DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2025.4222

低 Nb 含量 NiTiNb 形状记忆合金相变及力学性能研究

张子涵[1]，李　博[1]，李　斗[1]，冯振宇[1]，朱嘉锡[1]，陈怡星[1]，杨鲁岩[2]，钟　宏[1]，李双明[1]

(1. 西北工业大学 凝固技术全国重点实验室，陕西 西安 710072；2. 北京工业大学 材料科学与工程学院 固体微结构与性能北京市重点实验室，北京 100124)

摘　要：NiTiNb 合金因其宽相变温度滞后特性，在管道连接件中具有重要的应用价值。基于传统高铌含量(Nb≥9%，原子分数) NiTiNb 合金性能，开发低铌含量(≤3%) NiTiNb 合金，在降低成本的同时维持与高铌合金相当水平的超弹性和形状记忆效应。探讨了低铌含量合金$(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$ (x=0, 0.5, 1.5, 3.0)微观组织、马氏体相变行为及力学性能。结果表明，随着合金中 Nb 含量增加到 3.0%，马氏体相变开始温度和相变温度滞后均逐渐增加，伸长率增大，临界应力和临界应变降低。低铌合金$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 表现出 99.9%的应变恢复率，接近高铌合金水平，其相变温度滞后达到 38.7 K，抗压强度高达 1 912 MPa，超过了目前所报道的多数高铌 NiTiNb 合金，表现出较好的应用潜力。

关键词：形状记忆合金；NiTiNb 合金；相变温度滞后；微观组织；力学性能

中图分类号：TG139+.6　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2025)03-0256-08

Phase Transformation Hysteresis and Mechanical Properties of NiTiNb Shape Memory Alloys with Low Nb Contents

ZHANG Zihan[1], LI Bo[1], LI Dou[1], FENG Zhenyu[1], ZHU Jiaxi[1], CHEN Yixing[1], YANG Luyan[2], ZHONG Hong[1], LI Shuangming[1]

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Beijing Key Laboratory of Microstructure and Property of Advanced Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The large phase transformation hysteresis of NiTiNb alloys renders them valuable for pipe connections. On the basis of the properties of traditional NiTiNb alloys with high Nb contents (Nb ≥9 at.%), NiTiNb alloys with low Nb contents (≤3 at.%) offer a cost-effective alternative with low cost, superior superelasticity and shape memory effects. An investigation of the effects of low Nb content on the microstructure, martensitic transformation behavior and compressive mechanical properties of $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$ (x=0, 0.5, 1.5, 3.0) alloys was carried out. The experimental results indicate that increasing the Nb content to 3.0 at.% leads to higher martensitic transformation start temperatures and phase transformation hysteresis. Additionally, the addition of Nb increases the elongation of the alloys, and a gradual decrease in both the critical stress and critical strain is observed with increasing Nb content. Moreover, the $(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ alloy has a high strain recovery ratio of 99.9%, which is comparable to that of NiTiNb alloys with high Nb contents. Furthermore, the $(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ alloy exhibits optimal compressive properties, demonstrating the highest phase transformation hysteresis of 38.7 K and a significant compressive strength of 1 912 MPa, surpassing most of the previously reported NiTiNb alloys with high Nb contents and demonstrating good application potential.

Key words: shape memory alloy; NiTiNb alloys; phase transformation hysteresis; microstructure; mechanical properties

收稿日期：2024-11-02

基金项目：凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202404)；凝固技术国家重点实验室自主研究课题(2024-TS-05)

作者简介：张子涵，2001 年生，硕士生. 研究方向为 NiTi 基形状记忆合金组织与性能. Email: hzhangzihan@163.com

通信作者：李双明，1971 年生，博士，教授. 研究方向为高纯材料与单晶生长. Email: lsm@nwpu.edu.cn

引用格式：张子涵，李博，李斗，冯振宇，朱嘉锡，陈怡星，杨鲁岩，钟宏，李双明. 低 Nb 含量 NiTiNb 形状记忆合金相变及力学性能研究[J]. 铸造技术，2025, 46(3): 256-263.

ZHANG Z H, LI B, LI D, FENG Z Y, ZHU J X, CHEN Y X, YANG L Y, ZHONG H, LI S M. Phase transformation hysteresis and mechanical properties of NiTiNb shape memory alloys with low Nb contents[J]. Foundry Technology, 2025, 46(3): 256-263.

中国知网　https://www.cnki.net

形状记忆合金 (shape memory alloys, SMAs)因其独特的超弹性(superelasticity, SE)和形状记忆效应(shape memory effect, SME)被广泛应用于多个领域[1-5]。与传统 Cu-Al 基[6-7]和 Fe 基[8]形状记忆合金相比,NiTi 形状记忆合金不仅表现出良好的形状记忆效应和超弹性[9],而且具有优异的抗腐蚀性[10]和耐磨性[11]。由于其阻尼性能优越[12]、紧固性能可靠且安装简便[13-15]的特性,NiTi 形状记忆合金常被制成紧固件[2],例如管道接头[16-18]和螺栓[19-20]。

高强度、高塑性和宽相变温度滞后(phase transformation hysteresis, T_{hys}) 是作为紧固件材料的形状记忆合金必须满足的要求[15]。在 NiTi 合金中添加铌(Nb)是提高其加工塑性和增加相变温度滞后的常用方法之一[21]。Piao 等[22]指出,Nb 的合金化可以显著提高 NiTi 合金的相变温度滞后, 其主要原因是β-Nb 相的塑性变形与 NiTi 基体的协同作用。Zhang 等[23]对常用的 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金进行了研究, 发现经过预变形处理后,其相变温度滞后明显增加;然而,过大的预变形会削弱合金的形状记忆效应。Liu 等[24]发现随着 Nb 含量的增加并形成共晶合金时, 合金的强度得到提升,但是伸长率则呈下降趋势;并通过微柱压缩试验表明共晶相的抗压强度可达 2 500 MPa,但应变仅为 35%。然而,这些 NiTiNb 合金均具有较高的 Nb 含量(≥9%,原子分数,下同),导致材料成本接近于 NiTi 合金的 2 倍, 限制了 NiTiNb 合金的商业化应用[25]。

本文系统研究了低 Nb 含量(≤3%) NiTiNb 合金的微观组织、相变行为及力学性能,旨在实现降低 Nb 含量的同时保持优异的力学性能和较大的 T_{hys} 的目标, 从而开发出可替代传统高铌合金$Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 的低 Nb 含量 NiTiNb 合金。

1　实验材料与方法

本研究采用高纯度的 Ni(99.9%)、Ti(99.9%)和 Nb(99.9%,质量分数)作为原料,制备了名义成分为 $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0, 0.5, 1.5, 3.0)的合金。在氩气保护下,利用真空电弧熔炼炉对合金进行熔炼,并翻转熔炼 4 次以确保铸锭成分的均匀性。通过 X 射线衍射仪(XRD, X-pert PRO)进行物相分析,利用差示扫描量热仪(DSC, NETZSCH DSC214)表征 4 种不同成分 NiTiNb 合金的马氏体转变(martensitic transformation, MT)行为,测试样品质量为 30~40 mg,温度范围设定在 173~373 K, 升温和降温速率均为 10 ℃/min。

通过扫描电子显微镜(SEM, ZEISS GeminiSEM 500)对合金的微观组织进行分析;在测试前,样品需使用体积比为 HF:HNO_3:H_2O=1:2:22 的溶液进行腐蚀处理。采用电子背散射衍射(EBSD, TESCAN AMBER)技术分析合金的晶体取向,测试时加速电压为 20 kV,电流为 5.5 nA,样品台需倾斜 70°,扫描步长为 0.8 μm。测试样品采用体积比为 $HClO_4$: C_4H_9OH: CH_3OH=3:15:3 的溶液进行电解抛光,电解抛光电压为 20 V,时间为 40 s。室温压缩和循环压缩试验在电子万能试验机(INSTRON 3382)上进行,圆柱形试样的尺寸为 ϕ4 mm×8 mm,应变速率为 5×10^{-3} s^{-1}。将经过单循环压缩和 10 次循环压缩后的试样加热至 393 K,并保温 10 min,通过测量实验前后试样的长度分析合金的形状记忆效应。

2　实验结果及讨论

2.1　微观组织及相变行为

合金的相组成和 DSC 曲线如图 1 所示, 从图 1a 的 XRD 图可知,室温下合金主要由 B2 奥氏体相组成。在$(Ni_{51}Ti_{49})_{98.5}Nb_{1.5}$ 和$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金中观察到 B19′马氏体相, 表明其马氏体相变开始温度(martensitic transformation start temperature, M_s)略高于室温,并且在$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金中观察到 β-Nb相。

图 1b 是升温和降温过程中的 DSC 曲线, 在降温和升温过程中分别出现了一个放热峰和一个吸热峰, 这两个峰分别对应 B2 相→B19' 相马氏体相变和逆马氏体相变。通过 DSC 曲线中峰的切线和基线的交点得到合金相变温度, 相变温度滞后通过逆马氏体相变开始温度(reverse martensitic transformation start temperature, A_s)与马氏体相变开始温度(M_s)之差来描述,如下式所示。

$$T_{hys}=A_s-M_s \tag{1}$$

结果显示,$(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0, 0.5, 1.5, 3.0)合金的放热峰和吸热峰宽度均大于 $Ni_{51}Ti_{49}$ 合金。随着 Nb 含量的增加,马氏体相变开始温度和相变温度滞后均增大, 这是由于合金中添加的 Nb 引起了晶格畸变,阻碍合金的马氏体相变[26],也导致其相变峰减弱。而$(Ni_{51}Ti_{49})_{99.5}Nb_{0.5}$ 合金的 DSC 峰值最低,主要是因为其 Ni 含量高于$(Ni_{51}Ti_{49})_{98.5}Nb_{1.5}$ 和$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金,而 Ni 含量越高,相变峰强度越弱[27-28]。在 4 种合金中,$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金表现出最高的相变温度滞后,为 38.68 K,如图 1b 所示。与常用的高 Nb 含量(≥9%)NiTiNb 合金相比,该合金具有较高的 T_{hys},对比结果如图 1c 所示[23-24, 29-34]。

$(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0.5, 1.5, 3.0)合金的微观组织、元素分布及晶体取向如图 2 所示。图 2a~c 中占比最

中国知网　https://www.cnki.net

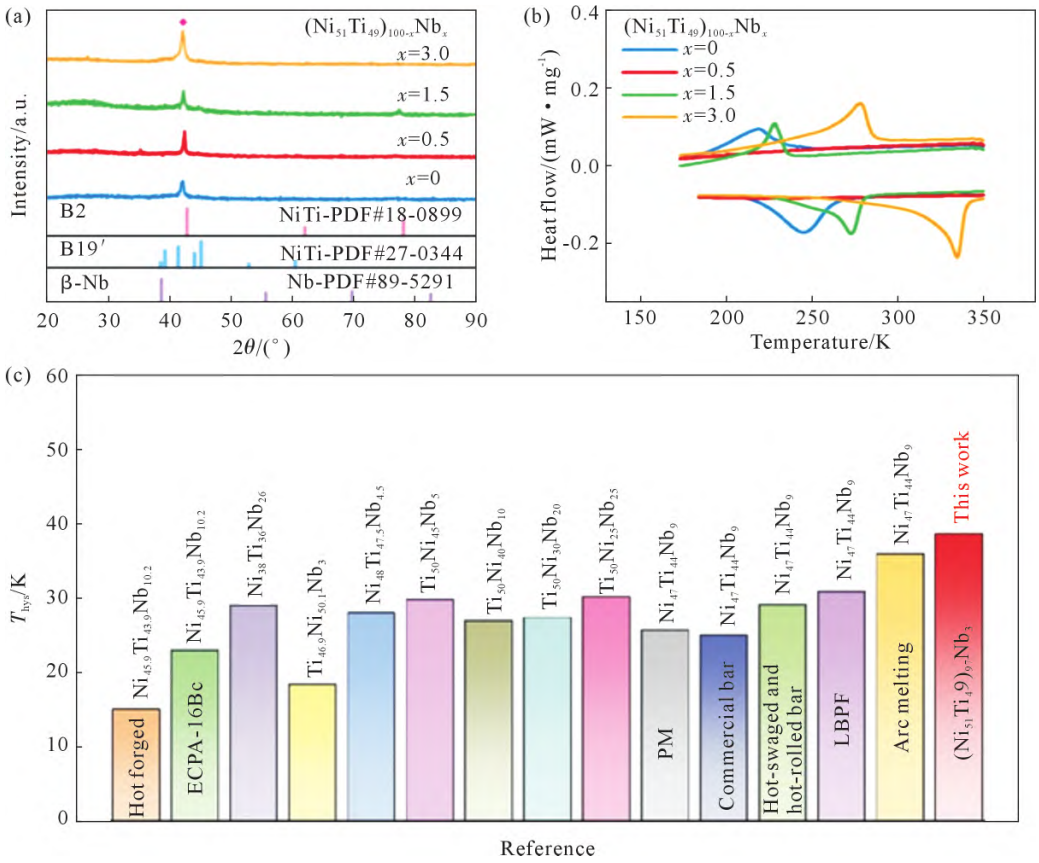

图 1 $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0, 0.5, 1.5, 3.0)合金的相组成与相变行为:(a) XRD 图;(b) DSC 曲线;(c) $(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金与其他已报道的 NiTiNb 合金相变温度滞后的比较[23-24, 29-34]

Fig.1 Phase and phase transformation behavior of $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$ (x=0, 0.5, 1.5, 3.0): (a) XRD patterns; (b) DSC cooling-heating curves; (c) comparison between the transformation temperature hysteresis of the $(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ alloys and other reported NiTiNb alloys[23-24, 29-34]

大的暗色区域为固溶了 Nb 的 B2 相,颜色较亮的区域代表腐蚀后出现的晶界。在$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金中观察到与其他 3 种合金不同的明亮相, 如图 2d 所示,为进一步研究该相的组成,进行了 EDS 分析。图 2e 是图 2d 中红框区域内放大图,图 2f~h 为图 2e 中黄色箭头指向区域内的元素分布。EDS 结果显示,较亮的区域中出现了 Nb 元素的富集,结合上述 XRD 结果,确定其为富 Nb 的 β-Nb 相,而较暗区域则为 B2基体相。当 Nb 含量较低时(例如 x=0.5 和 1.5),未观察到 β-Nb 相。根据伪二元合金的相图和先前研究[27, 31, 35-36],可推断 NiTi 合金中 Nb 的固溶度小于4%。由于有限的固溶度以及熔炼时的快速冷却,$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金发生非平衡凝固,在此过程中析出 β-Nb 相。在马氏体相变过程中,富 Nb 相会增加局部应力,促使晶格剪切的发生,从而导致升高 M_s,因此图 1b 中 $(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金的 M_s 最大[37-38]。已有研究表明,这些富 Nb 相在冷却过程中会阻碍马氏体生长, 并在升温过程中稳定奥氏体/马氏体界面,从而抑制合金中的马氏体相变,扩宽相变温度滞后[23]。因此,在 4 种合金中,$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金的 T_{hys} 最大。

为了避免合金的强织构对其力学性能的影响,采用 EBSD 分析合金的晶体取向,4 种不同成分合金试样的 EBSD 图如图 2i~l 所示。结果表明 $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0, 0.5, 1.5, 3.0)合金均为各向同性。

2.2 压缩力学性能

优异的力学性能对于形状记忆合金的应用至关重要[39]。通过在室温下对$(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0, 0.5, 1.5, 3.0)合金进行压缩实验,以评估该合金的力学性能。根据图 3a_1~a_4 中的单轴压缩应力–应变曲线显示,合金存在 B2 相向 B19′相转变的相变平台[40]。单轴应力–应变曲线可分为 4 个阶段[41-42]:第 I 阶段,奥氏体发生弹性变形,应力与应变呈线性增加,直至达到奥氏体屈服强度;第 II 阶段,随着应力的进一步增大,合金发生马氏体相变,曲线趋于平缓;第 III 阶段,马氏体发生弹性变形;第 IV 阶段,当应力超过马氏体屈服强度,合金发生塑性变形,压缩强度下降直至试样断裂。从图中可以观察到,随着 Nb 的加入,合金的伸长率(ε)增加,而抗压强度(σ)略有下降,这是由于较高的 Nb 含量导致材料中出现了软韧的 β-Nb 相。

图 4 显示了经单向压缩后的断口形貌。4 种不同成分的合金断口呈现相似的宏观特征, 即断裂面

中国知网 https://www.cnki.net

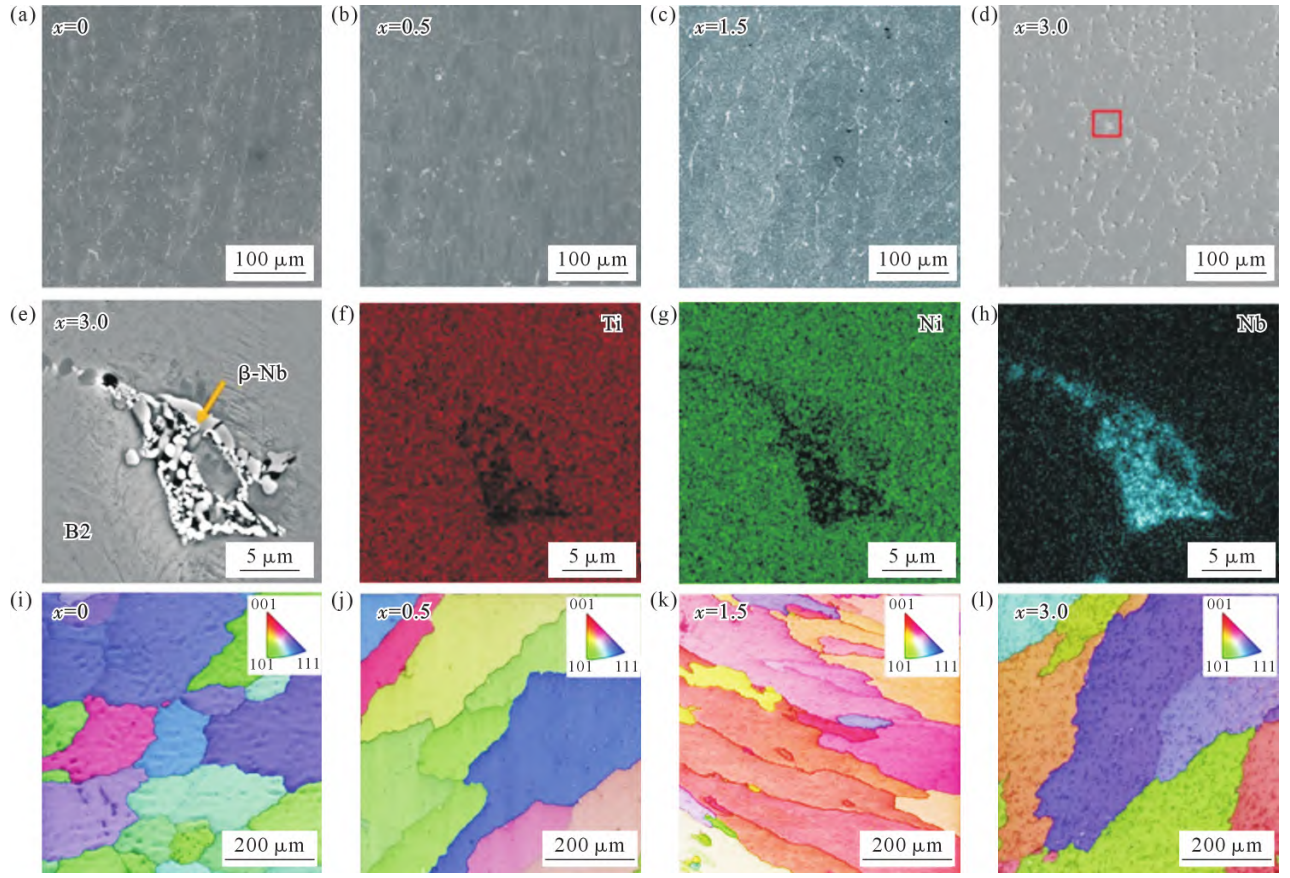

图 2 $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0, 0.5, 1.5, 3.0)合金的微观组织及晶体取向:(a~d) 合金微观组织图;(e) (d)的局部放大图;(f~h) Ti, Ni , Nb 元素分布;(i~l) 合金晶体取向

Fig.2 Microstructures and grain orientations of the $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$ (x=0, 0.5, 1.5, 3.0) alloys: (a~d) SEM images of the alloys; (e) high-magnification images of the (d); (f~h) elemental distributions of Ti, Ni, and Nb; (i~l) grain orientations of the alloys

与竖直方向呈 45°,这表明合金发生切断。断口具有撕裂棱和河流花样的特征,表明其为准解理断裂。随着 Nb 含量的增加,撕裂棱逐渐细密。其中$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$合金的撕裂棱最为细密,这是因为在压缩过程中 β-Nb 相引起应力集中,在应力增大时,β-Nb 相周围首先出现裂纹并不断扩展,导致合金断裂。

对$(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0, 0.5, 1.5, 3.0)合金分别进行了单循环和 10 次循环压缩实验,通过马氏体相变的临界应变确定$(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0, 0.5, 1.5, 3.0)合金的循环应变(ε_{cyc})值分别为 12%、9%、6%和 5%。利用单循环压缩分析合金室温下的超弹性,如图 $3b_1$~b_4 所示;通过 10 次循环压缩实验分析合金的循环稳定性,如图 $3c_1$~c_4 所示。在应力加载过程中,合金发生弹性变形和超弹性变形,并发生马氏体相变;卸载时发生其逆过程。在 4 种合金中,$(Ni_{51}Ti_{49})_{98.5}Nb_{1.5}$ 合金在室温下的残余应变(ε_r)最小,为 1.5%;$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金的残余应变较大,达到 3.88%。较大的残余应变是因为加载过程中 NiTiNb 合金中的 B2 基体相和 β-Nb 相均可发生塑性变形,而 β-Nb 相更易发生塑性变形,引起合金弹性能松弛,导致 NiTiNb 合金的残余应变增加[23];此外,室温下 B19′相的存在也会导致残余应变增大。图 $3c_1$~c_4 为去除第一次循环压缩的残余应变后的第 2~10 次循环压缩应力–应变曲线。由图可知,$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金的循环稳定性最佳,通过预变形处理可进一步提升其稳定性。

通过加热循环压缩后的试样来分析合金的形状记忆效应,并定量计算了可恢复应变、不可恢复应变和形状记忆效应应变随 Nb 含量的变化,如图 5 所示。图中 ε_{re}、ε_{SME} 和 ε_{ir} 分别对应可恢复应变、形状记忆效应应变和不可恢复应变,其中可恢复应变包括上文中的弹性应变(ε_E)和超弹性应变(ε_{SE});图 5b 中应变数字下标表示循环次数。从图中可以观察到,随着循环次数的增加,形状记忆效应应变增大,可恢复应变减小,不可恢复应变增大,这是由于每次循环压缩引起的应力诱导马氏体相变均会产生位错滑移和残余马氏体[28,43],并且这些残余马氏体会随循环次数的增加而逐渐积累。在卸载后,存在的形状记忆效应应变在加热至逆马氏体相变结束温度(reverse martensitic transformation finish temperature, A_j)以上时可以恢复;但当施加应变较大时,加热后会存在不可恢复应变,即残余应变不能完全恢复。

图 5b 显示了每种应变所占比例,4 种合金的总

中国知网　https://www.cnki.net

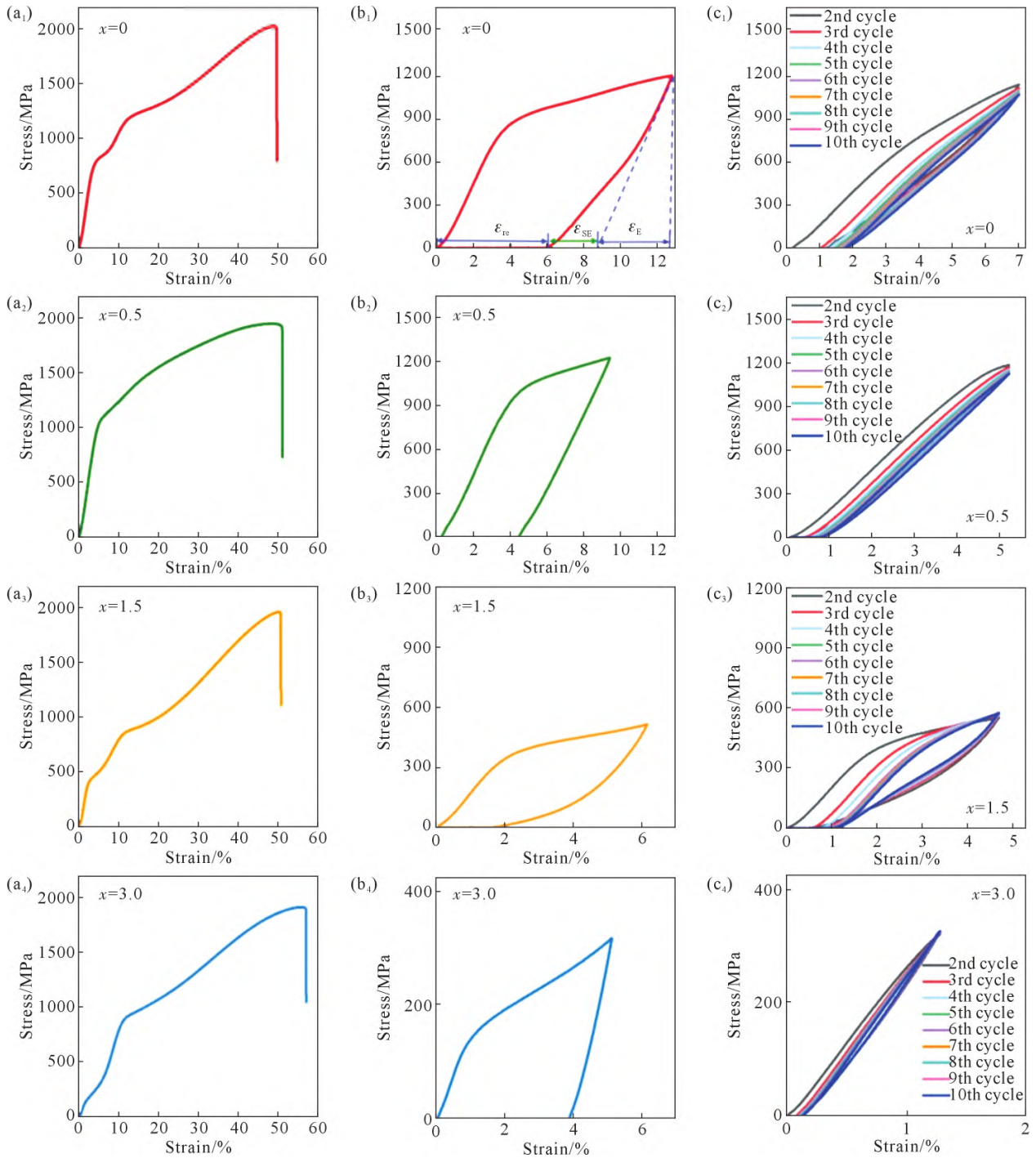

图 3 $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$($x$=0, 0.5, 1.5, 3.0)合金在室温下的压缩应力–应变曲线：(a_1~a_4) 单轴压缩应力–应变曲线；(b_1~b_4) 单次循环压缩应力–应变曲线；(c_1~c_4) 第 2 次至第 10 次循环压缩应力–应变曲线

Fig.3 Compression stress-strain curves of $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$ (x=0, 0.5, 1.5, 3.0) alloys at room temperature: (a_1~a_4) uniaxial compression stress-strain curves; (b_1~b_4) single-cycle compression stress-strain curves; (c_1~c_4) cycle compression stress-strain curves from the second to tenth cycles

恢复率相似，形状记忆效应应变与可恢复应变呈负相关。4 种合金的总压缩恢复率(η=1−$\varepsilon_{ir}/\varepsilon_{cyc}$)均超过94%，其中$(Ni_{51}Ti_{49})_{98.5}Nb_{1.5}$ 和$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 的总恢复率达到 99.9%；而 $Ni_{51}Ti_{49}$ 和$(Ni_{51}Ti_{49})_{99.5}Nb_{0.5}$ 合金的恢复率低于 99%，这与其较大的循环应变有关。一般而言，当 NiTi 合金应变低于 8%时，恢复率可达 100%[45]，而本研究中 $Ni_{51}Ti_{49}$ 和$(Ni_{51}Ti_{49})_{99.5}Nb_{0.5}$ 合金的循环应变均超过 8%。在 4 种合金中，$Ni_{51}Ti_{49}$，$(Ni_{51}Ti_{49})_{99.5}Nb_{0.5}$ 和$(Ni_{51}Ti_{49})_{98.5}Nb_{1.5}$ 合金均表现出较高的室温应变恢复率(>50%)，而$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金的室温应变恢复率约为 24%，但也与先前报道的高 Nb 含量合金的应变恢复率持平[44]。

将$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金的抗压强度和 T_{hys} 与先前报道的 NiTiNb 合金进行了对比，结果如图 5c所示[24,36,45-46]。$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金的抗压强度高达 1 912 MPa，T_{hys} 为 38.7 K，超过了其他文章中的报道结果。

中国知网 https://www.cnki.net

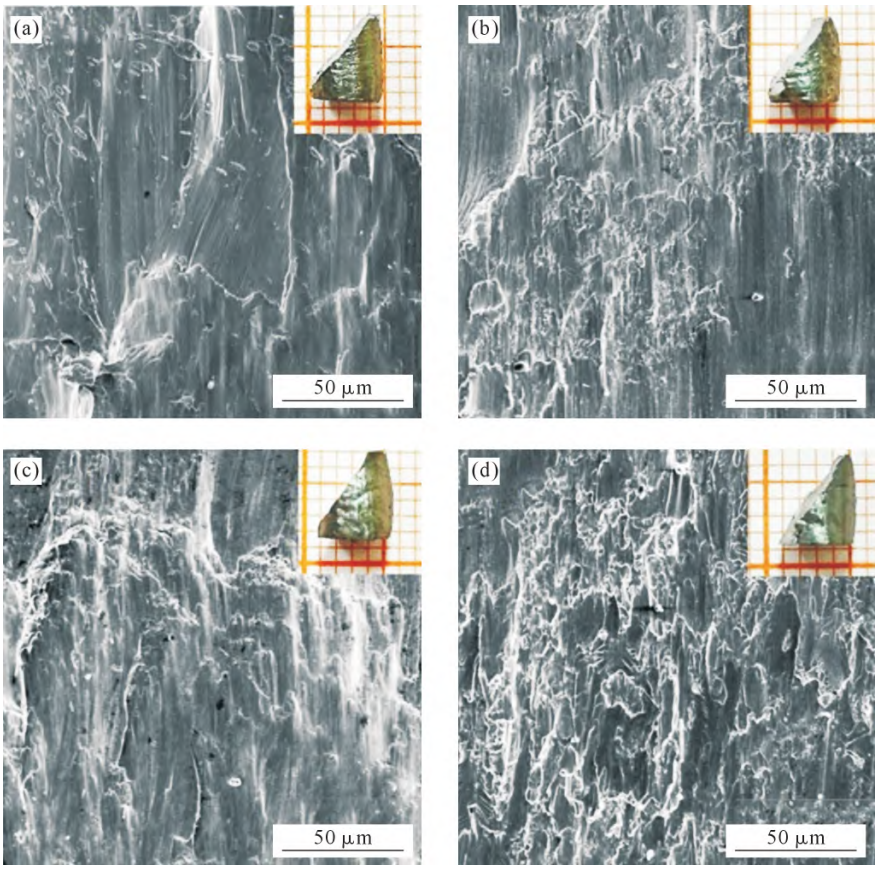

图 4 $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$ 合金室温压缩断口形貌图：(a) x=0; (b) x=0.5; (c) x=1.5; (d) x=3.0

Fig.4 SEM images of fracture surfaces of $(Ni_{51}Ti_{49})_{100-x}Nb_x$ alloys at room temperature: (a) x=0; (b) x=0.5; (c) x=1.5; (d) x=3.0

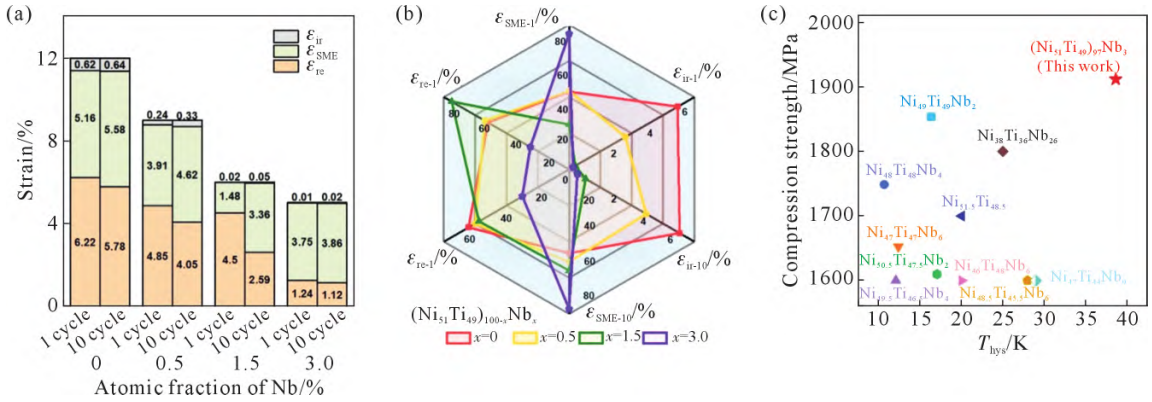

图 5 预变形前应变、应变比的变化及本研究的 T_{hys} 及抗压强度与报道合金的比较：(a) 应变随 Nb 含量的变化；(b) 应变比随 Nb 含量的变化；(c) 本研究的 T_{hys} 及抗压强度与先前报道的合金的比较[24,36,45-46]

Fig.5 The variations in strains before predeformation and strain ratios, and comparisons of compression strength and T_{hys} between this work and reported alloys: (a) variation in strain with Nb content; (b) variation in strain ratio with Nb content; (c) comparison of compression strength and T_{hys} between this work and reported alloys[24,36,45-46]

3　结论

(1)当 Nb 含量低于 3%时，Nb 可完全固溶在NiTi 基体中，Nb 含量达到 3%时，合金中会出现富Nb相；随着 Nb 含量的增加，相变温度滞后逐渐增大，合金的伸长率提高且临界应变和临界应力逐渐减小。

(2)在研究的 4 种低铌合金中，$(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 合金具有最佳的综合性能，其在预变形前表现出最大的相变温度滞后 38.7 K，超过了多数已报道的高铌 NiTiNb 合金，并且低铌合金 $(Ni_{51}Ti_{49})_{97}Nb_3$ 不仅具有高抗压强度(1 912 MPa)，应变总恢复率(99.9%)，在预变形后表现出良好的循环稳定性。

参考文献：

[1] OLIVEIRA J P, MIRANDA R M, BRAZ FERNANDES F M. Welding and joining of NiTi shape memory alloys: A review[J]. Progress in Materials Science, 2017, 88: 412-466.

[2] KIM M S, HEO J K, RODRIGUE H, LEE H T, PANÉ S, HAN M W, AHN S H. Shape memory alloy (SMA) actuators: The role of material, form, and scaling effects[J]. Advanced Materials, 2023, 35(33): 2208517.

中国知网　https://www.cnki.net

[3] MOHD JANI J, LEARY M, SUBIC A, GIBSON M A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. Materials & Design, 2014, 56: 1078-1113.

[4] HUA P, XIA M L, ONUKI Y, SUN Q P. Nanocomposite NiTi shape memory alloy with high strength and fatigue resistance[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16: 409-413.

[5] 吴佩泽,贺志荣,刘康凯,冯辉,杜雨青. TiNi 基形状记忆合金合金化研究进展[J]. 铸造技术,2017, 38(12): 2791-2795.
WU P Z, HE Z R, LIU K K, FENG H, DU Y Q. Research progress of alloying for TiNi-based shape memory alloys[J]. Foundry Technology, 2017, 38(12): 2791-2795.

[6] YANG S Y, ZHANG F, WU J L, LU Y, SHI Z, WANG C P, LIU X J. Superelasticity and shape memory effect in Cu-Al-Mn-V shape memory alloys[J]. Materials & Design, 2017, 115: 17-25.

[7] 刘旭,涂燕玲,胡碧艳,游新月,汪龙霞,宋王翼,邵君麒,邓声华, 李瑞迪. 激光熔化沉积成形 Cu-Al-Mn-Ti 形状记忆合金组织与性能研究[J]. 有色金属材料与工程,2023, 44(5): 60-67.
LIU X, TU Y L, HU B Y, YOU X Y, WANG L X, SONG W Y, SHAO J Q, DENG S H, LI R D. Microstructure and properties of laser melting deposited formde Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloy [J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2023, 44(5): 60-67.

[8] LAI M J, LI Y J, LILLPOPP L, PONGE D, WILL S, RAABE D. On the origin of the improvement of shape memory effect by precipitating VC in Fe-Mn-Si-based shape memory alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 155: 222-235.

[9] MAO S C, LUO J F, ZHANG Z, WU M H, LIU Y, HAN X D. EBSD studies of the stress-induced B2-B19′ martensitic transformation in NiTi tubes under uniaxial tension and compression[J]. Acta Materialia, 2010, 58(9): 3357-3366.

[10] DERAKHSHANDEH M R, FARVIZI M, JAVAHERI M. Effects of high-pressure torsion treatment on the microstructural aspects and electrochemical behaviour of austenitic NiTi shape memory alloy[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2021, 25: 279-290.

[11] WANG H, NETT R, GUREVICH E L, OSTENDORF A. The effect of laser nitriding on surface characteristics and wear resistance of NiTi alloy with low power fiber laser[J]. Applied Sciences, 2021, 11(2): 515.

[12] KÖHL M, BRAM M, MOSER A, BUCHKREMER H P, BECK T, STÖVER D. Characterization of porous, net-shaped NiTi alloy regarding its damping and energy-absorbing capacity[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(6): 2454-2462.

[13] WANG L, RONG L J, YAN D S, JIANG Z M, LI Y Y. DSC study of the reverse martensitic transformation behavior in a shape memory alloy pipe-joint[J]. Intermetallics, 2005, 13(3-4): 403-407.

[14] OCHONSKI W. Application of shape memory materials in fluid sealing technology[J]. Industrial Lubrication and Tribology, 2010, 62(2): 99-110.

[15] SUI J H, GAO Z Y, LI Y F, ZHANG Z G, CAI W. A study on NiTi-NbCo shape memory alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 508(1-2): 33-36.

[16] HONG Z H, ZHOU Z F, LIU W B, YAN Y, FU D F, YAN S W. Analysis of walking rate for subsea pipelines neighbouring the pipeline end terminations/pipeline end manifolds[J]. Ocean Engineering, 2020, 218: 108087.

[17] JEE K K, HAN J H, JANG W Y. A method of pipe joining using shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 438-440: 1110-1112.

[18] TAMAI H, KITAGAWA Y. Pseudoelastic behavior of shape memory alloy wire and its application to seismic resistance member for building[J]. Computational Materials Science, 2002, 25(1-2): 218-227.

[19] ZHU L H, NING Q J, HAN W, ZHAO C. Seismic performance of self-centering concrete-filled square steel tubular column-to-steel beam connection equipped with SMA bolts[J]. Thin-Walled Structures, 2023, 183: 110351.

[20] WELI S S, VIGH L G. Blast reliability assessment and sensitivity analysis of steel MRFs equipped with NiTi SMA bolts[J]. Engineering Structures, 2023, 286: 116137.

[21] 李秋真,谢金娇,姜大强,崔立山. NiTiNb 记忆合金的温度记忆效应研究[J]. 功能材料,2023, 54(9): 9017-9021.
LI Q Z, XIE J J, JIANG D Q, CUI L S. Investigations of temperature memory effect of NiTiNb alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54(9): 9017-9021.

[22] PIAO M, OTSUKA K, MIYAZAKI S, HORIKAWA H. Mechanism of the A_s temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys[J]. Materials Transactions, JIM, 1993, 34(10): 919-929.

[23] ZHANG Y H, LI H, YANG Z W, LIU X, GU Q F. Microstructure evolution and shape memory behaviors of $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ alloy subjected to multistep thermomechanical loading with different prestrain levels[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 171: 80-93.

[24] LIU S F, HAN S, ZHANG L, CHEN L Y, WANG L Q, ZHANG L, TANG Y J, LIU J, TANG H P, ZHANG L C. Strengthening mechanism and micropillar analysis of high-strength NiTi-Nb eutectic-type alloy prepared by laser powder bed fusion[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 200: 108358.

[25] KANG G F, ZHANG H, MA Z Y, REN Y, CUI L S, YU K Y. Large thermal hysteresis in a single-phase NiTiNb shape memory alloy[J]. Scripta Materialia, 2022, 212: 114574.

[26] NAKAYAMA H, TSUCHIYA K, UMEMOTO M. Crystal refinement and amorphisation by cold rolling in tini shape memory alloys[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(8-9): 1781-1785.

[27] CHEN Y, JIANG H C, RONG L J, XIAO L, ZHAO X Q. Mechanical behavior in NiTiNb shape memory alloys with low Nb content [J]. Intermetallics, 2011, 19(2): 217-220.

[28] LIU W, ZHANG Y T, WANG B H, LIU S F, WANG Y, ZHANG L, ZHANG L, ZHANG L C, LU W J, WANG L Q. Achieving excellent Strength-ductility-superelasticity combination in high-porosity NiTiNb scaffolds via high-temperature annealing[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 206: 221-233.

[29] MEDEIROS M A R, DE ARAÚJO C J. Thermal, microstructural and elastic modulus behavior of $Ti_{50}Ni_{50-x}Nb_x$ (x=0-25 at.%) shape memory alloys obtained by plasma arc melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 866: 158970.

[30] YANG Z W, LI H, ZHANG Y H, LIU X, GU Q F, LIU Y L. ECAP

中国知网 https://www.cnki.net

based regulation mechanism of shape memory properties of NiTiNb alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 897: 163184.

[31] HE X M, RONG L J, YAN D S, LI Y Y. TiNiNb wide hysteresis shape memory alloy with low niobium content[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 371(1-2): 193-197.

[32] ZHAO X Q, YAN X M, YANG Y Z, XU H B. Wide hysteresis NiTi(Nb) shape memory alloys with low Nb content (4.5 at.%)[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 438-440: 575-578.

[33] SHU X Y, LU S Q, LI G F, LIU J W, PENG P. Nb solution influencing on phase transformation temperature of $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 609: 156-161.

[34] ZHENG H X, MENTZ J, BRAM M, BUCHKREMER H P, STÖVER D. Powder metallurgical production of TiNiNb and TiNiCu shape memory alloys by combination of pre-alloyed and elemental powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 463(1-2): 250-256.

[35] PIAO M, MIYAZAKI S, OTSUKA K, NISHIDA N. Effects of Nb addition on the microstructure of Ti-Ni alloys[J]. Materials Transactions, JIM, 1992, 33(4): 337-345.

[36] FAN Q C, SUN M Y, ZHANG Y H, WANG Y Y, ZHANG Y, PENG H B, SUN K H, FAN X H, HUANG S K, WEN Y H. Influence of precipitation on phase transformation and mechanical properties of Ni-rich NiTiNb alloys[J]. Materials Characterization, 2019, 154: 148-160.

[37] ZHANG Y T, LIU J, WANG L Q, WEI D X, LIU C X, WANG K S, TANG Y J, ZHANG L, LU W J. Porous NiTiNb alloys with superior strength and ductility induced by modulating eutectic microregion[J]. Acta Materialia, 2022, 239: 118295.

[38] WAITZ T, KAZYKHANOV V, KARNTHALER H P. Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM[J]. Acta Materialia, 2004, 52(1): 137-147.

[39] ALKAN S, SEHITOGLU H. Prediction of transformation stresses in NiTi shape memory alloy[J]. Acta Materialia, 2019, 175: 182-195.

[40] TIMOFEEVA E E, SURIKOV N Y, TAGILTSEV A I, EFTIFEEVA A S, PANCHENKO E Y, CHUMLYAKOV Y I. The orientation dependence of thermal and stress hysteresis at R-B19' martensitic transformation in aged $Ni_{50.6}Ti_{49.4}$ single Crystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 817: 152719.

[41] YANG Z W, LI H, ZHANG Y H, LIU X, GU Q F, LIU Y L, YANG J C. Comparative study on mechanical and shape memory properties of hot forged NiTiNb in axial and radial direction[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 836: 142717.

[42] SEHITOGLU H, KARAMAN I, ANDERSON R, ZHANG X, GALL K, MAIER H J, CHUMLYAKOV Y. Compressive response of NiTi single crystals[J]. Acta Materialia, 2000, 48(13): 3311-3326.

[43] 杨强军,阚前华,康国政,于超,董诗玉. 超弹性 NiTi 合金循环相变诱发塑性本构模型[J]. 功能材料,2015, 46(10): 10018-10022.
YANG Q J, KAN Q H, KANG G Z, YU C, DONG S Y. Constitutive model on cyclic transformation included plasticity of super-elastic NiTi alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(10): 10018-10022.

[44] LIU S F, LIU W, LIU J B, LIU J, ZHANG L, TANG Y J, ZHANG L C, WANG L Q. Compressive properties and microstructure evolution in NiTiNb alloy with mesh eutectic phase[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 801: 140434.

[45] ZHANG K, WANG X C, LI H X, ZHAO X T, ZHANG G Z, TAN C L, WANG Y X, LI B. Large thermal hysteresis enabled caloric batteries[J]. Applied Energy, 2025, 377: 124408.

[46] JIANG S Y, LIANG Y L, ZHANG Y Q, ZHAO Y N, ZHAO C Z. Influence of addition of Nb on phase transformation, microstructure and mechanical properties of equiatomic NiTi SMA[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25: 4341-4351.

中国知网 https://www.cnki.net