

# NiTi 合金超弹性和弹热冷却效应的微观组织演变

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

(1 大连理工大学 材料科学与工程学院, 凝固控制与数字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, 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三种 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  $\epsilon_{\text{residual}}=0.23\%$ ), 弹热冷却能力越差 (最大  $\Delta T_{\text{cooling}}=1.7\text{K}$ )。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 ( $25\text{K}\rightarrow 9.6\text{K}$ , 下降 61.6%)。通过  $400^\circ\text{C}+15\text{min}$  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。当前实验发现为优化 NiTi 合金的超弹性和弹热冷却效应提供了非常有参考价值的意义。

**关键词:** 微观组织; 超弹性; 弹热冷却; 相变

**中图分类号:** TG146.1+5

**文献标识码:** A

**文章编号:** XXXXXXXXXXXXXXX

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<sup>[1-4]</sup>。美国能源部最近发布的一份能源报告<sup>[5]</sup>强调了 NiTi 基 SMA 在弹性热冷却 (Elastocaloric Cooling, EC) 效应方面的特殊特性, 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<sup>[6]</sup>集中在探索 NiTi 基合金的 EC 特性上。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<sup>[7-9]</sup>, 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做出重大贡献。

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)  $\leftrightarrow$  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<sup>[10-19]</sup>已经进行了详细的研究来探索这种相转变过程。Wu<sup>[20]</sup>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五种单晶合金的 EC 的影响, 给出了一份关于形状记忆合金 EC 的权威总结。Zhang<sup>[15, 21-25]</sup>等人研究了应变速率对 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。Zhang<sup>[26]</sup>等人研究了应力振幅对 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<sup>[11]</sup>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<sup>[27]</sup>的研究也报道了相似的结果, 同时他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<sup>[28]</sup>通过添加 Mn 元素到 NiTi 合金, 获得了超过 20K 的绝热冷却温度变化, 并具有 90K 宽的温度窗口。Chen<sup>[29]</sup>通过添加两种合金元素 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<sup>[30, 31]</sup>通过在材料内部生成位错网络然后利用低温时效析出相 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> 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的关于 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, 许多研究都集中在单个变量对其影响机制上的研究, 如晶粒尺寸<sup>[11, 32-35]</sup>、合金元素<sup>[36-38]</sup>或变形温度<sup>[20]</sup>。很少有研究探讨两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

收到初稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金资助 (项目号 U1908229, 52075073)

作者简介: 陈国清, 男, 1977 年生, 博士, 教授, 大连理工大学 材料科学与工程学院, 凝固控制与数字制备技术重点实验室, 电话: 0411-84707980, E-mail: gqchen@dlut.edu.cn

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。

## 1 材料和实验方法

### 1.1 材料

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。该合金的成分包括 Ni (54.56 wt%)、Ti (45.15 wt%)、Al (0.16 wt%)、Cr (0.07 wt%) 和 Fe (0.05 wt%)。通过不同的热机械处理制备了三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 分钟,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 小时的固溶热处理,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。上述三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。

### 1.2 实验方法

为了观察在循环加载过程中残余应变  $\epsilon_{residual}$  和  $\Delta T_{cooling}$  的演化,每个样品进行了 50 次单轴循环加载测试试验。加载-卸载应变速率为  $2.5 \times 10^{-2} / s$ ,以实现应变控制下的绝热条件。三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(25~30Mpa),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 的评估基于两个性能指标:残余应变  $\epsilon_{residual}$  和绝热冷却温度变化 ( $\Delta T_{cooling}$ )。使用 DIC 以 10Hz 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 观察时用的腐蚀剂为 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:4:5。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观组织表征

图 1 显示了三种测试样品的 DSC 行为,相应的相转变温度如表 1 所示。从图 1 可以看出,三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<sup>[17]</sup>。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两个相转变峰,这是发生了两步相转变(A→R→M)的结果<sup>[39,40]</sup>。这种现象的发生可能与慢速炉冷过程中形成的纳米级 Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>析出物<sup>[41]</sup>有关。结合图 1 和表 1 中的数据可以得出,三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。

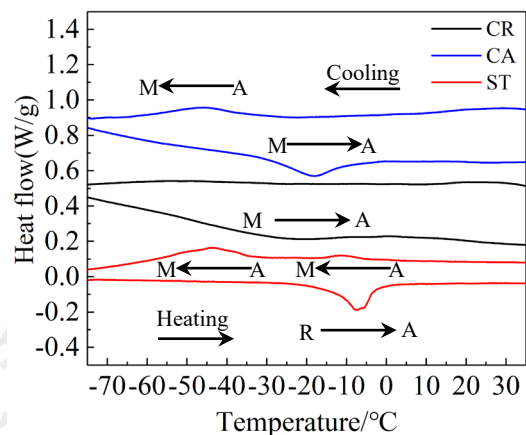


图 1 材料的相转变行为

Fig. 1 Phase transformation behavior of the material

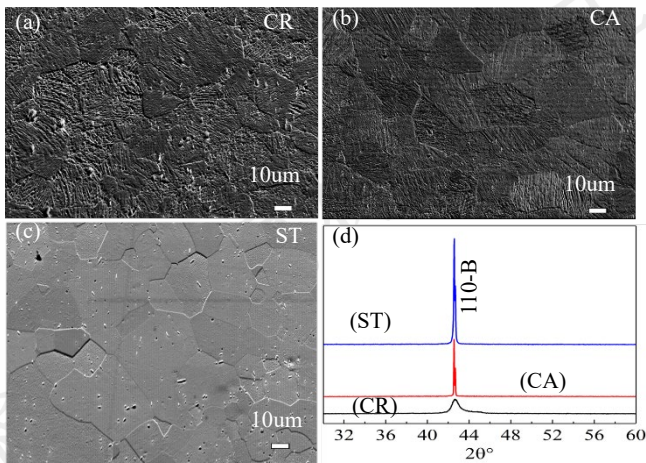
表 1 三个样品的相变温度 (°C)

Table 1 The phase transformation temperatures (°C) of the three samples

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 显示了三个样品的 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<sup>[42]</sup>。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 显示了三个样品在室温下关于 B2 相的 XRD 图谱。三个样品关于 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。事实上峰值强度的强弱反映了样品内部 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（Dsize），发现分别为  $25 \pm 1 \mu\text{m}$ 、 $41 \pm 1 \mu\text{m}$  和  $55 \pm 1 \mu\text{m}$ ；（2）根据 SEM 和 XRD 图中可以明显定性得出结论：三个样品内部马氏体含量从低到高为 ST<CA<CR；（3）结合三个样品的 SEM 和热处理条件。可以推断出：三个样品内部的位错密度从低到高为 ST<CA<CR。需要说明的是本文关于位错密度、马氏体含量大小的结论是根据 SEM 和热处理条件得出的定性结论，没有进行直接的定量的计算。

图 2 样品的微观组织：(a) CR-SEM, (b) CA-SEM, (c) ST-SEM, (d) XRD

Fig.2 Microstructure of the sample: (a) CR-SEM, (b) CA-SEM, (c) ST-SEM, (d) XRD

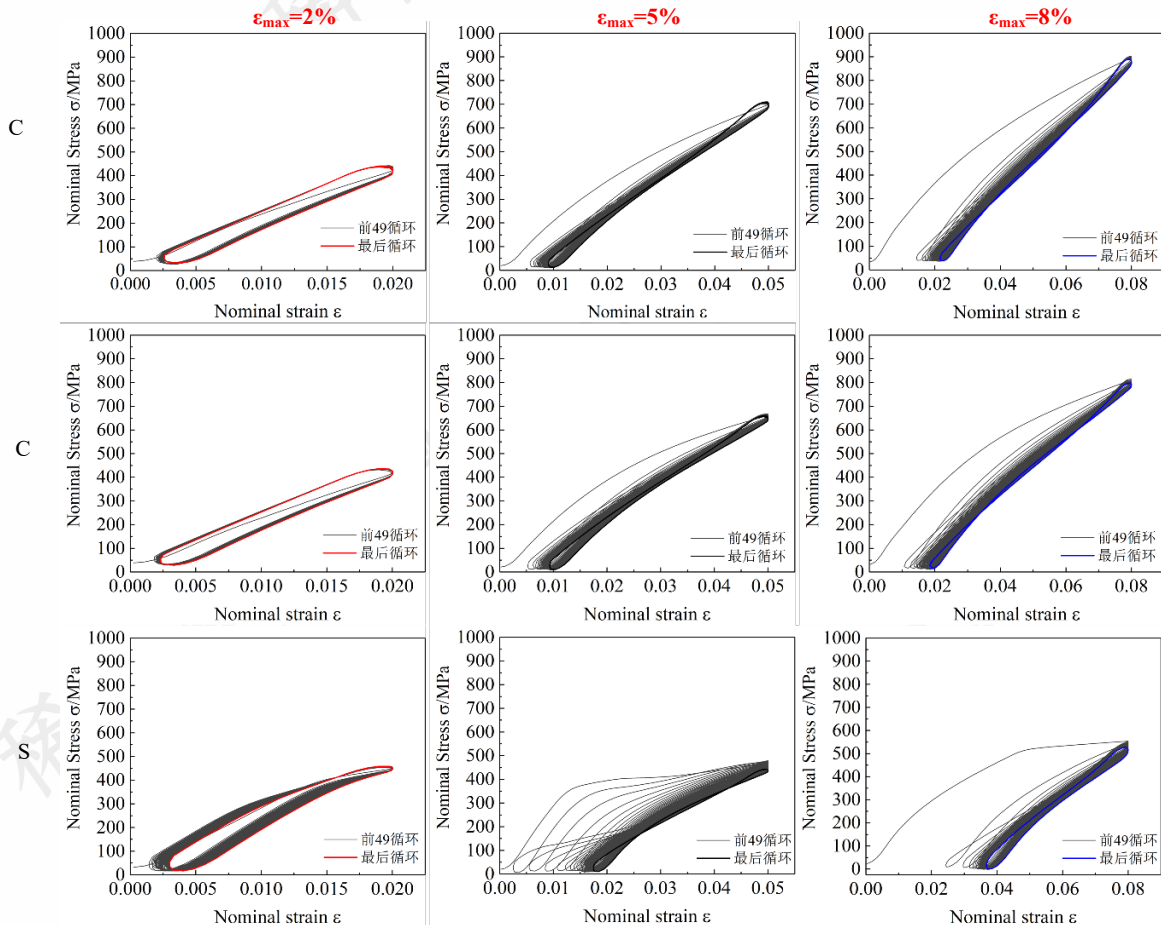


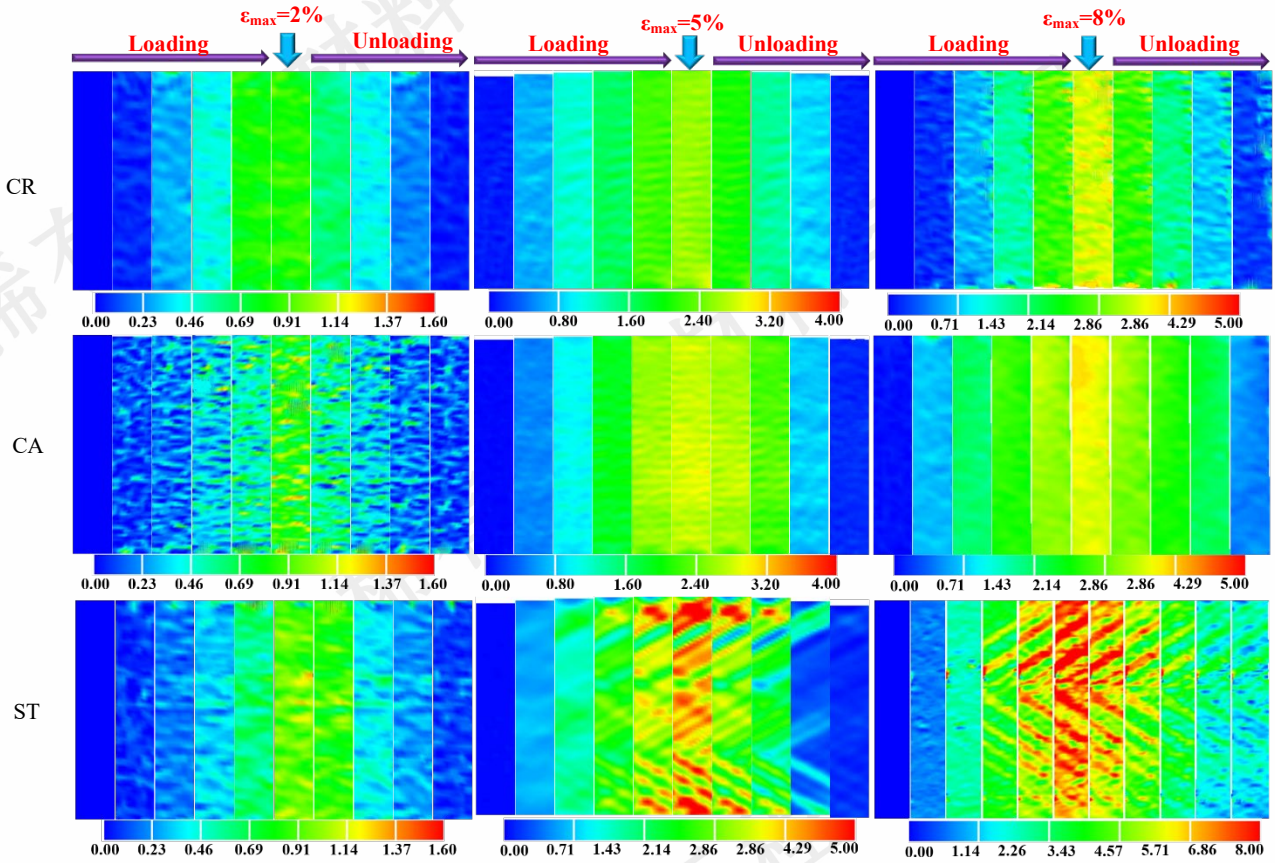
图 3 CR、CA 和 ST 在 50 个绝热循环加载条件下的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of three samples under 50 adiabatic cyclic loading conditions

## 2.2 超弹性响应

图 3 所示为三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<sup>[43]</sup>。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<sup>[26]</sup>；(2) 随着

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 样品在给定的三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。



最大应变值的增加，样品在稳定状态下的残余应变值也增加；(3) 随着循环加载次数的增加，ST 样品的应力-

图 4 CR、CA 和 ST 样品在循环加载（第一循环）下的应变场图片

Fig.4 Strain field images of CR, CA, and ST samples under cyclic loading (first cycle)

图 4 为 CR、CA 和 ST 样品在 50 个循环加载下的应变场图片（第一循环）。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在样品内部的稳定的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在样品内部片状马氏体和位错密度的影响。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，降低相变发生的概率。仔细观察可以发现，CA

样品具有比 CR 样品更加均匀的应变场。对于 CA 样品来讲，位错密度的降低会使更多区域的奥氏体相变初始应力降低，再加上较大的晶粒尺寸，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，但是高的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 所示为三个样品的残余应变在 50 个加载循环的演化。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  $\epsilon_{\max}=2\%$  时，三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  $\epsilon_{\max}=5\%$ ,三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,相比于另外两个样品,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。有趣的是,CR和CA样品呈现出了一样的超弹性性能;(4)当  $\epsilon_{\max}=8\%$ 时,三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,三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两种:一种是样品内部预先存在的位错,一种是循环加载过程中奥氏体和马氏体晶格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的向前移动,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  $\epsilon_{\max}$ 。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,上述三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:

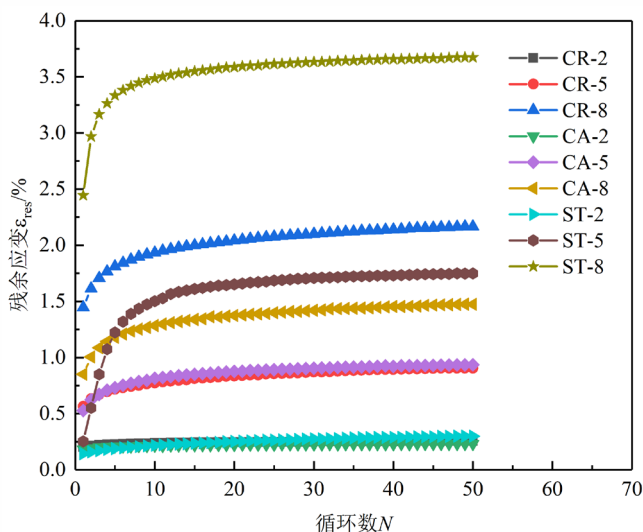


图 5 样品残余应变  $\epsilon_{\text{residual}}$  随着循环数 (N) 演化

Fig. 5 The  $\epsilon_{\text{residual}}$  of the sample evolves with the number of cycles

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。应该说,此时三个样品的应变状态处于材料的弹性应变区。所以三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。而在三个样品中,ST样品由于热处理造成大量的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样品的残余应变在三个样品中最大,超弹性退化现象最严重。理论上,三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样品在稳定阶段却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,也就意味着有更多的因为奥氏体和马氏体晶格不相容性而产生的残余应变生成。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。所以以上三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  $\epsilon_{\max}=8\%$ 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,相比于另外两个样品,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。

## 2.2 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 个循环加载的第一循环。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。有三个因素贡献了 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<sup>[30]</sup>。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 2 a-b 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<sup>[44]</sup>，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。这三个因素共同作用，使 CR 和 CA 样品呈现出均匀的变形特征。仔细对比 CR 和 CA 样品在三个给定的最大应变值可以得出结论：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，具有低位错密度、较小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，也就意味为有更多的形核质点。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 样品表现从出了比 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<sup>[20]</sup>。

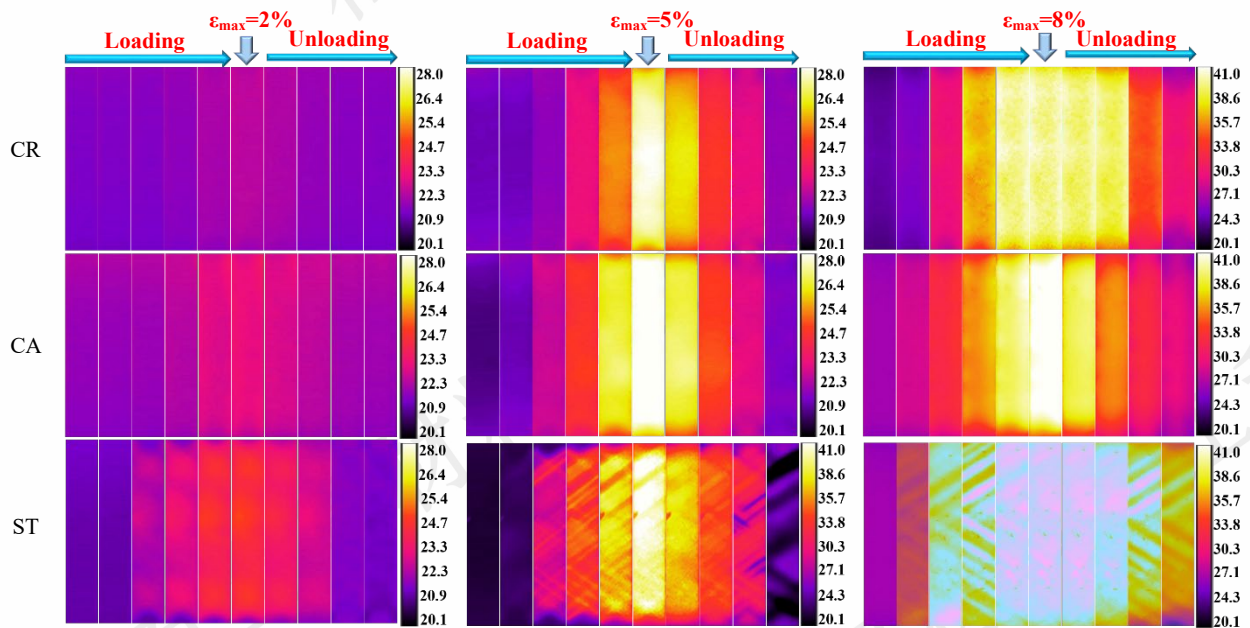


图 6 CR、CA 和 ST 样品在循环加载（第一循环）下的温度场

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

绝热冷却温度变化  $\Delta T_{cooling}$  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  $\Delta T_{cooling}$  随循环数的演化图。可以发现当  $\epsilon_{max}=2\%$  时，CR 和 CA 样品的  $\Delta T_{cooling}$  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  $\Delta T_{cooling}$  是缓慢减小的，在后 30 个循环基本上趋于稳定。当  $\epsilon_{max}=5\%$ ，CR 和 CA 样品的  $\Delta T_{cooling}$  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。相反我们可以看到 ST 样品的  $\Delta T_{cooling}$  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  $\Delta T_{cooling}$  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  $\epsilon_{max}=8\%$ ，三个样品的  $\Delta T_{cooling}$  变化趋势与  $\epsilon_{max}=5\%$  条件下基本保持一致。有趣的是在  $\epsilon_{max}=5\%$  条件下，ST 样品的  $\Delta T_{cooling}$  却与  $\epsilon_{max}=8\%$  条件下基本相当，甚至还要高于一点点，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  $\Delta T_{cooling}$ 。CR 和 CA 样品很好的验证了这一观点，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  $\epsilon_{max}=8\%$

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  $\epsilon_{max}=5\%$  和  $\epsilon_{max}=8\%$  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  $\Delta T_{cooling}$ ，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  $\Delta T_{cooling}$ 。很明显，不管在哪个应变值条件下，ST 样品始终具有最大的  $\Delta T_{cooling}$ ，CR 样品具有最小的  $\Delta T_{cooling}$ ，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  $\Delta T_{cooling}$ 。所以，CA 样品实现了一种良好的综合性能。

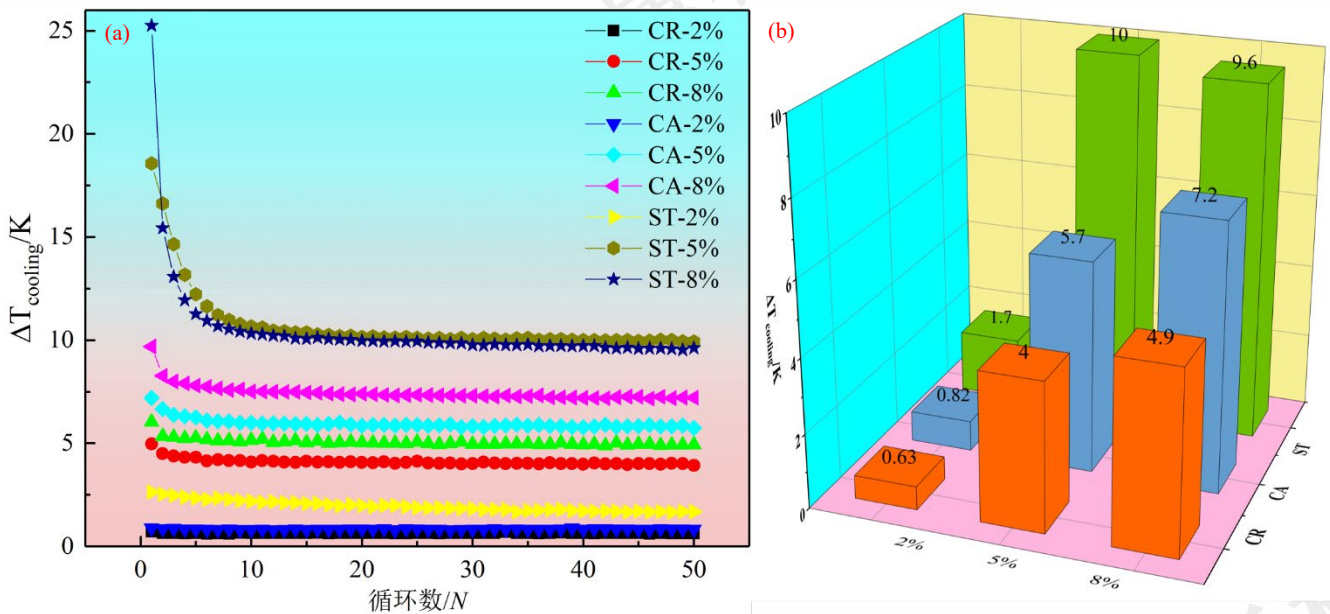


图 7 三个样品的弹热冷却效应：(a)  $\Delta T_{cooling}-N$  演化图；(b) 最后循环的  $\Delta T_{cooling}$

Fig. 7 Elastocaloric cooling effect of three samples: (a)  $\Delta T_{cooling}-N$  evolution diagram; (b)  $\Delta T_{cooling}$  of last cycle

### 3 结论

本文通过对三种具有不同微观组织变量（即：马氏体含量、位错密度和晶粒尺寸）的 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。得出以下结论：

(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  $\epsilon_{residual}=0.23\%$ ），弹热冷却能力越差（最大  $\Delta T_{cooling}=1.7K$ ）。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（ $\Delta T_{cooling}=25K$ ），但其功能退化现象严重（ $\Delta T_{cooling}: 25K \rightarrow 9.6K$ ，下降 61.6%）。

(2) 通过  $400^\circ C+15min$  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（ $\Delta T_{cooling}=7.2K$ ），同时可改善功能退化程度。当前实验发现为优化 NiTi 合金的超弹性和弹热冷却效应提供了非常有参考价值的意义。

### 参考文献 References

[1] Liu Ming (刘明), Li Jun (李军), Zhang Yanxiao (张延晓), 等. 生物医用 NiTi 形状记忆合金腐蚀研究进展[J]. 稀有

- 金属材料与工程. 2021, 50(11): 4165-4173.
- [2] Deng Huaibo (邓怀波), Chen Yuhua (陈玉华), Li Shuhan (李树寒) 等. NiTi 形状记忆合金激光增材制造研究进展[J]. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程). 2019, 48(12): 4119-4130.
- [3] Yang Chao (杨超), Liao Yuxin (廖雨欣), Lu Haizhou (卢海洲), 等. NiTi 形状记忆合金的功能特性及其应用发展[J]. Journal of Materials Engineering (材料工程). 2024, 52(2): 60-77.
- [4] Chunlei G, Chen Z, Li X, et al. Effect of V Content on Microstructure, Phase Transformation Behavior and Microhardness of Equiatomic NiTi Shape Memory Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering. 2021.
- [5] Goetzler W, Zogg R, Young J, et al. Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-Vapor-Compression HVAC Technologies [J]. 2014.
- [6] Tušek J, Engelbrecht K, Millán-Solsona R, et al. The Elastocaloric Effect: A Way to Cool Efficiently[J]. Advanced Energy Materials. 2015, 5(13): 1500361.
- [7] Tušek J, Engelbrecht K, Eriksen D, et al. A regenerative elastocaloric heat pump[J]. Nature Energy. 2016, 1(10).
- [8] Ossmer H, Wendler F, Gueltig M, et al. Energy-efficient miniature-scale heat pumping based on shape memory alloys[J]. Smart materials and structures. 2016, 25(8): 85037.
- [9] Schmidt M, Schütze A, Seelecke S. Scientific test setup for investigation of shape memory alloy based elastocaloric cooling processes[J]. International Journal of Refrigeration. 2015, 54: 88-97.
- [10] Deng Z, Huang K, Yin H, et al. Temperature-dependent mechanical properties and elastocaloric effects of multiphase nanocrystalline NiTi alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds. 2023, 938: 168547.
- [11] Lin H, Hua P, Sun Q. Effects of grain size and partial amorphization on elastocaloric cooling performance of nanostructured NiTi[J]. Scripta Materialia. 2022, 209: 114371.
- [12] Dang P, Ye F, Zhou Y, et al. Low-fatigue and large room-temperature elastocaloric effect in a bulk Ti<sub>49.2</sub>Ni<sub>40.8</sub>Cu<sub>10</sub> alloy[J]. Acta Materialia. 2022, 229: 117802.
- [13] Xuejie Zhu X Z M Q. Elastocaloric effects related to B2 $\leftrightarrow$ R and B2 $\leftrightarrow$ B19' martensite transformations in nanocrystalline Ni<sub>50.5</sub>Ti<sub>49.5</sub> microwires[J]. Journal of Alloys and Compounds. 2019.
- [14] Elibol C, Wagner M. Virtual Extensometer Analysis of Martensite Band Nucleation, Growth, and Strain Softening in Pseudoelastic NiTi Subjected to Different Load Cases[J]. Materials. 2018, 11(8): 1458.
- [15] Zheng L, He Y, Moumni Z. Investigation on fatigue behaviors of NiTi polycrystalline strips under stress-controlled tension via in-situ macro-band observation[J]. International Journal of Plasticity. 2017, 90: 116-145.
- [16] Sun B, Fu M W, Lin J, et al. Effect of low-temperature aging treatment on thermally- and stress-induced phase transformations of nanocrystalline and coarse-grained NiTi wires[J]. Materials & Design. 2017, 131: 49-59.
- [17] Safdel A, Zarei-Hanzaki A, Shamsolhodaei A, et al. Room temperature superelastic responses of NiTi alloy treated by two distinct thermomechanical processing schemes[J]. Materials Science and Engineering: A. 2017, 684: 303-311.
- [18] Soto-Parra D, Vives E, Mañosa L, et al. Elastocaloric effect in Ti-Ni shape-memory wires associated with the B2 $\leftrightarrow$ B19' and B2 $\leftrightarrow$ R structural transitions[J]. Applied Physics Letters. 2016, 108(7): 71902.
- [19] Zhu Xuejie (朱雪洁), Zhong Shijiang (钟诗江), Yang Xiaoxia (杨晓霞), 等. NiTi 基形状记忆合金弹热效应及其应用研究进展[J]. Journal of Materials Engineering (材料工程). 2021, 49(03): 1-13.
- [20] Wu Y, Ertekin E, Sehitoglu H. Elastocaloric cooling capacity of shape memory alloys – Role of deformation temperatures, mechanical cycling, stress hysteresis and inhomogeneity of transformation[J]. Acta materialia. 2017, 135: 158-176.
- [21] Xie X, Kan Q, Kang G, et al. Observation on rate-dependent cyclic transformation domain of super-elastic NiTi shape memory alloy[J]. Materials Science and Engineering: A. 2016, 671: 32-47.
- [22] Ahadi A, Sun Q. Effects of grain size on the rate-dependent thermomechanical responses of nanostructured superelastic NiTi[J]. Acta materialia. 2014, 76: 186-197.
- [23] Kan Q, Yu C, Kang G, et al. Experimental observations on rate-dependent cyclic deformation of super-elastic NiTi shape memory alloy[J]. Mechanics of materials. 2016, 97: 48-58.
- [24] Kan Q, Yu C, Kang G, et al. Experimental observations on rate-dependent cyclic deformation of super-elastic NiTi shape memory alloy[J]. Mechanics of materials. 2016, 97: 48-58.
- [25] Yin H, He Y, Sun Q. Effect of deformation frequency on temperature and stress oscillations in cyclic phase transition of NiTi shape memory alloy[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2014, 67: 100-128.
- [26] Zhang Y, Moumni Z, Zhu J, et al. Effect of the amplitude of the training stress on the fatigue lifetime of NiTi shape memory alloys[J]. Scripta Materialia. 2018, 149: 66-69.
- [27] Chen J, Lei L, Fang G, et al. Achieving great comprehensive elastocaloric cooling performances of superelastic NiTi by grain



- size engineering[J]. *Materials Today Nano*. 2023, 21: 100279.
- [28] Zhang G, Wang H, Li Z, et al. Giant elastocaloric effect covering a wide temperature region in a directionally solidified Ni<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Ti<sub>20</sub> alloy[J]. *Scripta Materialia*. 2023, 237: 115725.
- [29] Chen H, Xiao F, Liang X, et al. Stable and large superelasticity and elastocaloric effect in nanocrystalline Ti-44Ni-5Cu-1Al (at%) alloy[J]. *Acta materialia*. 2018, 158: 330-339.
- [30] Wang X, U Z E P, Yang Q, et al. Improved functional stability of a coarse-grained Ti-50.8 at.% Ni shape memory alloy achieved by precipitation on dislocation networks[J]. *Scripta Materialia*. 2019.
- [31] Xiao F, Liang X, Chen H, et al. Orientation dependence of elastocaloric effect in an aged Ni-rich Ti-Ni alloy[J]. *Scripta Materialia*. 2019, 168: 86-90.
- [32] Shi X, Cui L, Jiang D, et al. Grain size effect on the R-phase transformation of nanocrystalline NiTi shape memory alloys[J]. *Journal of Materials Science*. 2014, 49(13): 4643-4647.
- [33] Ahadi A, Sun Q. Stress hysteresis and temperature dependence of phase transition stress in nanostructured NiTi—Effects of grain size[J]. *Applied physics letters*. 2013, 103(2): 21902.
- [34] Sedmák P, Aittner P, Pilch J, et al. Instability of cyclic superelastic deformation of NiTi investigated by synchrotron X-ray diffraction[J]. *Acta Materialia*. 2015, 94: 257-270.
- [35] Sun Q, Aslan A, Li M, et al. Effects of grain size on phase transition behavior of nanocrystalline shape memory alloys[J]. *Science China Technological Sciences*. 2014, 57(4): 671-679.
- [36] Kim Y, Jo M, Park J, et al. Elastocaloric effect in polycrystalline Ni 50 Ti 45.3 V 4.7 shape memory alloy[J]. *Scripta Materialia*. 2018, 144: 48-51.
- [37] Chunlei G, Chen Z, Li X, et al. Effect of V Content on Microstructure Microstructure, Phase Transformation Behavior and Microhardness of Equiatomic Ni Ti Shape Memory Alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2021.
- [38] Jiang Jiang (江姜), Hao Shijie (郝世杰), Jiang Daqiang (姜大强), 等. NiTi-Nb 复合材料的准线性超弹性变形[J]. *ACTA METALLURGICA SINICA (金属学报)*. 2023: 1-10.
- [39] Ren X, Miura N, Zhang J, et al. A comparative study of elastic constants of Ti-Ni-based alloys prior to martensitic transformation[J]. *Materials science & engineering. A, Structural materials : properties, microstructure and processing*. 2001, 312(1): 196-206.
- [40] Mao Hu (毛虎), Yang Hongliang (杨宏亮), Shi Xiaobin (史晓斌). 纳米晶 NiTi 形状记忆合金的研究进展[J]. *Material Reports (材料导报)*. 2019, 33(13): 2237-2242.
- [41] Chen H, Xiao F, Liang X, et al. Improvement of the stability of superelasticity and elastocaloric effect of a Ni-rich Ti-Ni alloy by precipitation and grain refinement[J]. *Scripta Materialia*. 2019, 162: 230-234.
- [42] Liu Y. The superelastic anisotropy in a NiTi shape memory alloy thin sheet[J]. *Acta materialia*. 2015, 95: 411-427.
- [43] Zhao Z, Xiao Y, Lin J, et al. The roles of residual martensite and plastic deformation in thermomechanically coupled functional degradation of nanocrystalline superelastic NiTi alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023, 24: 6791-6807.
- [44] Askeland D R, Fulay P. *Essentials of Materials Science and Engineering*[M]. Canada: Second Edition, 2004.

## Microstructure Evolution of Superelasticity and elastocaloric cooling effect in NiTi Alloy

Guoxin Pang<sup>1</sup>, Yang Li<sup>1</sup>, Zhubin He<sup>2</sup>, Yanli Lin<sup>2</sup>, Yufei Zu<sup>1</sup>, Xifeng Li<sup>3</sup>, Xuesong Fu<sup>1</sup>, Wenlong Zhou<sup>1</sup>, Guoqing Chen<sup>1</sup>

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

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

(3. Institute of forming technology and 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 size, the intrinsic influence mechanisms of different microstructures on the superelasticity, deformation modes, and elastocaloric cooling effect exhibited during the deformation process of NiTi alloys were studied. The results indicated that the presence of a large number of dislocations and martensite, as well as 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, and the smaller the strain value, the better the superelasticity (minimum  $\epsilon_{\text{resin}}=0.23\%$ ), and the poorer the elastocaloric cooling ability (maximum  $\Delta T_{\text{cooling}}=1.7\text{K}$ ). Completely eliminating dislocations and martensite, as well as increasing grain size, can achieve a significant elastocaloric cooling capacity ( $\Delta T_{\text{cooling}}=25\text{K}$ ), but its functional degradation phenomenon is severe ( $25\text{K}\rightarrow 9.6\text{K}$ , a decrease of 61.6%). By adjusting the dislocation and martensite content as well as grain size through the  $400^{\circ}\text{C}+15\text{min}$  annealing process, good superelasticity and uniform deformation ability can be obtained, as well as considerable elastocaloric

cooling ability ( $\Delta T_{\text{cooling}}=7.2\text{K}$ ), and the degree of functional degradation can be improved. The current experimental findings provide valuable reference for optimizing the superelasticity and elastocaloric cooling effect of NiTi alloys.

**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, PR China, Tel: 0411-84707980, E-mail: gqchen@dlut.edu.cn