**引用格式**：李渊，张磊，蒋卫斌，等.TiB添加及塑性形变对TiNi合金微观结构和力学性能的影响[J].材料工程，2026，54(7)：90-100.
LI Yuan，ZHANG Lei，JIANG Weibin，et al.Effect of TiB addition and plastic deformation on microstructure and mechanical properties of TiNi alloy[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(7)：90-100.

# TiB添加及塑性形变对TiNi合金微观结构和力学性能的影响

李　渊[1]，张　磊[1]，蒋卫斌[2]，许巧平[1]，郝刚领[1*]
（1 延安大学 物理与电子信息学院，陕西 延安 716000；
2 中国科学院固体物理研究所 材料物理重点实验室，合肥 230031）

**摘要**：在等原子比TiNi合金中引入了不同质量分数的MoB粉末颗粒，通过真空电弧熔炼制备了TiB增强的TiNi形状记忆合金。系统研究了原位反应产物对TiNi合金微观组织、力学性能和形状记忆效应的影响，并通过多道次冷轧及退火处理，进一步优化合金综合力学性能。实验结果表明，当MoB添加量为0.1%（质量分数）时，合金综合力学性能最优，抗拉强度由461 MPa提升至522 MPa，断后伸长率由4.5%提升至8.6%，且在3%预压缩应变下仍保持93.3%的高形状恢复率。冷轧退火处理后合金力学性能进一步提升，经5道次冷轧（形变量75%）退火后合金抗拉强度和断后伸长率上升至757 MPa和18.8%，较未轧制合金分别提高45%和118.6%。微观结构分析表明，轧制过程中$Ti_2Ni$析出相颗粒被严重破碎，尺寸变小，形变区域发生了回复再结晶，基体中出现了亚微米晶、纳米级马氏体结构以及纳米孪晶，且基体中和TiB颗粒周围可见高密度位错。最后，通过合金微观结构的演变对TiNi合金综合力学性能提升机制进行了系统讨论。

**关键词**：TiNi合金；TiB增强相；力学性能；冷轧形变；微观结构
**doi**：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000416　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000416
**中图分类号**：TG146.2；TG166.5；TB331　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)07-0090-11

# Effect of TiB addition and plastic deformation on microstructure and mechanical properties of TiNi alloy

LI Yuan[1]，ZHANG Lei[1]，JIANG Weibin[2]，XU Qiaoping[1]，HAO Gangling[1*]
（1 College of Physics and Electronic Information，Yan'an University，Yan'an 716000，Shanxi，China；
2 Key Laboratory of Materials Physics，Institute of Solid State Physics，Chinese Academy of Science，Hefei 230031，China）

**Abstract**：Equiatomic TiNi shape memory alloys reinforced by TiB particle are prepared via vacuum arc melting by introducing MoB powder particles with varying mass fractions. The influences of *in situ* reaction products on the microstructure，mechanical properties，and shape memory effect of the alloy are systematically investigated. Moreover，the mechanical properties are further optimized by multi-pass cold-rolling and subsequent annealing treatment. The experimental results indicate that the alloy exhibits optimal comprehensive mechanical properties with tensile strength increasing from 461 MPa to 522 MPa and elongation after fracture rising from 4.5% to 8.6%，when the MoB addition amount is 0.1% (mass fraction). In addition，the alloy maintains a high shape recovery rate of 93.3% under 3% pre-compression strain. The mechanical properties of the alloy are further improved subjected to cold rolling and annealing treatment. For instance，the tensile strength and elongation after fracture respectively increase to 757 MPa and 18.8% after 5 passes of cold-rolling (75% deformation) and annealing，representing increases of 45% and 118.6% compared to the unrolled alloy. Microstructural analysis reveals that the $Ti_2Ni$ precipitate particles are severely fragmented during the rolling process，resulting in reduced particle size. Recovery and recrystallization take place in the deformation zones，with the matrix exhibiting submicron grains，

nanoscale martensitic structures, and nanotwins. High-density dislocations are observed both within the matrix and surrounding the TiB particles. Finally, the improved mechanism of the comprehensive mechanical properties of the TiNi alloy is systematically discussed through the evolution of microstructure.

**Key words**: TiNi alloy; TiB reinforcement phase; mechanical property; cold-rolling deformation; microstructure

近等原子比TiNi形状记忆合金因其独特的马氏体相变与逆相变固相转变机制，能将温度、应力刺激直接转化为宏观形变响应，进而呈现出优良的形状记忆效应、超弹性、高阻尼性能和优异的生物相容性、耐腐蚀性以及高温敏感性[1-2]，成为心脏支架、航天可变形结构、管接头等高端器械的核心材料，并持续推动在医疗、航天、机器人等领域的智能化创新应用[3-5]。但铸态TiNi合金仍然存在强韧性不足，难以满足部分特定目标的需求。据此开发了合金热处理[6-7]、微合金化[8-12]、颗粒增强相引入[13-17]和塑性变形工艺[18-21]等多类型改性策略，以提升材料的综合力学性能。合金化主要通过在TiNi基体中引入第三组元(Zr、Cu、Hf、Fe、Mo等)，实现对正逆马氏体相变和原子固溶的调控[8-12]。Liu等[22]通过将Mo取代Ni固溶到B2母相中，利用固溶强化效应显著提升了母相强度，同时显著降低了马氏体相变温度，使合金在室温下保持在B2奥氏体母相或R相，增加了合金的室温稳定性，制备的$Ti_{50}Ni_{48}Mo_2$合金具有更高的承载能力，更高的抗塑性变形与抗应力诱导失效能力。引入增强相制备TiNi复合材料，主要通过在TiNi基体中引入陶瓷颗粒增强相(SiC、TiB、$Al_2O_3$、TiC等)或石墨烯、碳纳米管等，通过承载强化改善材料的力学性能[14-16]。增强相引入方式主要包括外加法与原位合成法两类，外加法制备工艺简单，但通常存在增强相颗粒分布不均、界面结合弱等问题。相比之下，通过原位反应制备增强相颗粒，增强相与基体间界面洁净，颗粒尺寸细小且分布均匀，界面结合强，通过载荷传递强化实现合金的强韧化[23-24]。Yi等[17]采用$LaB_6$陶瓷颗粒为前驱体，经机械合金化与热压烧结原位生成TiB和$La_2O_3$双相增强网络。当$LaB_6$添加量达0.97%(质量分数，下同)时，复合材料断裂应力提升至2476 MPa(较基体提高68%)，同时保持35.9%的高断后伸长率，且在7%预应变下实现6.18%的可恢复应变。对于塑性形变工艺，研究表明，常规塑性加工(如冷轧、冷锻)或剧烈塑性形变工艺(如高压扭转等径角挤压)的采用，可诱导位错增殖、纳米晶化及孪晶组织形成，有效增强合金强塑性[18-21]。Zhao等[25]在液氮温度下进行低温轧制，通过引入高密度缺陷(位错、变形孪晶)和纳米级B19′应变玻璃结构，显著提升了材料性能。综上所述，合金化、增强相引入和塑性形变都可提升合金的综合力学性能。

本工作针对铸态TiNi形状记忆合金力学性能偏低，引入了MoB前驱体，通过原位反应制备了TiB/TiNi复合材料，考察了Mo原子固溶强化，界面间载荷转移强化对力学性能的影响。在此基础上，对复合材料进行了多道次冷轧塑性变形以调控合金显微组织。最后，基于合金力学强化机制，详细考察了合金力学性能和形状记忆效应与微观结构演变的响应规律。研究结果将为TiNi合金的设计和力学性能的改善提供理论指导。

## 1　实验材料与方法

### 1.1　材料制备

实验所需原材料Ti(99.7%)、Ni(99.95%)由北京中诺新材科技有限公司提供，镍粉(99.8%)、MoB粉末(99.5%)由上海麦克林生化科技股份有限公司提供。采用钛锭作为吸氧剂，通过真空电弧熔炼炉在Ar气气氛下制备了4种TiNi合金铸锭，其中铸锭1为$Ti_{50}Ni_{50}$(原子分数/%)合金(标记为$Ti_{50}Ni_{50}$)，铸锭2～4分别为添加质量分数为0.05%、0.1%和0.2%MoB的TiNi合金(标记为TN-1，TN-2和TN-3)。基于高温原位反应方程MoB+Ti=TiB+Mo，计算得到了MoB添加量为0.05%、0.1%和0.2%时，生成的TiB质量分数分别为0.028%、0.056%和0.11%，Mo的质量分数分别为0.045%、0.09%和0.18%。熔炼过程中为避免MoB粉末团聚和漂浮，首先将镍粉与MoB粉末按一定比例配比，通过行星式球磨机进行均混，均混后的粉末再经单轴台式压片机(PDY-40-A)压制成预制块，再与其余金属进行熔炼。为确保成分均匀，每块铸锭翻转熔炼6次。熔炼得到的铸锭使用电火花数控线切割机床(DK7732)加工成片状样品，再在箱式电阻炉(SXGO7132)中进行400 ℃×1 h热处理。通过两辊轧机(BF-YPJ)对TN-2铸锭进行冷轧形变处理，每道次轧制形变量为15%，获得了形变量为15%、45%和75%的3种样品(标记为TN-2-15%CR、TN-2-45%CR和TN-2-75%CR)，且每道次轧制样品均进行700 ℃×15 min退火处理。

### 1.2 结构表征与性能测试

使用金相显微镜(OM, LEICA DMI3000M)、配有能量色散光谱(EDS)的场发射扫描电子显微镜(FESEM, TESCAN MIRA LMS)和透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200x)对合金的微观结构、元素分布和断口形貌进行分析。通过X射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE)和Jade9分析软件对合金物相进行标定,测试样品首先使用400~2500目砂纸逐级打磨样品,再采用不同粒径的金刚石研磨膏进行抛光处理,样品尺寸为Φ10 mm×2 mm,测量范围$2\theta$=10°~90°,测试条件包括CuKα射线,管电压40 kV,电流40 mA,扫描速率10 (°)/min。抛光后试样采用体积比为HF∶$HNO_3$∶$H_20$=1∶3∶10的腐蚀液进行腐蚀,腐蚀时间3 s,得到OM和FESEM二次电子测试试样。使用数控电火花切割机床(DK7732)沿RD-TD平面切取Φ10 mm的圆片,经手工打磨至厚度为50 μm,使用冲孔仪截取直径为3 mm的圆片,再通过离子减薄仪(gatan691)进行减薄,得到TEM试样。使用万能材料试验机(MTS Criterion Model 43)在室温下进行准静态拉伸实验,拉伸速率0.5 mm/min,试样尺寸如图1所示,每组样品各测试3个,以保证数据的可重复性。形状记忆效应通过单向压缩进行考察,试样原始尺寸为Φ3 mm×5 mm,设置室温下压缩预应变为3%、6%、9%,压缩后将样品放入温度为300 ℃的箱式电阻炉中并保温5 min,每组样品各测试3个取其平均值。形状恢复率$\eta$通过式(1)计算[26]。

$$\eta=\frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_R+\varepsilon_{irr}}\times 100\% \tag{1}$$

式中:$\varepsilon_R$为合金可恢复应变;$\varepsilon_{irr}$为合金残余应变。

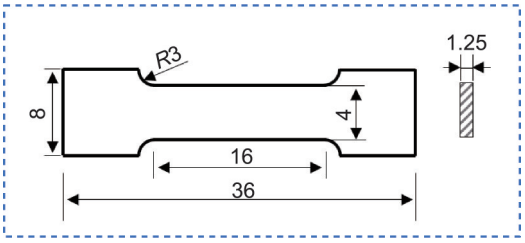



图1 拉伸试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of tensile specimen

## 2 实验结果与分析

### 2.1 MoB添加对TiNi合金微观组织与力学性能影响

图2为时效后系列TiNi合金XRD谱图。从图中可以发现未添加MoB的TiNi合金主要由B2奥氏体相、B19′马氏体相和$Ti_2Ni$相组成。在添加MoB后出现了新的衍射峰,经过标定发现新衍射峰为TiB对应的(200)晶面,表明熔炼时MoB粉末与Ti发生了原位反应生成了TiB,作为一种增强相颗粒引入到TiNi合金中[27]。Mo原子($r$=136 pm)与B2奥氏体相结构中Ni原子($r$=124 pm)的半径匹配性良好(差值9.7%),满足固溶体形成的Hume-Rothery原子半径判据,因此Mo优先占据Ni亚晶格位点,形成置换固溶体[28]。从图2中还可以发现,添加MoB后,B19′马氏体相的X射线衍射峰强度呈衰减趋势,而B2奥氏体(200)晶面的特征衍射峰强度则发生显著增强。这一现象可归因于Mo的固溶效应导致马氏体相变临界温度($M_s$)下降,从而抑制了奥氏体在室温环境下向马氏体的相变动力学过程,提高了室温下B2奥氏体的稳定性[29]。

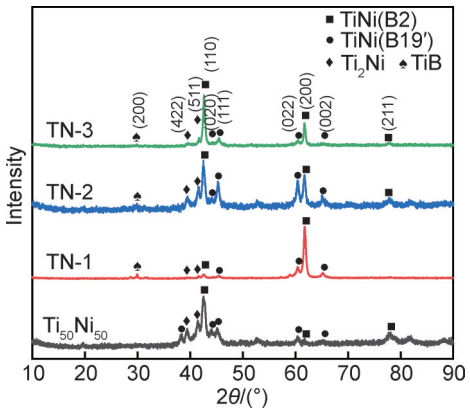



图2 TiNi合金XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of TiNi alloys

图3给出了$Ti_{50}Ni_{50}$、TN-1、TN-2和TN-3合金升降温过程中DSC曲线及相应的物相转变温度。从图3(a)中可以发现,4种TiNi合金升温过程中均出现一吸热峰,对应于马氏体→奥氏体转变,随后降温过程中出现一放热峰,对应于奥氏体→马氏体转变。图3(b)给出了4种TiNi合金的马氏体相变起始温度$M_s$和终止温度$M_f$,逆马氏体相变开始温度$A_s$和终止温度$A_f$。可以发现,原始$Ti_{50}Ni_{50}$合金$M_s$为60.71 ℃,$M_f$为9.57 ℃,表明室温下$Ti_{50}Ni_{50}$合金以马氏体相为主。前驱体MoB添加后,马氏体转变温度$M_s$向低温方向移动,例如,添加质量分数0.2%的MoB后,$M_s$降低至28.5 ℃,$M_f$为−2.4 ℃,合金在室温下为母相奥氏体和马氏体混合相,这与图2中XRD结果是一致。

为进一步表征合金形貌和确定物相,对时效后$Ti_{50}Ni_{50}$和TN-2合金进行了SEM背散射扫描和EDS能谱分析,结果如图4所示。从图4(a)中可以发现,$Ti_{50}Ni_{50}$合金成分均匀,沿晶可见大量弥散性析出相,

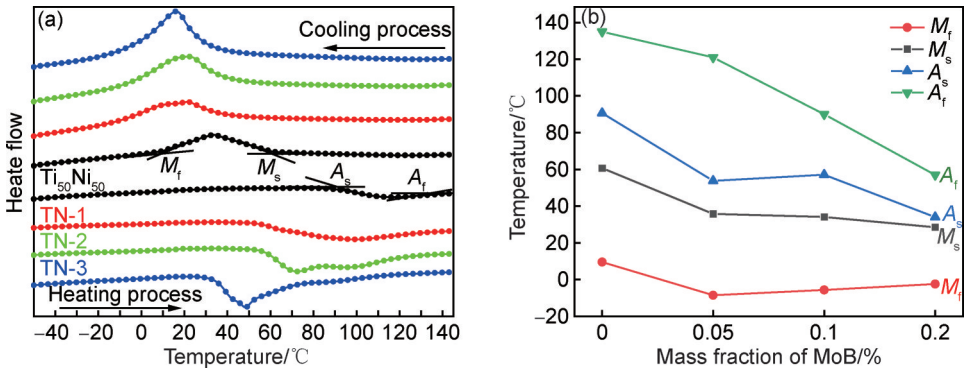



图 3　时效后 TiNi 合金 DSC 曲线(a)及物相转变温度(b)

Fig.3　DSC curves of TiNi alloys after aging(a), and phase transition temperatures(b)

使晶界变得模糊，析出相呈细条状或连续的点状，点扫结果表明析出相颗粒 Ti∶Ni 原子比接近 2∶1，再结合图 2 的 XRD 结果可以确认析出相为 $Ti_2Ni$。添加质量分数为 0.1% 的 MoB 后(图 4(b))，Mo 原子均匀地固溶于 TiNi 基体中，无明显偏析，合金中除 $Ti_2Ni$ 析出相，还出现了较大尺寸的黑色点状物，富含 Ni、Ti 和 B 元素，且 Ti∶B 原子比接近 1∶1，可以判定 MoB 添加后，新生相为 TiB 颗粒增强相。

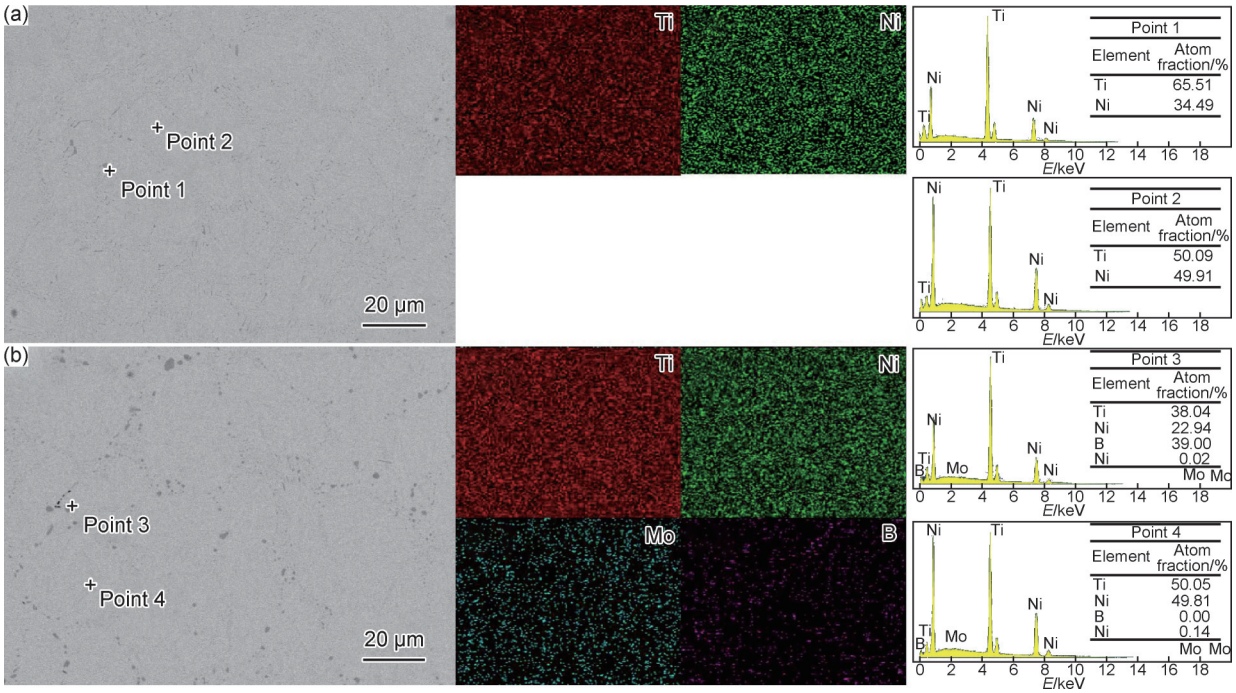



图 4　时效后 TiNi 合金 SEM 微观结构图像及相应的元素 EDS 面扫和点扫结果　(a)$Ti_{50}Ni_{50}$；(b)TN-2

Fig.4　SEM micrographs and EDS results of surface and point scanning of TiNi alloys after aging　(a)$Ti_{50}Ni_{50}$; (b)TN-2

图 5 为时效后 TN-2 合金 TEM 微观图像。从图 5(a)，(b)中可以发现，合金中存在平行排列宽度为 30～90 nm 的马氏体板条和少量的马氏体孪晶，这与图 2 中 XRD 结果是一致的。合金中马氏体板条的出现也与位错缠结有关，因为 TiB 增强相的引入将导致局域的晶格畸变和畸变能累积，位错周围的高能量畸变区域将为马氏体相变或孪晶形核提供有利条件[17]，进而有利于马氏体转变[17]。图 5(c)给出了 $Ti_2Ni$ 析出相颗粒明场像，可见颗粒弥散分布于 TiNi 基体。

图 6 给出了时效后 TiNi 合金的拉伸力学性能，其中图 6(a)为拉伸应力-应变曲线，图 6(b)为相应的抗拉强度($\sigma_b$)和断后伸长率($\delta$)。由于 $Ti_{50}Ni_{50}$ 合金在室温下以马氏体相为主，其应力-应变曲线以两阶段变形为主，马氏体弹性变形区和塑性变形区，应力诱发马氏体相变平台区并不明显。添加前驱体 MoB 后，TiNi 合金在室温下为母相奥氏体和马氏体混合相，其拉伸应力-应变曲线可见清晰的 4 个阶段，与典型的室温处于马氏体状态的形状记忆合金

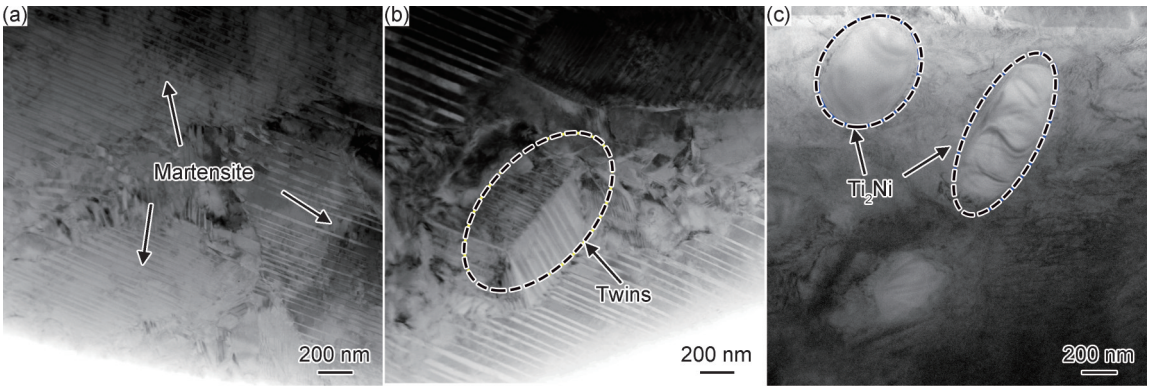



图5 时效后TN-2合金TEM明场像

(a)马氏体;(b)马氏体孪晶;(c)$Ti_2Ni$颗粒

Fig.5 TEM bright-field images of TN-2 alloys after aging

(a)martensite;(b)martensite twins;(c)$Ti_2Ni$ particles

拉伸曲线基本一致,分别包括马氏体弹性变形阶段、应力诱发的马氏体相变阶段、残余奥氏体与马氏体的弹性变形阶段以及最后的塑性变形阶段。MoB的添加对合金的力学性能有重要影响,尤其表现为合金的断后伸长率,随添加量的增加逐渐增大,从未添加MoB的5%提高到添加量为0.2%的11.2%。抗拉强度在MoB添加量为0.1%时达到最大为522 MPa,相较未添加MoB合金提高了16%,继续增大添加量,抗拉强度则出现了一定程度的下降。综合比较,当MoB添加量为0.1%时,合金呈现出最优的综合力学性能。

MoB添加后,TiNi合金力学性能得到显著提升,其力学强化机制可通过4个方面来理解。首先,原位反应生成的TiB颗粒具有的高强度高硬度特性使其弹性模量远高于$Ti_{50}Ni_{50}$基体,施加应力时,载荷会优先通过界面耦合效应定向传递至增强相陶瓷颗粒,基体承受应力相对较小,这种应力分配机制有效延缓了基体的塑性变形,实现了良好的载荷转移强化效果[30]。其次,生成的TiB颗粒起到了异质形核核心的作用,促进B2奥氏体大量晶核的形成,细化了基体晶粒,晶粒越小晶界面积越大,对位错运动的阻碍作用越强,细晶强化效果越突出[31]。第3个方面来源于位错强化,TiB增强相与TiNi基体间存在晶格错配,界面处产生应力集中,促使位错在界面附近形核与增殖,形成位错缠结或位错胞结构,阻碍后续位错的运动,需要更大的应力推动位错的运动,材料的强度相应得到提高[32]。最后,Mo元素的固溶强化也将有助于TiNi合金力学性能的提升。

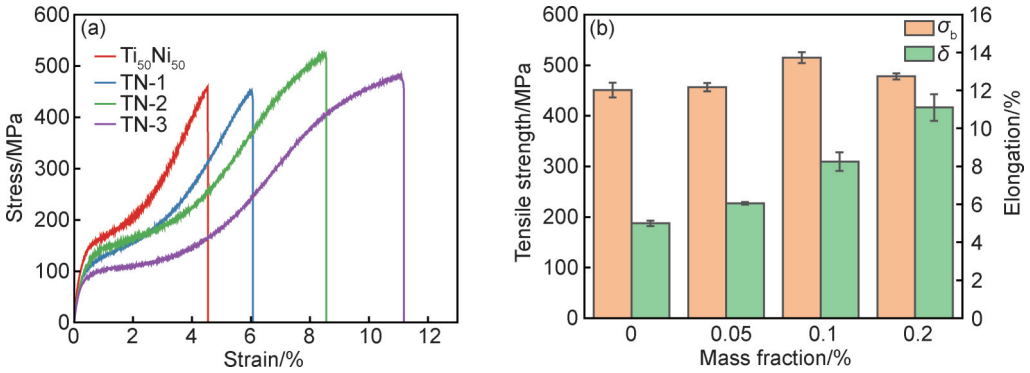



图6 时效后TiNi合金拉伸力学性能

(a)应力-应变曲线;(b)抗拉强度和断后伸长率

Fig.6 Tensile mechanical properties of TiNi alloys after aging

(a)stress-strain curves;(b)tensile strength and elongation after fracture

## 2.2 冷轧形变对TN-2合金微观组织及力学性能影响

图7给出了冷轧后TN-2合金的XRD谱图。分析结果表明,冷轧形变后,TiNi合金仍为马氏体和奥氏体混合相,且随冷轧道次的增加,B2奥氏体(200)和(211)晶面衍射峰逐渐转向(110)晶面,而B19′马氏体(022)和(002)晶面则转向(111)晶面,这源于轧制过

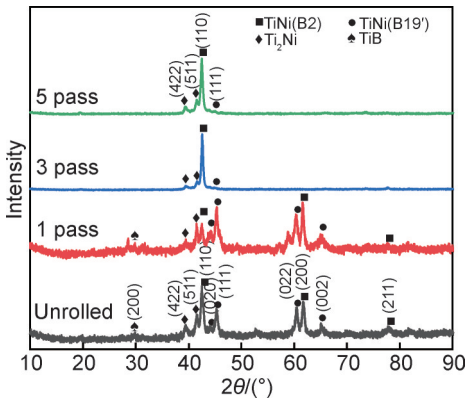



图 7　不同冷轧道次下 TN-2 合金 XRD 图谱

Fig.7　XRD patterns of TN-2 alloys with different cold-rolling pass

程中位错滑移诱导的晶体择优取向[33-34]。

为进一步确认冷轧退火后对合金微观结构的影响，对 5 道次冷轧 TN-2 合金进行了 TEM 测试，结果如图 8 所示。其中图 8(a)给出了增强相颗粒明场像，颗粒尺寸约为 0.5 μm，通过能谱点扫结果可以发现，该颗粒主要由 Ti 和 B 元素组成，为进一步确认该物相，对颗粒进行了选区电子衍射，见图 8(b)，通过 DigitalMicrograph 计算了晶面间距与夹角，并与 TiB 标准 XRD 卡片(PDF#97-002-4701)中数据进行了比较，确认该物相为 TiB 颗粒增强相，这一结果与图 7 中 XRD 结果是一致的。此外，TiB 颗粒周围可见高密度位错分布，源于在冷轧形变过程中 TiB 颗粒与基体界面会产生局域应力集中，形成高应力梯度区域，当局域应力超过硬质陶瓷颗粒临界切应力时，位错会优先在界面附近形成以协调塑性变形[30]。图 8(c)给出了马氏体孪晶和纳米尺寸马氏体条纹结构明场像，图 8(d)，(e)为图 8(c)中黄色虚线框区域的高分辨图以及相应选区的电子衍射，显然可见马氏体结构的存在。孪晶附近出现的纳米级马氏体条纹结构与冷轧变形过程中孪晶界面附近的应变能集中有关，这种特殊区域容易通过局部剪切形成纳米级马氏体条纹结构，从而限制动态变形过程中位错或相变的快速扩展，延缓裂纹萌生[35]。图 8(f)中除可观察到马氏体孪晶外，还可发现纳米孪晶的存在。图 8(g)，(h)表明，冷轧后合金中出现了大量再结晶区域，该区域是在冷轧过程中合金发生塑性变形，晶粒被拉长、破碎，内部位错密度显著增加，同时形变能存储于晶格中，而在退火过程中存储的变形能为再结晶提供驱动力形成再结晶区域[18]。通过图 8(h)可以发现，冷轧后 $Ti_2Ni$ 颗粒出现严重破碎，且破碎区周围可见高密度位错。图 8(i)为马氏体结构明场像，从图中可以观察到马氏体板条宽度为 7～47 nm，相较于形变前发生了显著细化。从图 8(h)，(i)可以看出，B2 奥氏体和 B19′马氏体上都存在大量位错，这种结构有助于合金力学性能的强化。

不同冷轧道次 TN-2 合金拉伸应力-应变曲线及相应的抗拉强度和断后伸长率如图 9 所示。从图中可以发现，低形变量下(1 道次轧制)，合金抗拉强度无明显提升，拉伸断裂强度甚至出现了一定程度下降，应力诱发马氏体相变阶段不明显。其主要原因在于低形变量下，合金内部可能存在未被充分协调的局部变形区，变形主要集中在易滑移的晶粒或马氏体变体中，导致局部应力累积，易引发微裂纹萌生[36]。其次，应力诱发马氏体相变需要变形储能高于逆相变所需的临界阈值，因此形变量较低时相变仅发生在局部区域，未形成连续的相变协同机制[37]。另外，初始形变阶段位错密度较低且分布不均，位错间的交互作用较弱，无法有效协调晶粒间的变形差异，导致局部过早失效。随轧制道次的增加，四阶段应力-应变曲线特征愈发明显，应力诱发马氏体相变阶段显著变长。合金抗拉强度和断后伸长率得到明显提升，如经 5 道次冷轧形变后，合金抗拉强度达到 757 MPa，较未轧制合金提升了 45%，断后伸长率达到 18.8%，较未轧制合金提升了 118.6%。因此，大塑性冷轧形变可显著提升 TN-2 合金的综合力学性能。

多道次冷轧形变下，TN-2 合金综合力学性能的显著提升可通过合金微观结构的演变和晶粒的择优取向来理解。首先，大塑性形变下，原位反应生成的硬质颗粒 TiB 和破碎的析出相 $Ti_2Ni$ 周围，甚至合金基体内出现了高密度位错，位错间的交截和缠结作用明显，能有效阻碍拉伸过程中位错的滑移，出现了明显的加工硬化和抗拉强度提升[17]，且形变区由于高密度位错的出现，发生了动态回复和再结晶，使晶粒显著细化并均匀化，变形缺陷得以消除，从而减少了局部应力集中[17,38]。其次，冷轧退火过程中，B19′马氏体变体出现了再取向与孪生，生成了纳米级马氏体条纹结构和纳米孪晶，该种结构通过界面密度的提升可有效阻碍位错的运动以及协调相变应变并吸收位错释放应力[39-40]。最后，高塑性形变下，应力诱发马氏体相变被充分激活，形成了连续的相变诱发塑性，通过相变吸收变形能量，延缓裂纹扩展。此外，晶粒组织出现了明显的择优取向，转向了 TiNi 合金 B2 奥氏体结构固有密排面(110)晶面，这一织构组织通过降低滑移系的临界应力、细化有效晶界障碍和促进多滑移系的变形，进一步协调晶粒间变形，显著提升合金塑性变形能力[41]。

### 2.3　TiNi 合金断口形貌及机制

图 10 为 TiNi 合金拉伸断口形貌图，其中图 10(a)～

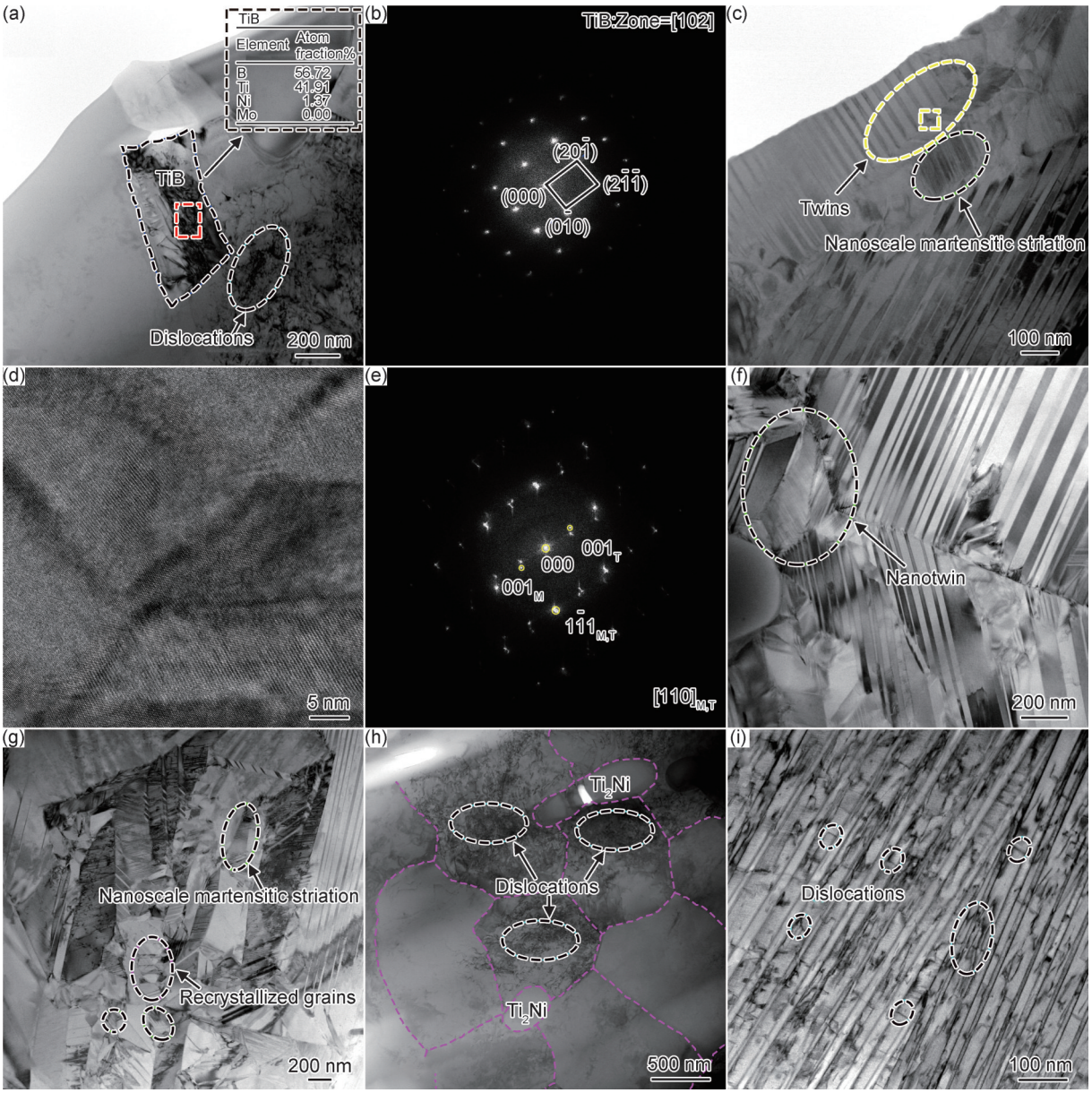



图8 5道次冷轧后TN-2合金TEM微观结构

(a)TiB明场像;(b)图(a)中红色区域电子衍射花样图;(c)孪晶明场像图;(d)图(c)中黄色方框高分辨图;(e)图(d)的傅里叶变换图;(f)纳米孪晶明场像图;(g)再结晶晶粒亚结构明场像图;(h)亚微米晶粒明场像图;(i)位错明场像图

Fig.8 TEM microstructures of TN-2 alloys after 5 pass cold-rolling

(a)bright-field image of TiB;(b)selected area electron diffraction pattern of the red region in Fig.(a);(c)bright-field image of twins;(d)high-resolution image of the yellow box in Fig.(c);(e)Fourier transform image of Fig.(d);(f)bright-field image of nanotwins;(g)bright-field image of substructure within a recrystallized grain;(h)bright-field image of submicron-sized grains;(i)bright-field image of dislocations

(d)分别对应于$Ti_{50}Ni_{50}$、TN-2、TN-3合金以及5道次冷轧退火后的TN-2-75%CR合金,该组图反映了合金从韧脆混合断裂模式到韧性断裂模式的转变过程。未掺杂MoB的TiNi合金属于韧脆混合断裂模式,断面由非均匀分布的韧窝和阶梯状解理面组成,且可发现明显的撕裂棱,呈现部分沿晶断裂特征,反映了原始$Ti_{50}Ni_{50}$合金塑性形变较低。添加质量分数为0.1%的MoB后,材料塑性得以改善,合金以韧性断裂为主,可见大量韧窝分布以及局部少量的解理面和撕裂棱。持续增加MoB含量至0.2%时,合金完全转化为韧性断裂模式,整个断面由大小不等的韧窝组成,合金塑性进一步提高。在经过5道次冷轧退火后,TN-2-75%CR合金断面由均匀分布的等轴韧窝组成,断口韧窝明显变大且大韧窝中内含小韧窝,呈现典型的韧性断裂模式,合金的抗拉强度和塑性得到极大提升,与图(9)中拉伸应力-应变曲线结果一致。

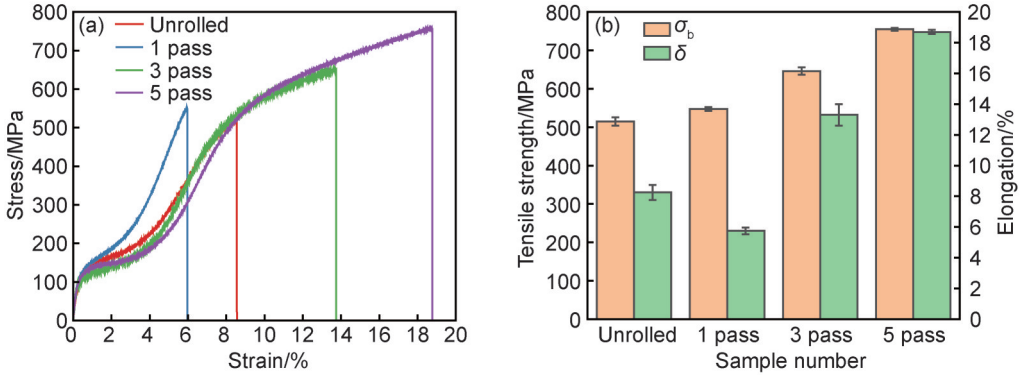



图 9　不同道次冷轧的 TN-2 合金拉伸力学性能

(a)应力-应变曲线;(b)抗拉强度和断后伸长率

Fig.9　Tensile mechanical properties of TN-2 alloys at different rolling passes

(a)stress-strain curves;(b)tensile strength and elongation after fracture

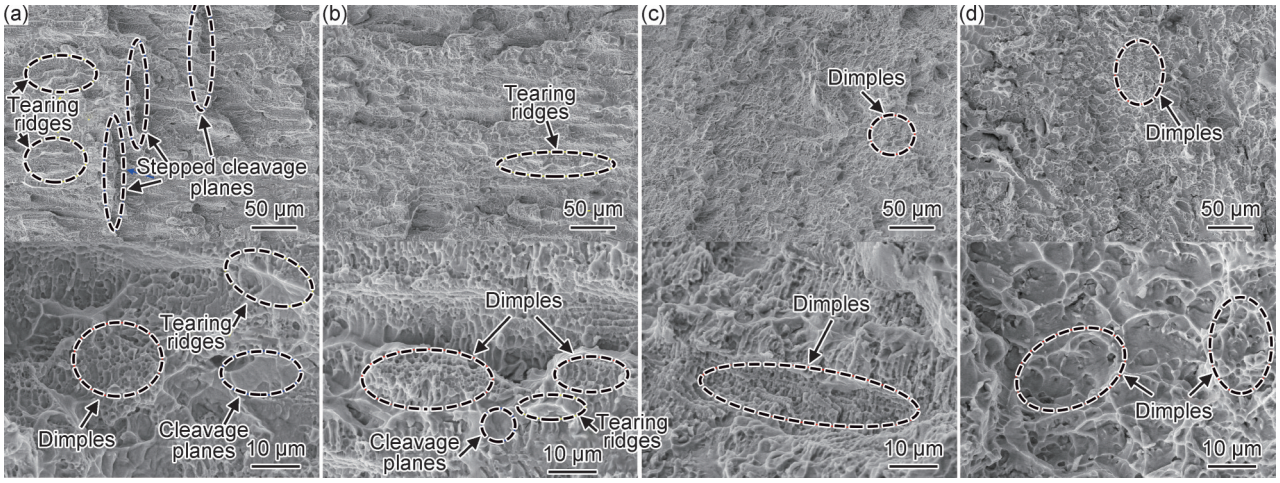



图 10　拉伸断口扫描图　(a)$Ti_{50}Ni_{50}$;(b)TN-2;(c)TN-3;(d)TN-2-75%CR

Fig.10　Tensile fracture morphologies　(a)$Ti_{50}Ni_{50}$;(b)TN-2;(c)TN-3;(d)TN-2-75%CR

### 2.4　TiNi 合金形状记忆效应

图 11 给出了 TiNi 合金加载-卸载过程中压缩曲线和形状记忆效应恢复应变曲线，其中预压缩应变分别为 3%、6% 和 9%。图中，$\eta$ 为形状恢复率，$\varepsilon_{SME}$ 为形状记忆效应可恢复应变，$\varepsilon_R$ 为总的恢复应变，包括应力卸载时弹性恢复应变和形状记忆效应恢复应变两部分。实验结果表明，未添加 MoB 的原始合金在 3% 预应变条件下(图 11(a))表现出优异的形状记忆效应：其可恢复应变达到理论最大值 3%，残余应变为 0，根据式(1)计算获得的形状恢复率为 100%。这表明合金在压缩过程中由应力诱导产生的 B19′马氏体相经 300 ℃×5 min 热处理后完全恢复至 B2 奥氏体母相结构。当 MoB 添加量提升至 0.05% 时(图 11(b))，合金的恢复特性发生显著改变，形状恢复率下降至 86.7%。该现象归因于 TiB 析出相在晶界区域的优先形核，其作为强钉扎点阻碍位错滑移运动，导致位错在析出相周围形成高密度缠结结构[42]。这种微观结构演变促使塑性变形机制在加载过程中占据主导地位，从而削弱了应力诱导马氏体相变对形状记忆效应的贡献[43]。持续增加 MoB 含量，当 MoB 添加量优化至 0.1% 时(图 11(c))，合金表现出独特的性能平衡。形状恢复率为 93.3%，力学性能也得到显著提升。这种性能优化源于 TiB 相在基体的优化分布，即通过第二相强化机制提升材料强度，又避免了过量析出相引发的应力集中效应。然而，当 MoB 添加量进一步增至 0.2% 时，析出相粗化导致界面结合弱化，形状恢复率降低至 80%。在高应变条件(9%)下(图 11(d))，各体系可恢复性能差异趋缓：未添加以及 MoB 添加量为 0.05%～0.1% 的 TiNi 合金可恢复应变趋于稳定至 7.4%，继续增大添加量至 0.2% 出现稍微下降，这与形状记忆效应恢复应变 $\varepsilon_{SME}$ 的降低有关。形状记忆效应与 TiB 颗粒密切相关，随 MoB 添加量增加，TiB 含量相应增大且尺寸增大，将严重阻碍马氏体相变和逆相变过程中界面的连续，协同运动，逆相变无法完全进行，部分变

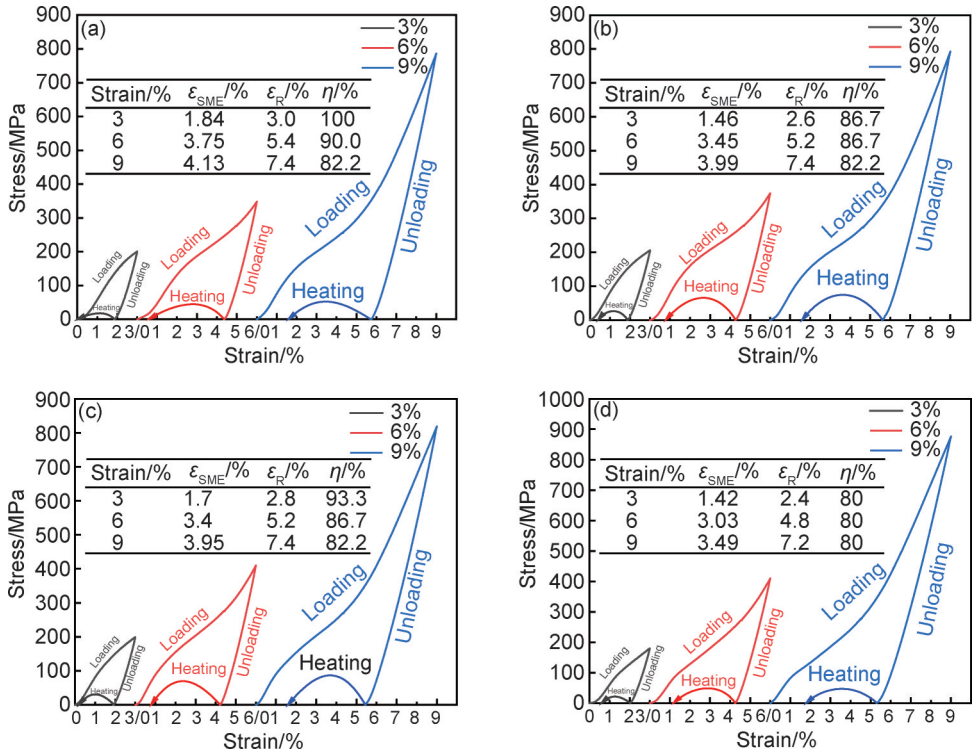



图 11 TiNi 合金加载-卸载过程中压缩曲线和形状记忆效应恢复应变曲线

(a)$Ti_{50}Ni_{50}$;(b)TN-1;(c)TN-2;(d)TN-3

Fig.11 Compressive stress-strain curves and shape memory effect recovery strain curves of NiTi alloys daring loading and unloading process

(a)$Ti_{50}Ni_{50}$;(b)TN-1;(c)TN-2;(d)TN-3

形被“锁定”在材料中无法恢复。此外,颗粒周围强大的内应力场在相变循环过程中会诱发大量不可逆的位错,这些位错会钉扎马氏体,使其难以恢复,功能逐渐劣化,导致形状恢复应变降低。综合分析表明,MoB 添加量为 0.1% 时,可实现 TiNi 合金形状恢复率与力学性能的协同优化。

## 3 结论

(1)通过原位反应在等原子比 TiNi 基体中引入了 TiB 陶瓷相,该增强相可显著提升合金的综合力学性能。添加质量分数为 0.1% 的 MoB 的 TiNi 合金,呈现出最优的综合力学性能,抗拉强度由 461 MPa 提升至 522 MPa,断后伸长率由 4.5% 提升至 8.6%。力学性能提升机制可通过陶瓷相 TiB 的载荷转移强化、Mo 的固溶强化以及 TiB/基体界面附近的位错强化来理解。

(2)合金经历冷轧大塑性形变和退火后,合金综合力学性能进一步提升。经 5 道次冷轧退火后 TiNi-0.1%MoB 合金抗拉强度和断后伸长率分别上升至 757 MPa 和 18.8%,较未轧制合金分别提高 45% 和 118.6%。力学性能的显著提升与位错的增殖、交截和缠结引发的加工硬化,再结晶导致的晶粒细化和缺陷消除,B19′马氏体变体再取向和孪生所促成的纳米级马氏体条纹结构和纳米孪晶,以及应力诱发马氏体相变充分激活后形成的连续相变诱发塑性形变有关。

(3)随着 MoB 添加量的增加和轧制塑性形变,合金的断裂模式从韧脆性混合断裂转变为完全韧性断裂。合金的形状恢复率随 MoB 添加量的增加逐渐降低,随压缩预应变的增加而下降,但在高压缩预应变下基本保持稳定。

### 参考文献

[1] LAURSEN C M, PETER N J, GERSTEIN G, et al. Influence of $Ti_3Ni_4$ precipitates on the indentation-induced two-way shape-memory effect in nickel-titanium[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 792: 139373.

[2] LI X, LIANG Q L, DONG T J, et al. Fatigue-resistant elastocaloric effect in hypoeutectic $TiNi_{58}$ alloy with heterogeneous microstructure[J]. Acta Materialia, 2024, 262: 119464.

[3] AMADI A, MOHYALDINN M, RIDHA S, et al. Advancing engineering frontiers with NiTi shape memory alloys: a multifaceted review of properties, fabrication, and application potentials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 976: 173227.

[4] ZHU J N, ZENG Q F, FU T. An updated review on TiNi alloy for biomedical applications [J]. Corrosion Reviews, 2019, 37 (6):

539-552.

[5] YUAN B, ZHU M, CHUNG C Y. Biomedical porous shape memory alloys for hard-tissue replacement materials[J]. Materials, 2018, 11(9): 1716.

[6] YU T W, ANDERSON P, MILLS M, et al. Simulating martensitic transformation in NiTi-Hf-effects of alloy composition and aging treatment[J]. Acta Materialia, 2024, 276: 120038.

[7] JIANG S Y, ZHAO Y N, ZHANG Y Q, et al. Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape memory alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3658-3667.

[8] SHAHMIR H, KIANI F, BARADARI S, et al. Role of Zr and thermomechanical treatment on phase transformation and functional properties of NiTi-based shape memory alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 3110-3117.

[9] CAI S, SCHAFFER J E, SHI T, et al. Effect of Cu alloying and heat treatment parameters on NiTi alloy phase stability and constitutive behavior[J]. Shape Memory and Superelasticity, 2024, 10(4): 460-472.

[10] HITE N, SHARAR D J, TREHERN W, et al. NiTiHf shape memory alloys as phase change thermal storage materials[J]. Acta Materialia, 2021, 218: 117175.

[11] AALTIO I, FUKUDA T, KAKESHITA T. Elastocaloric cooling and heating using R-phase transformation in hot rolled Ni-Ti-Fe shape memory alloys with 2 and 4at% Fe content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 780: 930-936.

[12] WANG Y, YAN F K, LAI M J, et al. Formation of nanocrystalline and nanolaminate structures in a twinning induced plasticity Ti-12Mo alloy: the role played by {332}〈113〉 twinning[J]. Acta Materialia, 2024, 276: 120078.

[13] YE D, LI S F, GAN X M, et al. *In situ* growth of carbon nanotubes on NiTi powder for printing high-performance NiTi matrix composite[J]. Powder Technology, 2023, 416: 118221.

[14] SHI S F, CHO S, GOTO T, et al. The effects of sintering temperature on mechanical and electrical properties of $Al_2O_3$/Ti composites[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101522.

[15] WANG F C, ZHANG Z H, SUN Y J, et al. Rapid and low temperature spark plasma sintering synthesis of novel carbon nanotube reinforced titanium matrix composites[J]. Carbon, 2015, 95: 396-407.

[16] JIA C, AKBARPOUR M R, AHMADI GHARAMALEKI M, et al. Synthesis and characterization of novel NiTi-$Ni_3Ti$/SiC nanocomposites prepared by mechanical alloying and microwave-assisted sintering process[J]. Ceramics International, 2023, 49(14): 23358-23366.

[17] YI X Y, SHEN G J, MENG X L, et al. The higher compressive strength (TiB+$La_2O_3$)/Ti-Ni shape memory alloy composite with the larger recoverable strain[J]. Composites Communications, 2021, 23: 100583.

[18] LIM Y G, HAN S H, CHOI E, et al. Shape memory and superelasticity of nanograined Ti-51.2 at.% Ni alloy processed by severe plastic deformation *via* high-ratio differential speed rolling[J]. Materials Characterization, 2018, 145: 284-293.

[19] ZHANG X N, SONG J, HUANG C L, et al. Microstructures evolution and phase transformation behaviors of Ni-rich TiNi shape memory alloys after equal channel angular extrusion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(6): 3006-3012.

[20] PROKOSHKIN S D, KHMELEVSKAYA I Y, DOBATKIN S V, et al. Alloy composition, deformation temperature, pressure and post-deformation annealing effects in severely deformed Ti-Ni based shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53(9): 2703-2714.

[21] JIANG S Y, ZHANG Y Q, ZHAO L H, et al. Influence of annealing on NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation[J]. Intermetallics, 2013, 32: 344-351.

[22] LIU F S, DING Z, LI Y, et al. Phase transformation behaviors and mechanical properties of TiNiMo shape memory alloys[J]. Intermetallics, 2005, 13(3/4): 357-360.

[23] AN Q, HUANG L J, QIAN Q, et al. Insights into *in-situ* TiB/dual-phase Ti alloy interface and its high load-bearing capacity[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 119: 156-166.

[24] ZHANG N B, HAN X L, SUN D L, et al. Crystallographic orientation relationships and interfacial structures between reinforcement and matrix phases in an *in situ* (Ti, Nb)B/$Ti_2$AlNb composite[J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148592.

[25] ZHAO S S, LIANG Q L, SU Y T, et al. Cryogenic rolling induces quasi-linear superelasticity with high strength over a wide temperature range in TiNi shape memory alloys[J]. Scripta Materialia, 2024, 243: 115996.

[26] 殷星河. Ti-V-Al-Cu形状记忆合金的马氏体相变与形状记忆效应[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
YIN X H. Martensitic transformation and shape memory effect of Ti-V-Al-Cu shape memory alloys[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.

[27] 吴倩. 原位自生TiB增强钛基复合材料微观组织和性能研究[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2024.
WU Q. Study on microstructure and properties of *in-situ* TiB reinforced titanium matrix composites[D]. Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2024.

[28] STIEHLER M, RAUCHHAUPT J, GIEGENGACK U, et al. On modifications of the well-known Hume-Rothery rules: amorphous alloys as model systems[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(18/19/20/21): 1886-1891.

[29] CAI S, SCHAFFER J E, REN Y. Effect of Mo on phase transformations and mechanical properties of NiTi alloys[J]. Shape Memory and Superelasticity, 2023, 9(4): 593-600.

[30] CAI C, HE S, LI L F, et al. *In-situ* TiB/Ti-6Al-4V composites with a tailored architecture produced by hot isostatic pressing: microstructure evolution, enhanced tensile properties and strengthening mechanisms[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 164: 546-558.

[31] LI Q, HUANG S, ZHAO Y K, et al. Simultaneous enhancements of strength, ductility, and toughness in a TiB reinforced titanium matrix composite[J]. Acta Materialia, 2023, 254: 118995.

[32] OZEROV M, KLIMOVA M, SOKOLOVSKY V, et al. Evolution of microstructure and mechanical properties of Ti/TiB metal-

matrix composite during isothermal multiaxial forging[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 840-848.
[33] ZHANG S, LIN Y C, HE D G, et al. Correlation between plastic deformation mechanism and texture evolution of a near β-Ti alloy deformed in β region[J]. Intermetallics, 2024, 170: 108333.
[34] BENMESSAOUD F, CHEIKH M, VELAY V, et al. Role of grain size and crystallographic texture on tensile behavior induced by sliding mechanism in Ti-6Al-4V alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 774: 138835.
[35] WANG P, TAN X P, NAI M L S, et al. Deformation induced nanoscale twinning improves strength and ductility in additively manufactured titanium alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 833: 142568.
[36] LOTKOV A, GRISHKOV V, KASHIN O, et al. Mechanisms of microstructure evolution in TiNi-based alloys under warm deformation and its effect on martensite transformations[J]. Materials Science Foundations, 2015, 81/82: 245-259.
[37] LIANG Q L, ZHAO S S, LIANG C X, et al. Strain states and unique properties in cold-rolled TiNi shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 2022, 231: 117890.
[38] KREITCBERG A, BRAILOVSKI V, PROKOSHKIN S, et al. Effect of the grain/subgrain size on the strain-rate sensitivity and deformability of Ti-50at%Ni alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 622: 21-29.
[39] MOLNÁROVÁ O, KLINGER M, DUCHOŇ J, et al. Plastic deformation of B19′ monoclinic martensite in NiTi shape memory alloys: HRTEM analysis of interfaces in martensite variant microstructures[J]. Acta Materialia, 2023, 258: 119242.
[40] BAI F M, YE X, ZHANG H Y, et al. A significant increase in the hardness of nanotwinned titanium alloys prepared *via* the martensitic phase transformation[J]. Materials Letters, 2019, 255: 126507.
[41] 宋昊, 国秀花, 李韶林, 等. 冷轧变形量对 $Al_2O_3$/Cu 复合材料组织和性能的影响[J]. 复合材料学报, 2024, 41(12): 6782-6792.
SONG H, GUO X H, LI S L, et al. Effect of cold rolling deformation on microstructure and properties of $Al_2O_3$/Cu composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(12): 6782-6792.
[42] SUN K S, YI X Y, SUN B, et al. Study on microstructure and properties of $TiB_w$/Ti-V-Al light weight high temperature shape memory composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 851: 156837.
[43] LANBA A, HAMILTON R F. The impact of martensite deformation on shape memory effect recovery strain evolution[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(8): 3481-3489.

**基金项目**: 国家自然科学基金资助项目(52061038, 51661032); 陕西省三秦优才“特支计划”区域发展人才专项资助项目(2020-44); 陕西省青年科技新星资助项目(2013KJXX-11); 陕西省自然科学基金资助项目(2025JC-YBMS-375)
**收稿日期**: 2025-07-21; **录用日期**: 2025-09-26
**通讯作者**: 郝刚领(1979—), 男, 教授, 博士, 主要从事形状记忆合金、高阻尼金属材料和泡沫金属材料研究, 联系地址: 陕西省延安市宝塔区延安大学物理与电子信息学院(716000), E-mail: glhao@issp.ac.cn

(本文责编: 齐书涵)