

晶粒择优取向 AlFe_2B_2 合金的磁相变调控与反常热膨胀研究

查嘉驹, 郭文辉, 龚勇, 李俊沛, 黄文洋, 缪雪飞*

南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏 南京

收稿日期: 2023年12月25日; 录用日期: 2024年1月19日; 发布日期: 2024年1月29日

摘要

负热膨胀具有控制和补偿正热膨胀的独特优势, 是低温工程、航空航天、电子封装等领域的关键材料。然而, 目前已知负热膨胀材料主要由重金属、稀土元素组成, 由于密度大、成本高, 所以限制了其实际运用。 AlFe_2B_2 合金由地球上丰富的、无毒轻质元素构成, 是一种居里温度接近室温轻质磁相变合金。本研究利用定向凝固技术, 在正交结构的 AlFe_2B_2 合金中制备了具有强 $\langle 001 \rangle$ 织构的样品, 并进一步通过Ge元素取代调控其磁性能和负热膨胀性能。借助扫描电子显微镜、X射线衍射仪、振动样品磁强计等仪器, 本研究深入表征样品的显微形貌、晶体结构、磁相变行为以及负热膨胀性能。本研究获得的织构样品具有工作窗口覆盖室温(120-323 K)、大温域($\Delta T = 203$ K)的优异性能, 为新型轻质负热膨胀材料的应用提供了新的材料体系。

关键词

AlFe_2B_2 合金, 定向凝固, 元素取代, 负热膨胀

Study on Manipulation of the Magnetic Phase Transition and Anomalous Thermal Expansion in Grain-Oriented AlFe_2B_2 Alloys

Jiaju Zha, Wenhui Guo, Yong Gong, Junpei Li, Wenyang Huang, Xuefei Miao*

School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu

Received: Dec. 25th, 2023; accepted: Jan. 19th, 2024; published: Jan. 29th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 查嘉驹, 郭文辉, 龚勇, 李俊沛, 黄文洋, 缪雪飞. 晶粒择优取向 AlFe_2B_2 合金的磁相变调控与反常热膨胀研究[J]. 材料科学, 2024, 13(1): 70-76. DOI: 10.12677/ms.2023.141010

Abstract

Negative thermal expansion (NTE) exhibits unique advantages in the control and compensation of positive thermal expansion (PTE), making it highly applicable in cryogenic engineering, aerospace, and electronic packaging. However, current NTE materials primarily consist of heavy metals and rare earth elements, which are characterized by high density and cost, thereby restricting their practical utility. AlFe_2B_2 alloy, comprising abundant, non-toxic lightweight elements abundant on Earth, exhibits excellent magnetocaloric properties with a Curie temperature proximate to room temperature. The present work employed directional solidification techniques to fabricate samples with a pronounced $\langle 001 \rangle$ texture in an orthorhombic AlFe_2B_2 alloy. Through the chemical substitution of Ge elements, the magnetic properties and negative thermal expansion performance were further modulated. The microstructure, crystal structure, magnetic phase transition behavior, and negative thermal expansion performance of the samples were comprehensively characterized using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and vibrating sample magnetometry. The textured samples obtained in this study exhibited exceptional performance, demonstrating a working window spanning from room temperature (120-323 K) and a substantial temperature range ($\Delta T = 203$ K). Consequently, this study introduces a new material family for the utilization of innovative lightweight negative thermal expansion materials.

Keywords

AlFe_2B_2 Alloys, Directional Solidification, Element Substitution, Negative Thermal Expansion

Copyright © 2024 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

正热膨胀(PTE)指物质加热时体积或长度增大,是一种常见的自然现象。虽然稀有,但仍有一些材料表现出负热膨胀(NTE)甚至零热膨胀(ZTE)的特性。使用 ZTE 材料或者 NTE 和 PTE 材料的组合可以减小尺寸变化以及温度急剧变化时的热应力,这在航空航天、高精度仪器和微电子设备领域非常重要[1]。ZTE 和 NTE 现象的产生需要对抗晶格固有非简谐振动产生的热膨胀,这一条件可以在电子自旋和晶格表现出强耦合性的材料中实现。最典型的例子为磁性 Invar 合金($\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$), 其于 1897 年被 C.É. Guillaume [2]首次发现。Invar 合金在铁磁(FM)向顺磁(PM)的转变过程中伴随着由于强烈的自旋 - 晶格耦合而导致的单元晶胞体积的减小(即磁体积效应),这补偿了非简谐振动的热膨胀从而表现出 ZTE。受 Invar 合金 ZTE 机制的启发,筛选具有一定磁体积效应的体系可以寻找潜在的 ZTE 和 NTE 材料,例如(Hf, Ta) Fe_2 [3], $\text{La}(\text{Fe,Al})_{13}$ [4], R_2Fe_{17} [5]等。

AlFe_2B_2 合金由地球上丰富的无毒元素组成,其铁磁有序温度在 280~304 K 之间[6],成分中大部分为轻质元素,由于现有磁性负热膨胀材料往往由重金属和稀土元素组成[3] [4] [5],相比之下 AlFe_2B_2 具有显著的低密度以及室温条件下工作的优势。深入研究 AlFe_2B_2 磁相变的过程中,发现其晶胞沿着 c 轴方向在居里温度附近出现反常热膨胀的现象[7] [8]。假设通过某种方法提高 AlFe_2B_2 合金的居里温度,并扩展工作温度区间使其能够覆盖室温,同时精确控制材料的微观结构形成统一取向的织构结构,有望实现室温用轻质负热膨胀材料的突破[9]。

研究表明 AlFe_2B_2 的磁性能主要受沿 c 轴方向的 Fe-Fe 键影响[7] [8] [9] [10], 通过改变 Fe-Fe 原子键相互作用, 可以起到调节材料居里温度的作用。B.T. Lejeune 等人研究了 Co、Ni 和 Mn 元素在 Fe 位部分取代对 AlFe_2B_2 磁性的影响, 发现少量的 Ni、Co 取代可以提高居里温度[10]; R. Barua 又通过 Ga、Ge 元素对 Al 位取代, 结果表明两种元素都提高了居里温度[11]。上述实验表明化学取代是调控 AlFe_2B_2 磁性能的可行方法。除了化学成分调控, 最近有报道称微观结构调节是调整金属热膨胀行为的有效方法。Chengyi Yu [12]等人通过电弧熔炼获得一系列具有纤维织构的 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Si}$, 在各向同性的材料中实现了二维零热膨胀。

E. M. Levin 通过实验发现 20% 的过量 Al 元素有助于抑制包晶反应过程中生成的第二相[13]。本研究在此基础上通过定向凝固法制备 $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ 织构合金, 系统表征了其微观形貌、晶体结构、磁相变行为及负热膨胀性能与 Ge 取代量的变化关系。

2. 实验

以高纯元素 (> 99.9 wt%) 为原料, 在氩气气氛下采用电弧熔炼法合成了 $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的多晶合金。将合金锭重熔 4 次以保证均匀性, 然后喷铸到直径为 4 mm 的铜模具中。采用布里奇曼法对喷铸金属棒进行重熔和定向凝固, 生长速率为 $150 \mu\text{m/s}$ 。为了减少包晶反应过程中额外生成的 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 和 FeB 两种第二相的影响, 将所有定向凝固的金属棒密封在真空石英管中, 并在 1313 K 温度下退火 72 小时, 然后淬火到冰水中。

定向凝固获得的织构及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 $20^\circ\sim 90^\circ$, 步长为 0.01° ; 使用场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM, Talos F200X) 进行微观形貌表征, 并通过能谱分析仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 检测样品元素分布情况, 设备工作电压为 200 kV; 利用振动样品磁强计 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM, Lake Shore 7404-S) 测量样品磁性与温度的变化关系, 测试温区 200~350 K, 升温速率 3 K/min, 测试过程中磁场强度为 0.1 T; 使用差示扫描量热法 (Differential Scanning Calorimetry, DSC, 214 Polyma) 测量样品的相变温度与 Ge 取代量的关系, 测试温区 150~450 K, 升温速率 5 K/min; 利用热机械分析仪 (Thermal Mechanical Analyzer, TMA, NETZSCH F3) 测量样品的线膨胀系数随温度的变化关系, 测试温区 120~400 K, 升温速率 5 K/min, 推杆机械力设置为 10 mN。

3. 结果与讨论

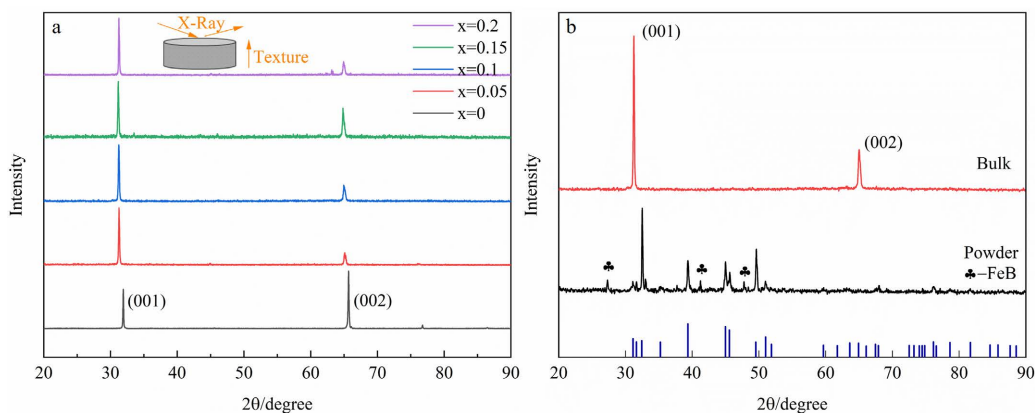


Figure 1. (a) XRD patterns of textured samples of $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$); (b) XRD patterns of textured and powder samples with $x = 0.1$, along with the AlFe_2B_2 standard PDF card

图 1. (a) $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 织构样品室温 XRD 衍射; (b) $x = 0.1$ 织构、粉末样品的室温 XRD 和 AlFe_2B_2 标准 PDF 卡片

图 1(a)为 $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)定向凝固样品的 XRD 衍射图谱, 所有的样品都显示出{00L}衍射峰, 表明具有良好的择优取向。与未取代的成分相比, Ge 取代样品的衍射峰峰位发生了向左偏移, 表明掺入的 Ge 使得晶格参数增加并引起晶面间距的增大。本研究得出的结论与 R. Barua 的实验结果相符, 其证明了 AlFe_2B_2 的晶胞体积会随着 Ge 取代的增加而单调增加[11]。图 1(b)为 $x = 0.1$ 织构、粉末样品 XRD 衍射图谱与标准 PDF 卡片对照图; 粉末 XRD 图谱表明存在正交 Cmmm 型 AlFe_2B_2 主相, 以及 $2\theta \approx 27^\circ$ 出现的少量 FeB 第二相。FeB 相的出现可以归因于 Ge 在 AlFe_2B_2 晶格内有限的溶解度, 这使得凝固界面处成分发生偏离。FeB 被认定为是居里温度大于 500 K 的高温铁磁相[14], 可能会影响样品的整体性能。

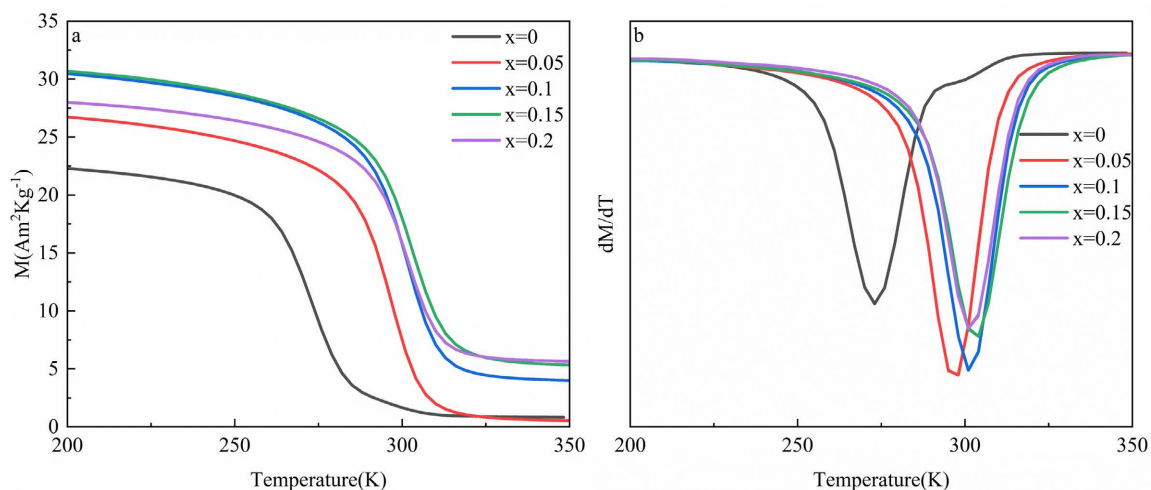


Figure 2. (a) Curves of magnetization intensity as a function of temperature for $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$); (b) Curie temperatures defined by the differential relationship in (a)

图 2. (a) $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)磁化强度随温度变化的曲线; (b)由(a)微分关系定义的居里温度

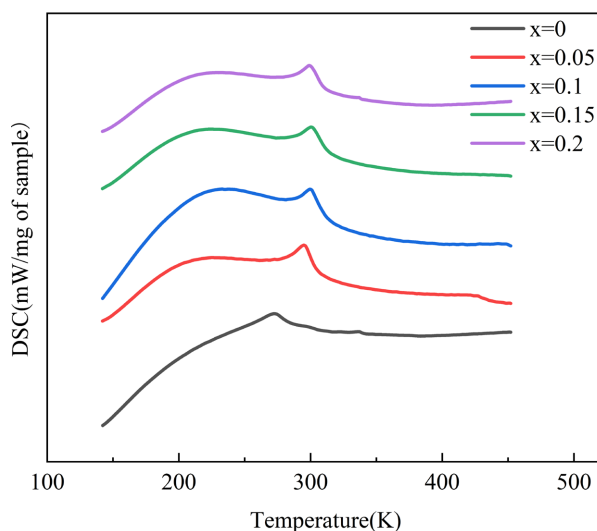


Figure 3. Latent heat during the phase transition process of $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)

图 3. $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)相变过程中的潜热

图 2 研究 Ge 取代对 AlFe_2B_2 体系磁性的影响, 测试 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ 样品在 0.1 T 磁场下的磁

化强度(M)随温度(T)的变化曲线。根据 M - T 曲线的变化趋势将 Ge 取代含量对体系磁性的影响划分为两个阶段：在 $0 < x < 0.1$ 阶段， AlFe_2B_2 的磁性变化对 Ge 含量较为敏感，样品的居里温度和磁化强度都随 Ge 取代的增加而增加，该阶段 Ge 元素对体系磁性的影响基本符合预期；在 $0.1 < x < 0.2$ 阶段，材料的居里温度几乎不再随 Ge 取代的增加而增加，低温测得的磁化强度在 $x = 0.2$ 样品中出现反常下降，与其在高温 350 K 测得的最大非零基底磁化强度相矛盾。 M - T 曲线的异常变化表明过量的 Ge 削弱了 AlFe_2B_2 的磁性，破坏了 AlFe_2B_2 主相的完整性。

对已经进行过 M - T 测试的粉末进行差示扫描量热仪(DSC)测试，结果如图 3 所示。图中各线段处明显凸起的部分为样品在相变过程中检测到的放热峰，与之相对应的温度为相变温度，该测试结果与图 2(b) 得出居里温度的变化趋势相似。DSC 表征进一步确定样品居里温度变化与 Ge 取代量的关系，并佐证 Ge 元素在 AlFe_2B_2 主相中存在固溶极限，在图中具体则表现为放热峰的反常左移。

在 XRD 衍射图谱中出现的 FeB 第二相和 M - T 曲线不规律的变化关系都揭示出 Ge 取代后 AlFe_2B_2 化合物内部复杂的成分及形貌关系。为了进一步确定样品中各种相及元素的分布情况，本研究通过 SEM 对 $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ 样品截面进行观测，图 4 为 $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ 样品截面的微观形貌和元素面分布情况。结果显示所有样品截面内部都表现出了多孔性，表明样品均匀性以及机械性能较差。所有样品都存在不同形式的 Al 元素富集，对于 $x = 0$ 以及 0.05 的样品，Al 过量主要以区域面状形式析出，在 SEM 图中 AlFe_2B_2 主相表现为深灰色相，而 Al 富集区则表现为浅灰色相，EDS 显示该富集区还存在少量的 Fe 元素，表明析出相可能为 AlFe 型化合物；对于 $x = 0.1, 0.15, 0.2$ 样品，观察到随着 Al 含量整体的减少，表面形成了纤维状析出相，EDS 显示该纤维状析出相不含有 Fe 元素以及 Ge 元素，由于 B 元素的测量是不可靠的，因此难以确定该第二相的具体成分；对于所有 Ge 取代样品，在 SEM 图中都观察到大量银白色的 Ge 区域状富集区，剩余少量 Ge 元素则弥散分布于主相中，随着 x 从 0.05 增加到 0.2，Ge 富集区域更加明显，表明 Ge 在 AlFe_2B_2 主相中存在固溶极限。通过比较上述五个样品的组织形貌图，本研究发现非化学计量比 20% 过量 Al 制备工艺对于定向凝固样品不具有保持均匀性抑制第二相的作用，反而在凝固过程中偏析出更多的 Al，该现象对于研究和控制材料整体的负热膨胀性能是不利的。

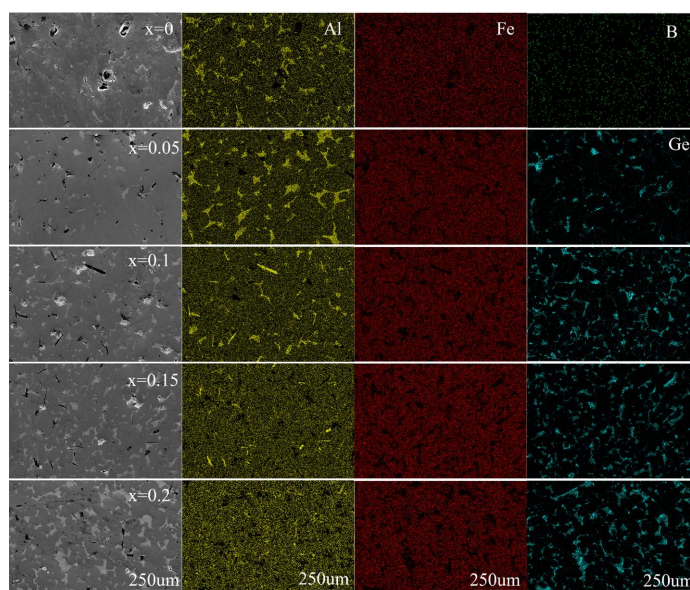


Figure 4. Microscopic morphology and element distribution of $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)

图 4. $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的微观形貌和元素分布图

图5展示了 $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 定向凝固样品的热膨胀曲线。样品表现出的负热膨胀性能与 Ge 含量的关系呈现出鲜明的阶段性, 该特点可以结合材料复杂的成分以及磁性变化解释。在 $x = 0$ 样品中, 存在大量区域面状的 Al 析出相以及孔洞, 该因素稀释了 AlFe_2B_2 主相的负热膨胀效应, 整体在 120~295 K ($\Delta T = 175$ K) 温度区间内表现出的线膨胀系数为 $\alpha_L = -15.7$ ppm/K; 当 $x = 0.05$ 的 Ge 取代后, 材料整体的磁性强度以及居里温度提高, 正热膨胀的富 Ge 第二相析出, 多种因素的综合作用下使得材料整体的线长度变化 (dL/L) 发生了减小; 当 $x \geq 0.1$, 区域状 Al 富集转变为纤维状第二相, Ge 取代量在 0.1 附近开始饱和, 因此 $x = 0.1$ 和 $x = 0.15$ 在 120~323 K ($\Delta T = 203$ K) 温度区间表现出相似的负热膨胀行为; 对于 $x = 0.2$, 过量的 Ge 破坏了主相的稳定性, 表现出整体负热膨胀性能的下降。 $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 样品热膨胀性能的具体数值如表1所示。

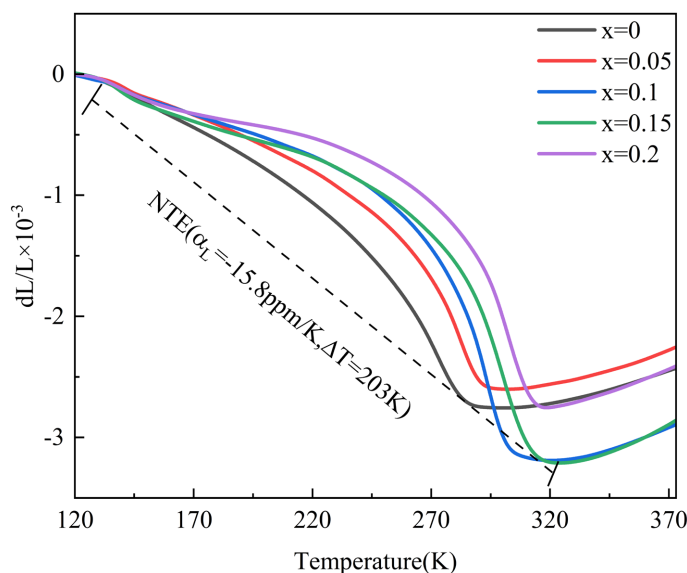


Figure 5. Thermal expansion curves of $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)

图5. $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的热膨胀曲线

Table 1. Specific data of thermal expansion properties of $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) samples

表1. $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 样品热膨胀性能的具体数据

| 样品 | 平均线膨胀系数 α_L (ppm/K) | 负热膨胀温区 T (K) |
|------------|----------------------------|--------------|
| $x = 0$ | -15.7 | 120~295 |
| $x = 0.05$ | -14.1 | 120~305 |
| $x = 0.1$ | -15.8 | 120~323 |
| $x = 0.15$ | -15.6 | 120~324 |
| $x = 0.2$ | -13.7 | 120~320 |

4. 结论

本研究利用定向凝固技术, 首次制备出具有{001}取向的 AlFe_2B_2 合金, 并通过 Ge 取代调控合金磁相变以及反常热膨胀性能, 深入研究 Ge 取代量对样品整体微观结构、组织成分、磁性和负热膨胀性能的影响。研究发现, Ge 取代可以显著提高 AlFe_2B_2 合金的居里温度以及拓宽负热膨胀温度区间。本研究得到的晶粒取向的 $\text{Al}_{1.2-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ 合金具有低密度、宽温区的特点, 有望作为一种新型室温用负热膨胀材料。

参考文献

- [1] Song, Y., Shi, N., Deng, S., *et al.* (2021) Negative Thermal Expansion in Magnetic Materials. *Progress in Materials Science*, **121**, Article 100835. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100835>
- [2] Guillaume, C.É. (1898) Recherches sur les aciers au nickel. *Journal of Physics: Theories and Applications*, **7**, 262-274. <https://doi.org/10.1051/jphysap:018980070026200>
- [3] Li, L.F., Tong, P., Zou, Y.M., *et al.* (2018) Good Comprehensive Performance of Laves Phase $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ as Negative Thermal Expansion Materials. *Acta Materialia*, **161**, 258-265. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.029>
- [4] Li, W., Huang, R., Wang, W., *et al.* (2015) Abnormal Thermal Expansion Properties of Cubic NaZn_{13} -Type $\text{La}(\text{Fe,Al})_{13}$ Compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 5556-5560. <https://doi.org/10.1039/C4CP05064A>
- [5] Cao, Y., Lin, K., Khmelevskiy, S., *et al.* (2021) Ultrawide Temperature Range Super-Invar Behavior of $\text{R}_2(\text{Fe,Co})_{17}$ Materials (R=Rare Earth). *Physical Review Letters*, **127**, Article 055501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.055501>
- [6] Tan, X., Chai, P., Thompson, C.M., *et al.* (2013) Magnetocaloric Effect in AlFe_2B_2 : Toward Magnetic Refrigerants from Earth-Abundant Elements. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 9553-9557. <https://doi.org/10.1021/ja404107p>
- [7] Cedervall, J., Andersson, M.S., Sarkar, T., *et al.* (2016) Magnetic Structure of the Magnetocaloric Compound AlFe_2B_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, **664**, 784-791. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.111>
- [8] Oey, Y.M., Bocarsly, J.D., Mann, D., *et al.* (2020) Structural Changes upon Magnetic Ordering in Magnetocaloric AlFe_2B_2 . *Applied Physics Letters*, **116**, Article 212403. <https://doi.org/10.1063/5.0007266>
- [9] Lejeune, B.T., Barua, R., Mudryk, Y., *et al.* (2021) Borderline First-Order Magnetic Phase Transition in AlFe_2B_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, **886**, Article 161150. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161150>
- [10] Lejeune, B.T., Jensen, B.A., Barua, R., *et al.* (2019) Lattice-Driven Magnetic Transitions in $\text{Al}(\text{Fe,T})_2\text{X}_2$ Compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **481**, 262-267. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.026>
- [11] Barua, R., Lejeune, B.T., Jensen, B.A., *et al.* (2019) Enhanced Room-Temperature Magnetocaloric Effect and Tunable Magnetic Response in Ga- and Ge-Substituted AlFe_2B_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, **777**, 1030-1038. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.206>
- [12] Yu, C., Lin, K., Cao, Y., *et al.* (2022) Two-Dimensional Zero Thermal Expansion in Low-Cost $\text{Mn}_x\text{Fe}_{5-x}\text{Si}_3$ Alloys via Integrating Crystallographic Texture and Magneto-Volume Effect. *Science China Materials*, **65**, 1912-1919. <https://doi.org/10.1007/s40843-021-1996-2>
- [13] Levin, E.M., Jensen, B.A., Barua, R., *et al.* (2018) Effects of Al Content and Annealing on the Phases Formation, Lattice Parameters, and Magnetization of $\text{Al}_x\text{Fe}_2\text{B}_2$ ($x=1.0, 1.1, 1.2$) Alloys. *Physical Review Materials*, **2**, Article 034403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.034403>
- [14] Lejeune, B.T., Schlagel, D.L., Jensen, B.A., *et al.* (2019) Effects of Al and Fe Solubility on the Magnetofunctional Properties of AlFe_2B_2 . *Physical Review Materials*, **3**, Article 094411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.094411>