



УДК 669.187.526.001.2

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ ТИТАНА И НИКЕЛЯ ИЗ РАСПЛАВА Ti–Ni

Н. В. Иванченко, А. И. Устинов, В. А. Мохорт

С учетом реальных значений термодинамических свойств титана и никеля в расплаве Ti–Ni проанализированы характеристики испарения в вакууме компонентов в зависимости от их концентрации в расплаве и его температуры. Показано, что с повышением температуры расплава сплавов системы Ti–Ni коэффициент испарения никеля существенно уменьшается. Рассчитан химический состав жидкой ванны в интервале температур от 1600 до 2200 К, необходимый для достижения эквимолярного состава паровой фазы.

Taking into account the real values of thermodynamic properties of titanium and nickel in melt Ti–Ni the characteristics of evaporation of components in vacuum are analyzed depending on their concentration in melt and its temperature. It is shown that with increase in melt temperature of alloys of Ti–Ni system the coefficient of evaporation of nickel is greatly decreased. Chemical composition of molten pool in the range of temperatures from 1600 to 2200 K, required for attaining equiatomic composition of vapour phase, is calculated.

**Ключевые слова:** нитинол; электронно-лучевое испарение; скорость испарения; коэффициент испарения

В последние годы значительное внимание уделяется созданию устройств на основе сплава Ti–Ni (нитинола), близкого по составу к эквимолярному. Это обусловлено тем, что данные сплавы имеют стабильные характеристики эффекта памяти формы после многократных циклов формоизменения с амплитудой деформации до 10 % [1]. Особый интерес представляют миниатюрные устройства и имплантанты на основе нитинола [2]. Для создания таких устройств и имплантантов требуется нитинол в виде тонкой фольги с заданными характеристиками формоизменения. Получение тонкой фольги нитинола путем прокатки затруднено из-за высокой чувствительности его механических свойств к примесям и формированию текстуры. Поэтому в ряде работ [3, 4] развиваются технологии получения тонкой фольги из паровой фазы. С этой точки зрения представляется перспективным использование методов, основанных на электронно-лучевом испарении слитка на основе Ti–Ni заданного состава и конденсации пара в вакууме. В свою очередь, необходимые для реализации этого процесса слитки (мишени) должны быть очищены от примесей и иметь определенное соотношение компонентов. Получение таких слитков возможно, например, путем электронно-лучевого переплава титана и никеля в вакууме, что обеспечивает их рафинирование. Поскольку применение в обоих процессах электронно-лучевого нагрева будет вызывать испарение компонентов сплава, в настоящей работе проведен термодинамический анализ испарения титана и никеля в широком интервале температур и содержания.

Скорость испарения компонентов в вакууме описывается уравнением Ленгмюра

$$J = X_i \gamma_i P_i^0 (M_i/2 \pi RT)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $J$  — поток компонента  $i$  из расплава, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $X_i$  — концентрация компонента  $i$  в расплаве, выраженная в атомных долях;  $\gamma_i$  — коэффициент термодинамической активности компонента  $i$  в расплаве;  $P_i^0$  — парциальное давление паров над чистым компонентом  $i$ , Па;  $M_i$  — молекулярная масса компонента  $i$ , кг/моль;  $R = 8,3143$  Дж/(моль·К) — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура расплава, К.

Давление паров над чистыми никелем и титаном в жидком состоянии можно рассчитать, используя уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\lg P_i^0 = -A/T + B + C \lg T + 10^{-3}DT. \quad (2)$$

Соответствующие значения коэффициентов уравнения (2) представлены в табл. 1. С учетом значений этих коэффициентов выражение (1) для расчета парциального давления паров никеля и титана в системе единиц СИ приобретает вид:

$$P_{\text{Ni}}^0 = 133 T^{-0,618} \cdot 10^{(-20839/T + 11,617)},$$

$$P_{\text{Ti}}^0 = 133 T^{-0,373} \cdot 10^{(-22046/T + 10,581)}. \quad (3)$$

Термодинамические свойства компонентов системы Ni–Ti по данным разных авторов были оптимизированы как по модели идеального ассоциированного раствора [6], так и в рамках модели Ред-



Таблица 1. Константы уравнения Клапейрона–Клаузиуса для никеля и титана [5]

Компоненты расплава	A	B	C	D
Никель	20830	11,617	-0,618	0
Титан	22946	10,581	-0,373	0

лиха–Кистера [7]. В соответствии с этой моделью, в случае двухкомпонентного твердого раствора избыточная свободная энергия образования жидкой фазы описывается уравнением

$$\Delta G^{ex} = X_A X_B \sum_{n=0}^m L^{(n)} (X_A - X_B)^n, \quad (4)$$

где

$$L^{(n)} = A_n + B_n T + C_n T \ln T + E_n T^3 + F_n T^4. \quad (5)$$

Очевидно, что представление термодинамических свойств компонентов в границах модели Редлиха–Кистера есть ни что иное, как разложение в степенной ряд концентрационной зависимости избыточной свободной энергии образования жидкого раствора  $L^{(n)}$  с коэффициентами, которые отображают ее температурную зависимость.

Значения коэффициентов, описывающих оптимизированные термодинамические свойства жидкой фазы в сплавах системы Ti–Ni, представлены в табл. 2. Таким образом, концентрационно-температурная зависимость избыточной свободной энергии образования жидкой фазы приобретает вид

$$\Delta G^{ex} = X_{Ni} X_{Ti} [-206852 + 95,427 T - 6,69 \cdot 10^{-6} T^3 + 9,359 \cdot 10^{-10} T^4 + (-66096 + 23,758 T) (X_{Ni} - X_{Ti})]. \quad (6)$$

Как известно, коэффициент активности  $\gamma_i$  связан с парциальной избыточной свободной энергией  $\Delta \bar{G}_i^{ex}$  следующим соотношением:

$$\gamma_i = \exp(\Delta \bar{G}_i^{ex} / RT). \quad (7)$$

Необходимые для подстановки в равенство (7) значения  $\Delta \bar{G}_i^{ex}$  были рассчитаны по известным соотношениям между интегральными и парциальными термодинамическими величинами, которые для данной бинарной системы имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{Ni}^{ex} &= \Delta G^{ex} - X_{Ti} \partial \Delta G^{ex} / \partial X_{Ti}; \\ \Delta \bar{G}_{Ti}^{ex} &= \Delta G^{ex} + (1 - X_{Ti}) \partial \Delta G^{ex} / \partial X_{Ti}. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставив зависимость (4) в систему уравнений (8), получаем

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{Ni}^{ex} &= X_{Ti}^2 [L^{(0)} + (3X_{Ni} - X_{Ti})L^{(1)}]; \\ \Delta \bar{G}_{Ti}^{ex} &= X_{Ni}^2 [L^{(0)} + (X_{Ni} - 3X_{Ti})L^{(1)}]. \end{aligned} \quad (9)$$

Общие выражения зависимостей скоростей испарения никеля и титана из расплава получаем подста-

Таблица 2. Термодинамические параметры избыточной свободной энергии жидкой фазы сплавов системы Ni–Ti в рамках модели Редлиха–Кистера

$n^*$	$A_n$	$B_n$	$C_n$	$E_n$	$F_n$
0	-206852	95,427	0	$-6,69 \cdot 10^{-6}$	$9,359 \cdot 10^{-10}$
1	-66096,6	23,758	0	0	0

\*  $n$  – порядок разложения

новкой в уравнение Ленгмюра (1) парциальных давлений паров над чистыми компонентами (3) и активностей, рассчитанных по выражению (6). В результате зависимость скоростей испарения никеля и титана от состава расплава и температуры приобретает вид:

$$J_{Ni} = 133 X_{Ni} \exp(X_{Ti}^2 (L^{(0)} + (3X_{Ni} - X_{Ti}) L^{(1)}) / RT) \times \times T^{-0,618} \cdot 10^{(-20830/T + 11,617)} (M_{Ni} / 2\pi RT)^{0,5}; \quad (10)$$

$$J_{Ti} = 133 X_{Ti} \exp(X_{Ni}^2 (L^{(0)} + (X_{Ni} - 3X_{Ti}) L^{(1)}) / RT) \times \times T^{-0,373} \cdot 10^{(-22946/T + 10,581)} (M_{Ti} / 2\pi RT)^{0,5}. \quad (11)$$

Таким образом, основываясь на зависимостях (3), можно рассчитать парциальные давления паров никеля и титана над чистыми компонентами, а по уравнениям (9) – парциальные избыточные свободные энергии никеля и титана в жидком растворе, что позволяет проанализировать массовые потоки паров этих компонентов из расплава в зависимости от концентрации и температуры жидкого раствора.

На рис. 1. представлены зависимости скоростей испарения компонентов из расплава эквимолярного

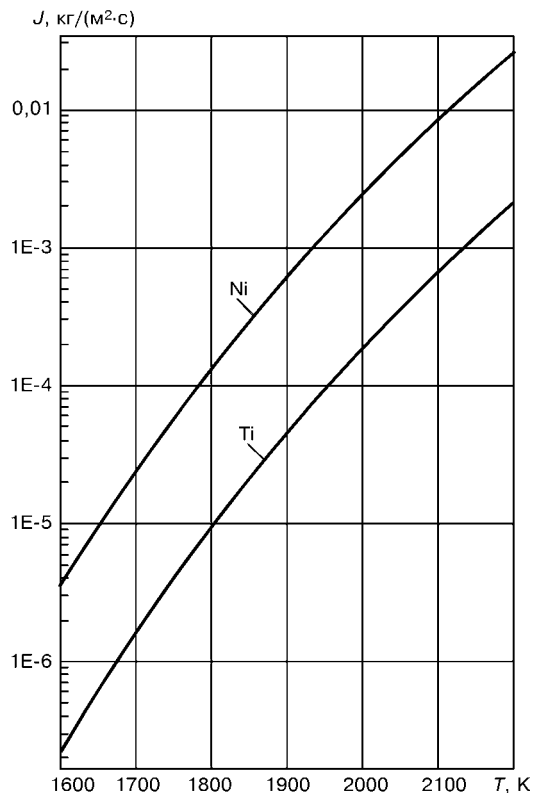


Рис. 1. Температурная зависимость скорости испарения никеля и титана из расплава эквимолярного состава

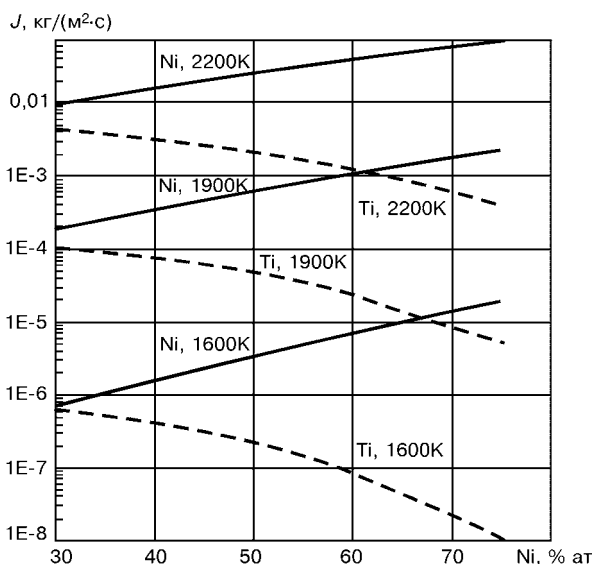


Рис. 2. Зависимость скорости испарения никеля и титана из расплава от концентрации никеля в интервале температур 1600... 2200 К

состава в интервале температур 1600... 2200 К. Видно, что кривые температурной зависимости скоростей испарения для обоих компонентов практически эквидистантны, а скорость испарения титана приблизительно в 10 раз меньше, чем никеля.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости скоростей испарения титана и никеля, рассчитанные при температурах 1600, 1900 и 2200 К. Видно, что с уменьшением концентрации никеля скорость его испарения падает, а скорость испарения титана увеличивается. Так, при 1900 К понижение концентрации никеля в расплаве от 70 до 30 % ат вызывает понижение его скорости испарения от  $2,18 \cdot 10^{-3}$  до  $1,8 \cdot 10^{-4}$  кг/(м<sup>2</sup>·с), тогда как скорость испарения титана возрастает с  $5,19 \cdot 10^{-6}$  до  $1,06 \cdot 10^{-4}$  кг/(м<sup>2</sup>·с).

Изменение состава сплава во время выдержки в жидком состоянии лучше всего характеризует коэффициент испарения  $ER$  (evaporation ratio). Его выводят из условия конгруэнтного испарения, при котором отношение молекулярных потоков  $W$  обоих компонентов равняется отношению атомных частиц компонентов в расплаве  $W_{Ni}/W_{Ti} = X_{Ni}/X_{Ti}$ . Молекулярные потоки рассчитываются по формулам:

$$W_{Ni} = J_{Ni}/M_{Ni}; \quad (12)$$

$$W_{Ti} = J_{Ti}/M_{Ti}. \quad (13)$$

Очевидно, что если

$$ER = (W_{Ni}/W_{Ti}) \cdot (X_{Ti}/X_{Ni}) > 1, \quad (14)$$

расплав обедняется никелем. Поскольку между  $J_i$  и  $W_i$  существуют простые соотношения (12) и (13),

$$W_i = X_i \gamma_i P_i^0 (2\pi RTM_i)^{-1/2}. \quad (15)$$

Очевидно, что при условии идеальности расплава ( $\gamma_i = 1$ ) коэффициенты испарения от состава спла-

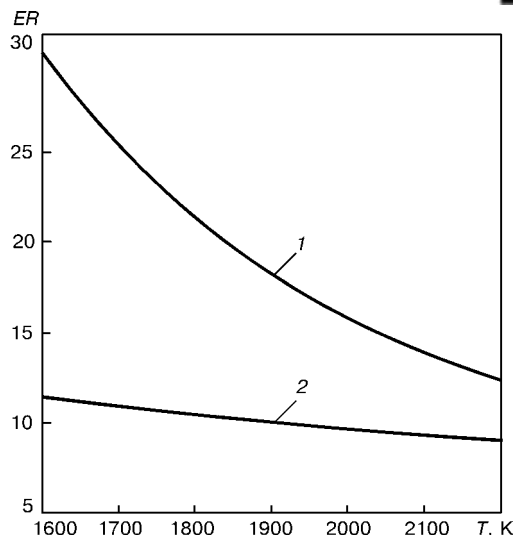


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента испарения из расплава эквиатомного состава: 1 — рассчитанная в приближении идеального раствора; 2 — с учетом отклонения термодинамических свойств от идеальности

ва не зависят, а зависят только от температуры и отношения молекулярных масс компонентов:

$$ER = (P_{Ni}^0/P_{Ti}^0) \cdot (M_{Ti}^{1/2}/M_{Ni}^{1/2}). \quad (16)$$

Отклонение термодинамических свойств расплава от идеальности может существенно влиять на температурную и концентрационную зависимости  $ER$ :

$$ER = [\exp(\bar{\Delta G}_{Ni}^{ex}/RT) \cdot P_{Ni}^0 M_{Ti}^{1/2}] / [\exp(\bar{\Delta G}_{Ti}^{ex}/RT) \cdot P_{Ti}^0 M_{Ni}^{1/2}], \quad (17)$$

поскольку коэффициенты активности никеля и титана имеют сложную зависимость от температуры и состава (9). На рис. 3 приведены температурные зависимости  $ER$  для сплава эквиатомного состава, рассчитанные в приближении идеального раствора и с учетом отклонения термодинамических свойств компонентов от идеальности. Видно, что коэффициент испарения, задаваемый выражением (17), не только имеет существенно меньшие значения, чем в приближении идеального раствора (16), но и намного слабее зависит от температуры.

С практической точки зрения важным представляется установить концентрационные зависимости  $ER$  при различных температурах расплава (рис. 4). Как отмечалось выше, в идеальном приближении  $ER$  не зависит от состава расплава. Однако рассматривая результаты, полученные с учетом отклонения термодинамических свойств компонентов от идеальности, следует отметить, что при уменьшении концентрации никеля в расплаве коэффициент испарения также уменьшается, причем тем больше, чем ниже температура расплава.

Из зависимостей, представленных на рис. 3 и 4, следует, что для сохранения заданного соотношения компонентов в процессе рафинирования слитков температуру расплава необходимо поддерживать более высокой (~2200 К), поскольку в этом случае

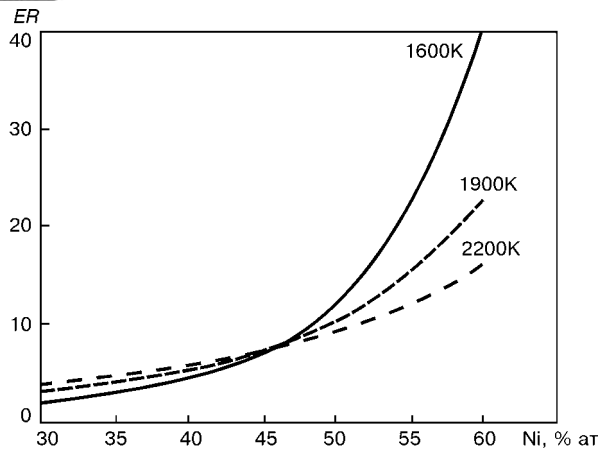


Рис. 4. Зависимость коэффициента испарения от концентрации никеля в сплаве в интервале температур 1600...2200 К

$ER$  для сплавов с содержанием никеля, большим чем 45 % ат, уменьшается.

Рассмотрим условия формирования конденсатов на основе Ti-Ni эквиатомного состава при электронно-лучевом испарении слитка того же состава. Ясно, что на начальных стадиях электронно-лучевого испарения слитка состав расплавленной ванны будет изменяться из-за того, что парциальное давление никеля больше, чем титана. В результате обогащения ванны титаном его скорость испарения по истечении некоторого времени сравняется со скоростью испарения никеля. Тогда состав ванны можно определить из условия равенства молекулярных потоков никеля и титана

$$W_{Ni} = W_{Ti}, \quad (18)$$

или

$$X_{Ni} \exp(\overline{\Delta G_{Ni}^{ex}}/RT) \cdot P_{Ni}^0 \cdot (2\pi M_{Ni} RT)^{-1/2} - X_{Ti} \exp(\overline{\Delta G_{Ti}^{ex}}/RT) \cdot P_{Ti}^0 \cdot (2\pi M_{Ti} RT)^{-1/2} = 0. \quad (19)$$

Результаты численного решения этого уравнения для различных температур жидкой ванны представлены на рис 5. Видно, что для получения конденсатов, близких по составу к эквиатомному, концентрация никеля в расплаве в диапазоне температур 1600... 2200 К должна быть меньше 31,55 % ат Ni. Принимая во внимание результаты расчета, представленные на рис. 4, можно заключить, что для таких составов жидкой ванны коэффициент испарения изменяется незначительно при изменении температуры расплава. Это обстоятельство будет способствовать сохранению соотношения компонентов в паровом потоке и как следствие обеспечит незначительное отклонение состава паровой фазы от состава слитка при флуктуациях температуры жидкой ванны в процессе испарения слитка.

### Выводы

1. Скорость испарения никеля из никель-титанового расплава эквиатомного состава почти на порядок превышает скорость испарения титана.

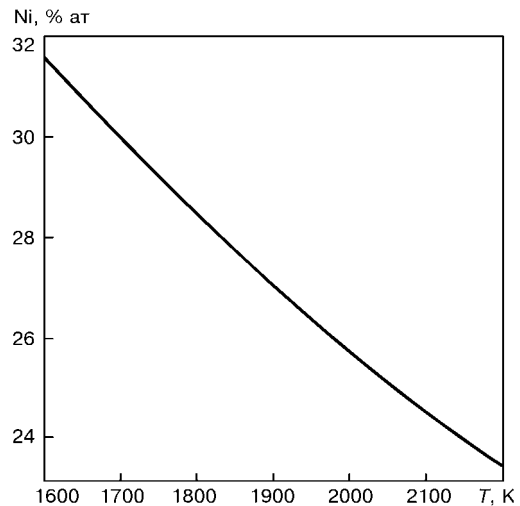


Рис. 5. Влияние температуры на концентрацию никеля при одинаковой интенсивности молекулярных потоков титана и никеля

2. Повышение концентрации никеля в расплаве сопровождается возрастанием его скорости испарения, причем наиболее интенсивный рост должен наблюдаться при концентрации никеля более 50 % ат.

3. С повышением температуры расплава с концентрацией никеля, большей чем 45 % ат, коэффициент испарения начинает существенно уменьшаться. Поэтому для сохранения в слитках сплава Ni-Ti концентрации никеля более 45 % ат температуру расплава в процессе их рафинирования необходимо повышать.

4. Обогащение титаном расплава сплава Ti-Ni, близкого по составу к эквиатомному, будет способствовать стабилизации процесса испарения в условиях случайных флуктуаций температуры ванны.

1. *Engineering aspects of shape memory alloys* / T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stockel, C. M. Wayman. — London: Butterworth-Heinemann, 1990.
2. *Мургазизов М. З., Гюнтер В. Э., Итин В. И.* Сверхэластичные имплантанты и конструкции из сплавов с памятью формы в стоматологии. — Quintessenz Verlags — GmbH, Berlin, 1993. — С. 15–53.
3. *Ho K. K., Carman G. P.* Sputter deposition of NiTi thin film shape memory alloy using a heated target // *Thin Solid Films*. — 2000. — **370**. — P. 18–29.
4. *Deposition and characterization of TiNi-base thin films by sputtering* / J. P. Chu, Y. W. Lai, T. N. Lin, S. F. Wang // *Material Science and Engineering*. — 2000. — **A277**. — P. 11–17.
5. *Свойства неорганических соединений* / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. — Ленинград: Химия, 1983. — 392 с.
6. *Turchanin M. A., Belokonko I. V., Turchanin A. A.* Enthalpies of formation of liquid binary Ni+(Ti, Zr and Hf) alloys. *Schriften des Forschungszentrums julich reihe energie-technik* // *Energy Technology*. — 2000. — **15**. Part 1. — P. 93–97.
7. *Turchanin M. A., Agraval P. G., Turchanin A. A.* Modeling of the temperature-concentration dependence of the thermodynamic properties and metastable phase equilibrium in Binary Ni+(Ti, Zr, Hf) systems // *Abstracts of the 6th International School-Conference «The Phase Diagrams in Materials Science»*, Ukraine, Kyiv, 14–20 October, 2001.

МЦЭЛТ ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
НТУУ «Киевский политехнический университет»

Поступила 21.03.2003