

冶金科技消息

形状记忆合金译文集

上册

(Ni Ti 记忆合金)

41

上海钢铁研究所技术情报资料室

一九七九年三月

前 言

形状记忆效应合金是五十年代末由美国海军武口实验室 (U. S. Naval Ordnance Laboratory, 简称 NOL) 的冶金学家 Buehler 等发现的。之后, 人们对它产生了浓厚的兴趣和广泛的注意, 致使这种新兴的材料在六十年代末期在许多领域里获得应用。

形状记忆效应合金的英文名称为“SHAPE MEMORY EFFECT Alloy”。所谓形状记忆效应就是一种具有形状记忆效应的材料于马氏体状态下给予了明显的塑性变形之后, 在将其加热到某^些较高温度时会恢复到变形前的形状。这种现象使科学研究和工程应用均感兴趣。许多研究者对此作了大量的深入细致的研究, 提出了各种机理, 发展了许多系列的合金。自七十年代初期开始, 美国、英国、苏联、西德、日本等国均在重视这方面的研究, 其中美国, 苏联尤为活跃。到目前为止, 已经发现具有这种形状记忆效应的合金达几十种之多, 其中 NiTi 等合金已作工程应用。

为了配合我所“记忆合金”课题开展工作, 我们查阅了英、俄、德、日等文种的有关资料, 翻译成中文, 并编成两册打印出版, 以供有关领导和科研人员参考。NiTi 记忆合金的译文编在上册; 其它记忆合金, 如 AuCd, FePt, CuZnAl, NiAl, 304 不锈钢等均编在下册中。

由于我们的翻译水平有限, 译文中难免有错误之处, 望读者给予批评指教, 不胜感谢。

参加本译文集编辑的同志有李明芳、刘列义、周宏利, 其中俄语译文由常纯贞、李福琴同志作了校对工作。

一九七九年十一月

形状记忆效应合金译文集（上册）

NiTi 形状记忆合金目录

1.	TiNi 合金的晶体结构及独特的“马氏体”相变·····	1
2.	单晶 NiTi 化合物的形状“记忆”效应·····	15
3.	TiNi 金属间化合物“形状记忆”效应的实质·····	17
4.	热循环 TiNi 合金的相变及形状记忆·····	20
5.	近似等熵子号 NiTi 合金的变形行为及形状记忆效应···	28
6.	与 TiNi 合金中形状记忆效应有关的自发电动势·····	38
7.	Nitinol 镍基合金熔炼及铸造工序之发片·····	42
8.	Niti 合金的制造加工方法·····	62
9.	NiTi 合金的制造加工方法·····	66
10.	合金化对 Nitinol 合金形状记忆效应的形响·····	70
11.	铝对 TiNi 金属间化合物时效硬化与机械性能的形响···	79
12.	合金化对 NiTi 显现形状“记忆”温度的形响·····	90
13.	经受热弹性马氏体相变的 NiTi 无弹性变形·····	94
14.	NiTi 马氏体转变时变形的可回复性·····	99
15.	NiTi 热机械回复的特性·····	102
16.	记忆金属的新用途·····	105
17.	记忆合金有何用途·····	110
18.	NiTi 及其 NiTi 基合金应用的领域和前景·····	116
19.	热性能获得了改进的热激励弹簧·····	121

TiNi 合金的晶体结构及独特的“马氏体”相变

引 言

过去已大量地报导了有关 Ti-Ni 系合金的平衡相图 (1~10) 及中间相结构 (11~20)。经过这些努力, 似乎已经完善地确立了 Ti_2Ni 和 $TiNi_3$ 的晶体结构及相图的一般特点。然而, 又报导了在 TiNi 合金上获得的有争议的结果, 故此相的确切本质仍未达到水落石出的程度。

根据 Laves 和 Wallbaum (12) 的说法, TiNi 有一个假的 CsCl 型体心立方结构。它的点阵间距已由 Duwez 和 Taylor (13) 确定为 $a_0 = 2.980 \text{ kx}$ 。他们认为, 在 800°C 或 650°C 时, TiNi 化合物分解成 Ti_2Ni 和 $TiNi_3$ 。这一见解一方面获得 Poole 和 Hume-Rothery (10) 的支持; 但另一方面又遭到 Margolin, Ence, 和 Nielsen (4) 的驳斥。最近, Gilfrich (20) 在其 X 光衍射研究中 (粉末花样, 计数衍射仪) 得到的结论是: 室温下 TiNi 相的存在和在较高温度下 TiNi 相分解为 Ti_2Ni 及 $TiNi_3$ 相在很大程度上取决于试样制备之方法。使用粉末 X 光衍射方法, Purdy 和 Parr (6) 观察到在含有 51 (原子) % Ni 以下的所有合金中, TiNi 相在 36°C 均会迅速地, 可逆地分解并形成过去未曾报导的“ π ”相。作者还进一步认为这种低温转变在本质上是无扩散的。虽然 Buehler (9) 还未证实“ π ”相的存在, 可是有关等原子比的 NiTi 合金的显微组织及物理、机械性能等可望能证明马氏体转变发生在 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 温度范围内。尽管有关 TiNi 相仍有许多悬而未决的问题, 但 Pietrokowsky 和 Youngkin (18) 早期对 CsCl 型 TiNi 相的结构序化所作的工作仍不可当做结论性的。

本研究之目的是确定 TiNi 相的实质, 并对过去有争议的报导作些解释。本研究之结果完全基于对 TiNi 单晶体的 X 光衍射研究, 而这种单晶是采用以前报导过的改进的应变—退火技术生长出来的。

实 验

合金制备：

本研究用合金试样均用非自耗电弧熔炼制备的。用低压干氩气体来保持稳定的熔炼电弧。对每个合金均进行了几次重熔以确保化学均匀性。除注明者外，其余合金均由Mond羰基镍粒（99.9%Ni）及布氏硬度约80的Dupont高纯度海绵钛制备的。所用之海绵钛含有0.07（重量）%Fe，作为已知的杂质元素。此类海绵钛中的其他杂质元素的最高总含量约为0.15（重量）%，它们均为结合型的间隙元素，此外， $Mn \leq 0.05$ ， $Mg \leq 0.08$ ，及 $Si \leq 0.04$ （重量）%。

成份控制主要是通过确定各次熔炼的重量损失来完成的。每次，最终合金的重量变化均不超过炉料重量的0.1%。合金加工的详细工序已由Buchler(22)报导过了。

合金的物理性能：

在室温下，近化学计量的TiNi合金呈延性，并易于屈服塑性变形。温度越低，塑性变形越容易。相反，在较高温度下该合金变得强硬。这种硬度和温度间的函数关系之急剧变化还表现在它的阻尼特性上。在室温下，该合金有高的阻尼能力，如用榔头击一棒材会发生沉闷的声音；但在较高的温度下，阻尼极低，如用锤击一棒材会发出铜铃般的响声。Ti:Ni=1:1的化学计量合金的阻尼转变温度约为166°C。但一旦成份稍有偏拆，阻尼转变温度就会急剧下降，如图1所示。

转变会伴生出一种完善的“记忆”；假如一根TiNi合金丝或一张薄板在转变温度以下的温度下变形，当它加热到转变温度以上的温度时，它会恢复原来的形状(23)。

由于低温下具有高的延性和高的耐磨性（低的脆性），因而用机械研磨来制备TiNi合金粉末几乎是不可能的。

TiNi单晶体的X光衍射研究

如图1中的阻尼曲线所示，51（原子）%Ni的TiNi合金的阻尼转变温度约为36°C~40°C，因此，它是用X光衍射来研究与

这种转变有关的结构变化的理想成份。为此原因，本文所报导的全下研究除了注明的外均是在51(原子)%Ni的TiNi合金上进行的，后文所指的均对此合金而言。事实表明，在高于或低于它们各自的转变温度下，1:1化学计量的TiNi合金及51(原子)%Ni的TiNi合金的单晶体显示出相同的X光衍射效应。

用劳厄照片方法在25°C~900°C温度范围内初步研究了TiNi单晶体中的转变，研究中使用了未滤色的Mo辐射。在这些研究中，使用了硼硅酸耐热玻璃管(21)中生长的“单晶丝”。让一个控制的交流电通过该单晶丝来实现温度控制之目的。图2(a)、(b)、(c)、(d)分别是多晶丝的劳厄照片及单晶体在室温、40°C~600°C、和700°C以上时的劳厄照片。这些照片表明，TiNi合金有两个可逆性的转变；第一个转变在36°C至40°C，而第二个转变是在600°C至700°C(25)之间(后文中即提40°C和700°C转变)。

因在高于或低于700°C转变(图2(c)、(d))时的衍射点的相对强度的变化不会使它们的相对位置发生变化，所以转变归因于一种置换型序化——无序化现象。另一方面，40°C转变相应于图1阻尼曲线中所观察到的情况，在本质上它必须是非扩散性的，其原因如下：

(1) 即使扩散并非不可能的话，在转变发生之温度下扩散也是极端困难的。

(2) 转变的发生是可逆的，而且是瞬时的(在 10^{-4} 秒内，但对扩散过程来说速度太快而无法进行)。

(3) 在室温下，劳厄照片中所观察到的条纹[图2(b)]表明是一种位移(26)(无扩散的)无序化转变。

在进一步研究TiNi单晶体时，使用了Zr滤色的Mo辐射和一架配备加热台(至300°C)和冷却台(冷至-70°C)的布格(Buerger)进动照相机。在此温度范围内的晶体衍射对称称为立方， $m\bar{3}m$ 。在-70°C至300°C温度范围内，每隔10°C拍摄了一张另层($C=0$)进动照片。从这组照片再次确证无疑地证实了在阻尼曲线(图1)和劳厄照片(图2)上所观察到的无扩散转变。在250°C，40°C，25°C和-70°C时所拍摄之典型照片示于图3(a)、(b)、

(c)及(d)。250°C时的花样(图3(a))在40°C~300°C温度范围里未曾变化,从劳厄照片来看这种状态似乎能维持到600°C。在40°C以下拍摄的照片表明,花样随着温度的变化而连续不断地变化着。为了方便起见,在以后的讨论中把700°C以上、40°C~600°C之间,和36°C以下的TiNi相分别称作TiNi(I),TiNi(II),和TiNi(III)。

TiNi(II)的结构

由图3(a)可见,TiNi(II)相包含着—组扩散条纹和—组规则的衍射点(与实线互连的)。不管这些条纹怎样,衍射点本身也表示出了Cscl型结构,它的点阵常数 $a_0=3.01\text{\AA}$ ($h+k+l=2n$ 反射——强; $h+k+l=2n+1$ 反射——弱),似乎证实了以前用粉末花样方法所得结果之报导(10,12,13)。但是,由几种不同的TiNi单晶体分别获得的类似的X光衍射花样常常表明这些条纹共存在有规则的点反射的附近。据仗,这些条纹和反射点应是同种衍射花样。这些条纹在40°C转变过程中容易地并可逆地转变为—组弱的点反射这一事实也支持了上述这种想法。此外,这些弱的点反射(与图3(b)中的虚线相连的)的点阵常数刚好是3- \AA 点阵的三倍,因而,这两种点阵间存在着亚点阵——超点阵的关系。

这些观点意味着TiNi晶体结构并非是一种简单的Cscl型结构,它具有—种9- \AA 超点阵。这种超点阵在由TiNi(II)转变为TiNi(III)的40°C转变期间从无序化状态变为有序化状态。

还观察到,在TiNi(II)图(图3(a))中出现的条纹均朝着倒易点阵沉。通过上层进动照片已证实这种独特的方向性伸长到整个三维倒易空间。因40°C转变在本质上是非扩散及非热性的。所以从广义上来说它可以认为是“马氏体”的(在讨论一节中对此处所用的“马氏体”给予进一步的证明)。因此,在晶体中的某—组平行的原子间距内肯定会产生原子的联合运动。把条纹的方向性及三个基本劳厄公式—并考虑时($\bar{s}\cdot\bar{a}=n_1\lambda$, $\bar{s}\cdot\bar{b}=n_2\lambda$, $\bar{s}\cdot\bar{c}=n_3\lambda$),上述这种预料会导出下述这些结论:

对于TiNi合金这种立方结构来看,“马氏体”转变产生的原子

范
化
°C
和
的
出
一
去
本
点
文
实
展
目
,
,
位移会在同一时间以同样大小改变(拉长或缩短) a 、 b 、 c 轴, 如果这种联合的原子运动仅发生在 $\{111\}$ 平面的话。如果这种结构为中心对称的, 那末在倒易点阵上的这类位移之直接结果就与图 3 (a) 中所观察到的因白光辐射而引起的结果相类似(即, 条纹朝着倒易点阵沉)。因此, 在 40°C 转变期间, TiNi 合金中的联合原子运动应在 $\{111\}$ 平面上或垂直于 $\{111\}$ 平面。基于原子间的距离或原子空间的排列, 在 $\{111\}$ 平面中的原子排列可能是独特的(28)。

基于这些考虑, TiNi(II) 晶体结构必须满足的条件可汇列于下:

(1) 结构应显示出一种无序的 9 \AA 超点阵和一种有序化的 CsCl 型亚点阵。

(2) 在 $\{111\}$ 平面上的原子排列必须是独特的。

(3) Ti:Ni 的总组成比必须是 $1:1$ 。

(4) 晶胞应为立方体。

(5) 结构应为中心对称的。

CsCl 型结构是由两种相互渗透的简单的立方点阵组成的, 这两种点阵即是后文所谈及的 $(0,0,0)$ 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 点阵。按照线性原子序列(在三种基本的 a, b, c 轴中)形成的这种晶体点阵的晶胞示于图 4。 $(0,0,0)$ 点阵的线性原子排列为 $-\text{Ti}-\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Ti}-\text{Ti}$, 而 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 点阵的线性原子排列为 $-\text{Ni}-\text{Ni}-\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Ni}$ 。以此方式形成的晶体结构为:(1)中心对称;(2)有 3 \AA CsCl 型亚点阵的 9 \AA 超点阵(29);(3)在 $\{111\}$ 平面内有一个独特的原子排列, 即 Ti 和 Ni 的交替层;(4) Ti:Ni 的总组成比为 $1:1$ 。

但是, 结构与 X 光证据的要求在两个方面是不一致的, 即:(a) 结构不是立方的, 而是棱形体的;(b) 9 \AA 超点阵是无序化的。这些不一致性却是理解下文所谈及的真实结构之基础。

以上述的 $-A-A-B-A-A-$ 型线性原子排列为基础的三维点阵可有四种可能的取向(图 5), 而且不会破坏线性原子排列。在这四种可能性中, 唯一的差别是取向, 但它们的内下自由能应完全相同。所以, 这四种取向完全可能是相等的, 而且可望以统计学方式分布在 TiNi(II) 结构中。这四种取向不同的独特的原子排列的平百分别是

士(111), 士(i11), 士(1i1), 及士(1i1), 这里系指某一给定的普通座标。

因这四种可能性固有着TiNi(II)结构中的(0,0,0)和($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)两种点阵, 所以在两个点阵之间应有十六种可能的不同取向的结合。但是, {111} 平面上的独特的原子排列要求消除了不同取向结合的可能性。因而, 只留下了四种可能的取向结合。而在这四种可能的取向结合中, 两点阵中的独特原子排列的平面以相同的方向取向, 所以TiNi(II)结构有相同数目的可能的不同取向。

由这一统计分配所得之结果是: (a) 平均TiNi(II)结构呈立方体; (b) 9 Å超点阵应为无序化的; (c) 3 Å CsCl型亚点阵保持有序化。这是因为(0,0,0)点阵和($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)点阵的线性原子序列分别为-Ti-Ti-Ni-Ti-Ti-和-Ni-Ni-Ti-Ni-Ni-, 这种原子序列产生了3 Å亚点阵, 但这种统计分配不会扰乱这种线性原子序列。

归结起来, TiNi(II)的晶体结构是由两种相互渗透的简单立方点阵组成的, 其线性原子序列为-A-A-B-A-A-。这四种可能的取向(三维点阵中的原子排列的直接结果)以一种短范围序化有统计性地分布着(30)。

TiNi(I)及TiNi(III)结构

在确立了TiNi(II)晶体结构之后, 就能解释700°C和40°C转变。如期望的那样, 700°C转变是一种置换型的转变(包含了扩散)。在TiNi(I)相中, 于700°C温度以上原子的线性序列-A-A-B-A-A-被破坏, 结构好象是一种有3 Å点阵常数的简单的体心立方结构。但是, 因单个点阵基体内有不同的取向, 所以TiNi(II)结构必定高度地受到应变。因而, 在40°C转变过程中通过无扩散联合原子运动来消除这种应变的假设是合理的。如果这种假定正确的话, 那么只包括超反射(图3(b)中的反射圈)的下份傅里叶综合法只能显示出在40°C转变过程中考与了联合运动(31)的那些元素。

在图3(b)中所观察到的超反射的傅里叶累加法(32)的二维投影显示出了沿二维晶胞投影(图6)的对角线有十三个晶格节点(原子位置)。

为了理解这十三个节点及其后的原子位移，考虑了图7中所示的TiNi(II)中的(110)平面的原子排列。在这种平面中有两种原子间距($d_1=3\text{\AA}$, $d_2=2.6\text{\AA}$)；而这两种 d_1 和 d_2 原子间距均在Ti-Ti, Ni-Ni, 及Ti-Ni距离中观察到了。在40°C转变以下近似化学计量的TiNi合金呈延性，这一事实强烈地表明在40°C转变温度以下金属键支配了共价(方向)键。因此，在40°C转变温度以下时，原子间距可望类似于纯Ti及纯Ni金属中所发现的原子间距。

以此为理由，可假设为被 d_1 和 d_2 分开的TiNi(II)中的原子在40°C转变过程中联合移入新的位置，这样TiNi(II)中的原子间距应接近纯金属状态时的原子间距(33)。这类原子运动的近似方向为图7中箭头所示的方向。这些位移不仅使与每个原子有关的最邻近的原子间距更接近于纯金属状态时的原子间距，而且还可在(111)平面中同时产生交替的Ti和Ni层。另外，在这种过程中可沿9\AA晶胞投影的对角线上产生出13个(晶格节点)原子位置，这正好同图6中所示的由观察到的实验数据计算出来的13个节点相同。

根据40°C, 25°C, 及-70°C(图3(b)、(c)及(d))温度下拍摄的TiNi进动相片，在40°C转变温度下开始产生的原子位移在此温度以下以一定的数量级不断增加。如果上述原子位移机理是正确的话，那末3\AA亚点阵反射在40°C转变温度下或多或少变得无序化，而且在40°C转变温度以下时这种无序化甚至变得厉害些。这是在40°C, 25°C, 及-70°C(图3(a)、(c)及(d))拍摄的进动照片中所观察到的确定无疑的事实。由这些照片还可知道，当温度降低时3\AA倒易点阵反射变得更为扩散。

证明结构的补充数据

(1) 使用CuK α 辐射在室温下拍摄了一根TiNi丝(34) X光“粉末花样”，所得之峰同表I中的 $a_0=9.03\text{\AA}$ 立方晶胞上所推算出来的值的一致(35)证实了在单晶体中发现的9\AA晶胞。标出观察到的 Ti_2Ni 和TiNi，点阵常数的线的可能性也示于表I中。这也充分地解释了某些作者(10, 13, 20)所得出的错误结论，即TiNi在高温下会分解成 Ti_2Ni 及TiNi，的结论。

(2) 对此合金进行的微分热分析(36)表明, 40°C转变在加热循环中是吸热的, 而在冷却循环中却是放热的。因TiNi(II)处于高度应变状态, 所以从TiNi(III)至TiNi(II)的40°C转变过程中能量必定被该系统吸收了, 并其后转变为应变能。

(3) 根据Chalmers(37)的定义, 有三种特性温度即 M_d , M_s , 及 M_f , 它们同一定的马氏体转变有关。假设作X光衍射用的TiNi单晶体因晶界及/或位错之故而无内应变的话, 则40°C转变应当作 M_s 温度(33)。

Wiley和Sutton(39)在不同温度下对各种直径的TiNi丝进行了拉伸试验。经过试验发现TiNi(51(原子)%Ni)合金的 M_d 温度为320°C。它意味着通过40°C到320°C温度范围里的塑性变形可以诱发出TiNi合金(51(原子)%Ni)的TiNi(III)相。假定一定组成合金的 M_d 温度与 M_s 温度(图1, 阻尼曲线)成正比, 那末Ti:Ni=1:1化学计量的组成合金的 M_d 温度可望高达500~600°C。这一点已由Duwez和Taylor(13)俩在他们的粉末花样研究中观察到了, 但他们却错误地解释为“TiNi分解成 Ti_2Ni 及 $TiNi_3$ ”。

在一定的TiNi合金中出现TiNi(III)相(此相的“粉末花样”给出在表I)的温度取决于外加的塑性变形程度, 也就是说, 塑性变形量越大, 出现TiNi(III)相的温度也越高。这与Gilfrich的观察(26)是一致的。Gilfrich认为TiNi相“分解为 Ti_2Ni 和 $TiNi_3$ 相”的温度在很大程度上取决于试样制备的方式, 即取决于外加的塑性变形量。

讨 论

虽然还未获得一定的马氏体转变的确切的特性, 但是常能在马氏体转变(40)过程中观察到下述特点:

- (a) 非热转变。
- (b) 结晶学转变(形状发生宏观变化)。
- (c) 原子发生位移或剪切状移动。

(d) 无原子扩散或互换，即保持了马氏体组成。

(e) 马氏体生长的活化能基本为零，也就是说，转变的传播速度是快的，并不依赖于温度。

TiNi 合金的 40°C 转变是很特殊的，因为它满足了上述条件中 (b) 和 (c) 以外的全下条件。由此可知，这种已被人们熟知的马氏体转变为结晶学转变。然而，正如本文所示出的那样，TiNi 转变却没有结晶学转变的迹象。而且，经过微分热分析得知在 40°C 转变过程中存在着大量的潜热 (5.8 卡/克) (41)。显然地，这些能量被用来克服因将原子移动到会使 3 Å 亚点阵有序化 (即，使 TiNi (III) 相变为 TiNi (II) 相) 的位置上而产生的应变能量。相反地，在 TiNi (II) 相转变为 TiNi (III) 相时，应变能以热能的形式被释放出来。在这些方面，TiNi 的 40°C 马氏体转变是独特的，它不同于其他已知的马氏体转变，如 In-Tl (42)，Cu-Al (43)，及 Au-Cd (44) 合金中的马氏体转变。

40°C 转变过程中的潜在能量至少可作定性解释，因为根据早先的假设在 TiNi (II) 相中共价 (方向) “键” 占优势；与此相反，在 TiNi (III) 相中占支配地位的却是金属 (无方向) “键”。量子力学表明 (45)，一块金属中的一个电子在使共价 (局下化的) 键转变为金属 (去局下化的，自由电子) 键的过程中为金属的有序化最多可贡献出 1~2 eV。这个假定得到下列事实的支持，即 TiNi (II) 相中的方向性共价键要求原子位置作为空位更牢固得多地固定着，因而点阵振动受到更多的限制，导致出能观到的机械特性——低的阻尼。反之，TiNi (III) 相中直接相连的共价键的松弛致使原子沿着图 7 中箭头所示的方向占据一个任意的位址 (这已被 X 光实验数据所证实)，因而点阵振动的限制要小得多，结果出现高的阻尼机械性能。

就一个晶 (无序的) 晶体而言，结构因子为晶胞座标的函数：
$$F_n(\bar{S}) = \sum f_{nr} \exp(-2\pi i \bar{S} \cdot \bar{U}_{nr})$$
，式中， f_{nr} 和 \bar{U}_{nr} 分别为原子散射因子和第 n 个晶胞中第 r 个原子的原子位置。由于相应的原子可以是不同的类型 (即， $f_{nr} \neq f_{n'r}$) 或它们可以被移置 (即， $\bar{U}_{nr} \neq \bar{U}_{n'r}$)，所以二种不同的无序也是可能的，即置换型无序及位移型

无序。一种情况是上述公式中的总模数可变化，而另一种情况是自变数发生变化(27)。在TiNi(II)相中，由于四种类型取向的统计分布(图5)，所以9 Å超点阵无序是置换型无序和位移型无序的综合。这种情况可在图3(a)衍射照片中看到。但，在从TiNi(II)变为TiNi(III)的40°C转变过程中，9 Å超点阵的位移无序通过原子的联合移动，而被消除，如图7所示。然而，这种移动同时产生了3 Å亚点阵中的位移无序。因此，从整体说来这种转变不能说成是一种简单的有序——无序现象。

TiNi晶体结构中有四种可能的取向，示于图5。由图5可见，类型(I)和(II)的第一层和第四层是相同的。此外，类型(I)的第二层同类型(II)的第三层相同。反之，类型(I)的第三层和类型(II)的第二层相同。因此，把类型(I)的层垛次序编为ABCABC的话，那末类型(II)的层垛次序必须是ACBACB。这表明，TiNi合金中的无序化取向可看作为堆垛层错。

进动照相(图3(b),(c),(d))表明，原子联合移动与温度有关，而且在-70°C下原子的联合移动仍为不完全的。因而，原子位移运动完成时的 M_f 温度必须是-70°C以下。为了确定恰切的 M_f 温度及“马氏体”本质，最近作出了努力，用X光结晶学作低温研究。

700°C转变是一种扩散过程。在700°C转变温度以上退火并淬火的试样应是一种置换型无序化体心立方占优势的结构(即，含有一份9 Å复杂结构)。因而，在高于或低于700°C转变温度时退火的TiNi试样的物理特性应是极不相同的。这一点已为实验所证实(46)。

本实验室已经安装了一台X光单晶衍射仪。采用单晶体黑白X光及计数口方法将会获得精确的TiNi(II)的强度数据。希望能从这些数据来证实所假设的TiNi(II)晶体结构，从而来阐明四种不同取向的统计分布范围，位移无序的程度等等。在完成这些工作之前，TiNi(II)相的假设的结构应视作为纯粹的定性分析结构。

结 论

基于所叙的单晶体衍射研究，得出的结论是：TiNi(此后TiNi

均指 1 : 1 化学计标组成) 晶体结构并非是一种简单的 CsCl 型结构, 而根据粉末花样方法确定为一种简单的 CsCl 型结构。它是一种由 $a_0=9\text{Å}$ 超点阵和每个晶胞有 54 个原子的 $a_0=3\text{Å}$ 亚点阵组成的复杂的结构。

另一个结论是, TiNi 并非分解成 Ti_2Ni 和 TiNi_3 , 而在 166°C (M_s 温度) 左右发生一种独特的“马氏体”假序化——无序化转变。无疑地, 这种独特的马氏体转变是其他作者 (11~20) 在 TiNi 合金上得到截然不同结果的根源, 也是这种合金具有异常物理性能的根本原因 (9, 42)。(图 2, 3, 6 从略)。

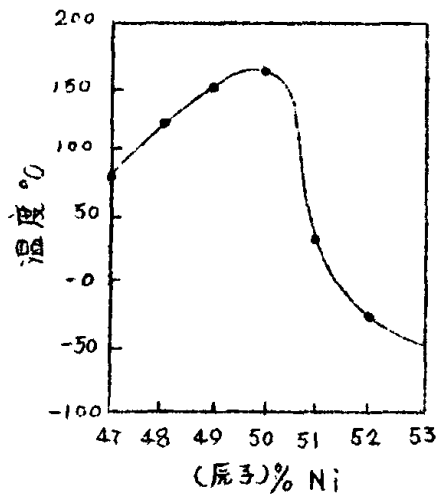


图1 近化学计称TiNi合金的阻尼曲线。曲线的上页，合金的阻尼性能低；而曲线下页，合金的阻尼性能是高的。

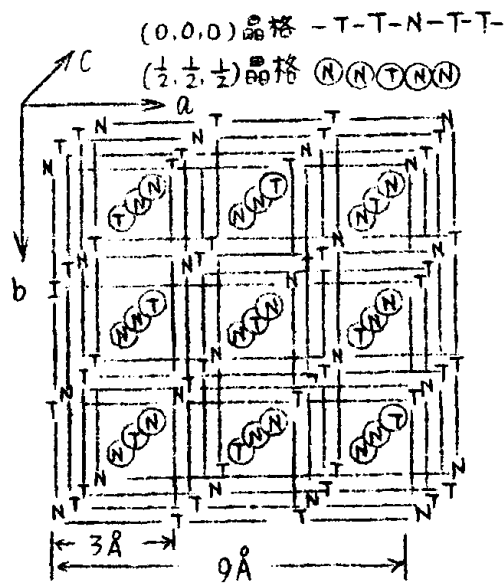


图4 TiNi(II)相的晶胞；晶格由两种不同的简单的立方网络组成， $(0,0,0)$ 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，它们的线性原子序列分别为-Ti-Ti-Ni-Ti-Ti-和-Ni-Ni-Ti-Ni-Ni-。

表 I: 在室温下观见到的 TiNi 丝的“粉末花样”同由 $a_0=9.03\text{\AA}$ 简单立方点阵推
 标而得的花样进行了比较。表中的第三, 第四行列表明了这些观见到的行(除了少数弱的
 行外)如何用它们的点阵常数以 $Ti_2Ni+TiNi$, 标定出来。

编号	观见到的 (CuK α)		推标的简单立方 $a_0=9.03\text{\AA}$		Ti_2Ni 面心立方 $a_0=11.31\text{\AA}$	$TiNi$ 六方 $a_0=5.09\text{\AA}$ $c_0=8.30\text{\AA}$
	$\text{Sin}^2\theta$	I_{0a}	$\text{Sin}^2\theta$	hkl	hkl	hkl
1	0.0594	ms	0.0675	300	222	...
2	0.0846	VVW	0.0900	222	400	...
3	0.0997	W	0.0975	320	331	11.0
4	0.1058	VW	0.1050	321
5	0.1285	VW	0.1275	410(223)	333(511)	20.0
6	0.1344	VS	0.1350	330(411)	...	20.1
7	0.1408	W	0.1425	331	...	00.4
8	0.1475	S	0.1500	420	440	...
9	0.1507	W	0.1575	421	531	20.1
10	0.1695	VVW	0.1650	332	442(600)	...
11	0.1950	ms	0.1950	510(431)	...	20.3
12	0.2034	VVW	0.2025	333(511)
13	0.2131	S	0.2175	520(432)	622	...
14	0.2300	W	0.2250	521	444	...
15	0.2414	VVW	0.2400	440	551(711)	12.2
16	0.2666	VW	0.2625	531	642	20.4
17	0.2755	ms	0.2700	442(600)	553(731)	...
18	0.2864	VW	0.2850	661(532)
19	0.3258	W	0.3225	533	733	...
20	0.3337	VW	0.3375	630(542)	660(822)	20.5
21	0.3533	VVW	0.3582	444	555(751)	...
22	0.3687	VW	0.3675	700(632)	...	22.0
23	0.3859	W	0.3825	711(551)	911(753)	...
24	0.3962	S	0.3975	720(641)	842	...
25	0.4059	VVW	0.4050	721(633)
26	0.4362	VW	0.4350	730	931	20.6
27	0.4666	VVW	0.4650	732(651)	933(771)	...
28	0.5028	VW	0.5025	733	951(773)	22.4
29	0.5268	S	0.5310	660(822)	...	40.2
30	0.5543	VW	0.5550	831(750)	...	00.8
31	0.5761	VW	0.5775	832(654)	775	...

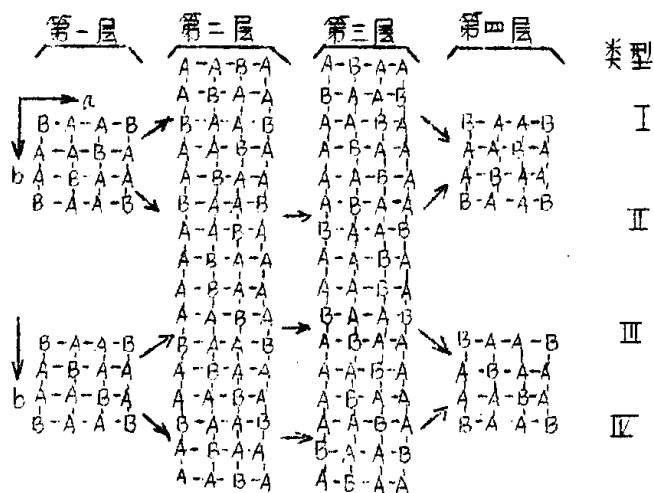


图5 三维体晶格的四种可能的取向，此类晶格的线性原子序列为 -A-A-B-A-A-

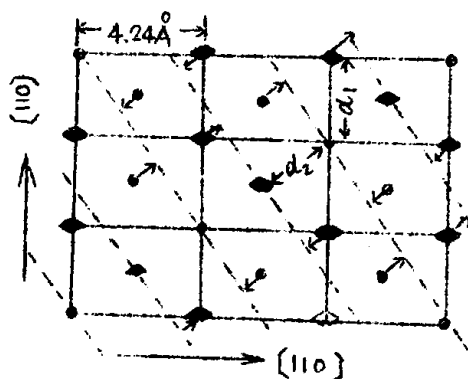


图7 TiNi(II)结构的(110)平百，其取向示于图4。在40°C转变时初始的原子移动的方向为箭头方向。虚线表示原子的最终位置，但在70°C下未能保存着。

李明芳译自“J. Appl. Phys” Vol. 36, no. 10, p3232-3239, 1965.

参考文献从略。