

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 选题背景及意义

《诗·豳风·七月》记载：“二之日凿冰冲冲，三之日纳于凌阴。”由此可见，我国的制冷历史可追溯到商周时期。如今，制冷已被广泛应用于工业生产、冷链运输、科学研究、食物和药品贮藏等领域，成为促进国民经济发展和提高人民生活水平不可或缺的科学技术<sup>[1]</sup>。研究表明，全球每年制冷所消耗的能源已占用电总量的 25%~30%<sup>[2]</sup>。随着世界人口持续增长和全球气候逐渐变暖，预计到 2050 年，人类对制冷的需求将是当下的 3 倍<sup>[3]</sup>。然而，主流制冷技术目前仍主要为基于化学制冷剂气液相变的传统蒸气压缩制冷技术，其负面影响是化学制冷剂的过量使用引起的臭氧层破坏和温室效应<sup>[4]</sup>。为遏制日趋严峻的环境威胁，联合国在 1987 年出台了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》。此外，世界各国也于 2016 年签署《巴黎协定》以削减和限制有害化学制冷剂的使用<sup>[5-6]</sup>。这意味着在过渡期内亟须为当前广泛使用的制冷设备开发可靠的替代技术。我国在第 75 届联合国大会上提出的“双碳”战略更为制冷技术未来全面迈向“脱碳”指明了方向。在全球环境持续恶化和能源危机日益加剧的大背景下，结合可持续发展的战略需求，探求一种绿色环保且节能高效的新型制冷技术来取代传统蒸气压缩制冷技术已然迫在眉睫。

利用材料无扩散固-固相变产生的热效应实现目标环境制冷的固态制冷技术，具有绿色环保（零排放）、节能高效、无毒无害等优点，有望取代依赖有害化学冷媒的传统蒸气压缩制冷技术<sup>[7]</sup>。美国能源部和欧盟的近期研究表明，综合考虑经济效应、制冷效率和项目可行性等因素，基于镍钛（NiTi）形状记忆合金相变潜热的弹热制冷技术在众多潜在的非蒸气压缩制冷技术中脱颖而出<sup>[6]</sup>，被视为最具应用潜力的绿色制冷技术，这也是一项颠覆性的新技术<sup>[8]</sup>。弹热制冷技术的市场需求庞大，且具有重要的环保意义，未来极可能在制冷领域引发重大的技术变革。考虑到该制冷技术的

核心——固态制冷剂材料,在能量转换与传输、系统制冷效率和结构稳定性方面起关键性作用<sup>[9]</sup>,因此开发能满足实际应用需求的高性能固态制冷剂是推动该绿色制冷技术快速商业化的必由之路。本书以 NiTi 形状记忆合金为对象,从材料微观组织设计与优化角度出发,旨在揭示并解决传统商业 NiTi 合金弹热制冷性能的不足,完善现有弹热材料制冷潜力的评价准则,进而加速制冷原型机的开发与升级,力争在国际上实现对该绿色制冷技术的突破和引领,为下一代制冷器件的研发和生产提供理论基础与技术支持。

## 1.2 形状记忆合金概述

### 1.2.1 形状记忆合金简史

形状记忆合金是一种能“记住”原始形状的智能材料,以其拥有形状记忆效应和超弹性(亦称伪弹性)而著称<sup>[10]</sup>。前者是指材料在低温下发生的非弹性形变可通过加热升温至逆向相变点而消除,从而恢复为形变前的形状。后者是指当材料处在高于相变点温度的环境中时,应力诱导产生的大宏观变形(约 10%)能在卸载后完全恢复,并伴随宏观可见的滞回圈。这两种特性均源于材料内部发生的位移型无扩散固态相变,即热弹性马氏体相变。

形状记忆合金作为一种独特的智能材料,对其最早的相关报道可追溯至 1932 年,物理学家阿恩·奥兰德(Arne Ölander)<sup>[11]</sup>首次在 AuCd 合金中观察到形状记忆现象,并称之为“类橡胶效应”。1938 年,Greninger 和 Mooradian<sup>[12]</sup>发现 CuZn 合金中的马氏体含量随测试温度的升降而消长。“形状记忆”一词最早由 Vernon 于 1941 年提出,用于描述高分子牙科材料<sup>[13]</sup>。1948 年,苏联学者 Kurdyumov<sup>[14]</sup>阐述了马氏体相变的特征(形核长大),并预测具有可逆相变特征的合金材料均可发生热弹性马氏体相变。次年,Kurdyumov 和 Khandros<sup>[15]</sup>验证了这一猜想,观察到 CuAlNi 合金在冷却和加热过程中分别呈现出马氏体形核长大和收缩消失现象,并将此类相变定义为热弹性马氏体相变。

1951 年和 1954 年,AuCd 单晶<sup>[16]</sup>和 InTl 合金<sup>[17]</sup>的形状记忆效应相继被报道,马氏体相变中母相和子相之间独特的力学行为也逐渐被揭示。1958 年,Rachikger<sup>[18]</sup>将 CuAlNi 单晶棒加载至 4%应变后卸载,发现试样的变形能自动恢复,因恢复应变远高于传统金属的弹性极限(小于 0.5%),遂称之为

“超弹性”。虽然以上关于形状记忆合金的早期研究为该领域后续的蓬勃发展奠定了实验和理论基础,但当时并未引起材料学界的足够关注。直到1962年<sup>[19]</sup>,等原子比 NiTi 合金在美国海军军械研究所被首次发现,才掀起了探索记忆合金的热潮。这一发现迅速在材料学、机械工程和生物医学等多个学科领域引发广泛关注,并受到工业界的高度重视<sup>[20]</sup>。随后,各类新型记忆合金如雨后春笋般出现(见图 1.1),至今其品类已逾百种,分布在 Au-Cd 系、Cu 系、Ni-Ti 系、Ni-Mn 系、Co 系及 Fe 系等数十个合金体系中<sup>[21-22]</sup>。尽管如此,NiTi 合金时至今日仍是综合性能最佳、研究最深入和应用最广泛的形状记忆合金<sup>[23-24]</sup>。凭借优异的物理力学性能、生物相容性及抗疲劳和抗腐蚀能力,NiTi 合金被广泛应用于航空航天、人工智能、生物医疗、建筑能源和电子机械等领域<sup>[23,25]</sup>,极大地推动了社会发展和科技进步。

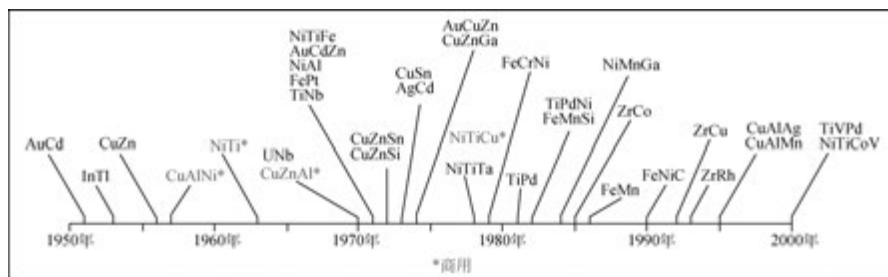


图 1.1 形状记忆合金的发展<sup>[26]①</sup>

### 1.2.2 热弹性马氏体相变

形状记忆合金的热弹性马氏体相变可由温度和应力外场激励而发生,在高温高对称性(体心立方)奥氏体(A)和低温低对称性(四方、正交、三方或单斜)马氏体(M)之间以晶格切变(点阵重构)的形式进行,具有可逆性<sup>[27]</sup>。母相奥氏体和子相马氏体之间存在共格或半共格界面,马氏体总是沿着母相的某一晶面产生(与母相保持切变共格)。该晶面在相变过程中不产生宏观的应变与转动,被称为惯习面或不变平面。典型的马氏体相变属于一级相变,材料的熵和体积在该过程中发生不连续变化,并伴随潜热的释放或吸收<sup>[28]</sup>。1980年,Falk<sup>[29]</sup>把两相之间的切应变 $\epsilon$ 作为序参量,通过朗道—德文希尔(Landau-Devonshire)理论以能量形式成功阐释了热弹性马

① 全书图片可扫描文末二维码获取。

氏体相变的基本特征。李明鹏<sup>[30]</sup>进一步可视化了上述观点,如图 1.2 所示:其中温度(见图 1.2(a))和应力(见图 1.2(b))诱发的马氏体相变分别是材料形状记忆效应和超弹性的物理基础。

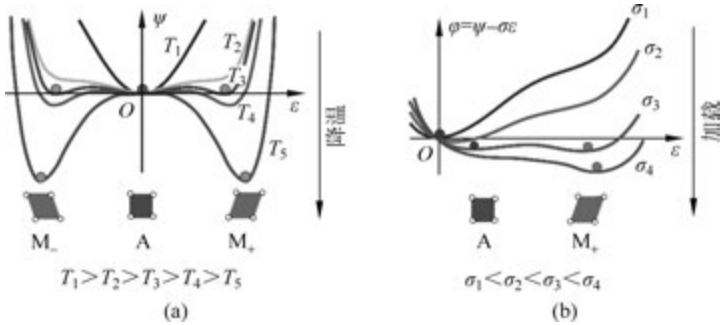


图 1.2 热弹性马氏体相变的基本特征<sup>[30]</sup>

(a) 朗道自由能函数; (b) 吉布斯自由能函数

当外力场不存在时,朗道自由能函数可描述温度诱导的马氏体相变,将自由能密度函数对序参量切应变  $\epsilon$  和温度  $T$  展开并求解后,可绘成图 1.2(a)。若环境温度  $T$  高于奥氏体相变结束温度( $T > T_1$ ),自由能函数只有一个极值点且仅能在  $\epsilon = 0$  处取得极小值,表示材料并未发生切变,因此奥氏体是该温度下的唯一稳定相。当温度降至  $T_5$  以下时,自由能函数极大值出现在  $\epsilon = 0$  处,而两个极小值则出现在  $\epsilon \neq 0$  处,这说明低温下奥氏体无法稳定存在,而马氏体才是材料的稳定相(其中  $M_+$  和  $M_-$  为马氏体两种不同的等价取向)。当  $T_5 < T < T_1$  时,自由能函数存在多个极小值点,或极大值点与极小值点之间的能量势垒较低,此时奥氏体与马氏体均处于亚稳态,材料在宏观上表现为两相共存。

当对材料施加外力时,自由能曲线的对称性不复存在,此时可通过吉布斯自由能函数表达系统能量,并描述应力诱导的马氏体相变。如图 1.2(b) 所示,若材料的初始状态为奥氏体且环境温度低于应力可诱导马氏体相变的临界温度点,则在低应力( $\sigma_1$  和  $\sigma_2$ )和高应力( $\sigma_4$ )条件下,系统的唯一稳定相分别为奥氏体和马氏体。在中等应力( $\sigma_3$ )条件下,奥氏体和马氏体都处在亚稳态,二者可稳定共存。当外加应力达到某一临界值时,亚稳态间的能量势垒被外力攻克,材料系统的能量平衡被打破,从而重新陷入新的亚稳态。上述对自由能的描述对应于材料在应力诱导马氏体相变过程中,马氏体的形核、扩展和最终完成整体相变的宏观物理现象。

以 NiTi 合金为例,图 1.3 通过应力—应变—温度三维曲线展示了记忆合金典型的形状记忆效应(shape memory effect, SME, ①→⑥)和超弹性效应(superelastic effect, SE, ⑥→⑪)及理想相图。

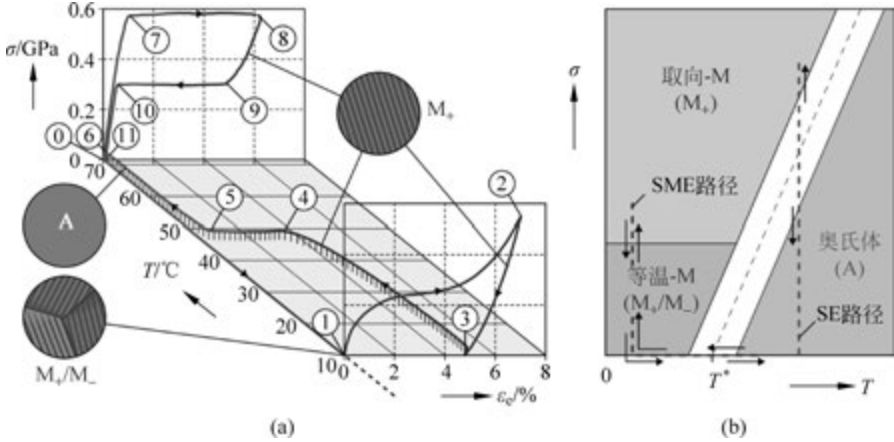


图 1.3 NiTi 合金的热力学性能<sup>[33]</sup>

(a) 形状记忆效应(SME, ①→⑥)和超弹性效应(SE, ⑥→⑪); (b) 理想相图

形状记忆效应①→⑥的路径如下。①→①材料在无载荷状态下冷却至马氏体相变结束温度以下,从高温高对称奥氏体相转变为低温低对称马氏体相。由于该过程中合金通过自协作方式形成孪晶微观组织,故不产生宏观变形。①→②低温下等温加载,材料经历短暂的线弹性后迅速发生软化,紧接着呈现出表观塑性屈服,而后逐渐硬化。该过程首先发生的是孪晶马氏体弹性变形,然后是马氏体解孪晶行为,即在外力驱动下发生马氏体变体重取向,其中取向有利的变体逐渐吞取向不利的变体,以协调宏观变形,从而形成有择优取向的退孪马氏体。随后,退孪马氏体在持续增加的应力作用下进一步发生弹性变形,使总体力学行为表现为硬化。②→③卸载后出现宏观残余应变。由于无负荷状态下的退孪马氏体在热力学上是稳定的,因此退孪过程中为保证晶体连续性而产生的宏观变形难以恢复。③→⑥空载回温,试样的残余应变得以恢复。由于晶体学可逆性,在该过程中,退孪马氏体在所受温度高于奥氏体相变结束温度后,会完全转变为立方晶格奥氏体,满足晶体学连续性,无须额外应变协调,因此宏观残余应变消失,试样恢复至初始形状。形状记忆效应的路径如图 1.3(b)蓝色虚线①所示,相图

① 书中所提彩色图片可扫描文末二维码获取。

中展示了奥氏体和马氏体对应的稳定区间。除上述单程形状记忆效应外, NiTi 合金还能表现出双程记忆效应和全程形状记忆效应<sup>[31]</sup>。然而, 双程记忆效应和全程形状记忆效应并非记忆合金的固有属性, 需通过约束时效处理或热机械训练, 使材料内部产生足够的位错、缺陷和残余应力后方能实现<sup>[32]</sup>。

材料的超弹性效应发生在测试温度高于奥氏体相变结束温度下⑥→⑩。⑥→⑦材料处于奥氏体状态, 加载时满足类似于传统金属材料的胡克定律, 对应于奥氏体的弹性变形。⑦→⑧外加应力达到正向相变临界应力, 弹性模量趋于零, 恒定应力下(正向相变应力平台)应变迅速增加。该过程发生应力诱导的正向马氏体相变, 材料从立方晶格奥氏体转变为单斜晶格马氏体, 并伴随潜热的释放, 其中应力平台段对应于马氏体的形核和扩展。⑧→⑨近线性卸载, 对应马氏体的弹性变形恢复。⑨→⑩外加应力达到反向相变临界应力, 弹性模量再次趋于零, 恒定应力下(反向相变应力平台)应变快速减小。该过程发生反向马氏体相变, 材料从单斜晶格马氏体变回立方晶格奥氏体, 并伴随潜热的吸收, 其中应力平台段对应于奥氏体的形核和长大。⑩→⑪近线性, 对应于奥氏体的弹性卸载, 材料变形完全恢复。以上内容描述了 NiTi 合金的超弹性效应, 其特征表现为卸载后可恢复的大宏观应变(大于 6%)及典型的相变应力滞后和滞回环, 相应的路径如图 1.4(b)中红色虚线所示。

由于热弹性马氏体相变本质上不涉及扩散行为<sup>[28]</sup>, 因此上述形状记忆效应和超弹性效应所呈现出的宏观变形均源于晶胞尺度上的畸变积累。

## 1.3 记忆合金的弹热效应

### 1.3.1 固态制冷概述

现代社会对制冷技术的依赖程度不断增强, 同时传统的蒸气压缩制冷技术也带来了严峻的环境问题, 这迫使人们在全球范围内对制冷技术进行革新。2008 年, Calm<sup>[34]</sup>提出: 受到科技进步、监管要求和市场压力的推动, 人们不得不探索第四代制冷剂 and 相应的制冷技术。所追求的目标是具有较低或无臭氧层破坏的可能性, 节能、高效, 并且具备更出色的热效应和瞬时响应能力。固态制冷技术应运而生, 并取得了蓬勃发展<sup>[8, 35]</sup>。该技术主要通过外场诱发固体材料内禀序参量的可逆变化, 引起潜热的交替释放/吸收, 经热力学循环进行热交换而实现对目标环境的冷却<sup>[36]</sup>。根据外场驱



动类型的不同,具备固态制冷应用潜力的热效应可分为以下几类<sup>[37]</sup>:①单轴应力变化诱发的弹热效应(elastocaloric effect);②磁场变化诱发的磁热效应(magnetocaloric effect);③电场变化诱发的电热效应(electrocaloric effect);④静水压力变化诱发的压热效应(barocaloric effect)。磁热制冷技术是目前研究最为系统且深入的固态制冷技术,在低温制冷方面表现出明显优势<sup>[38]</sup>,已报道的磁热制冷原型机超过百台<sup>[39]</sup>。然而,磁热制冷技术在实际工作中需要由巨大的磁场驱动,且只能产生有限的温度变化,同时其原型机结构复杂、造价昂贵且体积庞大,这极大制约了该技术的商业化应用。电热制冷材料主要有聚合物和陶瓷,由于形状单一,且需以薄膜的形式才能产生强电场来诱发可观的热效应,故而因介电击穿引起材料失效的情况屡见不鲜<sup>[40]</sup>。此外,电热材料的制冷效率相较于其他固态制冷剂候选材料处于相对不利地位<sup>[8]</sup>。压热效应需对材料施加静水压力,复杂的加载方式限制了后续的热交换,且该技术所带来的热效应通常较为微弱,因而在当前技术条件下尚不具备明显的综合优势<sup>[8,41]</sup>。表 1.1 列举了 4 种典型固态制冷技术中常见制冷材料的热力学参数。相比之下,基于形状记忆合金的弹热制冷具有热效应显著和驱动简单等优点,因此被德国列为重点研究项目<sup>[42]</sup>,同时也是美国能源部新型制冷技术评估报告中最具发展前景的非蒸气压缩制冷技术<sup>[6]</sup>,因而成为近年来国际上相关领域学者研究的热点之一。

除上述 4 种典型的固态制冷技术外,耦合多场效应(同时激发弹热、磁热、电热和压热中的两种或两种以上并使它们协同和叠加)的多卡制冷也是近年来兴起的一类固态制冷技术<sup>[36]</sup>。多卡制冷利用多铁材料丰富的物理特性来实现制冷功能,其多样的运行方式代表了目前市场急需的环保和紧凑制冷技术的另一种全新尝试,这为未来开发出可超越传统制冷技术的新型制冷技术增添了可能。

表 1.1 常见固态制冷剂候选材料的绝热温度变化  $\Delta T_{\text{ad}}$ 、等温熵变  $\Delta S_{\text{iso}}$  和驱动场对比

材料类型	$ \Delta T_{\text{ad}} /\text{K}$	$ \Delta S_{\text{iso}} /[\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$	驱动场强	参考文献
<b>弹热</b>				
$\text{Ni}_{48.9}\text{Ti}_{51.1}$	25	35	900 MPa	[43]
$(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5})_{99.8}\text{B}_{0.2}$	31.5	45	700 MPa	[44]
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Cu}_5\text{Al}_1$	25	53.5	600 MPa	[45]
$\text{Cu}_{68.1}\text{Zn}_{15.8}\text{Al}_{16.1}$	6	21	120 MPa	[46]
<b>磁热</b>				
Gd	13	11	5 T	[47]

续表

材料类型	$ \Delta T_{ad} /K$	$ \Delta S_{iso} /[J/(kg \cdot K)]$	驱动场强	参考文献
$Gd_5Si_2Ge_2$	15	19	5 T	[48]
$LaFe_{11.4}Mn_{0.4}Si_{1.3}H_{1.5}$	3	11	1.2 T	[49]
$MnFe_{0.95}P_{0.59}B_{0.08}Si_{0.33}$	2.6	10	1 T	[50]
<b>电热</b>				
$PbZr_{0.46}Sn_{0.45}Ti_{0.1}O_3$	1.6	……	30 kV/cm	[51]
P(VDF-TrFE)	12	……	1200 kV/cm	[37]
$PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$	12	……	480 kV/cm	[52]
<b>压热</b>				
$Gd_5Si_2Ge_2$	1.1	11	200 MPa	[53]
$LaFe_{11.3}Co_{0.5}Si_{1.2}$	2.2	8.7	200 MPa	[54]
$Ni_{49}Mn_{36}In_{15}$	4.5	24.4	260 MPa	[55]

### 1.3.2 弹热效应简介

1805年,英国失明自然科学家约翰·高夫(John Gough)通过嘴唇首次感知到天然橡胶在加—卸载过程中因聚合物链取向有序度改变(材料熵变)而引起的温度变化,弹热效应自此进入人们视野<sup>[56]</sup>。1859年,Joule在不同材料中陆续探测到弹热效应的存在<sup>[57]</sup>,但由于普通金属和聚合物的热效应较微弱,因此在接下来的100多年里并未引起过多关注。随着材料科学的发展,1980年,Rodriguez和Brown<sup>[58]</sup>在研究马氏体相变时首次在 $Cu_{69.6}Al_{27.7}Ni_{2.7}$ 记忆合金中观测到明显的弹热效应。2004年,Quarini和Prince<sup>[59]</sup>通过对NiTi形状记忆合金施加简单的热力学循环,获得了16 K的温升和14 K的降温,相应的材料性能系数高达12.6,但当时并未引起研究者的广泛关注。直至2008年,在Bonnot等<sup>[46]</sup>报道了CuZnAl合金中马氏体相变诱发的巨大弹热效应后,记忆合金的弹热效应才开始得到重视,从而正式揭开了以记忆合金为固态制冷剂的研究帷幕。近年来,弹热制冷的材料体系和理论框架逐渐丰富<sup>[8-9,60-61]</sup>,制冷原型机的设计开发与更新迭代也取得了较大进展<sup>[62-63]</sup>。尽管如此,弹热制冷技术距实现广泛商业应用仍非常遥远。制冷剂材料的开发、热力学理论的完善和原型机的研发至今仍处于初级阶段。

记忆合金中的弹热效应源自循环载荷诱发的正、反向热弹性马氏体相



变所带来的潜热释放和吸收<sup>[60,64]</sup>。因应力驱动下材料表现出超弹性,且是由相变导致材料熵的变化而产生热效应,所以该现象被称为弹热效应。以 NiTi 合金为例,图 1.4 诠释了弹热制冷的工作原理。图 1.4(a)展示了材料在一个热力学循环内的应力—应变关系,而相应的热响应如图 1.4(b)所示。

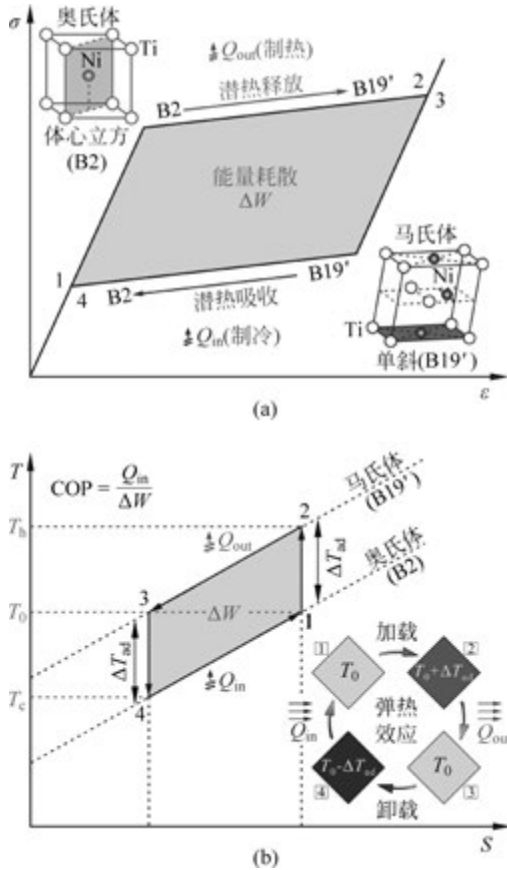


图 1.4 弹热制冷热力学过程

(a) 应力—应变曲线; (b) 温度—熵图

(1) 初始状态: 加载前,材料为体心立方的奥氏体,此时样品温度与环境温度  $T_0$  相同(对应图 1.4(a)中状态 1)。

(2) 加载升温: 当施加的应力高于临界相变应力时,材料发生正向马氏体相变,晶体结构由体心立方变成单斜,即从高熵奥氏体转变为低熵马氏

体,此时材料释放潜热,温度升高。若加载速度足够快(对应图 1.4(b)中 1→2),这一过程可视为绝热加载,此时材料相变释放的潜热全部转化为温升  $\Delta T_{ad}$ ,试样温度将达到  $T_0 + \Delta T_{ad}$ 。

(3) 保载制热: 2→3 过程保持应力或应变恒定,使材料的相变潜热充分释放到周围环境中,完成热交换,试样温度逐渐回落至室温  $T_0$ ,此过程可用于制热。

(4) 卸载降温: 3→4 为卸载过程,材料发生反向马氏体相变,若绝热卸载(对应图 1.4(b)中 3→4),则试样温度将降至  $T_0 - \Delta T_{ad}$ 。

(5) 吸热制冷: 4→1 为热交换过程,系统从目标环境吸收热量,进行热交换,使材料温度回升至室温  $T_0$ ,从而实现目标环境制冷的效果。

需指出,弹热材料本征的热力学不可逆性(图 1.4(a)中应力—应变滞回圈面积所表示的能量耗散)会导致加—卸载过程中绝热温升和温降在数值上存在差异<sup>[65-66]</sup>。

绝热温度变化( $\Delta T_{ad}$ )或等温熵变( $\Delta S_{iso}$ )是衡量制冷材料在单轴应力驱动下弹热效应大小的直接指标,因此精准、高效地标定这两项指标至关重要。记忆合金的  $\Delta T_{ad}$  可采用接触式热电偶直接测量,但考虑到许多弹热材料的相变特征表现为局部形核和长大模式,这会造成试样表面温度场显著不均匀(见图 1.5)。因此,热电偶只能提供试样局部点的温度数据,需密集布置监测点才能准确反映材料的整体弹热效应,这必然会增加实验的难度和成本。相比之下,非接触式红外热像仪具有采集频率高、操作简单和精度高等特点,是标定弹热材料温度变化和实时监测温度场演化的首选工具。

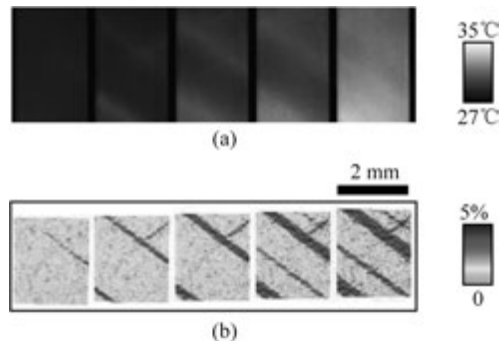


图 1.5 相变不均匀性<sup>[67]</sup>

(a) 温度场; (b) 应变场