

扭热制冷的发展:从原理到应用

范满¹ 李正¹ 李世泽¹ 李太禄¹ 孔祥飞¹ 李晗¹ 张寅²

(1 河北工业大学能源与环境工程学院 天津 300301; 2 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所 天津 300192)

摘要 本文系统综述了新兴的扭热制冷技术,该技术通过加捻与解捻驱动材料发生可逆微观结构变化,展现出高效固态制冷的潜力。文章首先阐明扭热效应的制冷机理及数学模型,厘清其获得高熵变与高热力学效率的内在机理;其次围绕扭转程度、扭转速度、环境温度及材料几何参数等关键调控参数开展影响规律分析,构建以迟滞损耗、制冷系数、疲劳寿命为评价指标的综合评价体系。依托上述理论框架,梳理天然橡胶、高分子聚合物、镍钛形状记忆合金等主流工质的现有研究成果,证实扭热制冷可产生可观绝热温变,同时兼具高制冷系数、低滞后损耗、长循环服役寿命等综合优势。最后,展望了扭热制冷在微型电子冷却、绿色制冷等领域的应用潜力,点明“以扭代拉”的创新技术方案对推动固态制冷发展的重要价值。

关键词 扭热制冷;弹热效应;固态制冷;形状记忆合金;聚合物

中图分类号: TB61¹;TB64

文献标识码: A

Advances in Twistocaloric Cooling: From Fundamentals to Applications

Fan Man¹ Li Zheng¹ Li Shize¹ Li Tailu¹ Kong Xiangfei¹ Li Han¹ Zhang Yin²

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300301, China;
2. Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR, Tianjin 300192, China)

Abstract This study provides a systematic review of the emerging twistocaloric cooling technology, which shows significant potential for the applications in high-efficiency solid-state refrigeration by driving reversible microstructural changes via twisting and untwisting. Firstly, the mechanism and mathematical models for refrigeration by the twistocaloric effect are elucidated, revealing the principles for realizing a high entropy change and thermodynamic efficiency. Subsequently, the influences of key factors, including the twist degree and rate, ambient temperature, and geometric parameters of the material, are analyzed, and a comprehensive evaluation system focused on the hysteresis effects, coefficient of performance (COP), and fatigue life is established. Based on the analyses, the research progress of materials like natural rubber, polymers, and NiTi shape memory alloys are reviewed in detail, verifying that twistocaloric cooling yields significant temperature changes while offering the integrated advantages, e. g., a high COP and low hysteresis and an excellent cyclic stability. Finally, the application potentials of twistocaloric cooling in fields such as the microelectronic cooling and green refrigeration are discussed, indicating the critical value of the "twist-instead-of-stretch" technical pathway in advancing the development of solid-state refrigeration.

Keywords twistocaloric cooling; elastocaloric effect; solid-state cooling; shape memory alloy; polymer

制冷技术是现代社会的基石之一,其能耗约占全球用电量的20%^[1]。然而,当前主流的蒸汽压缩制冷技术面临双重挑战:1)其理论能效已接近瓶颈,实际系统循环效率通常低于理论值的60%,造成大量高品质电能被浪费^[2];2)普遍使用的氢氟烃、氢氯氟烃等制冷剂具有高全球变暖潜能值,其泄漏已成为导致全球变暖的重要因素^[3]。据估算,制冷行业贡献了约7.8%的全球温室气体排放^[4],这与全球碳减排目

标形成尖锐矛盾。因此,发展高效、环保且可持续的新型制冷技术,已成为科学和工程领域的迫切任务。

固态制冷技术可追溯至19世纪末,被视为极具潜力的替代方案。其核心在于利用磁热、电热、弹热或压热等功能材料,在外场(磁场、电场、应力场等)驱动下发生可逆的微观结构或序参量的变化,通过固-固相变或熵变等机制实现热量的定向输运^[5]。相比于蒸汽压缩技术,固态制冷具有多重优势:1)环境



友好,无需使用任何会破坏臭氧层或强温室效应的工质,从根本上杜绝了制冷剂泄漏风险^[6-7];2)高效节能,理论效率可逼近卡诺极限,尤其在低品位热能利用和小型化场景中潜力显著^[8-10];3)高可靠性,省去了压缩机等复杂运动部件,运行平稳、噪音低、振动小、维护需求低^[11];4)易于微型化与集成,结构紧凑,特别适合微电子、生物医疗、航空航天等对尺寸和重量敏感的场景^[12-13]。

在众多固态制冷技术中,基于弹热效应的制冷技术近年来备受关注^[14-17]。它利用形状记忆合金(SMAs)等材料在应力加载/卸载过程中,通过应力诱导的奥氏体-马氏体相变及其逆变,可逆地释放和吸收热量^[18]。弹热制冷具有显著优势:在制冷温变方面,镍钛(NiTi)等合金在绝热条件下可实现20~30 K的温变,优于多数电热与磁热材料^[19];能量效率突出,理论制冷系数(coefficient of performance, COP)可超过10,与磁制冷相当且远高于热电制冷^[20];驱动方式简单,可通过成熟的机械机构实现,具备良好的工程可行性^[21]。这些特点使弹热制冷成为替代传统技术最具潜力的方案之一^[22]。然而,其发展仍受限于较高的相变驱动阈值应力^[23]、相变空间非均匀性、较差的循环疲劳寿命^[24]以及显著的机械滞回损耗^[25]。

近年来,新型扭热效应固态制冷技术崭露头角。该技术通过对纤维等材料施加扭矩,诱发材料内部的相变或结构重构,从而实现制冷。2019年,南开大学刘遵峰教授团队^[26]在《Science》上报道,通过对橡胶或高分子纤维加捻形成超螺旋结构,再经解捻可实现高效降温,其卡诺效率高达67%,超过了传统空气压缩制冷。该突破不仅开辟了固态制冷的新方向,也为发展小型化、高效能的制冷器件提供了全新思路。

本文旨在对扭热制冷这一新兴领域进行系统性综述,构建统一的知识框架,确立“以扭代拉”这一技术路径在实现高效、长寿命制冷中的核心地位,并弥合从基础原理到工程应用之间的鸿沟。首先深入阐述扭热效应的微观物理机制与宏观热力学模型;进而系统解析扭转参数、材料结构及工作环境等多维度影响因素,建立以滞后效应、制冷系数与疲劳寿命为核心的评价体系;最后,梳理形状记忆合金、弹性体及聚合物等材料体系的研究进展,并展望其在微型电子冷却、绿色制冷等领域的应用潜力,为该领域提供一条从基础到前沿的发展路线。

1 扭热效应机理与数学建模

1.1 扭热效应机理

扭热制冷的原理基于“加捻储能-解捻制冷”的

可逆机械循环。其加捻过程中,扭矩驱动材料内部发生可逆微观结构变化,将机械功转化为弹性能储存;同时,材料微观构型由高熵无序态向低熵有序态转变,释放潜热导致材料升温。在随后的等应力散热后,进行绝热解捻操作,材料发生逆向转变恢复高熵态,强烈的吸热效应导致材料本体温度降低,从而实现制冷^[26]。

从制冷机制来看,扭热效应属于弹热效应范畴,绝热温变取决于材料应变程度^[27-28],而扭热制冷通过非线性扭转在较小的宏观轴向形变下引入高效剪切应变,更直接地驱动微观分子链取向或晶格切变。与弹热制冷利用的轴向应力相比,剪切应力在驱动相变时,能够以更小的机械功输入诱发更大的晶格/分子链构象改变,从而获得更高的熵变与能量密度。该路径不仅降低了驱动阈值,还显著提升了热力学效率(材料制冷性能系数可达30.8,卡诺效率最高可达68.4%)^[29]。

微观层面,不同材料展现出特异性熵变机制(图1、图2)。对于NiTi等形状记忆合金,其热效应主要源于剪切应力诱导的奥氏体-马氏体之间的可逆相变,伴随显著的潜热释放与吸收,带来结构熵变;对于天然橡胶(natural rubber, NR)等高分子材料,扭转主要改变其构象熵,促使无序卷曲的分子链段向高度有序的螺旋或结晶态转变^[30]。理想扭热循环(图1)可清晰展示4个阶段:1-1'为绝热加捻,应力诱导奥氏体向马氏体转变,材料温度升高;2-3为等应力散热,材料向环境释放热量;3-4为绝热解捻,材料发生逆相变恢复为奥氏体,温度降低;4-1'为等容吸热,材料从热源吸收热量完成制冷,并回到初始状态。

1.2 扭热数学模型

扭热效应的数学模型旨在建立宏观力学参数

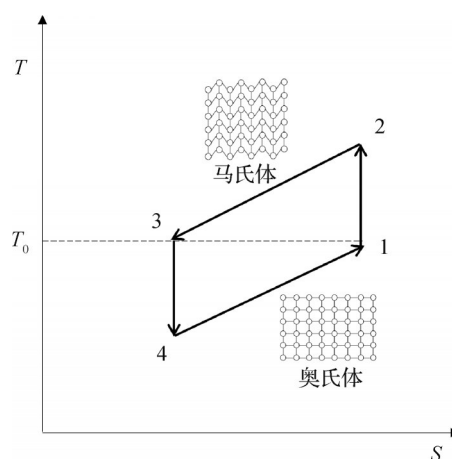


图1 形状记忆合金的制冷机理

Fig.1 Refrigeration mechanism of shape memory alloys

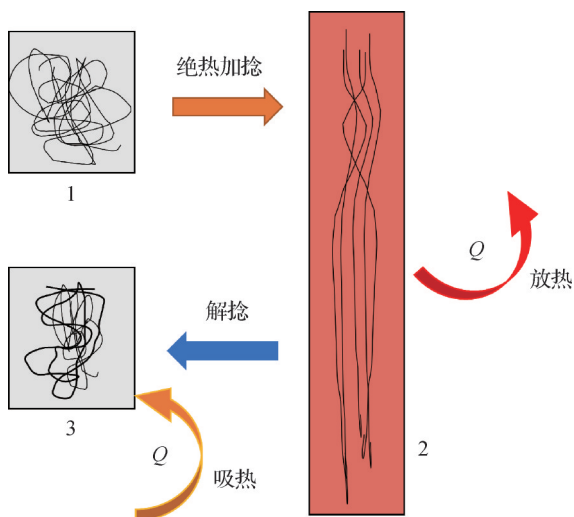


图2 聚合物的扭热温变机理

Fig.2 Mechanism of temperature variation due to torsional thermal effect in polymers

(如剪切应变)与热力学响应(如绝热温变)之间的定量关系。针对不同类型的材料,建模的侧重点有所不同。

对于依赖熵弹性的聚合物材料,如聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)和热塑性弹性体纤维,其扭热效应的理论建模工作主要基于热力学基本定律。D. Guyomar等^[31]建立了弹性材料在应力作用下的制冷能力 R_c 与形变量 Δl 的微分方程:

$$R_c = \gamma \frac{\Delta l^2}{c} T_0 \quad (1)$$

式中: γ 为材料相关的弹热系数; c 为材料的比热容, $J/(kg \cdot K)$; T_0 为初始温度, K 。

Mei Guangkai 等^[32]从热力学基本定律出发,结合麦克斯韦关系,建立了一个描述剪切应变与温度变化的理论模型。该模型的关键在于引入了扭热系数 Γ , 定义为恒定剪切应变下单位体积剪切应力对温度的偏导数, 或等价于单位温度下熵对剪切应变的负偏导数:

$$\Gamma = V(\partial\tau/\partial T)_{\gamma} = -(\partial S/\partial\gamma)_T \quad (2)$$

式中: T 为最终温度, K; V 为材料体积, m^3 ; γ 为剪切应变; S 为熵, J/K; τ 为剪切应力, N/m^2 。

绝热条件下的温度变化可由下式表示:

$$T = T_0 \exp\left(\frac{1}{c} \int \Gamma d\gamma\right) \quad (3)$$

对于小应变情形,可简化为:

$$\Gamma = \frac{c}{\Delta\gamma} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (4)$$

为验证该模型并测量 Γ , Mei Guangkai 等^[32] 构建了集成精密扭矩驱动、扭矩传感器与红外热像仪的

联用实验系统(图3)。经实验证实,对于硫化NR纤维,模型预测的升温(约15℃)与降温(约10℃)趋势与测量结果高度吻合。

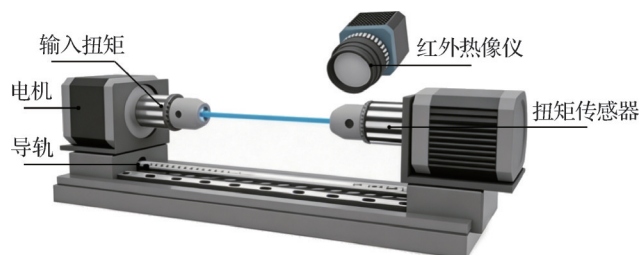
图3 实验装置示意图^[32]

Fig.3 Schematic diagram of experimental setup^[32]

NiTi 合金等形状记忆合金的扭热效应,本质是扭应力诱发奥氏体与马氏体发生可逆相变,相变过程伴随潜热的释放与吸收。该类材料的数值建模侧重于描述相变动力学与瞬态热传导的耦合过程。其热响应可采用含内热源项的瞬态热传导方程描述^[33],并结合柱坐标系开展轴对称简化分析,对应的热源、热汇模型可表示为:

$$Q_{\text{vd}} = Q_{\text{d0}} e^{-k_1 \tau} \quad (5)$$

$$Q_{\text{v2}} = Q_{\text{v0}} e^{-k_2 \tau} \quad (6)$$

式中: Q_{vd} 、 Q_{va} 分别为单位体积释放、吸收的热量, J; Q_{d0} 、 Q_{a0} 、 k_1 、 k_2 均为需要通过实验确定的常数。

在加载(扭转)过程中,放热量 Q_{vd} 随着时间的增加呈指数衰减。在卸载(回弹)过程中,吸热量 Q_{va} 也呈指数衰减,该模型刻画了相变热效应在扭转过程中的瞬态特性。

2 扭热制冷影响因素分析

2.1 扭转程度

扭转程度通常以扭转密度或剪切应变来表征,是影响扭热制冷效应的核心参数。研究表明,增加扭转密度可显著提升材料的绝热温变与制冷量。

2.1.1 NR 纤维

扭转作用下 NR 纤维结构依次经历松散扭绞、紧密卷曲与超卷曲演变(图 4)。随着扭转密度增加,纤维在拉伸/释放循环中的表面平均温变显著增大(图 5)。以 300% 等应变条件为例,非加捻纤维(0 r/cm)的温变为 2.4 °C,而高度扭转(1 r/cm)、完全卷曲(10 r/cm)和超卷曲(14 r/cm)纤维的温变分别增至 3.3、6.5、7.7 °C。当解捻具有 100% 预应变的超卷曲 NR 纤维时,其表面最大降温可达 -15.5 °C,超过了非扭转纤维在 600% 应变释放时的降温效果(12.2 °C)^[34]。这证明通过扭转引入的额外熵变能更

高效地产生制冷效果。



图4 天然橡胶状态对比^[26]

Fig.4 Comparison of natural rubber states^[26]

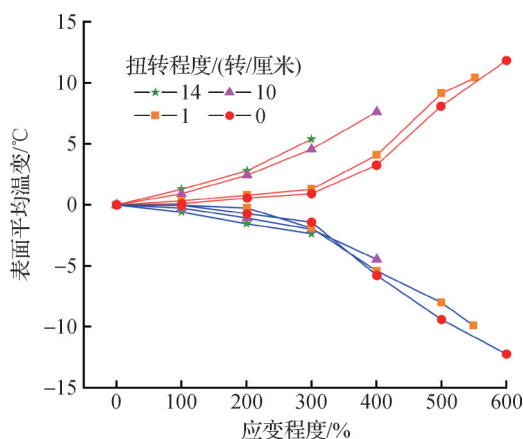


图5 天然橡胶纤维的绝热温变随应变的变化^[26]

Fig.5 Variation of adiabatic temperature change with strain for natural rubber fibers^[26]

2.1.2 NiTi形状记忆合金

NiTi形状记忆合金的扭热效应直接源于应力诱导的马氏体相变。对于直径为0.7 mm的NiTi丝,随着扭转密度增加至0.9 r/cm,可实现约-17.0 °C的表面最大温降(图6)^[26]。图7所示为NiTi丝的XRD(X-ray diffraction, X射线衍射)图谱。由图7可知,随着扭转密度的增加,马氏体相的衍射峰强度增加,由此证实扭转密度与马氏体相变分数呈正相关^[26]。

2.1.3 聚合物纤维

对于尼龙6、PVDF等聚合物纤维,扭转程度(常以弹性指数表征)直接影响其制冷性能^[26]。弹性指数越小(卷绕越紧密),单位应变引起的熵变越大,冷却效果越显著。以尼龙6为例,其温变在一定范围内随应变增大而升高,且近似与“应变/弹性指数”(比值)的平方成正比,但其绝对温变值低于NR和NiTi合金等高性能材料。PVDF的绝热温变与扭转程度

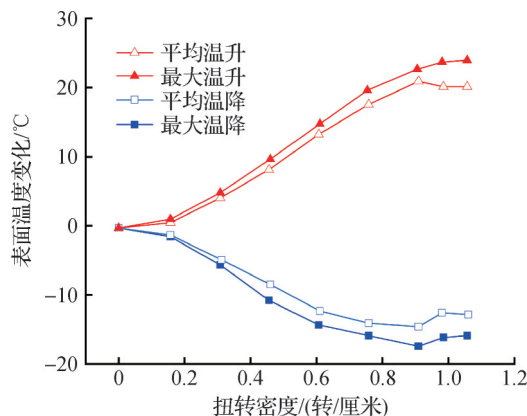


图6 单根NiTi丝温度变化与扭转密度的关系^[26]

Fig.6 Temperature variation versus twist density in a single NiTi wire^[26]

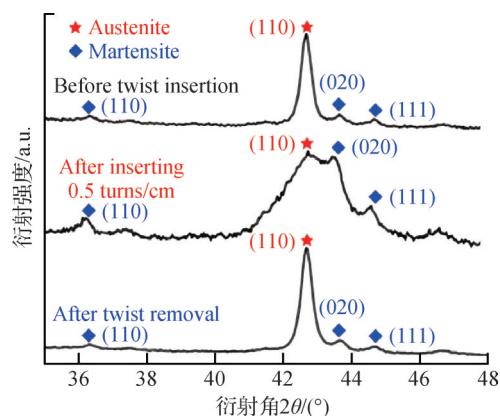


图7 NiTi丝的XRD图谱^[26]

Fig.7 X-ray diffraction patterns of NiTi wire^[26]

呈非线性依赖关系^[35]:在弹性范围内,绝热温变随扭转密度增加而显著上升,约在5.0 r/mm处达到最优值,此时纤维表面最大加热与冷却温变分别为3.5 K与-1.1 K;此后继续增加扭转,温变增幅趋缓(图8)。

2.2 扭转速度

扭转速度决定了加载过程的热力学条件,是获得可观温变的关键。为准确测量材料固有的绝热温变潜能,需确保扭转/解扭过程的速度快于材料内部及其与环境的热弛豫时间。例如,对NR纤维和NiTi丝的测试多采用50 r/s的高速扭转以逼近绝热条件。系统性研究表明,应变率需高于0.02 s⁻¹才能有效减少热损失,测得接近理论值的温变。计算显示,对于直径为0.7 mm的NiTi丝,其径向热平衡时间约为2.5 ms,而典型解扭过程耗时为65~455 ms,远大于热平衡时间。这保证了过程的近绝热性,不仅有效抑制了与环境的热交换,更在时间尺度上极大削弱了材料内部不可逆滞后产热对净温变的干扰,确保结构相变引发的熵变能够最大程度地转化为有效制冷量^[26]。

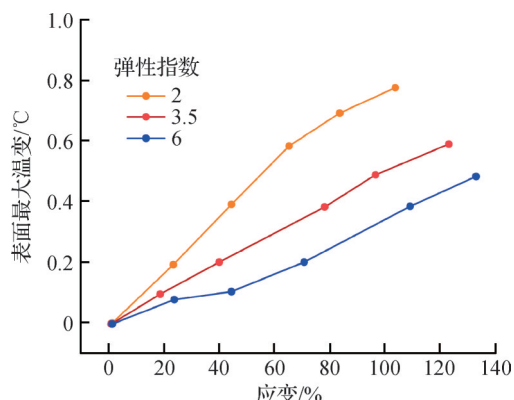
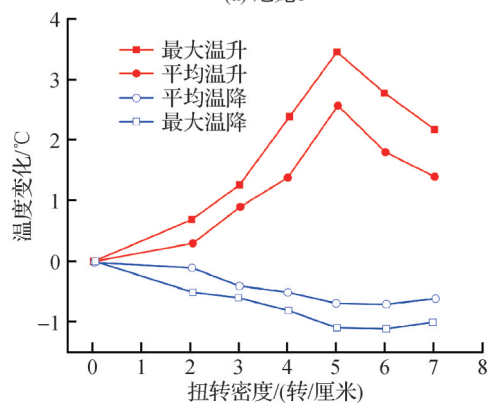
(a) 尼龙6^[26](b) PVDF^[35]

图8 聚合物纤维表面温变随应变的变化

Fig.8 Variation in polymer fiber surface temperature with strain

2.3 环境温度

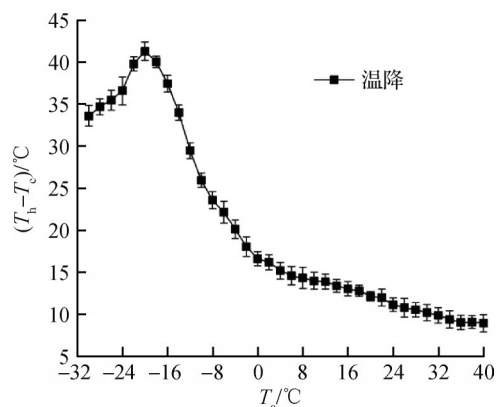
环境温度决定了材料的初始热力学状态与相变势垒。对于自卷曲高强聚乙烯纱线,在10℃环境下的冷却效果低于25℃和40℃下的效果^[26]。而对于NR纤维,其扭热效应在特定温度下最优。Xie Zhongjian等^[36]指出,NR纤维在-25℃左右具有最大的低温结晶速率,在此环境温度下加捻,应力会极大地促进诱导结晶,随后在解捻时晶区瞬间熔融,提供更多的相变熵变。杨萌等^[37]研究表明,NR纤维在-20℃环境中解捻温降可达-41.3℃,表现出最佳扭热效应,温度偏离此范围则效应减弱(图9)。

对于NiTi合金,环境温度决定了其初始相态,从而影响应力诱发相变的潜力和热效应。例如,在相变温度区间附近(如298 K附近的Ni₅₁Ti₄₉合金)进行扭转,所需的驱动力更低且能触发最显著的相变熵变^[38]。

2.4 其他因素

2.4.1 材料几何参数

在相同扭转密度下,直径更大的纤维或丝材表面具有更大的偏置角,且参与相变的材料体积更大,

图9 不同温度下天然橡胶的卸载温降^[37]Fig.9 Temperature drop during unloading of natural rubber at different temperatures^[37]

因此能产生更显著的绝对温变。Wang Run等^[26]研究表明,扭转密度0.08 r/mm工况下,NiTi丝直径从0.4 mm增至1.0 mm,升温幅值由13.9 K增至29.0 K。将多根纤维绞合后共同扭转,可视为增大了有效作用体积。多股NiTi丝束不仅表现出更高的降温幅度(如四股NiTi丝为-18.2 K,单股为-14.3 K),还能使内部应力分布更均匀,避免了单根粗丝在扭转时表面应力过大导致的损伤,从而有效提升了疲劳寿命。

2.4.2 卷曲结构与手性

手性设计可调控热机械响应模式。对于扭转与卷曲旋向一致的同手性卷曲纤维,拉伸过程会提升纤维内部捻度,释放拉伸应变时纤维解捻,进而产生制冷效应。与之相反,异手性卷曲纤维受拉伸载荷时内部捻度降低,打破常规响应规律,实现拉伸即制冷的特殊效果。该现象在天然橡胶、尼龙和聚乙烯纤维中均得到验证,为按需设计热效应提供了可能^[39]。

2.4.3 材料预处理

适当的预处理对获得稳定、可重复的扭热效应至关重要。对于NR,需在0℃以上环境进行特定循环的拉伸-加捻预处理,以消除Mullins效应(即初次变形时的应力软化与交联网络不可逆断裂)。通过施加连续的“拉伸-加捻-解捻-回缩”复合机械循环,可提前破坏材料内部脆弱的交联网络,有效排除不可逆结构损坏所衍生的内摩擦热干扰。这一预训练过程确保了后续循环中提取的温变纯粹源于可逆的拉伸诱导结晶相变,从而获得稳定的温度响应,为系统真实的制冷量和性能系数评估提供可靠依据^[37]。此外,对PVDF自卷曲纤维在150℃进行下1 h热退火处理,可将其断裂应变从约49%提升至87.5%,从而在更大的弹性应变范围内工作,将最大平均冷却温变从-1.5 K提升至-2.6 K^[35]。

3 扭热制冷评价指标

3.1 滞后效应

材料滞后也称为力学滞后,根据加载-卸载循环中应力-应变曲线所围成的面积确定。它表征了驱动材料发生相变或变形所需的不可逆能量耗散。滞后越大,意味着转化为无用热量的机械功越多,制冷性能系数越低,且可能对材料造成更大的内部损伤。

传统单轴拉压易引发晶格畸变与位错滑移,而纯剪切的扭转应力场能更好地匹配马氏体变体的解孪方向,促进协调相变,从而大幅降低滞后效应。以 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ 合金为例,单轴压缩触发马氏体相变需要高达约 390 MPa 的压应力,而扭转模式仅需约 230 MPa 的剪切应力即可触发相变。这源于扭转所施加的剪切应力分量与马氏体变体解孪的方向高度匹配。为产生相近的绝热温变 ($\Delta T \approx -12 \text{ K}$),单轴压缩循环的滞后功高达 15.4 MJ/m^3 ,扭转循环仅 $0.7 \sim 2.0 \text{ MJ/m}^3$ 。

图 10 所示的应力-应变曲线也直观表明,扭转的滞回环均窄于压缩模式^[38]。这一优势源于应力状态的差异:单轴拉压易引发晶格畸变和位错滑移,导致不可逆塑性变形;而纯剪切的扭转应力更匹配马氏体变体的择优取向,促进了更均匀、可逆的相变,从而减少了非协调变形带来的损耗。尽管 NiTi 丝的滞后功随扭转密度增加而上升(从 0.09 J/g 至 0.91 J/g),但其值始终远低于同等冷却温变下的拉伸循环(1.3 J/g 至 5.1 J/g)。这种低滞后特性是扭热制冷能实现高热力学效率的基础。

对于聚合物材料,优化结构同样有助于改善滞后行为。天然橡胶纤维在等温扭转/解扭循环中表现出稳定的热效应,多股绞合可以优化应力分布,间接降低局部滞后^[26]。对于自卷曲 PVDF 纤维,经热退火处理后,可逆应变范围得到拓展,揭示了更完整的弹性恢复和潜在的更低滞后损耗,与其提升的制冷性能系数相关联^[35]。

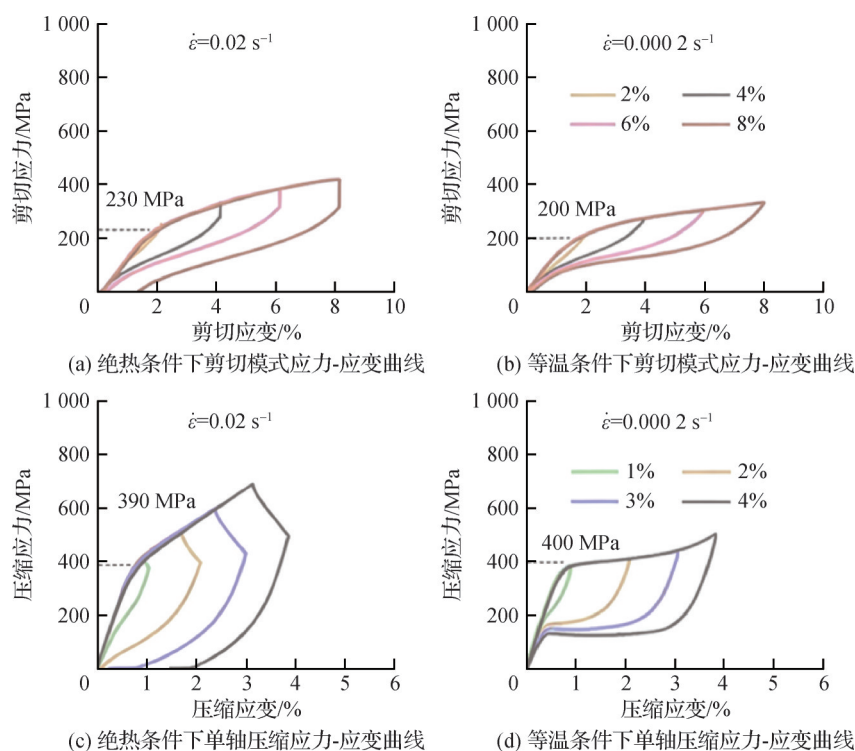


图 10 扭转(a,b)与拉伸(c,d)加载方式在不同应变速率下的应力-应变曲线^[38]

Fig.10 Stress-strain curves of torsion (a,b) and tension (c,d) loading methods at different strain rates^[38]

3.2 制冷性能系数

COP是衡量制冷能量转换效率的核心指标,通常分为材料制冷性能系数(COP_{mat})和器件制冷性能系数(COP_{FC})。 COP_{mat} 定义为材料在一个完整循环中释放的比制冷量 Q_c 与输入的总机械功 W_{in} 之比,如式(7)所示。 COP_{FC} 则考虑了整个流体系统的换热与泵功消耗,指系统实际移出的热量与消耗的总机械功

之比。

$$\text{COP}_{\text{mat}} = Q_c / W_{\text{in}} \quad (7)$$

扭热制冷在效率方面展现出显著优势。早期研究发现,对于 NR 纤维采用“扭转-解捻”代替大应变拉伸,能将 COP_{FC} 从 3.8 提升至 8.5,对应卡诺效率从 32% 提升至 67%^[26]。通过扭转模式, NiTi 材料实现了迄今报道的最高效率:单股 NiTi 丝在低扭转密度下,

COP_{mat} 最高可达 30.8, 卡诺效率可达 82%; 即便在产生 -18.0 K 大温变时, 多股 NiTi 丝的制冷制冷性能系数 COP_{mat} 仍能维持在 6.5 以上。相比之下, 相同材料在拉伸循环下, 为获得 -11.4 K 温变, COP_{mat} 仅为 1.1, 卡诺效率低至 7.3%^[29]。此外, 自卷曲 PVDF 纤维经热退火后, 其 COP_{mat} 在 -0.8 K 温变时可达 8.8, 表明聚合物材料经处理后也具备良好的能量转换效率^[35]。

3.3 疲劳寿命

相比于应力集中的单轴拉伸, 扭转载荷能在材料中形成更均匀的梯度应力分布, 有效抑制裂纹的萌生与扩展, 从而大幅提升循环寿命。NR 纤维可在高达 750 次扭转循环中保持稳定的热效应; 经热退火处理的 PVDF 材料, 在 2 000 次拉伸/释放循环内未出现明显性能衰减; NiTi 丝在 1 000 次扭转循环后, 其扭热冷却性能未见明显衰减^[26]。特别地, 基于 NiTi 丝制成的扭热制冷器件核心材料, 其循环寿命超过 14 752 次, 远超同等温变下的拉伸循环寿命。

通过扫描电镜对疲劳断口的分析(图 11)显示, 扭转循环产生的断面呈现规则的同心圆状纳米凸起, 显示出剪切主导的均匀损伤; 而拉伸循环的断面则显示出由缺陷处扩展的不规则蜂窝状突出, 反映了局部应力集中导致的严重损伤^[29]。这从微观结构上印证了扭转模式在减轻材料疲劳、延长服役寿命方面的优势。

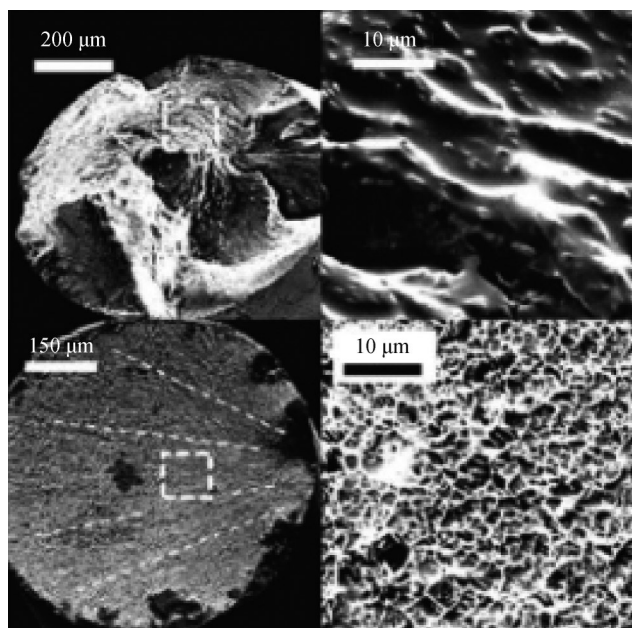


图 11 扭转循环(上)与拉伸循环(下)的疲劳断裂表面电镜扫描图^[29]

Fig.11 SEM images of fatigue fracture surfaces for torsion cycle (top) and tensile cycle (bottom)^[29]

3.4 动态传热性能指标

面向未来实际应用, 不仅需要高静态制冷量, 更需要优异的动态传热性能。这主要由热平衡时间和比制冷功率(specific cooling power, SCP)衡量。扭转纤维的细长几何形态具有极大的比表面积, 利于快速换热, 直径为 0.7 mm 的 NiTi 丝, 其径向内部热平衡时间仅为 2.5 ms, 远快于机械解捻过程(约 65~455 ms), 保证了材料相变冷量能近乎无延迟地输出到表面; 而 NR 纤维的热平衡时间约为 0.96 s^[26]。在系统层面, 比制冷功率衡量了单位质量材料在单位时间内输出的制冷能力。在 NiTi 扭热连续流体冷却器件中, 通过提高对流换热系数与循环工作频率(如 0.33 Hz), 系统的 SCP 可高达 1 850 W/kg, 展现了极强的商业化制冷应用潜力^[29]。

4 不同材料研究进展

4.1 天然橡胶

硫化 NR 纤维在“拉伸-加捻-解捻-回缩”循环中展现出优越的冷却性能。实验表明, 引入加捻-解捻过程比单纯拉伸-回缩过程能产生更大的温变。在低温环境下, 得益于橡胶的低温结晶特性, 卸载过程中的温降可得到进一步优化^[37]。对具有 100% 预应变的超螺旋纤维进行解捻, 可实现最大表面降温约 $-15.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 平均降温约 $-12.4\text{ }^{\circ}\text{C}$; 若在解捻后继续释放拉伸应变, 则最大降温可达 $-16.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这一性能超越了传统弹热效应中单纯释放 600% 拉伸应变所能达到的降温幅度(约 $-12.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[26]。

图 12 所示为不同卸载方式下制冷性能系数随体积平均温变的变化。由图 12 可知, 相较于单纯拉伸, 引入扭转模式能大幅提升材料的制冷性能系数。

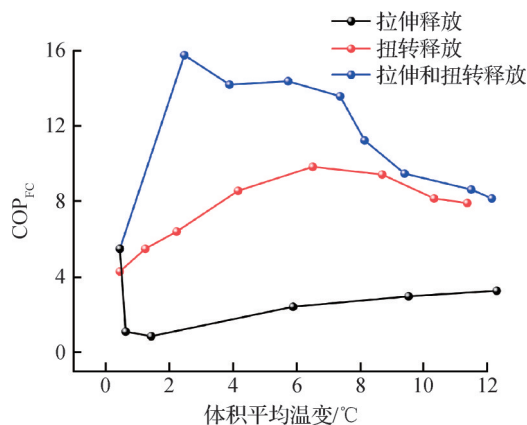


图 12 不同卸载方式下制冷性能系数随体积平均温变的变化^[26]

Fig.12 Variation of coefficient of performance with volume-averaged temperature under different unloading modes^[26]

与传统拉伸弹热制冷相比,扭热制冷在效率与器件小型化方面具有明显优势。Wang Run 等^[26]指出,天然橡胶扭热制冷的卡诺效率可达约 67%,远高于后者的 31%。此外,为实现相同制冷效果,所需器件长度仅约为拉伸方案的 2/7,极利于装置集成。涂覆热致变色染料的扭热橡胶纤维可用作机械-热致变色传感器,实现应变或温度的可视化监测。鉴于其在特定环境温度下(如-20℃附近)表现出最佳制冷性能,该材料在低温冷藏或特殊环境温控中亦具应用潜力。这种特性使得 NR 在微制冷领域前景广阔。

4.2 高分子聚合物

多种高分子材料在扭热制冷中表现出显著性能。例如,螺旋型超高分子量聚乙烯纱线在释放 22.7% 应变时,可实现约 5.15℃ 的降温,经 2 000 次循环后温度波动小于 0.2℃^[40];自卷曲 PBO 纤维在 35% 应变拉伸后,最高降温达 -3.7 K^[41];螺旋型尼龙 6 纤维的 $\Delta T_{\max}$ 可达 -2.1℃^[34]。PVDF 纤维性能尤为突出,其通过等长加捻/解捻可实现 -1.1℃ 至 -3.0℃ 的冷却^[35]。XRD 分析(图 13)表明其冷却效应源于可逆的 $\beta \rightarrow \gamma$ 相变,揭示了材料结构与扭热性能之间的关联。

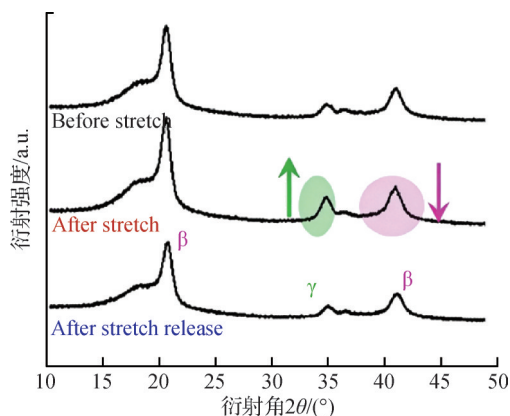


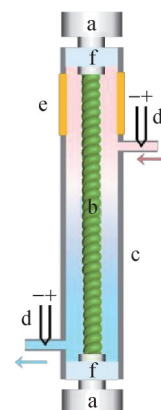
图 13 聚偏氟乙烯 XRD 图谱^[35]

Fig.13 XRD patterns of PVDF^[35]

经恒定挂重制备的螺旋型超高分子量聚乙烯纱线在 30% 可逆应变下可实现 6.99℃ (升温) 与 -5.15℃ (降温) 的温变,经热处理后可进一步提升至 7.79℃ 与 -5.59℃。经 2 000 次循环,其最大应力仅下降 4.08 MPa,温度波动不超过 0.2℃,显示出优异的循环稳定性^[41]。基于此,研究者初步构建了以螺旋型纤维/纱线为核心的流动水冷却器件(图 14),验证了其用于固态制冷的可行性。

4.3 NiTi 形状记忆合金

NiTi 形状记忆合金的扭热应用标志着高功率固



a 夹具; b 螺旋型超高分子量聚乙烯纱线; c 聚丙烯管; d 热电偶;
e 橡胶管; f: 密封管端部的热熔胶。

图 14 冷却流动水的装置示意图^[41]

Fig.14 Schematic diagram of the device for cooling flowing water^[41]

态制冷的重要突破。Wang Run 等^[26]首次报道了通过扭转 NiTi 线材可实现大幅可逆温变,对于直径为 0.7 mm 的 $\text{Ni}_{52.6}\text{Ti}_{47.4}$ 合金线,在以 50 r/s 的扭转密度解捻时,可实现最高 -17.0℃ 的表面最大降温。通过多股绞合,降温效果进一步提升至 -20.8℃,超过了同材料单轴拉伸的性能(约 -17.0℃)。

图 15 所示为 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ 合金扭热效应与弹热效应的对比。图 15 进一步揭示了扭转模式的核心优势:扭转所需的临界转变应力约为单轴压缩的 50%;在产生相近的绝热温变时,扭转所需力仅为 2~3 kN,而单轴压缩则需要 10~15 kN,且滞后能耗显著更低;扭热效应的绝热温变与最大应力之比可达 33.2 K/GPa,约为单轴压缩的 2 倍,意味着在单位应力下能产生更大的制冷效应^[38]。

NiTi 合金在扭转载荷下表现出更好的抗疲劳特性。对于直径为 0.7 mm 的 NiTi 单线,在产生 -4.6 K 温变的扭转循环下,寿命可达 10 548 次;而在产生相近温变的拉伸循环下,寿命仅约 1 100 次^[29]。扭转引入的梯度应力分布有效抑制了裂纹萌生与扩展。

早期器件侧重于原理验证,原理及实物如图 16 所示。Wang Run 等^[26]将三股 NiTi 线置于聚丙烯管中,通过解捻操作,使流经管道的水流温度一次性降低最高达 7.7℃,并测算出有效的制冷能量为 6.75 J/g,证实了冷却流体的可行性(图 16(a))。为实现连续制冷输出,Zhao Haibo 等^[33]构建了旋转轮盘式制冷系统,通过多个线单元的交替加捻(放热)与解捻(吸热),实现了对气流的连续加热与冷却(图 16(b))。仿真与实验表明,该系统制冷能力随线单元数量、电机转速和空气流速的增加而提升。并且,在扭转与解扭工序之间引入适当的缓冲时间,允许合金丝温

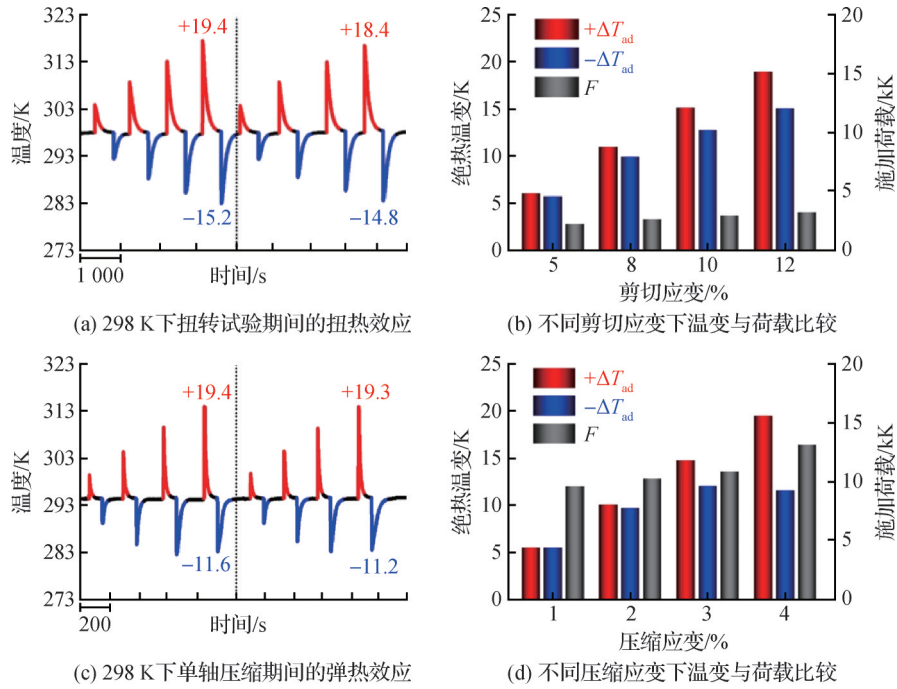
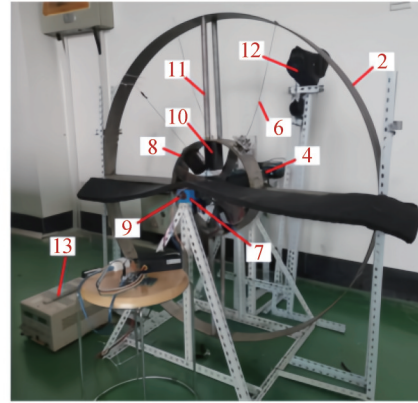
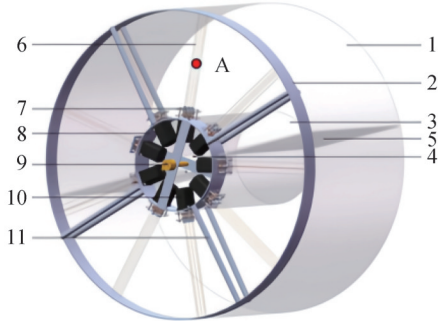
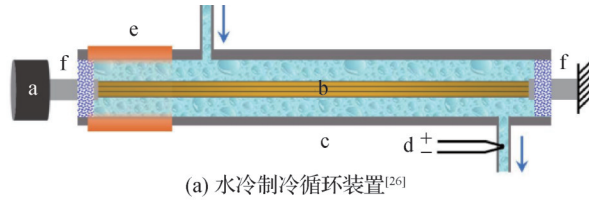


图 15 $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ 合金扭热效应与弹热效应的对比^[38]

Fig.15 Comparison between the twistocaloric and elastocaloric effects in $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49}$ alloys^[38]



(b) 连续扭转制冷装置^[33]

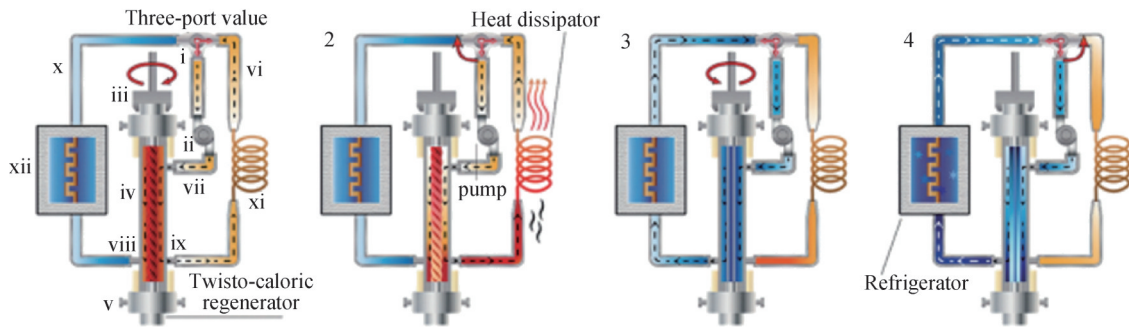


图 16 扭热制冷器件展示

Fig.16 Demonstration of twistocaloric cooling devices

度在强制对流下恢复至环境温度,能显著减少冷热抵消效应,提升净制冷性能系数。这为连续扭热制冷系统的工程设计与操作优化提供了关键支撑。

近期,器件开发向着高效率、低滞后、长寿命的集成化热泵系统发展。Xiao Yicheng 等^[29]开发了一种基于周期性非线性应力的扭热弹热热泵,将多股 NiTi 线置于流道内,通过伺服电机扭转/解扭线材,并利用三通阀控制冷、热流体介质交替流经,完成吸热-放热的再生循环(图 16(c))。多股 NiTi 线在 0.06 r/cm 扭转密度下,实现了 25.6 K 的平均介质温跨;器件制冷性能系数最高达 19.5,最大比冷却功率达 1 850 W/kg;核心材料循环寿命超过 14 752 次。该工作标志着扭热制冷器件在综合性能上达到了新的高度。

5 结论

本文系统回顾了扭热制冷这一新兴固态制冷技术,围绕其物理机制、数学模型、关键影响因素、评价体系与材料研究进展进行了综合评述。该技术通过施加扭矩驱动材料内部发生可逆的微观结构变化,在紧凑空间内实现显著的绝热温变和高热力学效率,为应对传统制冷技术面临的环境与能效挑战提供了创新思路。

与磁热、弹热等相对成熟的固态制冷路径相比,扭热制冷展现出独特的综合优势,不仅继承了固态制冷技术环境友好、结构紧凑的共性,更通过以扭代拉的应力路径,在同等制冷性能下实现了更低的机械滞后、更高的能量效率以及显著延长的疲劳寿命,在微型电子冷却、绿色制冷等领域具有明确的应用潜力。

尽管扭热制冷展现出巨大的潜力,但要实现其商业化应用,未来研究应聚焦于以下几个方向:

1)宽温区、长寿命材料的开发:开发具备超大相变熵、高热导率且极低机械滞后的新型形状记忆合金或聚合物复合材料。关键目标是在降低驱动功耗的同时,提升材料在数百万次循环下的抗疲劳性能。

2)多物理场协同效应:探究扭热效应与电热、磁热、压热等其他固态制冷机制的耦合协同作用。在如 PVDF 等既具备电致相变又具备应力相变的材料中,尝试利用电场+机械扭转双重外场驱动,以期突破单一材料效应的绝对温跨壁垒。

3)高效动态主动回热器件设计:结合微流控与拓扑优化技术,设计低流阻、高频响应的主动回热器,最大化器件的系统级 COP 与比制冷功率。

4)面向特定场景的微型化器件集成:利用扭热

制冷所需的驱动行程短、位移模式灵活等特性,开发针对柔性电子器件散热或可穿戴局部热管理的微型制冷系统,实现更加精准且节能的局部微气候管理。

本文受河北省中央引导地方科技发展资金(254Z4505G),天津市自然科学基金(24JCZDJC00950)和天津市重点研发项目(24YFXTZH00340)的资助。(The project was supported by the Central Guidance Fund for Local Science and Technology Development of Hebei Province (No. 254Z4505G), Natural Science Foundation of Tianjin Municipality (No. 24JCZDJC00950), Key Research and Development Program of Tianjin Municipality (No. 24YFXTZH00340).)

参考文献

- [1] International Energy Agency. The Future of Cooling [R]. Paris: IEA, 2018.
- [2] Ustaoglu A, Kursuncu B, Alptekin M, et al. Performance optimization and parametric evaluation of the cascade vapor compression refrigeration cycle using Taguchi and ANOVA methods [J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 180: 115816.
- [3] McLinden M O, Seeton C J, Pearson A. New refrigerants and system configurations for vapor-compression refrigeration [J]. Science, 2020, 370(6518): 791-796.
- [4] Coulomb D, Dupont J L, Morlet V. The impact of the refrigeration sector on climate change-35. Informatory note on refrigeration technologies [R]. Paris: IIR, 2017.
- [5] Lu Binfeng, Liu Jian. Mechanocaloric materials for solid-state cooling [J]. Science Bulletin, 2015, 60(19): 1638-1643.
- [6] Mañosa L, Planes A, Acet M. Advanced materials for solid-state refrigeration [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(16): 4925-4936.
- [7] 曹海山. 热电制冷技术进展与展望 [J]. 制冷学报, 2022, 43(4): 26-34. (Cao Haishan. Progress and prospect of thermoelectric refrigeration [J]. Journal of Refrigeration, 2022, 43(4): 26-34.)
- [8] 宋睿琪, 张志东, 李昂. 压卡制冷材料及技术的现状与展望 [J]. 制冷学报, 2022, 43(4): 35-43. (Song Ruiqi, Zhang Zhidong, Li Bing. Status and prospect of barocaloric materials and refrigeration technology [J]. Journal of Refrigeration, 2022, 43(4): 35-43.)
- [9] Sun Ying, An Shihai, Gao Yihong, et al. Materials with the barocaloric effect for solid-state refrigeration [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(9): 6152-6175.
- [10] Wang Y, Liu Y, Xu S, et al. Towards practical elastocaloric cooling [J]. Communications Engineering, 2023, 2(1): 79.

- [11] 陈炎亮,王尧,孙文,等.基于镍钛片的弹热冰箱设计与仿真研究[J].制冷学报,2022,43(4):59–68.(Chen Yanliang, Wang Yao, Sun Wen, et al. Design and simulation of elastocaloric refrigerator based on Ni-Ti plate [J]. Journal of Refrigeration, 2022, 43(4): 59–68.)
- [12] Ossmer H, Lambrecht F, Gültig M, et al. Evolution of temperature profiles in TiNi films for elastocaloric cooling [J]. Acta materialia, 2014, 81: 9–20.
- [13] Qian Suxin, Catalini D, Muehlbauer J, et al. High-performance multimode elastocaloric cooling system [J]. Science, 2023, 380(6646): 722–727.
- [14] Kabirifar P, Žerovnik A, Ahčin Ž, et al. Elastocaloric cooling: state-of-the-art and future challenges in designing regenerative elastocaloric devices [J]. Strojniški Vestnik - Journal of Mechanical Engineering, 2019, 65 (11/12): 615–630.
- [15] Bruederlin F, Bumke L, Chluba C, et al. Elastocaloric cooling on the miniature scale: a review on materials and device engineering [J]. Energy Technology, 2018, 6(8): 1588–1604.
- [16] Sebald G, Lombardi G, Coativy G, et al. High-performance polymer-based regenerative elastocaloric cooler [J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 223: 120016.
- [17] Qian Suxin. Thermodynamics of elastocaloric cooling and heat pump cycles [J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 219: 119540.
- [18] Quarini J, Prince A. Solid state refrigeration: cooling and refrigeration using crystalline phase changes in metal alloys [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 2004, 218(10): 1175–1179.
- [19] Cui Jun, Wu Yiming, Muehlbauer J, et al. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(7): 073904.
- [20] Mevada H, Liu Boyang, Gao Lei, et al. Elastocaloric cooling: a pathway towards future cooling technology [J]. International Journal of Refrigeration, 2024, 162: 86–98.
- [21] Zhou Guoan, Zhang Lingyun, Li Zexi, et al. Achieving kilowatt-scale elastocaloric cooling by a multi-cell architecture [J]. Nature, 2025, 639(8053): 87–92.
- [22] Goetzler W, Zogg R, Young J, et al. Energy savings potential and RD&D opportunities for non-vapor-compression HVAC technologies [J]. Navigant Consulting Inc., prepared for US Department of Energy, 2014, 199.
- [23] Dong Xingkun, Jiang Xiangjun, Li Peng. An efficient low-grade thermal energy dual-driven elastocaloric cooling system: Thermodynamic cycle analysis, economic and sustainability assessment [J]. Energy Conversion and Management, 2025, 324: 119310.
- [24] Chen Junyu, Lei Liping, Fang Gang. Elastocaloric cooling of shape memory alloys: a review [J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102706.
- [25] Hou Huilong, Qian Suxin, Takeuchi I. Materials, physics and systems for multicaloric cooling [J]. Nature Reviews Materials, 2022, 7(8): 633–652.
- [26] Wang Run, Fang Shaoli, Xiao Yicheng, et al. Torsional refrigeration by twisted, coiled, and supercoiled fibers [J]. Science, 2019, 366(6462): 216–221.
- [27] Qian Suxin, Geng Yunlong, Wang Yi, et al. A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles and system integrations [J]. International Journal of Refrigeration, 2016, 64: 1–19.
- [28] Ahčin Ž, Dall'Olio S, Žerovnik A, et al. High-performance cooling and heat pumping based on fatigue-resistant elastocaloric effect in compression [J]. Joule, 2022, 6(10): 2338–2357.
- [29] Xiao Yicheng, Mei Guangkai, Feng Danyang, et al. Elastocaloric heat pump by twist induced periodical non-linear stress for low hysteresis and high Carnot efficiency [J]. Advanced Materials, 2024, 36(46): 2407009.
- [30] Holzapfel G A, Simo J C. Entropy elasticity of isotropic rubber-like solids at finite strains [J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1996, 132(1/2): 17–44.
- [31] Guyomar D, Li Yang, Sebald G, et al. Elastocaloric modeling of natural rubber [J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 57(1/2): 33–38.
- [32] Mei Guangkai, Li Jiatian, Feng Danyang, et al. Twistocaloric modeling of elastomer fibers and experimental validation [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44(23): 2300275.
- [33] Zhao Haibo, Wu Kun. Experimental and numerical investigation of the transient thermal characteristics of twisted nitinol wires in a continuous torsional refrigeration system [J]. PLoS One, 2022, 17(11): e0277415.
- [34] Zhou Xiang, Fang Shaoli, Leng Xueqi, et al. The power of fiber twist [J]. Accounts of Chemical Research, 2021, 54(11): 2624–2636.
- [35] Wang Run, Zhou Xiang, Wang Weichao, et al. Twist-based cooling of polyvinylidene difluoride for mechanothermochromic fibers [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 128060.
- [36] Xie Zhongjian, Sebald G, Guyomar D. Temperature dependence of the elastocaloric effect in natural rubber [J]. Physics Letters A, 2017, 381(25/26): 2112–2116.
- [37] 杨萌,刘斌,朱宗升,等.不同温度下天然橡胶扭拉热

- 效应分析[J]. 制冷学报, 2022, 43(1): 11-17. (Yang Meng, Liu Bin, Zhu Zongsheng, et al. Analysis of torsional tensile thermal effect of natural rubber at different temperatures[J]. Journal of Refrigeration, 2022, 43(1): 11-17.)
- [38] Zheng Jiaxing, Li Zeyi, Lv Chao, et al. Twistocaloric effect versus elastocaloric effect in shape memory alloys for low-force mechanocaloric design[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2025, 58(7): 075503.
- [39] 王美林, 崔展鹏, 刘时勇, 等. 捻曲纤维的新进展[J]. 高分子通报, 2023, 36(9): 1101-1119. (Wang Meilin, Cui Zhanpeng, Liu Shiyong, et al. New progress in twisted fibers[J]. Polymer Bulletin, 2023, 36(9): 1101-1119.)
- [40] 滕昊霖. 基于螺旋型纤维/纱线扭转弹热效应的研究与应用[D]. 天津: 天津工业大学, 2022. (Teng Haolin. Research and application of torsional elasto-thermal effect based on spiral fiber/yarn[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2022.)
- [41] Feng Danyang, Xiao Yicheng, Wang Ge, et al. High cycle-life twistocaloric cooling of poly-p-phenylene benzodioxole fibers [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44(23): 2300318.

通信作者简介

孔祥飞, 男, 教授, 河北工业大学能源与环境工程学院, 022-60435279, E-mail: xfkong@hebut.edu.cn。研究方向: 热环境调控技术。

About the corresponding author

Kong Xiangfei, male, professor, School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, 86-22-60435279, E-mail: xfkong@hebut.edu.cn. Research fields: thermal environment control technology.