

NiTi合金超弹性和弹热冷却效应的微观组织演变

庞国鑫¹, 何祝斌², 林艳丽², 祖宇飞¹, 李细锋³, 付雪松¹, 周文龙¹, 陈国清¹

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室, 辽宁 大连 116085)

(2. 大连理工大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116085)

(3. 上海交通大学 材料科学与工程学院 塑性成形技术与装备研究院, 上海 200030)

摘要: 通过对具有不同马氏体含量、位错密度和晶粒尺寸的3种NiTi合金进行绝热循环加载试验, 研究了不同微观组织对NiTi合金变形过程中呈现出的超弹性、变形模式和弹热冷却效应的内在影响机制。结果表明, 大量位错和马氏体的存在以及小的晶粒尺寸可以降低NiTi合金超弹性功能退化的程度和局部不均匀变形的可能性, 但弹热冷却能力较弱, 并且应变值越小超弹性越好(最小 $\varepsilon_{\text{residual}}=0.23\%$), 弹热冷却能力越差(最大 $\Delta T_{\text{cooling}}=0.63\text{ K}$)。完全消除位错和马氏体以及增大晶粒尺寸可以获得较大的弹热冷却能力($\Delta T_{\text{cooling}}=25\text{ K}$), 但其功能退化现象严重(由25 K降至9.6 K, 下降61.6%)。通过400 °C/15 min退火工艺调控位错和马氏体含量以及晶粒尺寸, 既可以获得良好的超弹性和均匀的变形能力, 又可以得到可观的弹热冷却能力($\Delta T_{\text{cooling}}=7.2\text{ K}$), 同时可改善功能退化程度。

关键词: 微观组织; 超弹性; 弹热冷却; 相变

中图分类号: TG139⁺.6; TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)01-0213-09

1 引言

近年来, 原子比几乎相等的NiTi基形状记忆合金(SMA)因其独特的功能特性, 包括超弹性(superelasticity, SE)和形状记忆效应, 在各个行业受到了广泛关注^[1-4]。美国能源部最近发布的一份能源报告强调了NiTi基SMA在弹性热冷却(elastocaloric cooling, EC)效应方面的特殊特性^[5], 使其成为蒸汽压缩技术替代方案中最有前景的技术。这项技术在实现高系统效率方面显示出了巨大的潜力。因此, 大量的研究集中在探索NiTi基合金的EC特性上^[6]。最近有研究学者开发出了几个基于NiTi基合金EC特性的冷却设备原型^[7-9], 并以此作为传统蒸汽压缩制冷技术的替代品。这场技术革命有望为建立环境友好型社会作出重大贡献。

NiTi合金的SE和EC效应来自于微观非扩散型奥氏体B2(视为A)↔B19'(视为M)马氏体相变, 一般由施加的应力或温度引起。过去的一些文献报道已经进行了详细的研究来探索这种相转变过程^[10-19]。Wu等^[20]研究了加载状态(压缩或拉伸)、长期循环加载、应变局部化以及变形温度对5种单晶合金的EC效应的影响, 给出了一份关于形状记忆合金EC效应的权威总结。一些学者研究了应变速率对SE和EC的影响, 得出结论: SE和EC随着

应变速率的增加退化现象越严重^[15,21-24]。Zhang等人^[25]研究了应力振幅对SE的疲劳寿命的影响, 结果表明: SE的疲劳寿命与训练有关, 训练应力越大, 试样的疲劳寿命越长。在影响SE和EC的众多因素中, 晶粒尺寸是一个至关重要的点。Lin等^[11]研究了几个不同尺寸的纳米晶和非晶的EC效应, 发现细化晶粒和局部非晶化可以有效改善EC的循环稳定性。同样地, Chen等^[26]的研究也报道了相似的结果, 同时还指出细化晶粒可以改变SE和EC的循环稳定性, 但是以减小EC中的绝热冷却温度变化($\Delta T_{\text{cooling}}$)指标为代价。Zhang等^[27]通过添加Mn元素到NiTi合金, 获得了超过20 K的绝热冷却温度变化, 并具有90 K宽的温度窗口。Chen等^[28]通过添加2种合金元素Cu和Al, 获得较好的SE和EC循环稳定性, 直到5000个循环加载才出现功能退化现象。Wang^[29]和Xiao^[30]等通过在材料内部生成位错网络, 然后利用低温时效析出相Ni₄Ti₃改善了NiTi合金的SE的超弹性循环稳定性。虽然现有的文献报道了大量关于NiTi合金SE和EC的研究, 但是在分析影响SE和EC效应的因素时, 许多都集中在单个变量对其影响机制的研究, 如晶粒尺寸^[11, 31-34]、合金元素^[35-36]或变形温度^[20]。很少有研究探讨2个或多个因素的耦合影响, 特别是影响SE和EC效应的微观组织方面的因素, 如位错密度、初始马氏体含量和晶粒尺

收稿日期: 2025-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(U1908229, 52075073)

作者简介: 庞国鑫, 男, 1992年生, 博士, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室, 辽宁 大连 116085, E-mail: 1007542553@qq.com

寸。因此,进一步研究多种因素的相互作用并理解其对 SE 和 EC 效应影响的内在机制,进而找到一种既能实现良好的 SE 又能获得较大 EC 效应的微观组织状态是一件非常具有价值的事情。

本研究以最常用的 NiTi 合金轧制板材为研究对象,旨在探讨微观组织因素(即位错密度、初始马氏体含量和晶粒尺寸)对 NiTi 合金的超弹性 SE、变形模式和 EC 的内在影响机制,以便为 NiTi 合金的设计和开发提供参考依据,从而优化其在不同应用场景中的性能。

2 实 验

商业化的多晶超弹性 NiTi 合金冷轧板由西安和信泰金属制品有限公司提供。该合金的成分为: Ni (54.56wt%)、Ti (45.15wt%)、Al (0.16wt%)、Cr (0.07wt%) 和 Fe (0.05wt%)。通过不同的热机械处理制备了 3 种不同微观组织的样品:(1)来料冷轧态(cold roll, CR);(2)来料冷轧态+退火(cold roll+anneal, CA),即将冷轧样品在 400 °C 下退火 15 min,以提高循环稳定性和释放轧制残余应力;(3)固溶处理(solution treatment, ST),即将来料冷轧态样品 850 °C 下在管式炉中进行 1 h 的固溶热处理,然后缓慢冷却。采用电火花加工平面狗骨形状样品,沿轧制方向切割了尺寸为 40 mm(标距长度)、8 mm(宽度)、0.6 mm(厚度)的拉伸试样。切割后,使用砂纸去除样品边缘表面的切割痕迹,以防止加载-卸载过程中形成裂纹源,并避免实验结果偏差。上述 3 种类型样品的相变温度通过差示扫描量热法(DSC)在 10 °C/min 的加热和冷却速率下进行测量。DSC 测试样品使用钻石慢速切割机获得。

为了观察在循环加载过程中残余应变 $\epsilon_{\text{residual}}$ 和绝热冷却温度变化 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 的演化,每个样品进行了 50 次单轴循环加载测试。加载-卸载应变速率为 $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$,以实现应变控制下的绝热条件。3 组样品分别在最大应变为 2%、5% 和 8% 时进行了测试。在加载之前,对样品施加了一定的预载荷(25~30 MPa),以避免卸载结束时由残余应变引起的压缩。所有测试样品均在常温下进行。借助于数字图像相关(digital image correlation, DIC)和红外热成像(infrared thermal imager, IR)技术,观察材料在绝热循环加载过程中应变场和温度场的变化。超弹性 SE 和弹热冷却效应 EC 的评估基于 2 个性能指标:残余应变 $\epsilon_{\text{residual}}$ 和绝热冷却温度变化 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 。使用 DIC 以 10 Hz 的曝光频率记录了拉伸样品平行段长度上的表面变形历史。用于 DIC 测量的样品一侧表面覆盖了黑白点状图案,另一侧覆盖了哑光黑漆,以增加 IR 测量的发射率。采用扫描电子显微镜(SEM)对微观组织进行表征,并使用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD)进行了样品的晶体结构分析,靶材为 Cu 靶。用于 SEM 观察时用

的腐蚀剂体积比为 HF:HNO₃:H₂O=1:4:5。

3 结果与讨论

3.1 微观组织

图 1 显示了 3 种测试样品的 DSC 行为,相应的相转变温度如表 1 所示。表 1 中的 A_s 、 M_s 、 R_s 和 A_f 、 M_f 、 R_f 分别代表奥氏体、马氏体和中间相 R 的相变起始和终止温度。从图 1 可以看出,3 种测试样品的相变行为有着明显的区别。对于 CR 样品,在冷却过程中未检测到显著的相转变峰,而在加热过程中存在着一个并不明显的相转变峰。实际上,CR 样品在冷轧过程中由于大量的塑性变形,在样品内部留下了高密度的位错,这些位错阻碍了奥氏体和马氏体之间界面在相变过程中的移动,导致相变延迟^[17]。相比之下,CA 样品在冷却和加热过程中分别表现出明显的单一相转变峰。此外,ST 样品在冷却过程中检测到 2 个相转变峰,这是发生了两步相转变(A→R→M)的结果^[37-38](R 代表由 A→M 转变过程中的中间相)。这种现象的发生可能与慢速炉冷过程中形成的纳米级 Ni₄Ti₃析出物^[39]有关。结合图 1 和表 1 中的数据可以得出,3 个样品在室温条件下进行循环加载试验时,样品不会发生由温度引起的相转变。因此,循环加载过程中呈现出的超弹性性能和弹热冷却温度变化是由应力引起的。

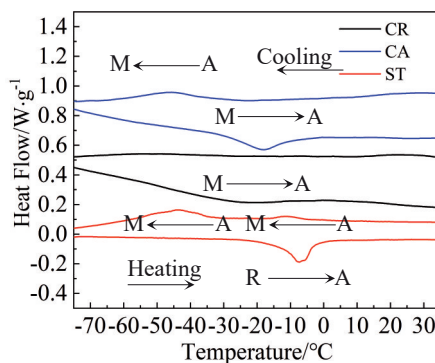


图 1 3 个样品的相转变行为

Fig.1 Phase transformation behaviors of three samples

表 1 3 个样品的相变温度

Table 1 Phase transformation temperatures of three samples (°C)

| Sample | CR | CA | ST |
|--------|-----|-----|-----|
| R_s | - | - | -5 |
| R_f | - | - | -17 |
| M_s | - | -24 | -33 |
| M_f | - | -65 | -55 |
| A_s | -48 | -34 | -25 |
| A_f | 0 | 0 | 2.2 |

图2显示了3个样品的SEM和XRD测试结果。从图中可以看出,在CR样品中(图2a),一些晶粒在腐蚀剂的侵蚀下表现出不均匀的凹陷,这种现象是由于样品内部存在的高密度位错和残余应力造成的。除此以外,在晶粒内部还可以观察到许多密密麻麻平行排列的层片状B19'变体。并且不同晶粒内部的B19'变体排列的方向不同,这是因为B2→B19'转变过程中存在着12种变形矩阵^[40]。与CR样品相比,可以发现CA样品(图2b)经过退火处理以后,内部的层片状B19'变体明显长大并粗化,导致密度降低和晶粒尺寸增大。与CR和CA两个样品相比,ST样品内的层片状B19'完全消失,主要由等轴的B2组成,如图2c所示。图2d显示了3个样品在室温下关于B2相的XRD图谱。3个样品关于B2相的峰值强度明显不同,ST样品峰值强度最强,CA样品其次,CR样品最弱。事实上峰值强度反映了样品内部B2相含量从低到高的顺序:CR<CA<ST。基于上述分析,可以得出以下结论:(1)使用Image Pro Plus软件测量了CR、CA和ST样品SEM图中的晶粒尺寸(D),发现分别为 25 ± 1 、 41 ± 1 和 $55\pm1\text{ }\mu\text{m}$;(2)由图2d可以看出,3个样品具有不同的B2相的峰值强度,峰值强度从侧面反应了B2相的体积分数。峰值强度越强,B2体积分数越高,相应地,马氏体体积分数越低。再结合3个样品SEM的形貌,可以得出结论:3个样品内部马氏体含量从低到高为ST<CA<CR;(3)结合3个样品的SEM照片和热处理条件,可以推断出:3个样品内部的位错密度从低到高为ST<CA<CR。需要说明的是关于位错密度、马氏体含量的结论是根据SEM照片和热处理条件得出的定性结论,没有进行

直接的定量计算。

3.2 超弹性响应

图3所示为3个样品在绝热循环加载条件下的应力-应变曲线。从图中可以发现:(1)所有样品的残余应变刚开始不断增加,这被称为超弹性退化现象^[41]。在经历了一定的循环加载后,残余应变很快便达到了饱和稳定状态,不再增加,样品的力学响应也达到了稳定状态,这种现象被称为NiTi合金的机械训练效应^[25];(2)随着最大应变值的增加,样品在稳定状态下的残余应变值 ϵ_{max} 也增加;(3)随着循环加载次数的增加,ST样品的应力-应变曲线从非线性变为几乎线性,没有出现典型的应力平台。相反,CR和CA样品在给定的3个最大应变值下表现出几乎相同的行为,其特征是加载-卸载曲线几乎呈线性,并且CR和CA样品的超弹性退化现象明显弱于ST样品。

图4为CR、CA和ST样品在50个循环加载下的应变场图片(第1循环)。可以发现,CA和CR样品呈现出了相对均匀的变形模式,而ST样品的应变场呈现出了典型的不均匀的吕德斯带变形模式。造成这种现象的原因在于ST样品具有与CR和CA样品完全不同的微观组织。ST样品在变形过程中完全没有受到先前已经存在于样品内部的稳定片状马氏体和位错的影响,完全是一种奥氏体受力变形的过程。而对于CR和CA样品来讲,其变形模式受到已经存在于样品内部片状马氏体和位错的影响。马氏体的存在会使奥氏体发生相变时优先在已经存在的马氏体上形核,大量的片状马氏体的存在有利于均匀形核。位错的存在会提高相变的初始应力,降低相变

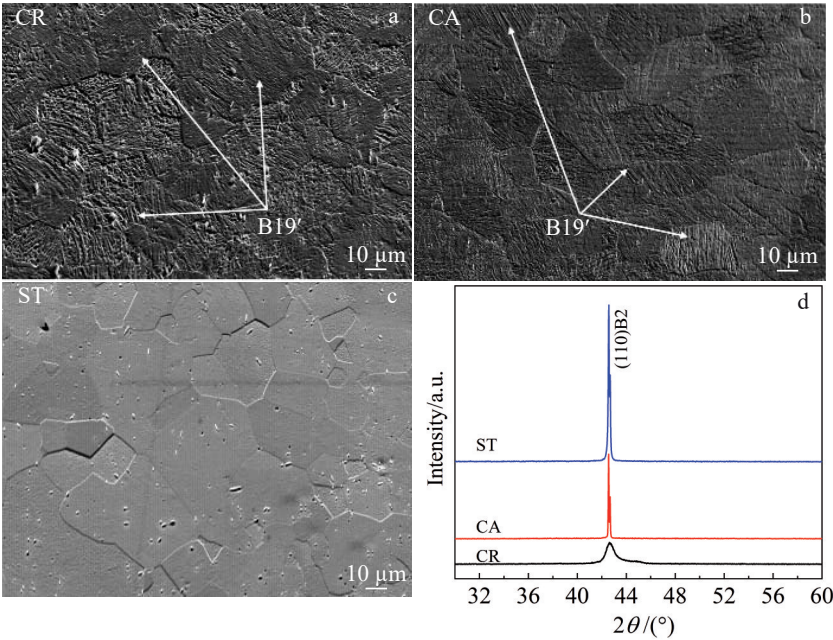


图2 3个样品的微观组织和XRD图谱

Fig.2 SEM images (a-c) and XRD patterns (d) of three samples: (a) CR, (b) CA, and (c) ST

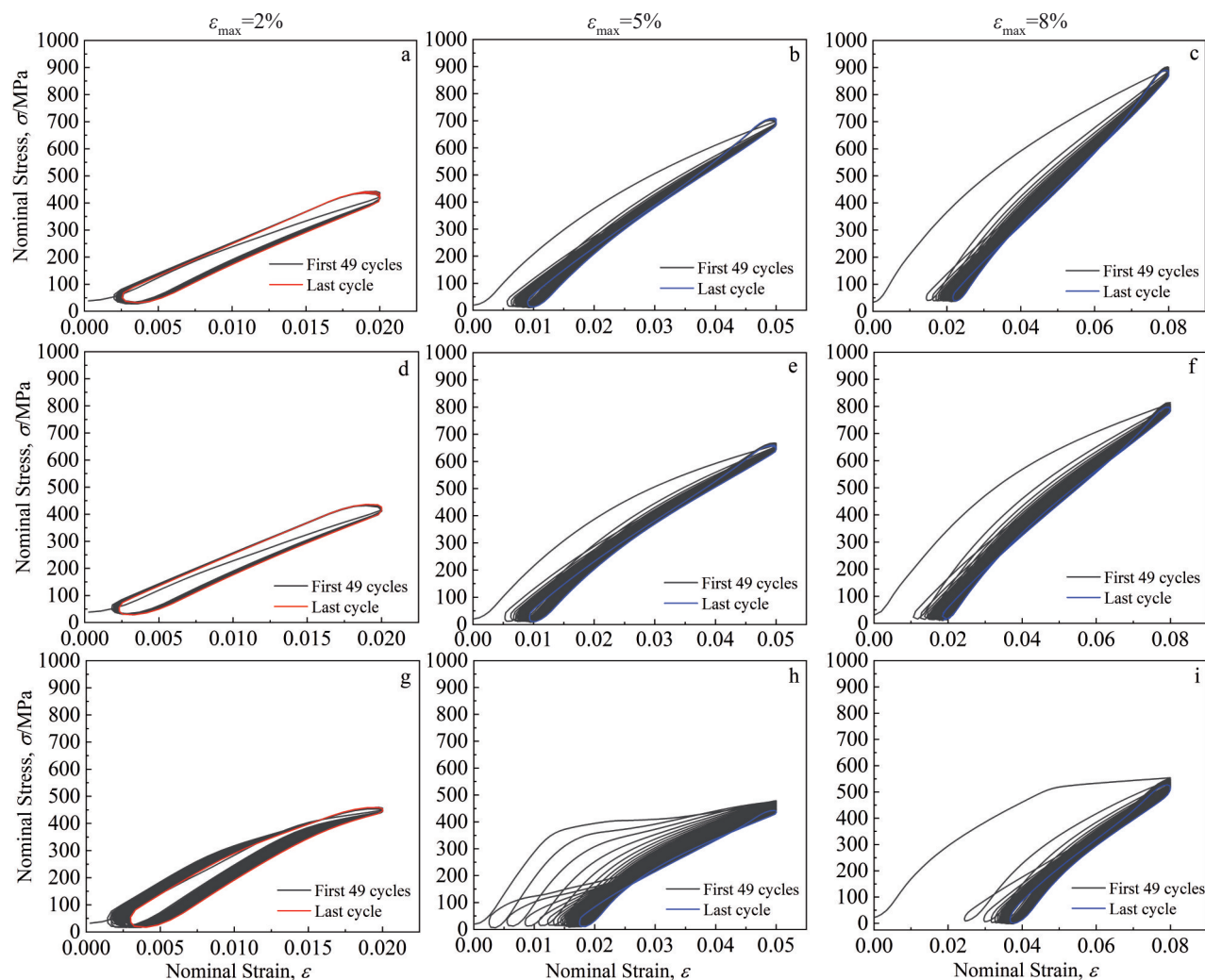


图3 CR、CA和ST样品在50个绝热循环加载条件下的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of CR (a-c), CA (d-f) and ST (g-i) samples under 50 adiabatic cyclic loading conditions

发生的概率。仔细观察可以发现,随着最大应变值的增加(2%→5%→8%),CA样品具有比CR样品更加均匀的应变场。对于CA样品来讲,位错密度的降低和较大的晶粒尺寸使更多区域的奥氏体相变初始应力降低。因此,随着最大应变值的增加,更多的奥氏体便参与了相转变过程。从而使变形过程呈现多发形核,同时已经存在的马氏体也有利于均匀形核。而对于CR样品来讲,虽然大量马氏体的存在有利于均匀形核,但是高位错密度大大提高了相转变的初始应力,降低了相转变发生的可能性。因此,CA样品呈现出了比CR样品更加均匀的变形过程。

图5所示为3个样品的残余应变在50个加载循环的演化,样品后面的数字表示最大应变值。从图中可以发现几个明显的现象:(1)最大应变值越大,残余应变退化越严重,即超弹性性能退化越严重;(2)当 $\varepsilon_{\max}=2\%$ 时,3个样品几乎呈现出了完美的超弹性行为,残余应变值几乎可以忽略;(3)当 $\varepsilon_{\max}=5\%$,3个样品在经历了一定的循

环加载后,残余应变快速达到饱和,变得相对稳定。然而,相比于另外2个样品,ST样品表现出了最差的超弹性性能,超弹性性能退化最严重(由25 K降至9.6 K,下降61.6%)。有趣的是,CR和CA样品呈现出了一样的超弹性性能;(4)当 $\varepsilon_{\max}=8\%$ 时,3个样品的超弹性性能好坏的顺序为ST<CR<CA。从以上结果可以推断,在不同的最大应变值下,3个样品的超弹性性能并没有一个统一的规律,这意味着其内在的形变超弹性的相变机制是不同的。事实上,绝热循环加载条件下决定样品超弹性性能的是位错的累积程度。而当位错的累积达到一个临界值时(即位错累积达到饱和),位错的累积便不再进行。这里需要说明的是,样品内部位错的来源分为2种:一种是样品内部预先存在的位错,一种是循环加载过程中因奥氏体和马氏体晶格的不相容性而产生的位错。而决定位错的累积程度主要有四方面的因素:(1)样品内部预先存在的位错。预先存在的位错密度越低,在循环加载过程中产生的位错数量就越多;(2)样品内部预先存在的层

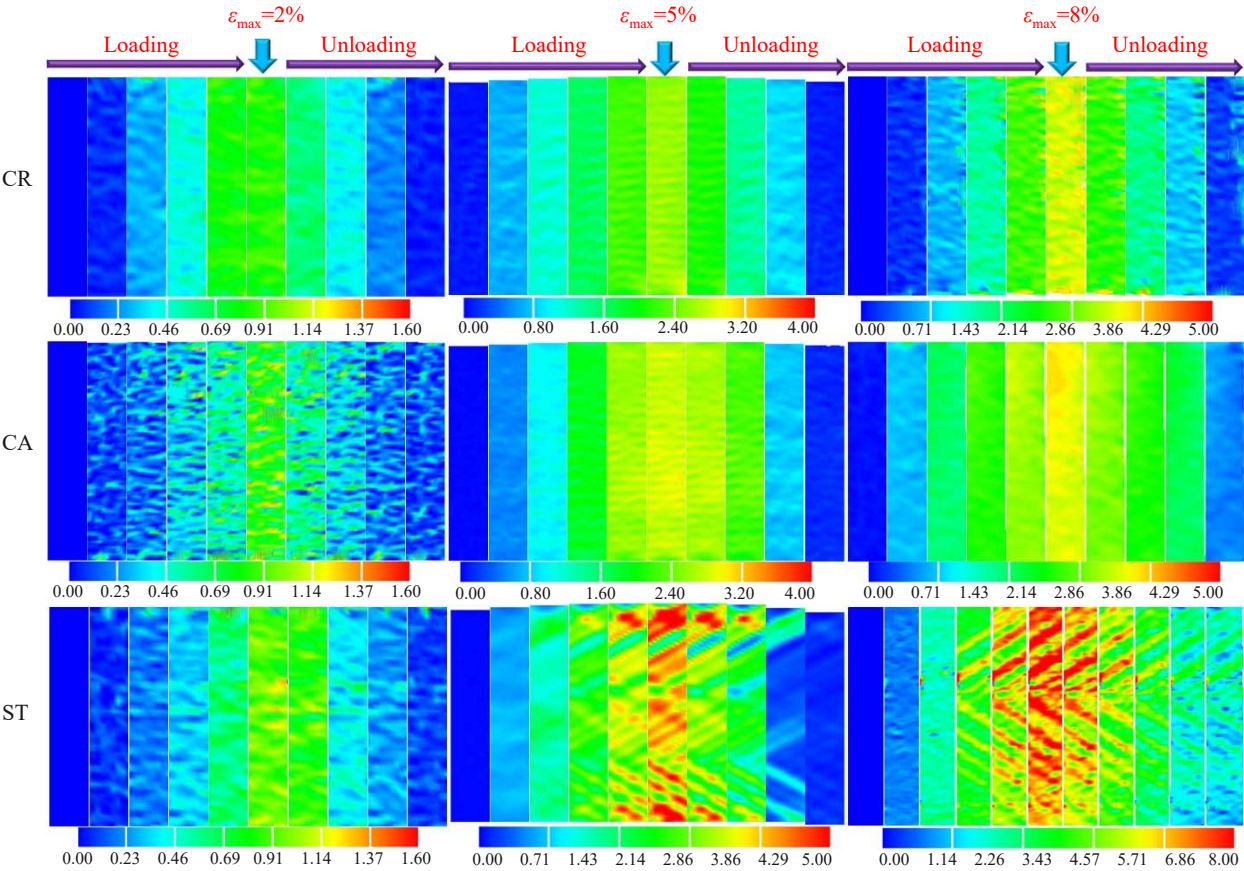


图 4 CR、CA 和 ST 样品在循环加载(第 1 循环)下的应变场图片
Fig.4 Strain field images of CR, CA, and ST samples under cyclic loading (first cycle)

片状稳定的马氏体的含量。层片状马氏体的存在会阻碍相转变界面向前移动,从而减少位错的累积速率;(3)晶粒尺寸。晶粒尺寸越大,相转变临界应力越小,发生相转变的可能性越大,位错累积也就越快;(4)施加的最大应变值 ϵ_{\max} 。最大应变值越大,参与相转变的奥氏体体积分数越多,从而增加了由于奥氏体和马氏体晶格不相容性而产生的位错。因此,上述 3 个样品在不同最大应变值条件下呈现出的不同超弹性性能可以解释如下:

当 $\epsilon_{\max}=2\%$ 时,此时的应变值较小,没有达到使大量

的奥氏体参与相转变的临界应变,即参与相转变的奥氏体体积分数较小。因此,由于奥氏体和马氏体晶格不相容性产生的位错数量微乎其微。应该来说,此时 3 个样品的应变状态处于材料的弹性应变区。所以 3 个样品呈现出了相似的超弹性行为。

当 $\epsilon_{\max}=5\%$ 时,此时的应变值已经超过奥氏体相转变的临界应变值。而在 3 个样品中,ST 样品由于热处理造成大量内部的位错和稳定的层片状马氏体完全消失。除此以外,较大的晶粒尺寸降低了相转变所需的临界应力,促进了相转变的发生。再加上 ST 样品不均匀的吕德斯带变形,增加了由于奥氏体和马氏体晶格不相容性产生位错的概率。因此,ST 样品的残余应变在 3 个样品中最大,超弹性退化现象最严重。理论上,3 个样品超弹性的退化程度从高到低的顺序为 ST>CA>CR。因为循环加载过程中位错的累积速率与样品中预先存在的位错和稳定的层片状马氏体含量以及晶粒尺寸成反比。然而事实却是 CR 和 CA 样品在稳定阶段表现出了相似的超弹性行为。这一结果可归咎于几个因素:(1)预先存在的位错含量的变化。相比于 CR 样品,CA 样品内部位错含量的减少确实会减少残余应变,但同时也减少了样品内部位错累积的饱和度,从而增加了位错的累积速率,残余应变

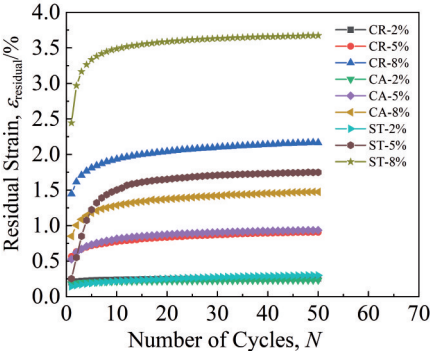


图 5 样品残余应变 $\epsilon_{\text{residual}}$ 随着循环数(N)演化
Fig.5 Evolution of $\epsilon_{\text{residual}}$ of samples with the number of cycles (N)

增加;(2)稳定的层片状马氏体含量的变化。退火处理减少了CA样品内部预先存在的马氏体含量,这对于相转变界面的向前移动是有利的,从而减少了残余应变的累积;(3)晶粒尺寸。退火处理不仅增加了CA样品的晶粒尺寸,降低了相转变应力,同时也使消失的那部分马氏体转变成了奥氏体,从而有更多体积分数的奥氏体参与了相转变,也就意味着有更多因为奥氏体和马氏体晶格不相容性而产生的残余应变。需要说明的是相比于CR样品,CA样品中马氏体含量的变化对减少残余应变的贡献程度与其内部位错含量和晶粒尺寸的变化对增加残余应变的贡献程度相当。所以以上3个因素的耦合作用使得CA样品呈现出了与CR样品一样的超弹性行为。

当 $\varepsilon_{\max}=8\%$ 时,此时的应变值已使大量的奥氏体参与了相转变过程。在这种情况下,决定样品内部位错累积程度的是奥氏体的体积分数。换句话说,奥氏体体积分数对残余应变的大小起到了主导作用。因此,相比于另外2个样品,ST样品的相转变临界应力大大降低,意味着在当前应变值条件下ST样品中几乎所有的奥氏体都参与了相转变过程,这加速了残余应变的累积,从而产生了最大的残余应变和最差的超弹性退化现象。虽然退火处理减少了CA样品内部马氏体的体积分数,增加了奥氏体的体积分数。理论上,CA样品要比CR样品有更多的奥氏体参与相转变,从而增加残余应变。但是CR样品内部大量位错和层片状马氏体的存在使得奥氏体和马氏体相转变界面产生了更多的晶格畸变,导致了更多的残余应变产生。应该来说,CR样品中存在的位错和层片

状马氏体对增加残余应变的贡献程度要高于CA样品由于退火处理减少的残余应变贡献程度。所以,CR样品呈现出了比CA样品更差的超弹性退化现象。

3.3 弹热冷却效应

作为未来固体制冷技术的重要研究对象,NiTi合金的弹热冷却效应是重点关注点。图6为CR、CA和ST样品在循环加载条件下的不同最大应变值的温度场,此处只展示了50个循环加载的第1循环。从样品表面的温度分布均匀性来看,相比于ST样品,CR和CA样品具有相对均匀的温度分布,这实际上跟均匀的相变形核模式有关。有3个因素贡献了CR和CA样品均匀的相变形核模式:(1)高密度位错。位错可以为相变提供更多的成核位点,位错也同样起到新相优先形核的作用^[29]。当样品在变形前内部存在高密度位错时, $A \rightleftharpoons M$ 的形核机制从局部形核转变为多发形核;(2)稳定的层片状马氏体。如图2a、2b所示,大量稳定的层片状马氏体可以防止相变过程中由于晶格失配引起的位错运动,从而阻止相变界面的向前运动,使相变只发生在成核位置附近,同时也可以作为逆相变的形核质点;(3)晶粒尺寸。相变时优先在晶界处形核^[42],较小的晶粒尺寸对应于较高的晶界体积分数。晶界还可以作为有效的屏障来防止位错和相变界面的迁移。这3个因素共同作用,使CR和CA样品呈现出均匀的变形特征。仔细对比CR和CA样品在3个给定的最大应变值的温度场可以得出结论:CA样品在循环加载的整个过程中温度分布要比CR样品

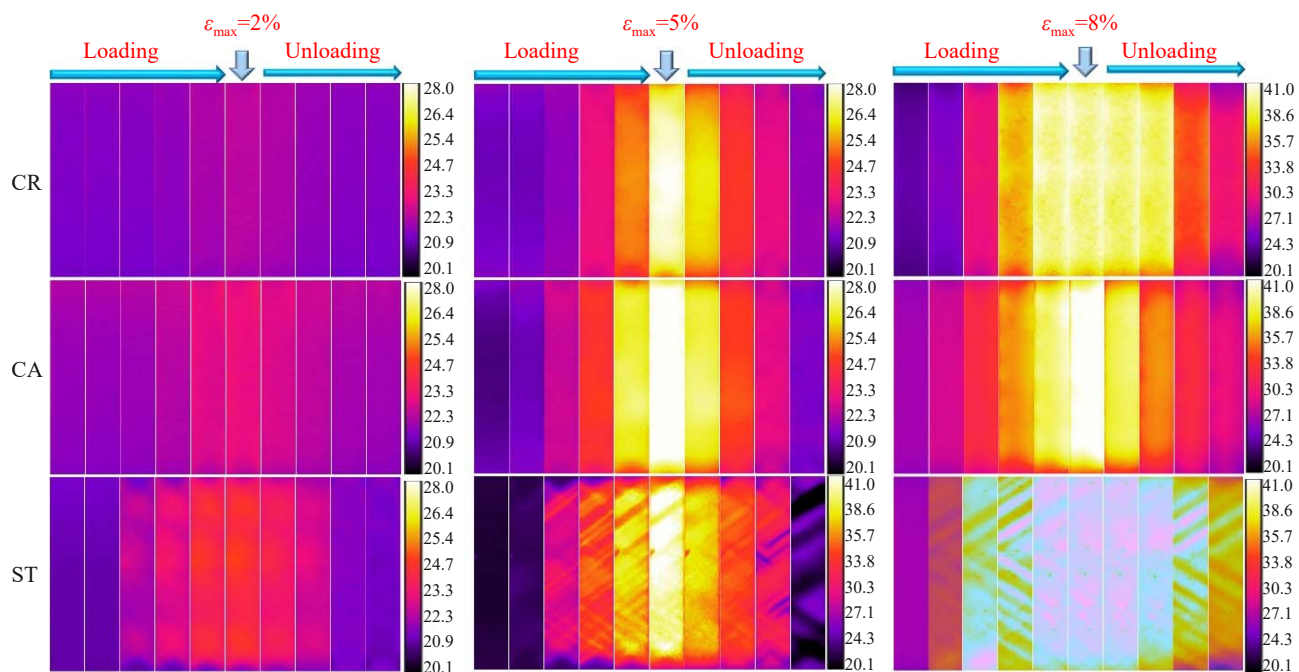


图6 CR、CA和ST样品在循环加载(第1循环)下的温度场

Fig.6 Temperature field images of CR, CA, and ST samples under cyclic loading (first cycle)

更加均匀,这与图 4 所呈现的应变场分布相一致。理论上,与 CA 样品相比,具有较高位错密度、较大片状马氏体体积分数和较小晶粒尺寸的 CR 样品应表现出更均匀的温度场分布。但是位错密度和层片状马氏体的体积分数的减少以及较大的晶粒尺寸降低了 CA 样品的相转变应力,致使更多的奥氏体参与了相转变过程,也就意味有更多的形核质点。事实上 CA 样品中参与相变的奥氏体对形核模式的贡献要远远高于 CR 样品,并且占据了主导地位,再加上残余位错和层片状马氏体对均匀形核的积极作用,使得 CA 样品表现出了比 CR 样品更加均匀的温度分布。实际上,这对弹热冷却材料来讲是渴望得到的一种性能,这种性能有助于提高材料的弹热冷却效率^[20]。

绝热冷却温度变化 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 是衡量材料弹热冷却效应的最重要的一个性能指标。图 7a 为所有样品在循环加载过程中 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 随循环数的演化图。可以发现当 $\epsilon_{\text{max}}=2\%$ 时,CR 和 CA 样品的 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 是非常稳定的,几乎不随着循环加载数而变化。与之不同的是,ST 样品在前 20 个加载循环 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 是缓慢减小的,在后 30 个循环基本上趋于稳定。当 $\epsilon_{\text{max}}=5\%$,CR 和 CA 样品的 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 在经过微小的减少后很快便达到了稳定状态。虽然有些许波动,但是这种波动基本上可以忽略。相反可以看到 ST 样品的 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 在前 10 个循环加载过程中呈现出了直线下降的现象,存在着严重的退化现象,但很快也趋于稳定状态。虽然 ST 样品 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 存在退化现象,但是在稳定阶段高于 CR 和 CA 样品,这是 ST 样品的优势所在。当 $\epsilon_{\text{max}}=8\%$,3 个样品的 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 变化趋势与 $\epsilon_{\text{max}}=5\%$ 条件下基本保持一致。有趣的是在 $\epsilon_{\text{max}}=5\%$ 条件下,ST 样品的 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 却与 $\epsilon_{\text{max}}=8\%$ 条件下基本相当,甚至还要高一点点,这与 CR 和 CA 样品截然相反。理论上,随着应变值的增大,参与相转变的奥氏体体积分数越多就会产生更大的 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 。CR 和 CA 样品很好地验证了这一观点,ST 样品却不然。这种现象的原因可以解释如下:从图 6 可以看

出,ST 样品在变形过程中存在着严重的不均匀现象,这也就意味着更多的由于相变不均匀性产生的位错和残余马氏体留在了样品内部。虽然应变越大,参与相转变的奥氏体体积分数越多,但同时生成的位错和残余马氏体也就越多。因此,当 $\epsilon_{\text{max}}=8\%$ 时,在经历了严重的退化现象以后,样品内部能够参与相转变的剩余奥氏体体积分数也就越少。换句话说,稳定阶段 ST 样品在 $\epsilon_{\text{max}}=5\%$ 和 $\epsilon_{\text{max}}=8\%$ 条件下,样品内部剩余的能够参与相转变的奥氏体体积分数是相当的。这个现象从侧面也说明,为了能够获得较大的 $\Delta T_{\text{cooling}}$,并不是应变值越大越好。应变值越大,相应的带来的热机械不稳定性也越大。图 7b 给出了 CR、CA 和 ST 样品在稳定阶段的最后循环不同应变值条件下的 $\Delta T_{\text{cooling}}$ 。很明显,不管在哪个应变值条件下,ST 样品始终具有最大的 $\Delta T_{\text{cooling}}$,CR 样品具有最小的 $\Delta T_{\text{cooling}}$,CA 样品居中。然而从实际应用角度出发,CA 样品是最佳的选择。因为 CA 样品所具有的均匀应变场和温度场不仅可以使其获得良好的疲劳稳定性,而且还可以拥有可观的绝热冷却温度变化 $\Delta T_{\text{cooling}}$ (7.2 K)。所以,CA 样品实现了一种良好的综合性能。

对比图 5 和图 7 可以发现,对于 CR 样品来讲,大量位错和马氏体的存在以及小的晶粒尺寸可以降低 NiTi 合金超弹性功能退化的程度和局部不均匀变形的可能性,但弹热冷却能力较弱,并且应变值越小超弹性越好(最小 $\epsilon_{\text{residual}}=0.23\%$),弹热冷却能力越差(最大 $\Delta T_{\text{cooling}}=0.63\text{ K}$)。对于 ST 样品来讲,完全消除位错和马氏体以及增大晶粒尺寸可以获得较大的弹热冷却能力($\Delta T_{\text{cooling}}=25\text{ K}$),但其功能退化现象严重。对于 CA 样品来讲,通过 400 °C/15 min 退火工艺调控位错和马氏体含量以及晶粒尺寸,既可以获得良好的超弹性和均匀的变形能力,又可以得到可观的弹热冷却能力($\Delta T_{\text{cooling}}=7.2\text{ K}$),同时可改善功能退化程度。当前实验研究为优化 NiTi 合金的超弹性和弹热冷却效应提供了非常有意义的参考价值。

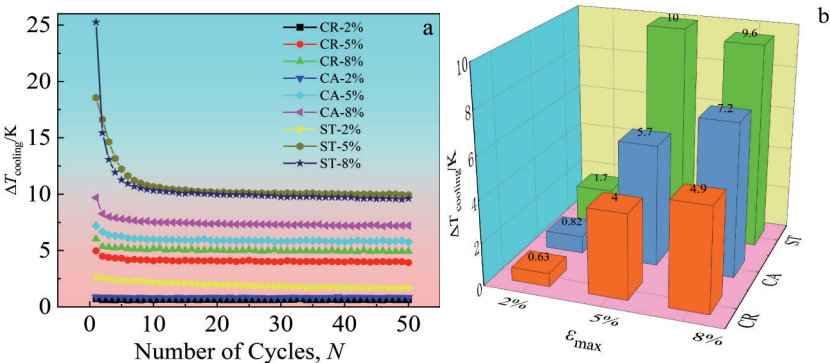


图 7 3 个样品的弹热冷却效应 $\Delta T_{\text{cooling}}-N$ 演化图和最后循环的 $\Delta T_{\text{cooling}}$
Fig.7 Elastocaloric cooling effect of three samples: (a) $\Delta T_{\text{cooling}}-N$ evolution diagram; (b) $\Delta T_{\text{cooling}}$ of last cycle

4 结 论

1) 大量位错和马氏体的存在以及小的晶粒尺寸可以降低 NiTi 合金超弹性功能退化的程度和局部不均匀变形的可能性, 但弹热冷却能力较弱, 并且应变值越小超弹性越好 (最小 $\varepsilon_{\text{residual}}=0.23\%$), 弹热冷却能力越差 (最大 $\Delta T_{\text{cooling}}=0.63\text{ K}$)。完全消除位错和马氏体以及增大晶粒尺寸可以获得较大的弹热冷却能力 ($\Delta T_{\text{cooling}}=25\text{ K}$), 但其功能退化现象严重 ($\Delta T_{\text{cooling}}$ 由 25 K 降至 9.6 K, 下降 61.6%)。

2) 通过 400 °C/15 min 退火工艺调控位错和马氏体含量以及晶粒尺寸, 既可以获得良好的超弹性和均匀的变形能力, 又可以得到可观的弹热冷却能力 ($\Delta T_{\text{cooling}}=7.2\text{ K}$), 同时可改善功能退化程度。

参考文献 References

- [1] Liu Ming(刘明), Li Jun(李军), Zhang Yanxiao(张延晓) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 4165
- [2] Deng Huaibo(邓怀波), Chen Yuhua(陈玉华), Li Shuhan(李树寒) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 4119
- [3] Yang Chao(杨超), Liao Yuxin(廖雨欣), Lu Haizhou(卢海洲) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2024, 52(2): 60
- [4] Gan Chunlei, Chen Zhiwei, Li Xiaohui *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(12): 4245
- [5] Goetzler W, Zogg R, Johnson C J *et al. DOE/EE-1103*[R]. Cambridge: U.S. Department of Energy, 2014
- [6] Tušek J, Engelbrecht K, Millán-Solsona R *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(13): 1500361
- [7] Tušek J, Engelbrecht K, Eriksen D *et al. Nature Energy*[J], 2016, 1(10): 16134
- [8] Ossmer H, Wendler F, Gueltig M *et al. Smart Materials and Structures*[J], 2016, 25(8): 085037
- [9] Schmidt M, Schütze A, Seelecke S. *International Journal of Refrigeration*[J], 2015, 54: 88
- [10] Deng Z Z, Huang K, Yin H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 938: 168547
- [11] Lin H Y, Hua P, Sun Q P. *Scripta Materialia*[J], 2022, 209: 114371
- [12] Dang P F, Ye F, Zhou Y M *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 229: 117802
- [13] Zhu X J, Zhang X X, Qian M F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 792: 780
- [14] Elibol C, Wagner M F X. *Materials*[J], 2018, 11(8): 1458
- [15] Zheng L, He Y J, Moumni Z. *International Journal of Plasticity* [J], 2017, 90: 116
- [16] Sun B, Fu M W, Lin J P *et al. Materials & Design*[J], 2017, 131: 49
- [17] Safdel A, Zarei-Hanzaki A, Shamsolhodaei A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 684: 303
- [18] Soto-Parra D, Vives E, Mañosa L *et al. Applied Physics Letters* [J], 2016, 108(7): 71902
- [19] Zhu Xuejie(朱雪洁), Zhong Shijiang(钟诗江), Yang Xiaoxia(杨晓霞) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2021, 49(3): 1
- [20] Wu Y, Ertekin E, Sehitoglu H. *Acta Materialia*[J], 2017, 135: 158
- [21] Xie X, Kan Q H, Kang G Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 671: 32
- [22] Ahadi A, Sun Q P. *Acta Materialia*[J], 2014, 76: 186
- [23] Kan Q H, Yu C, Kang G Z *et al. Mechanics of Materials*[J], 2016, 97: 48
- [24] Yin H, He Y J, Sun Q P. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 2014, 67: 100
- [25] Zhang Y H, Moumni Z, Zhu J H *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 149: 66
- [26] Chen J Y, Lei L P, Fang G *et al. Materials Today Nano*[J], 2023, 21: 100279
- [27] Zhang G Y, Wang H L, Li Z B *et al. Scripta Materialia*[J], 2023, 237: 115725
- [28] Chen H, Xiao F, Liang X *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 158: 330
- [29] Wang X B, Pu Z, Yang Q *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 163: 57
- [30] Xiao F, Liang X, Chen H *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 168: 86
- [31] Shi X B, Cui L S, Jiang D Q *et al. Journal of Materials Science* [J], 2014, 49(13): 4643
- [32] Ahadi A, Sun Q P. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 103(2): 21902
- [33] Sedmák P, Sittner P, Pilch J *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 94: 257
- [34] Sun Q P, Aslan A, Li M P *et al. Science China-Technological Sciences*[J], 2014, 57(4): 671
- [35] Kim Yanghoo, Jo Min-Gu, Park Ju-Won *et al. Scripta Materialia* [J], 2018, 144: 48
- [36] Jiang Jiang(姜江), Hao Shijie(郝世杰), Jiang Daqiang(姜大强) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2023, 59(11): 1419
- [37] Ren X, Miura N, Zhang J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 312(1): 196
- [38] Mao Hu(毛虎), Yang Hongliang(杨宏亮), Shi Xiaobin(史晓斌). *Material Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(13): 2237
- [39] Chen H, Xiao F, Liang X *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 230
- [40] Liu Y. *Acta Materialia*[J], 2015, 95: 411
- [41] Zhao Z H, Xiao Y, Lin J P *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 24: 6791
- [42] Askeland D R, Fulay P P. *Essentials of Materials Science and Engineering*[M]. Boston: Cengage Learning, 2004

Microstructure Evolution of Superelasticity and Elastocaloric Cooling Effect in NiTi Alloy

Pang Guoxin¹, He Zhubin², Lin Yanli², Zu Yufei¹, Li Xifeng³, Fu Xuesong¹, Zhou Wenlong¹, Chen Guoqing¹

(1. Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, China)

(2. School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(3. Institute of Forming Technology & Equipment, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: By conducting adiabatic cyclic loading tests on three types of NiTi alloys with different martensite contents, dislocation densities, and grain sizes, the intrinsic influence mechanisms of different microstructures on the superelasticity, deformation modes, and elastocaloric cooling effect during the deformation process of NiTi alloys were investigated. The results show that the presence of a high dislocation density, high martensite content, and small grain size can reduce the degree of superelastic functional degradation and the possibility of local uneven deformation in NiTi alloys. However, the elastocaloric cooling ability is weak. A smaller strain value results in superior superelasticity (minimum $\varepsilon_{\text{residual}}=0.23\%$), but inferior elastocaloric cooling ability (maximum $\Delta T_{\text{cooling}}=0.63$ K). Completely eliminating dislocations and martensite, as well as increasing grain size, can achieve a significant elastocaloric cooling capacity ($\Delta T_{\text{cooling}}=25$ K), but induces severe functional degradation (a drop from 25 K to 9.6 K, a decrease of 61.6%). Annealing at 400 °C for 15 min to tailor the dislocation density, martensite content and grain size results in good superelasticity, uniform deformation ability and a considerable elastocaloric cooling ability ($\Delta T_{\text{cooling}}=7.2$ K), along with improved resistance to functional degradation.

Key words: microstructure; superelasticity; elastocaloric cooling effect; phase transformation

Corresponding author: Chen Guoqing, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, P. R. China, Tel: 0086-411-84707980, E-mail: gqchen@dlut.edu.cn