; $L_{\text{Ni,Ti:Ni}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$, $L_{\text{Ni,Ti:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$, $L_{\text{Ni:Ni,Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$ и $L_{\text{Ti:Ni,Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$ – параметры, характеризующие взаимодействие компонентов в подрешетках. Доли Ni и Ti в подрешетке s рассчитываются согласно следующим выражениям:

$${}^s y_{\text{Ni}} = \frac{{}^s n_{\text{Ni}}}{{}^s N}; \quad {}^s y_{\text{Ti}} = \frac{{}^s n_{\text{Ti}}}{{}^s N},$$

где ${}^s n_{\text{Ni}}$, ${}^s n_{\text{Ti}}$ – число мест, которые занимают атомы компонентов в данной подрешетке; ${}^s N$ – общее число мест в данной подрешетке. Мольные доли компонентов в соединении связаны с долями компонентов в подрешетках следующими выражениями:

$$x_{\text{Ni}} = \frac{\sum_s {}^s N {}^s y_{\text{Ni}}}{\sum_s {}^s N}; \quad x_{\text{Ti}} = \frac{\sum_s {}^s N {}^s y_{\text{Ti}}}{\sum_s {}^s N}.$$

Для соединения Ni_kTi_l с узкой областью гомогенности свободные энергии гипотетических соединений $G_{\text{Ni:Ni}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$, $G_{\text{Ni:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$, $G_{\text{Ti:Ni}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$ и $G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}$ описываются выражениями:

$$G_{\text{Ni:Ni}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} = [({}^\circ G_{\text{Ni}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ni}}^{\text{SER}}) + F]; \quad (8)$$

$$G_{\text{Ni:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} = \frac{k}{k+l} ({}^\circ G_{\text{Ni}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ni}}^{\text{SER}}) + \frac{l}{k+l} ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + \Delta_f G^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}(T); \quad (9)$$

$$G_{\text{Ti:Ti}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} = [({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + F]; \quad (10)$$

$$G_{\text{Ti:Ni}}^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} = \frac{k}{k+l} ({}^\circ G_{\text{Ti}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ti}}^{\text{SER}}) + \frac{l}{k+l} ({}^\circ G_{\text{Ni}}^{\text{SER}} - H_{\text{Ni}}^{\text{SER}}) - \Delta_f H^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} + \Delta_f S^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} T + 2F. \quad (11)$$

где $\Delta_f G^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}(T)$ – энергии Гиббса образования соединения; F – параметр, учитывающий свободную энергию образования соединения с антиструктурными атомами. Температурная зависимость $\Delta_f G^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}(T)$ описана при помощи полинома специального типа по температуре:

$$\Delta_f G^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l}(T) = \Delta_f H^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} - \Delta_f S^{\text{Ni}_k\text{Ti}_l} T + cT \ln(T) + dT^2 + eT^1 + fT^3, \quad (12)$$

где $\Delta_f H^{Ni_k Ti_l}$, $\Delta_f S^{Ni_k Ti_l}$ – энтальпия и энтропия образования соединения при температуре 298 К; c, d, e, f – коэффициенты, описывающие температурную зависимость теплоемкости соединения. Параметры, характеризующие взаимодействие компонентов в подрешетках, описываются при помощи полиномов Редлиха-Кистера:

$$L_{Ni,Ti:Ni}^{Ni_k Ti_l} = \sum_{v=0}^n ({}^1A^v + {}^1B^v T) ({}^1y_{Ni} - {}^1y_{Ti})^v, \quad L_{Ni,Ti:Ti}^{Ni_k Ti_l} = \sum_{v=0}^n ({}^1A^v + {}^1B^v T) ({}^1y_{Ni} - {}^1y_{Ti})^v; \quad (13)$$

$$L_{Ni:Ni,Ti}^{Ni_k Ti_l} = \sum_{v=0}^n ({}^2A^v + {}^2B^v T) ({}^2y_{Ni} - {}^2y_{Ti})^v, \quad L_{Ti:Ni,Ti}^{Ni_k Ti_l} = \sum_{v=0}^n ({}^2A^v + {}^2B^v T) ({}^2y_{Ni} - {}^2y_{Ti})^v, \quad (14)$$

где ${}^sA^v, {}^sB^v$ – параметры, описывающие избыточную составляющую энергии Гиббса в подрешетке s ; v – степень полинома Редлиха-Кистера.

Из выражения (7) с учетом ограничений ${}^1y_{Ni} = 1, {}^1y_{Ti} = 0, {}^2y_{Ni} = 0$ и ${}^2y_{Ti} = 1$ может быть получено выражение для энергии Гиббса интерметаллического соединения без области гомогенности. Для подобного соединения – $NiTi_2$ – температурная зависимость энергии Гиббса в расчете на один моль атомов была описана моделью:

$$G^{NiTi_2}(T) = \frac{1}{3} (G_{Ni}^{SER} - H_{Ni}^{SER}) + \frac{2}{3} (G_{Ti}^{SER} - H_{Ti}^{SER}) + \Delta_f H^{NiTi_2} - \Delta_f S^{NiTi_2} T + c T \ln(T) + d T^2 + e T^{-1} + f T^3. \quad (15)$$

Термодинамические свойства жидких сплавов системы были описаны с использованием модели ИАР. Для (Ni), (βTi) и (αTi) была использована модель (3). Для всех ИМС рассчитаны коэффициенты c, d и f по данным [7] о температурной зависимости теплоемкости. Термодинамические свойства Ni_3Ti и $NiTi$ были описаны при помощи выражения (7). Для параметра F использовано значение 5000 Дж/моль. Свободная энергия Гиббса $NiTi_2$ описана моделью (15). Были уточнены значения параметров полученной нами ранее модели ИАР [11]. Оптимизированные параметры термодинамических моделей фаз системы приведены в табл. 1.

Рассчитанная диаграмма состояния системы приведена на рис. 1, а. Особенности полученной нами диаграммы состояния системы являются глубокие эвтектики, формирующиеся по реакциям $Ж \Leftrightarrow Ni_3Ti + NiTi$ и $Ж \Leftrightarrow (\beta Ti) + NiTi_2$. В табл. 2 представлены рассчитанные координаты невариантных равновесий.

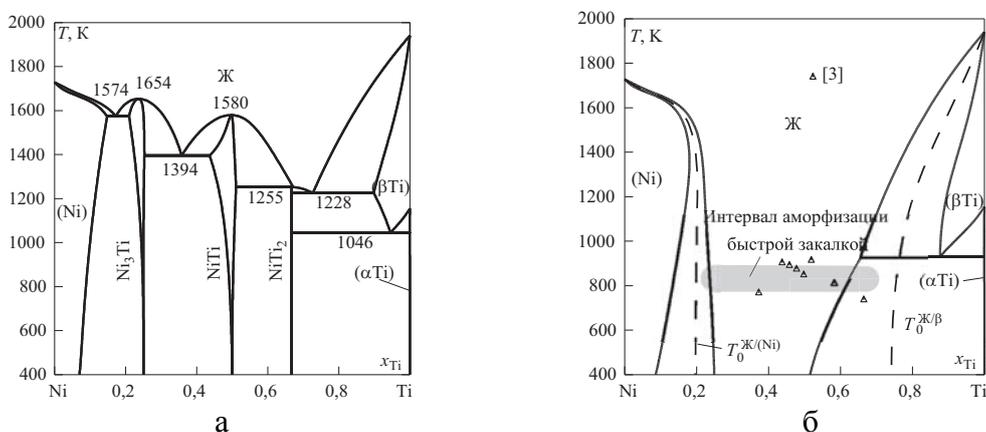


Рис. 1. Рассчитанная диаграмма состояния системы Ni–Ti (а) и метастабильные фазовые превращения с участием переохлажденных расплавов (б)

Таблица 1

Параметры моделей энергии Гиббса (Дж/моль) фаз системы никель–титан

Фаза	Параметры				
Ж	ΔH_{Ni_3Ti}	ΔS_{Ni_3Ti}	ΔH_{NiTi}	ΔS_{NiTi}	
	-207300	-71,17	-98568	-24,16	
Фаза	$\Delta G^{изб}(x_{Ti}, T) = (1-x_{Ti})x_{Ti} \sum_{i=0}^n (1-2x_{Ti})^i (A_i + B_i T)$				
	i	A_i	B_i		
(Ni)	0	-129220	41,7		
	1	-119356	-		
	2	96785	-		
(α Ti)	0	-16000	-		
(β Ti)	0	-120347	27,9		
	1	-40022	-		
Фаза	$\Delta_f G^{Ni_k Ti_l}(T) = \Delta_f H^{Ni_k Ti_l} - \Delta_f S^{Ni_k Ti_l} T + c T \ln(T) + d T^2 + e T^{-1} + f T^3$				
	$\Delta_f H^{Ni_k Ti_l}$	$\Delta_f S^{Ni_k Ti_l}$	c	d	e
Ni ₃ Ti	-36026	-18,34	-2,32	$3,3 \cdot 10^{-3}$	108740
NiTi	-41815	-18,25	-2,34	$3,86 \cdot 10^{-3}$	72788
NiTi ₂	-27800	-9,33	-1,1884	$1,8695 \cdot 10^{-3}$	30956
Фаза	$L_{Ni, Ti: Ni}^{Ni_k Ti_l} = \sum_{v=0}^n ({}^1 A^v + {}^1 B^v T) ({}^1 y_{Ni} - {}^1 y_{Ti})^v$; $L_{Ni: Ni, Ti}^{Ni_k Ti_l} = \sum_{v=0}^n ({}^2 A^v + {}^2 B^v T) ({}^2 y_{Ni} - {}^2 y_{Ti})^v$;				
	$L_{Ni, Ti: Ti}^{Ni_k Ti_l} = \sum_{v=0}^n ({}^1 A^v + {}^1 B^v T) ({}^1 y_{Ni} - {}^1 y_{Ti})^v$; $L_{Ti: Ni, Ti}^{Ni_k Ti_l} = \sum_{v=0}^n ({}^2 A^v + {}^2 B^v T) ({}^2 y_{Ni} - {}^2 y_{Ti})^v$				
Ni ₃ Ti	$L_{Ni, Ti: Ni}^{Ni_3 Ti} = L_{Ni, Ti: Ti}^{Ni_3 Ti}$	${}^1 A^0$	-	${}^1 B^0$	-
	$L_{Ni: Ni, Ti}^{Ni_3 Ti}$	${}^2 A^0$	35775	${}^2 B^0$	-24,9
		${}^2 A^1$	26530	${}^2 B^1$	-16,33
$L_{Ti: Ni, Ti}^{Ni_3 Ti}$	${}^2 A^0$	-	${}^2 B^0$	-	
NiTi	$L_{Ni, Ti: Ni}^{Ni Ti} = L_{Ni: Ni, Ti}^{Ni Ti}$	${}^1 A^0$	-44630	${}^1 B^0$	10,96
		${}^1 A^2$	-20000	${}^1 B^2$	-
	$L_{Ni, Ti: Ti}^{Ni Ti} = L_{Ti: Ni, Ti}^{Ni Ti}$	${}^1 A^0 = {}^2 A^0$	10000	${}^1 B^0 = {}^2 B^0$	-

Как следует из рис. 2, а, рассчитанные нами при температуре 1873 К изотермы термодинамической активности никеля и титана хорошо согласуются с результатами [16], а результаты расчета по [6] согласуются только с данными [16] для активности титана. Рис. 2, б демонстрирует хорошее согласие результатов расчета по модели ИАР с экспериментальными

данными [11, 17]. Рис. 2, в показывает, что рассчитанная при температуре 1873 К изотерма избыточной энергии Гиббса жидких сплавов находится в хорошем соответствии с данными [16]. Таким образом, полученная нами термодинамическая модель жидкой фазы правильно воспроизводит характер концентрационной зависимости всех избыточных свойств расплавов системы Ni–Ti, что выгодно отличает ее от модели [6]. Более того, из рис. 3 видно, что рассчитанная по модели ИАР изотерма химического потенциала титана в переохлажденных жидких сплавах находится в удовлетворительном согласии с экспериментально установленными значениями μ_{Ti} [3].

Таблица 2

Рассчитанные координаты невариантных реакций системы Ni – Ti

Реакция	T, К	$x_{Ti}^{\phi_1}$	$x_{Ti}^{\phi_2}$	$x_{Ti}^{\phi_3}$	Источник
Ж \leftrightarrow (Ni) + Ni ₃ Ti	1577	0,15	0,138	0,25	[18]
	1574	0,173	0,149	0,211	Наст. раб.
Ж \leftrightarrow Ni ₃ Ti	1653	–	0,25	–	[18]
	1654	–	0,237	–	Наст. раб.
Ж \leftrightarrow Ni ₃ Ti + NiTi	1383	–	0,25	–	[19]
	1391	0,385 ± 0,006	0,25	0,43	[18]
	1394	0,359	0,253	0,44	Наст. раб.
Ж \leftrightarrow NiTi	1583	–	0,5	–	[18]
	1580	–	0,498	–	Наст. раб.
Ж + NiTi \leftrightarrow NiTi ₂	1257	0,68	0,5	0,667	[18]
	1255	0,673	0,516	0,667	Наст. раб.
Ж \leftrightarrow (βTi) + NiTi ₂	1228	–	–	–	[19]
	1215	0,76	0,9	0,667	[18]
	1228	0,728	0,899	0,667	Наст. раб.
(βTi) \leftrightarrow (αTi) + NiTi ₂	1043	0,955	0,998	0,667	[19]
	1038	0,93	–	–	[20]
	1046	0,945	0,999	0,667	Наст. раб.

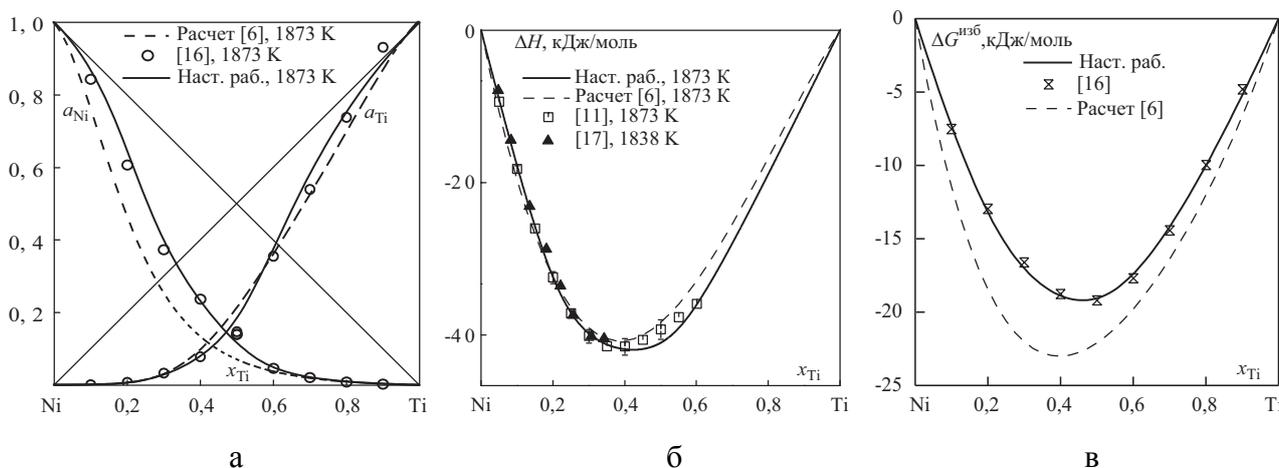


Рис. 2. Термодинамические свойства смешения жидких сплавов системы Ni–Ti при температуре 1873 К:

а – термодинамические активности компонентов; б – энтальпия смешения; в – избыточная энергия Гиббса смешения жидких сплавов

Хорошего согласия удалось достичь и при описании температурной зависимости теплоемкости интерметаллических соединений, рис. 4.

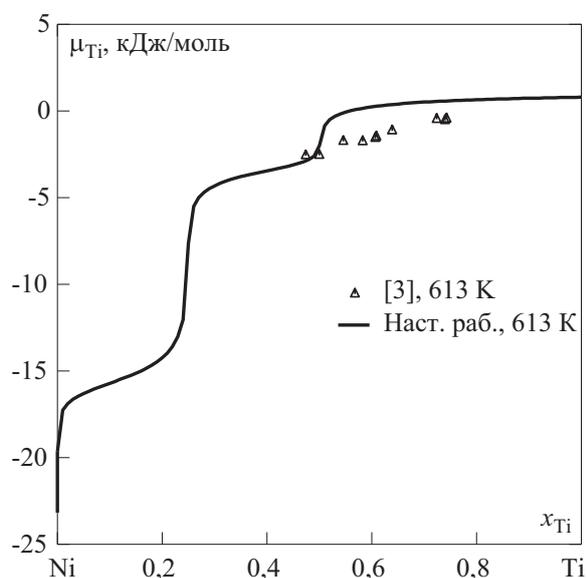


Рис. 3. Экспериментально установленные и рассчитанные значения химического потенциала титана в аморфных сплавах системы никель–титан. Стандартное состояние чистого титана – ГПУ

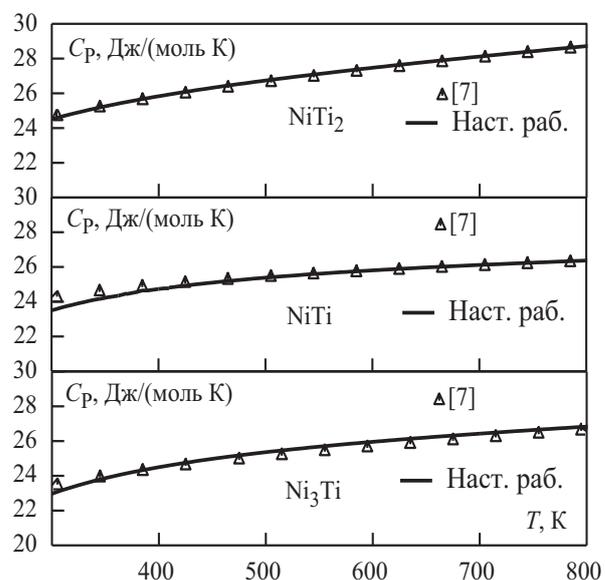


Рис. 4. Зависимость теплоемкости соединений системы Ni–Ti от температуры

Полученные нами модели термодинамических свойств жидких сплавов и граничных твердых растворов системы никель–титан были использованы для расчета метастабильной диаграммы системы, а также линий $T_0^{Ж/ГЦК}$ и $T_0^{Ж/ОЦК}$, рис. 1, б. Этот рисунок указывает на существование широкого концентрационного интервала стабильности переохлажденной жидкой и аморфной фаз, ограниченного метастабильными продолжениями линий ликвидус (Ni) и (β Ti). Результаты расчета были сопоставлены с экспериментальной информацией об области составов, в которой были получены быстрозакаленные аморфные сплавы системы [3]. Согласно [3] при температуре кристаллизации аморфных сплавов системы ($T_x \approx 820$ K) соответствующий концентрационный интервал составляет $x_{Ti} = 0,35–0,67$. Прогнозируемый в соответствии с предложенным в [4] подходом концентрационный интервал аморфизации составляет $x_{Ti} \approx 0,22–0,70$ (на рис. 1, б показан как темная область). Он удовлетворительно согласуется с результатами [3].

Рис. 1, б показывает, что линия солидуса (Ni)-фазы в метастабильных условиях имеет ретроградный характер с координатами ретроградной точки $x_{Ti} = 0,180$ при 1360 K. Увеличение растворимости титана в никеле подтверждается данными [3, 21], согласно которым концентрационный предел пересыщения (Ni)-фазы достигает $x_{Ti} = 0,2$. При температуре 923 K, в соответствии с нашими расчетами, растворимость никеля в титане может возрасти до $x_{Ni} = 0,124$ (рис. 1, б). Для (β Ti)-фазы экспериментальное подтверждение возможности пересыщения пока отсутствует.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе получено термодинамическое описание системы никель–титан, хорошо воспроизводящее экспериментальные данные о фазовых равновесиях

и термодинамических свойствах фаз. Особенностью данного описания системы является применение модели ИАР, которая позволяет описать термодинамические свойства жидких сплавов не только в области высоких температур, но и при экстраполяции на область низких температур корректно описывает термодинамические свойства аморфных сплавов. Другой отличительной чертой является описание температурной зависимости избыточной теплоемкости ИМС системы. Такие особенности полученного нами описания системы позволяют корректно моделировать метастабильные фазовые превращения с участием переохлажденной жидкой фазы в двухкомпонентной системе Ni–Ti.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hagihara K. Plastic deformation behaviour in Ni₃Ti single crystals with D024 structure / K. Hagihara, T. Nakano and Y. Umakoshi // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51, № 9. – P. 2623–2637.
2. Kauffman G. B. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications / G. B. Kauffman, I. Mayo // *Chemical educator*. – 1996. – Vol. 2, No. 2. – P. 1–21.
3. Bormann R. Determination of the thermodynamic functions and calculation of phase diagrams for metastable phases / R. Bormann, K. Zoelter // *Phys. Status Solidi A*. – 1992. – Vol. 131. – P. 691–705.
4. Турчанин М. А. Термодинамика жидких сплавов и метастабильные фазовые равновесия в системе медь–титан / М. А. Турчанин, П. Г. Агравал, А. Н. Фесенко и др. // *Порошк. металлургия*. – 2005. – № 5/6. – С. 67–80.
5. Abdulov A. Modern approaches to prediction of composition ranges of glass formation in metallic systems / A. Abdulov, M. Turchanin, P. Agraval, e.a. // *Proceedings of 9th Int. Conf. RaDMI*. – 2009. – Vol. 2. – P. 965–973.
6. Bellen P. Thermodynamic Assessment of the Ni–Ti Phase Diagram / P. Bellen, H. Kumar, P. Wollants // *Z. Metallkd.* – 1996 – Vol. 87, № 12 – P. 972–978.
7. Smith J. F. The Heat Capacity of Solid Ni–Ti Alloys in the Temperature Range 120 to 800 K / J. F. Smith, R. Lueck, Q. Jiang, e.a. // *J. Phase Equilibria* – 1993 – Vol. 14, № 4 – P. 494–500.
8. Chang Y. A. Phase diagram calculation: past, present and future / Y. A. Chang, S. Chen, Fan Zhang e.a. // *Progress in Material Science*. – 2004. – Vol. 48. – P. 315–345.
9. Keyzer J. De Thermodynamic modeling and optimization of the Fe–Ni–Ti system / J. De Keyzer, G. Cacciamani, N. Dupin, e.a. // *CALPHAD*. – 2009. – Vol. 33. – P. 109–123.
10. Thiedemann U. Temperature dependence of the mixing enthalpy of liquid Ti–Ni and Fe–Ti–Ni alloys / U. Thiedemann, M. Rosner-Kuhn, K. Drewes, e.a. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 250–252. – P. 329–335.
11. Турчанин М. А. Теплоты образования жидких сплавов никеля с IVA–металлами / М. А. Турчанин, И. В. Белоколенко, П. Г. Агравал // *Расплавы*. – 2001. – № 3. – С. 53–60.
12. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements / A. T. Dinsdale // *CALPHAD*. – 1991. – Vol. 15, N 4. – P. 317–425.
13. Турчанин М. А. О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов / М. А. Турчанин, И. В. Белоколенко, П. Г. Агравал // *Расплавы*. – 2001. – № 1. – С. 58–69.
14. Hillert M. A model for alloying effects in ferromagnetic metals / M. Hillert, M. Jarl // *CALPHAD*. – 1978. – № 2. – P. 227–238.
15. Hillert M. The compound energy formalism / M. Hillert // *J. Alloys Compd.* – 2001. – Vol. 320. – P. 161–176.
16. German R. M. The high temperature thermodynamic properties of Ni–Ti Alloys / R. M. German, G. R. St. Pierre // *Met. Trans.* – 1972. – Vol. 3, N 11. – P. 2819–2823.
17. Luck R. Calorimetric determination of the enthalpies of formation of liquid Ni–Ti alloys / R. Luck, I. Arpshofen, B. Predel, e.a. // *Thermochim. Acta*. – 1988. – Vol. 131. – P. 171–181.
18. Poole D. M. The equilibrium diagram of the system nickel–titanium / D. M. Poole, W. Hume–Rothery // *J. Inst. Metals*. – 1955. – № 11. – P. 473–480.
19. Margolin H. / H. Margolin, E. Ence, J. P. Nielsen // *Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng.* – 1953. – Vol. 197. – P. 243–247.
20. Bastin G. F. Diffusion in the Ti–Ni System: Occurrence and Growth of Various Intermetallic Compounds / G. F. Bastin, G. D. Rieck // *Met. Trans.* – 1974. – Vol. 5. – P. 1817–1826.
21. Schwarz R. B. The use of thermodynamic models in the prediction of the glass-forming range of binary alloys / R. B. Schwarz, P. Nash, D. Turnbull // *J. Mater. Res.* – 1987. – Vol. 2, № 4 – P. 456–460.