

晶粒取向Mn₂Sb合金的制备与负热膨胀性能研究

宋雨, 王凌宇, 刘宇峰, 缪雪飞*, 徐锋

南京理工大学材料科学与工程学院, 先进金属与金属间化合物材料技术工信部重点实验室,
江苏 南京

收稿日期: 2022年9月27日; 录用日期: 2022年10月19日; 发布日期: 2022年10月26日

摘要

负热膨胀材料凭借着能够补偿和控制材料热膨胀性能的优点, 在高精度仪器和器件的制造中发挥着至关重要的作用。具有一级磁弹性相变的Mn₂Sb基合金, 在从高温铁磁到低温反铁磁的相变过程, 会伴随着晶格参数的突变, 表现出大的负热膨胀效应, 具有巨大的应用潜力。本研究通过定向凝固技术, 在具有四方晶体结构的Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb合金中制备出了{110}取向的样品, 借助扫描电子显微镜、X射线衍射仪、综合物性测量系统以及热机械分析仪等系统地表征了其显微结构、磁性能以及负热膨胀等性能。此外, 本研究通过定向凝固制备的取向Mn_{1.9}Cr_{0.1}Sb样品不但致密度高, 而且还获得了线膨胀系数为 $\alpha = -53.8$ ppm/K的大的负热膨胀效应。同时, 本研究也为其他负热膨胀材料的制备提供了新策略。

关键词

Mn₂Sb基合金, 磁弹性相变, 定向凝固, 负热膨胀

Preparation and Study on Negative Thermal Expansion of Mn₂Sb Alloy with Grain Orientation

Yu Song, Lingyu Wang, Yufeng Liu, Xuefei Miao*, Feng Xu

MIIT Key Laboratory of Advanced Metallic and Intermetallic Materials Technology, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu

Received: Sep. 27th, 2022; accepted: Oct. 19th, 2022; published: Oct. 26th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 宋雨, 王凌宇, 刘宇峰, 缪雪飞, 徐锋. 晶粒取向 Mn₂Sb 合金的制备与负热膨胀性能研究[J]. 材料科学, 2022, 12(10): 1004-1010. DOI: 10.12677/ms.2022.1210112

Abstract

With the advantages of compensating and controlling the thermal expansion of materials, negative thermal expansion materials play an important role in the manufacture of high-precision instruments and devices. Mn_2Sb -based alloy shows a first-order magnetic transition from high-temperature ferromagnetic state to low-temperature antiferromagnetic state. The magnetic transition is accompanied by a sudden change in the lattice parameters, leading to a large negative thermal expansion effect. In this study, $\{110\}$ -oriented $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ alloys were prepared by a directional solidification technique. Its microstructure, grain orientation, magnetic properties, negative thermal expansion and other properties were systematically characterized by means of scanning electron microscope, X-ray diffractometer, comprehensive physical property measurement system and thermal mechanical analyzer. The textured $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ samples show not only a high density, but also a linear expansion coefficient of $\alpha = -53.8$ ppm/K. Additionally, our study also provides a new strategy for the preparation of other negative thermal expansion materials.

Keywords

Mn_2Sb -Based Alloy, Magnetoelastic Transformation, Directional Solidification, Negative Thermal Expansion

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

众所周知,自然界的大多数物质由于非简谐晶格振动,在加热时都会发生膨胀,冷却时收缩,即表现出“热胀冷缩”的特性。但材料的这一特性在很多场合中会引起严重的问题,如因温度变化过大而导致精密测量仪器的测量误差变大,航天器在太空中温差太大导致不能正常服役以及材料热膨胀系数(CTE)不匹配导致电子封装产品失效等问题[1] [2]。为了解决生产与生活中由正热膨胀引起的问题,负热膨胀(NTE)作为一种与之相反的热响应机制,为调控材料的热膨胀系数,提高材料抗热冲击性能提供了新的策略。根据材料产生负热膨胀的机理差异,负热膨胀材料被分为传统型和相变型两类。相变型负热膨胀材料主要依靠材料相变诱导负热膨胀效应,磁相变负热膨胀材料作为其中的一种重要类型,近年来在负热膨胀的研究中占据了主导地位。最近大量的研究表明,对于具有磁弹性和磁结构耦合相变的材料,如: $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 基合金[3] [4]、MMX基合金[5] [6]以及部分哈斯勒(Heusler)合金[7] [8],由于其在磁相变过程中新旧两相体积或晶格参数发生突变,同样会使材料表现出大的负热膨胀效应。

二元正分 Mn_2Sb 合金的晶体结构是 Cu_2Sb 型的四方结构,空间群结构为 $P4/nmm$ 。在这个体系中, Mn 原子有两种不同的占位,即占据两个非等效的晶体位点 2a 和 2c,分别称为 MnI 和 MnII ,并且具有不相等的磁矩。 Mn 磁矩在每个亚晶格内是相互平行的,而在两个亚晶格之间是反平行的,这导致其铁磁居里温度高达 550 K [9]。大量的研究表明,通过 Cr [10]、 V [11]、 Cu 和 Zn [12]等元素对 Mn 取代,或通过 Bi 、 Sn 元素对 Sb 取代[13] [14],都可以诱导其发生从高温铁磁到低温反铁磁的一级磁弹性耦合相变;在该一级相变过程其点阵对称性并没有改变,但其 a 轴长度却明显增大,利用这一特点,极有希望在该合金体系中获得大的负热膨胀效应。由于具有强烈的磁弹性耦合相变, Mn_2Sb 基合金具有大的磁热效应

[15] [16]在磁制冷领域得到了大量系统深入的研究,而关于其磁弹性相变过程中伴随的巨负热膨胀性能的研究却鲜有文章报道。定向凝固技术通过控制金属凝固过程中的热传导方向,在已凝固金属和未凝固熔体中形成特定方向的温度梯度,从而保证合金能够沿着热传导的反方向凝固生长,获得具有择优取向的样品。该凝固技术是目前在金属样品中获得晶粒择优取向常用的一种手段。

本实验通过液态金属冷却定向凝固方法制备了具有择优取向的 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 系列样品,系统表征了织构 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的微观组织结构、晶粒取向、磁性能以及负热膨胀性能。该研究结果有望将 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 磁相变合金应用于负热膨胀领域。

2. 实验

2.1. 样品制备

以锰、铬、锑(纯度均高于 99.9 w.t.%, 中诺新材科技有限公司)为原材料,采用电弧熔炼技术制备出 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 合金铸锭,为提高样品成分均匀性,铸锭被反复熔炼 4 次,然后被吸铸成 $\Phi 4$ mm 的合金棒材。然后棒材被放在刚玉管中,在 1873 K 的温度下熔化,通过液态金属冷却定向凝固方法,控制抽拉速率,制备出了具有不同取向的样品。最后,取向样品和铸锭被真空密封于石英管中,在 1023 K 温度下退火 4 天,然后淬火。

2.2. 性能表征

定向凝固获得的织构样品和铸锭粉末样品的晶体结构利用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD) (Bruker-AXS D8 Advance)进行分析,扫描角度 2θ 为 $20^\circ\sim 90^\circ$;利用光学显微镜(Axio Vert. A1)和扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM) (FEI Quanta 250F)对织构样品和铸锭的微观组织形貌进行观察,利用 SEM 的能谱分析仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)检测了织构样品的元素分布情况。利用综合物性测量系统(PPMS, Quantum Design, Dynacool)搭载的振动样品磁强计(VSM)测量了织构样品的磁性能;利用热机械分析仪(Thermal mechanical analyzer, TMA) (NETZSCH F3)测量织构样品的线热膨胀系数与温度的关系(加热/冷却速率为 5 K/min)。

3. 结果与讨论

图 1 为定向凝固取向样品和铸锭粉末样品的室温 XRD 图谱。对于定向凝固样品,为了获取其晶体取向,本文沿着垂直于其织构方向切取了一个薄片进行 XRD 测试。由图 1 可见,铸锭 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 样品属于 Cu_2Sb -类型的多晶四方晶体结构,没有出现其他杂峰,其衍射峰表现出随机性,并无明显的择优取向。相较于铸锭样品,定向凝固后的样品的则表现出明显的择优取向,并跟拉伸速率有着重要联系。在拉伸速率为 100 $\mu\text{m/s}$ 和 150 $\mu\text{m/s}$ 时,获得了{110}的目标晶粒取向,随着拉伸速率进一步增加,在 250 $\mu\text{m/s}$ 时晶粒取向变为{111}方向。通过优化拉伸速率参数,本研究获得了较为理想的{110}晶粒取向样品。

图 2(a)、图 2(b)、图 2(c)和图 2(d)所示的分别是铸锭样品和 100 $\mu\text{m/s}$ 、150 $\mu\text{m/s}$ 和 250 $\mu\text{m/s}$ 拉伸速率织构样品的金相图。从图中可以明显看出,铸锭样品有较多的孔洞,具有较差的致密度,而定向凝固后的样品则具有较少的孔洞,表现出更好的致密度。值得注意的是,随着拉伸速率的增加,样品会逐渐致密,这可能与定向凝固过程中样品的冷却速率有关。通过结合对不同拉伸速率样品的 XRD 和金相数据分析,本研究得出结论:定向凝固 150 $\mu\text{m/s}$ 的拉伸速率为最优拉伸速率,在此拉伸速率下,可获得较为理想的具有{110}取向、低孔隙率和高致密度的织构样品。

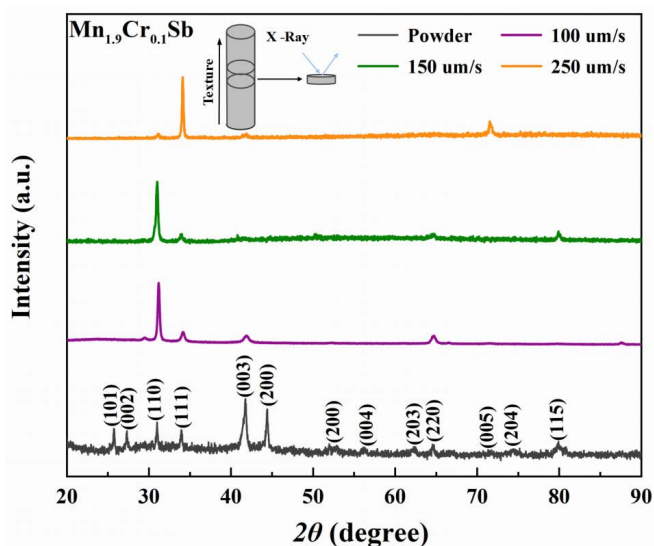


Figure 1. XRD patterns of ingots and samples directionally solidified at different tensile rates

图 1. 铸锭与不同拉伸速率定向凝固后样品的 XRD 图谱

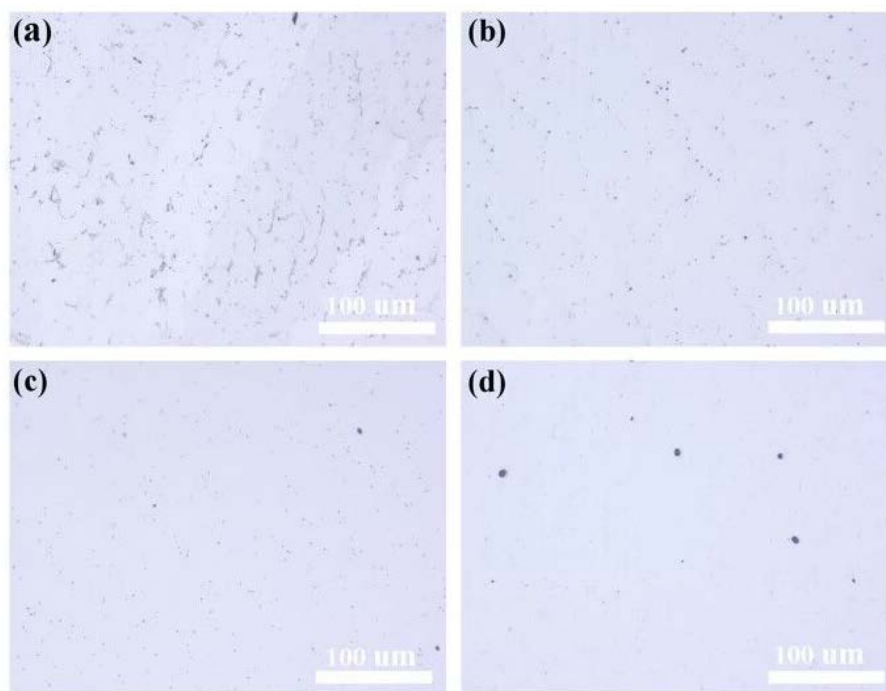


Figure 2. Metallographic diagram of ingot sample and directionally solidified samples with different tensile rates. (a) Metallographic diagram of ingot, (b), (c) and (d) are metallographic diagrams of texture samples at 100 $\mu\text{m/s}$, 150 $\mu\text{m/s}$ and 250 $\mu\text{m/s}$ tensile rates respectively

图 2. 铸锭样品与定向凝固不同拉伸速率样品的金相图。(a) 铸锭金相图, (b)、(c)、(d) 分别为 100 $\mu\text{m/s}$ 、150 $\mu\text{m/s}$ 、250 $\mu\text{m/s}$ 拉伸速率下织构样品的金相图

图 3(a)给出了定向凝固速率为 150 $\mu\text{m/s}$ 的样品的 SEM 图片, 显而易见, 该样品具有较高的致密度。图 3(b)、图 3(c)、图 3(d)分别为 Mn, Cr 和 Sb 元素的 EDS 分布图。由图可见, 各组成元素分布均匀, 无元素的偏聚, 说明定向凝固后的样品成分均匀, 没有其他杂相的生成, 这与上文的 XRD 分析结果是吻合的。

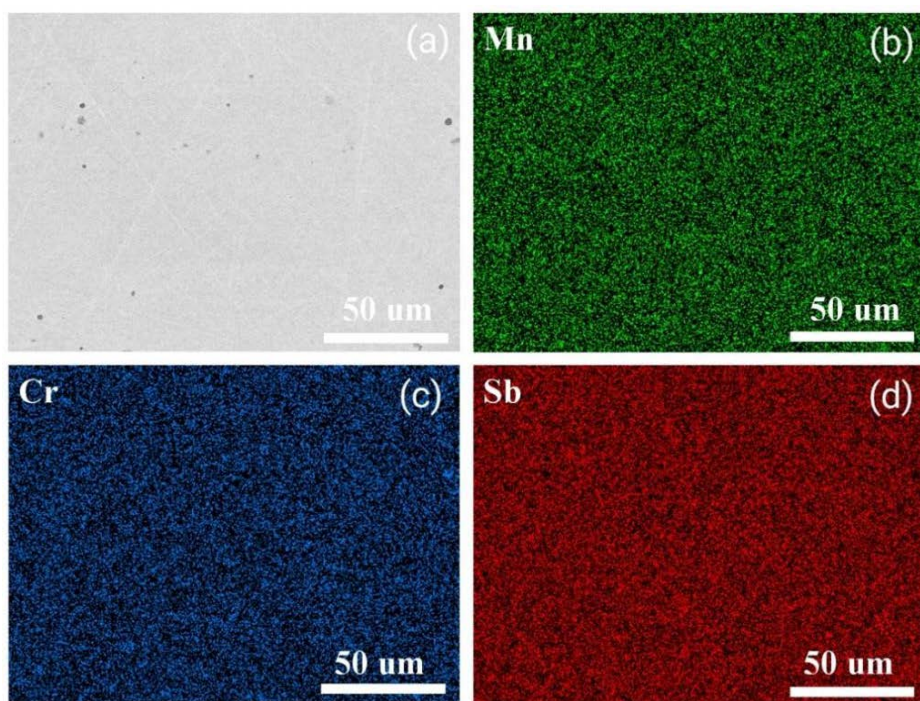


Figure 3. (a) SEM images of the sample after directional solidification, (b), (c), (d) EDS images of each element of the sample after directional solidification

图 3. (a) 定向凝固后样品的 SEM 图片, (b), (c), (d) 定向凝固后样品各元素的 EDS 图片

图 4 展示了定向凝固速率为 $150 \mu\text{m/s}$ 样品的 $M-T$ 曲线。随着温度的降低, 在 195 K 样品发生了从铁磁到反铁磁的磁性转变, 而在升温过程中, 该样品在 208 K 发生了从反铁磁到铁磁的转变, 升降温曲线之间存在着约为 13 K 的热滞后。大的热滞后则意味着通过 Cr 元素的掺杂, 在 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 合金体系中实现了一级磁弹性耦合相变, 这也是在该合金体系中获得负热膨胀的基础。

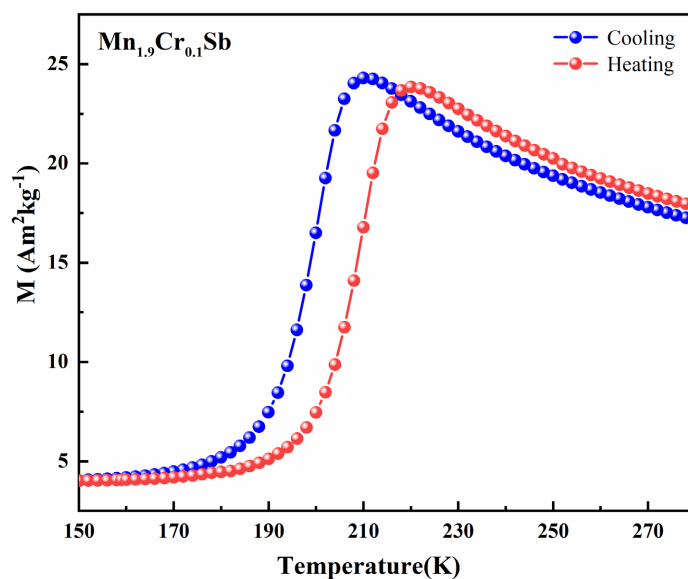


Figure 4. $M-T$ curves of textured $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ alloy

图 4. 织构 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的 $M-T$ 曲线

介于该合金的负热膨胀来源于其一级磁弹性相变过程中 a 轴晶格参数的变化,本研究利用 TMA 测试了定向凝固 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的一级相变过程的热膨胀性能。图 5 给出了定向凝固速率为 $150 \mu\text{m/s}$ 样品的热膨胀系数随温度变化的曲线图,从图中可以明显看出,在升降温过程中,该样品的热膨胀系数的突变是和其磁弹性相变发生的温度相对应的,即分别在 18K 和 16K 的温度区间内获得了高达 $\alpha = -53.8 \text{ ppm/K}$ 和 $\alpha = -51.7 \text{ ppm/K}$ 的线性热膨胀系数。

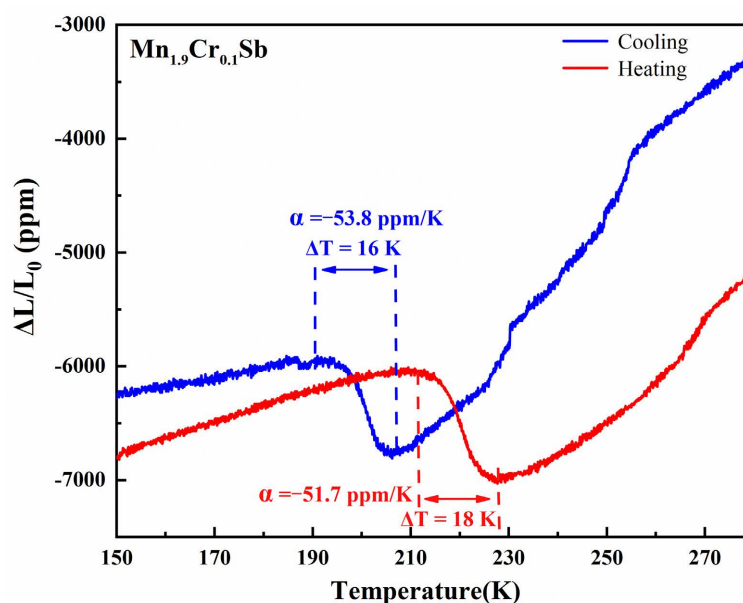


Figure 5. Temperature dependence of thermal expansion coefficient of textured $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ alloy

图 5. 织构 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的热膨胀系数随温度的变化曲线

4. 结论

本研究利用定向凝固技术,通过优化凝固参数,制备出了具有{110}取向的 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 合金,并深入研究了其微观结构、磁弹性耦合相变特性、负热膨胀性能。研究发现,相比于传统的电弧熔炼的铸锭样品,定向凝固的样品孔隙率低,致密度高。同时,在其发生磁弹性相变的过程中获得了大的负热膨胀的性能。因此,本研究所获得地晶粒取向的 $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ 锰基合金,有望作为具有负热膨胀特性的磁相变合金,应用于精密仪器制造、电子封装和航空航天等领域。

致 谢

感谢缪雪飞、徐锋两位老师对本研究的细心指导,同时感谢郭文辉博士对本研究提供的技术支持。最后要感谢学校和学院对本研究提供了广阔的科研平台和经费支持。

基金项目

本研究受到了国家级大学生创新创业训练计划项目(202110288054)经费支持。

参考文献

- [1] Mohn, P. (1999) A Century of Zero Expansion. *Nature*, **400**, 18-19. <https://doi.org/10.1038/21778>
- [2] Sleight, A. (2003) Zero-Expansion Plan. *Nature*, **425**, 674-676. <https://doi.org/10.1038/425674a>

- [3] Li, W., Huang, R., Wang, W., *et al.* (2014) Enhanced Negative Thermal Expansion in $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{10.7}\text{Co}_{0.8}\text{Si}_{1.5}$ Compounds by Doping the Magnetic Rare-Earth Element Praseodymium. *Inorganic Chemistry*, **53**, 5869-5873. <https://doi.org/10.1021/ic500801b>
- [4] Li, S., Huang, R., Zhao, Y., *et al.* (2015) Cryogenic Abnormal Thermal Expansion Properties of Carbon-Doped $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ Compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 30999-31003. <https://doi.org/10.1039/C5CP03948G>
- [5] Zhu, F., Lin, J.T., Zhang, X.K., *et al.* (2019) Giant Antiferromagnetic Negative Thermal Expansion in $(\text{MnNiGe})_{1-x}(\text{MnCoSn})_x$ Compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, **782**, 881-886. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.127>
- [6] Lin, J.T., Tong, P., Zhang, K., *et al.* (2016) Colossal Negative Thermal Expansion with an Extended Temperature Interval Covering Room Temperature in Fine-Powdered $\text{Mn}_{0.98}\text{CoGe}$. *Applied Physical Letters*, **109**, Article ID: 2411903. <https://doi.org/10.1063/1.4972234>
- [7] Omori, T., Watanabe, K., Umetsu, R.Y., *et al.* (2009) Martensitic Transformation and Magnetic Field-Induced Strain in Fe-Mn-Ga Shape Memory Alloy. *Applied Physical Letters*, **95**, Article ID: 082508. <https://doi.org/10.1063/1.3213353>
- [8] Sun, X.M., Cong, D.Y., Ren, Y., *et al.* (2021) Enhanced Negative Thermal Expansion of Boron-Doped $\text{Fe}_{43}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{28.97}\text{B}_{0.03}$ Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **857**, Article ID: 157572. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157572>
- [9] Wilkinson, M.K., Gingrich, N.S. and Shull, C.G. (1957) The Magnetic Structure of Mn_2Sb . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2**, 289-300. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90074-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90074-4)
- [10] Bither, T.A., Walter, P.H.L. and Cloud, W.H. (1962) New Modified Mn_2Sb Compositions Showing Exchange Inversion. *Journal of Applied Physics*, **33**, Article No. 1346. <https://doi.org/10.1063/1.1728723>
- [11] Kanomata, T. and Ido, H. (1984) Magnetic Transitions in $\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{Sb}$ ($\text{M} = 3d$ Metals). *Journal of Applied Physics*, **55**, Article No. 2039. <https://doi.org/10.1063/1.333558>
- [12] Mitsiuk, V.I., Ryzhkovskii, V.M. and Tkachenka, T.M. (2009) Structure and Magnetic Properties of $\text{MnSb}(\text{Zn})$ and $\text{MnSb}(\text{Cu})$ Solid Solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, **467**, 268-270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.047>
- [13] Zhang, Z.Z., Zhang, Y.X., Luo, X.H., *et al.* (2020) Self-Organized Bi-Rich Grain Boundary Precipitates for Realizing Steep Magnetic-Field-Driven Metamagnetic Transition in Bi-Doped Mn_2Sb . *Acta Materialia*, **200**, 835-847. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.050>
- [14] Zhang, Y.Q. and Zhang, Z.D. (2003) Metamagnetic-Transition-Induced Giant Magnetoresistance in $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 < x < 0.4$) Compounds. *Physical Review B*, **67**, Article ID: 132405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.132405>
- [15] Ma, S.C., Hou, D., Gong, Y.Y., *et al.* (2013) Giant Magnetocaloric and Magnetoresistance Effects in Ferrimagnetic $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ Alloy. *Applied Physical Letters*, **104**, Article ID: 022410. <https://doi.org/10.1063/1.4862332>
- [16] Tekgul, A., Caklr, O., Acet, M., *et al.* (2015) The Structural, Magnetic, and Magnetocaloric Properties of In-Doped $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$. *Journal of Applied Physics*, **118**, Article ID: 153903. <https://doi.org/10.1063/1.4934253>