

磁场辅助动态自组装法制备MnCoGe基巨负热膨胀复合材料

周静雯, 蔡银颖, 林志伟, 朴贤政, 王鑫, 孙甜甜, 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: 2025年10月6日; 录用日期: 2025年10月31日; 发布日期: 2025年11月10日

摘要

负热膨胀材料随温度上升表现出体积收缩特性, 将其与传统正热膨胀材料结合时, 可有效抵消传统正热膨胀材料因热膨胀引发的电路板变形、元件脱落的问题, 因而成为实现电子器件稳定性提升的关键材料。本研究采用磁场辅助的动态自组装法, 制备获得晶粒择优取向的MnCoGeSi/环氧树脂复合材料。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研究了晶体结构、显微结构和热膨胀特性。研究发现, 本研究所获得MnCoGeSi/环氧树脂复合材料表现出巨负热膨胀效应, 线性热膨胀系数高达 $-1587.6 \times 10^{-6}/\text{K}$, 同时不含有稀土等贵金属元素, 有望应用于微电子、精密仪器等领域。

关键词

MnCoGeSi合金, 负热膨胀, 磁场辅助, 动态自组装

Fabrication of MnCoGe-Based Composites with Giant Negative Thermal Expansion via Magnetic-Field-Assisted Dynamic Self-Assembly

Jingwen Zhou, Yinying Cai, Zhiwei Lin, Hyunjeong Piao, Xin Wang, Tiantian Sun, Xuefei Miao*

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

Received: October 6, 2025; accepted: October 31, 2025; published: November 10, 2025

*通讯作者。

文章引用: 周静雯, 蔡银颖, 林志伟, 朴贤政, 王鑫, 孙甜甜, 缪雪飞. 磁场辅助动态自组装法制备 MnCoGe 基巨负热膨胀复合材料[J]. 材料科学, 2025, 15(11): 2000-2006. DOI: 10.12677/ms.2025.1511212

Abstract

Negative thermal expansion (NTE) materials exhibit volumetric contraction characteristics as temperature rises. When combined with conventional positive thermal expansion (PTE) materials, they can effectively counteract issues such as circuit board deformation and component detachment caused by thermal expansion in traditional materials, thus becoming key materials for enhancing the stability of electronic devices. This study employed a magnetic field-assisted dynamic self-assembly method to prepare MnCoGeSi/epoxy resin composites with preferred grain orientation. Using instruments such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), and vibrating sample magnetometry (VSM), the crystal structure, microstructure, and thermal expansion properties were investigated. The results revealed that the obtained MnCoGeSi/epoxy resin composite exhibited a giant NTE effect, with a linear thermal expansion coefficient as high as $-1587.6 \times 10^{-6}/\text{K}$. Notably, the material does not contain rare earth or other precious metal elements, making it promising for applications in microelectronics, precision instruments, and related fields.

Keywords

MnCoGeSi Alloy, Negative Thermal Expansion, Magnetic-Field-Assisted Processing, Dynamic Self-Assembly

Copyright © 2025 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

负热膨胀材料(Negative Thermal Expansion Materials, NTE)因其独特的温度-体积反变特性(即温度降低时体积收缩),在航空航天精密构件尺寸调控、光学仪器热稳定性保障及低温工程应力补偿等高端领域展现出不可替代的应用价值[1]-[3]。其核心功能在于通过本征热收缩效应,有效中和常规材料的热膨胀行为,从而消除因温度波动导致的界面应力、结构形变及装配精度损失,显著提升极端工况下设备的长期可靠性[4]-[9]。

当前主流 NTE 材料体系以稀土基化合物为主导,尽管其性能优异,但受限于稀土资源的稀缺性及复杂的提纯工艺,材料制备成本居高不下,制约了该技术在工业级场景中的规模化应用[10] [11]。这一瓶颈促使学界与产业界共同聚焦于新型低成本 NTE 材料的开发,其突破将直接推动微电子封装、空间探测装备等战略领域的技术升级。本文所研制的复合型负热膨胀材料,正是基于这一需求导向的创新性解决方案,其通过组分优化与结构设计,在保持优异热膨胀性能的同时大幅降低原料成本,为 NTE 材料的工程化应用开辟了新路径。

MnCoGe 基合金因其在马氏体相变过程中伴随显著的各向异性晶格变化,从而产生明显的体积收缩效应,被认为是实现负热膨胀材料的重要候选材料[12]。同时, MnCoGe 基合金的热膨胀性能和负热膨胀的温域可通过 Mn/Co/Ge 比例及工艺参数进行优化。值得一提的是, MnCoGe 合金体系在发生马氏体相变时伴随着晶格参数的各向异性变化,沿着马氏体相 a 轴方向表现出晶格尺度的巨负热膨胀效应[13]。因此,通过构筑晶粒择优取向的 MnCoGe 基合金,有望将其原子尺度的巨负热膨胀效应拓展至宏观尺度。

2. 实验

以高纯 Mn、Co、Ge、Si 单质(纯度 $>99.9 \text{ wt}\%$)为原料,在氩气(Ar)保护气氛下,采用电弧熔炼法制

备 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ 合金。通过反复熔炼(4~5 次)确保合金成分均匀性,随后采用喷铸工艺将熔融合金注入直径 4 mm 铜模具,获得合金铸锭。将铸锭真空密封于石英管中,置于马弗炉内进行等温退火处理(1173 K, 24 小时),退火结束后采用急冷淬火工艺快速冷却至室温。将热处理后的铸锭机械研磨至粒径 30~50 μm 的粉末,与环氧树脂复合后置于动态磁场中取向固化(24 小时),获得 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ /环氧树脂复合材料。

将制备得到的 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ /环氧树脂复合材料($x=0.12$)进行系统表征。首先,使用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, Bruker-AXS D8 Advance)分析其晶体结构,扫描角度范围设定为 $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$,步长为 0.01° ,每步停留 2 s,以确定样品的晶格结构及相组成。随后,采用场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, Talos F200X)观察复合材料的显微形貌,并结合能谱分析仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)检测元素分布及组分均匀性;接着,利用振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, VSM, Lake Shore 7404-S)测试样品的磁相变行为。最后,利用热膨胀仪(Linseis DIL L75 VS)测试复合样品的热膨胀性能。

3. 结果与讨论

图 1 为利用样品制备的具体流程。首先,将经前期处理的 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ 合金粉末进行筛选,筛选出粒径为 30~50 μm 的粉末与环氧树脂按 4:1 的比例置于烧杯中,通过机械搅拌使粉末在环氧树脂基体中分散性良好。随后,将混合体系注入管状模具,将模具放入 N52 永磁体提供的 1T 外磁场环境中,以 30 r/min 的速率旋转模型,借助磁场诱导与固化工艺的协同作用,使材料在固化成型。待固化 24 小时后取出模具,得到所需的负热膨胀复合材料样品。

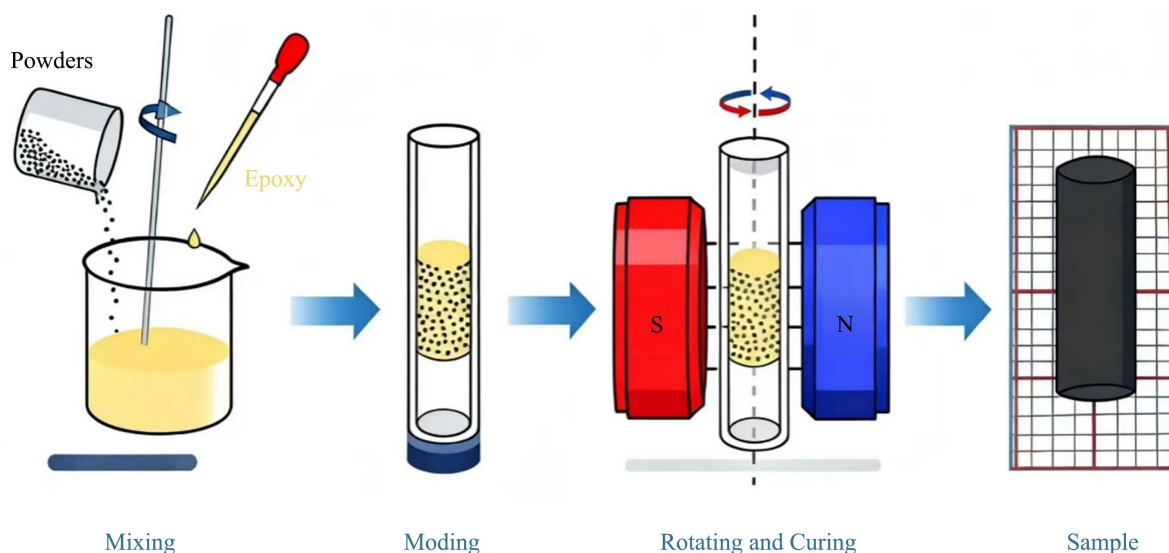


Figure 1. Preparation process of $\text{MnCoGe}_{1-x}\text{Si}_x$ composite material

图 1. $\text{MnCoGe}_{1-x}\text{Si}_x$ 复合材料制备流程

图 2 展示了 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ 合金在 1 T 磁场下的磁化强度 - 温度(M-T)关系曲线。测试过程中,样品先降温至 150 K 并稳定 300 s 后施加磁场,再进行升、降温测量。从图中可以看到,该合金在约 353 K 附近发生铁磁 - 顺磁相变,表现出清晰的磁性转变特征。同时,升温与降温曲线并未重合,存在热磁滞,表明铁磁相变伴随着马氏体结构相变。此外,该合金居里温度高于室温,即室温表现出铁磁性,有望在磁场作用下实现晶粒重取向。

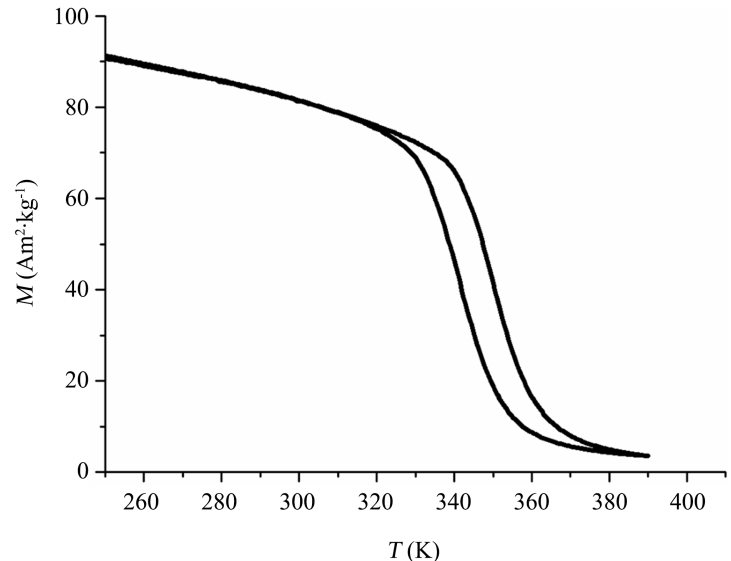


Figure 2. M-T curves of $\text{MnCoGe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.12$) under an external field of 1 T
图 2. $\text{MnCoGe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.12$) 在外场 1 T 时 M-T 曲线

图 3 为 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ 合金在马氏体相变过程中正交相和六角相晶胞参数变化的示意图。两相的晶格参数的对应关系为： $a_{\text{Ort}} \approx c_{\text{Hex}}$ 、 $b_{\text{Ort}} \approx a_{\text{Hex}}$ 和 $c_{\text{Ort}} \approx \sqrt{3}a_{\text{Hex}}$ 。正交马氏体相的单胞在 350 K 的温度发生相变，相变的具体过程沿着 a_{Ort} 收缩约 10.9%，沿着 b_{Ort} 轴膨胀约 6.6%，而沿着 c_{Ort} 轴几乎没有明显变化。由此可见， $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ 合金马氏体相变过程沿着正交相的 a 轴方向发生了显著的负热膨胀，通过构筑 $\langle 001 \rangle_{\text{Ort}}$ 晶体学织构有望在宏观尺度获得巨热膨胀效应。

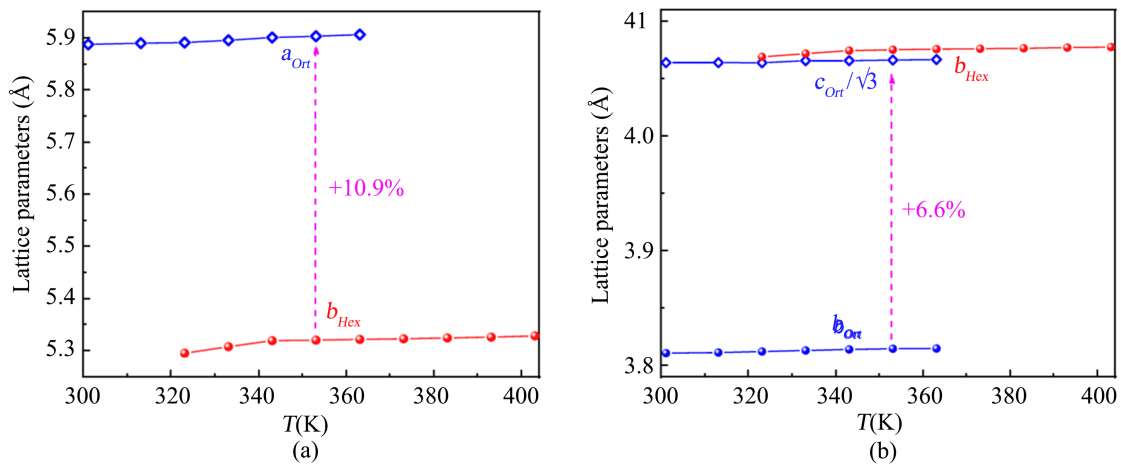


Figure 3. Thermal evolution of lattice parameters of $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ alloy
图 3. $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ 合金晶格参数随温度的变化

图 4 为 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ 原始粉末和 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ /树脂复合材料的 XRD 图谱。由于 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ 合金的马氏体相变温度略高于室温，因此粉末样品的 XRD 图谱中以正交马氏体相为主，存在少量的六角奥氏体相。通过动态自组装方法制备的 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ /树脂复合材料表现出与原始粉末样品不同的 XRD 谱。该 XRD 谱呈现出强烈的 $\langle 100 \rangle_{\text{Ort}}$ 晶粒择优取向特征，充分证明了动态自组装方法在调控该类复合材料晶体取向方面的有效性与可靠性。

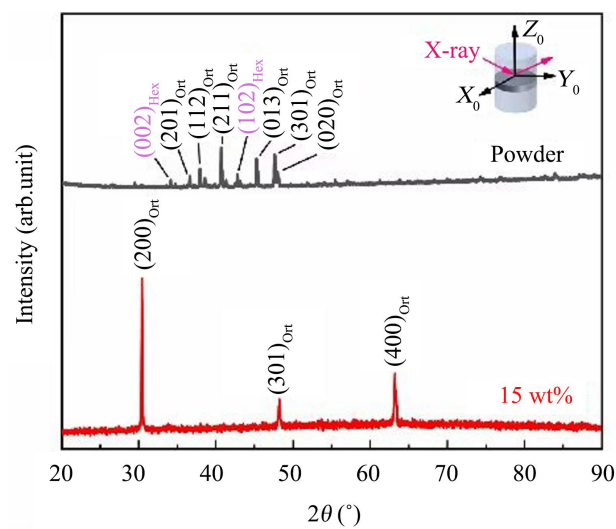


Figure 4. XRD patterns of $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ original powders and $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}/\text{epoxy}$ composites
图 4. $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ 原始粉末和 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}/\text{环氧树脂}$ 复合材料的 XRD 图

从 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}/\text{树脂}$ 复合材料的 X 射线断层扫描图(X-ray Computed Tomography, CT)可观察到, 复合材料呈现出显著的层状微观结构。这种独特的层状微观结构的形成, 是磁场辅助动态自组装过程中多种物理机制协同作用的结果。在动态自组装体系中, 合金粉末颗粒作为磁性功能单元, 首先受到外部施加的稳恒磁场产生的磁力作用, 该磁力的大小与颗粒的磁矩以及磁场强度成正比, 其方向则沿着磁场梯度方向, 促使粉末颗粒向磁场强度较高的区域迁移并初步定向排列; 与此同时, 相邻粉末颗粒之间会因磁偶极相互作用而产生吸引力或排斥力, 当颗粒间距较小时, 这种偶极相互作用会使颗粒自发调整相对位置, 形成短程有序的排列结构, 避免颗粒间的直接接触和团聚。此外, 环氧树脂基体作为连续相, 其在固化前的液态状态会对粉末颗粒的运动产生显著的粘滞阻力, 这种粘滞力的大小与颗粒的运动速度、颗粒尺寸以及环氧树脂的粘度密切相关, 它一方面会减缓颗粒的运动速率, 为颗粒的有序排列提供足够的弛豫时间, 另一方面也会抑制颗粒的过度迁移, 维持体系的稳定性; 在整个动态自组装过程中, 体系还会受到旋转运动产生的向心力作用, 该向心力会使颗粒在径向方向上受到向外的拉伸力, 进一步促进颗粒在垂直于旋转轴方向上的分层排列, 与磁场诱导的定向作用协同, 共同构建出层状结构(图 5)。

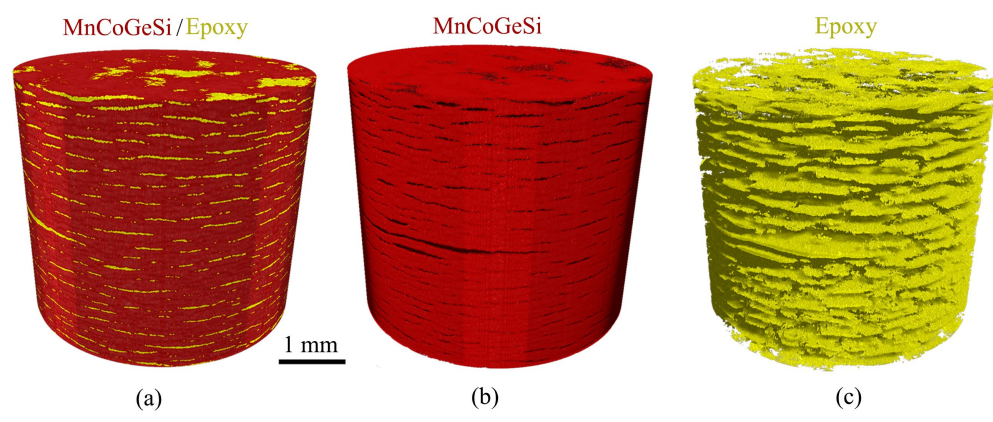


Figure 5. X-ray computed tomography of $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}/\text{epoxy}$ composite: (a) dual-phase image, (b) MnCoGeSi phase, (c) epoxy phase
图 5. $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}/\text{环氧树脂}$ 复合材料的 X 射线计算机扫描断层图: (a) 两相分布图, (b) MnCoGeSi 相分布图, (c) 环氧树脂分布图

图 6 为 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ /环氧树脂复合材料沿着织构方向测得的热膨胀曲线。得益于样品良好的晶粒择优取向, 该复合材料的线性热膨胀系数达到了 $-1587.6 \times 10^{-6}/\text{K}$, 显示出巨负热膨胀效应。

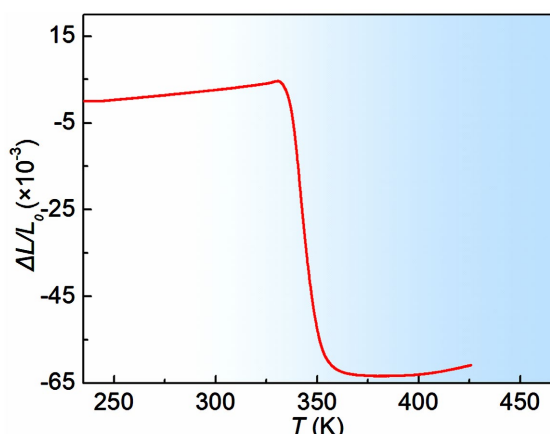


Figure 6. Thermal expansion behavior of $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ /epoxy composite
图 6. $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ /环氧树脂复合材料的热膨胀曲线

4. 结论

本研究通过磁场辅助动态自组装方法成功制备了具有 $\langle 100 \rangle_{\text{ort}}$ 织构的 $\text{MnCoGe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$ /环氧树脂复合材料。该复合材料的马氏体相变伴随着晶格常数的各向异性变化。 $\langle 100 \rangle_{\text{ort}}$ 方向强织构使得原子尺度的巨负热膨胀效应拓展至宏观尺度, 获得了线性热膨胀系数高达 $-1587.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的巨负热膨胀效应, 有望应用于微电子封装、航天、精密仪器和空间探测装备等领域。

基金项目

本研究受到了南京理工大学大学生创新创业训练计划立项资助(国家级, 项目编号 202410288097Z、202510288031)和国家自然科学基金(资助号 52571222)的经费支持。

参考文献

- [1] Dong, B., Guo, X., Tong, P., Xie, L., Liu, K., Xiong, T., *et al.* (2024) A Zero-Thermal-Expansion Composite with Enhanced Thermal and Electrical Conductivities Resulting from 3D Interpenetrating Copper Network. *Journal of Alloys and Compounds*, **978**, Article ID: 173504. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173504>
- [2] Cen, D., Wang, B., Chu, R., Gong, Y., Xu, G., Chen, F., *et al.* (2020) Design of (Hf, Ta)Fe₂/Fe Composite with Zero Thermal Expansion Covering Room Temperature. *Scripta Materialia*, **186**, 331-335. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.048>
- [3] Liang, E., Sun, Q., Yuan, H., Wang, J., Zeng, G. and Gao, Q. (2021) Negative Thermal Expansion: Mechanisms and Materials. *Frontiers of Physics*, **16**, Article No. 53302. <https://doi.org/10.1007/s11467-021-1070-0>
- [4] Attfield, J.P. (2018) Mechanisms and Materials for NTE. *Frontiers in Chemistry*, **6**, Article 371. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00371>
- [5] Song, Y., Shi, N., Deng, S., Xing, X. and Chen, J. (2021) Negative Thermal Expansion in Magnetic Materials. *Progress in Materials Science*, **121**, Article ID: 100835. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100835>
- [6] Lind, C. (2012) Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where Do We Stand? *Materials*, **5**, 1125-1154. <https://doi.org/10.3390/ma5061125>
- [7] Takenaka, K. (2018) Progress of Research in Negative Thermal Expansion Materials: Paradigm Shift in the Control of Thermal Expansion. *Frontiers in Chemistry*, **6**, Article 267. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00267>
- [8] Guillaume, C. (1898) Recherches sur les aciers au nickel. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, **7**, 262-274. <https://doi.org/10.1051/jphysap:018980070026200>

-
- [9] Song, Y., Shi, N., Deng, S., Xing, X. and Chen, J. (2021) Negative Thermal Expansion in Magnetic Materials. *Progress in Materials Science*, **121**, Article ID: 100835. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100835>
- [10] Salvador, J.R., Guo, F., Hogan, T. and Kanatzidis, M.G. (2003) Zero Thermal Expansion in YbGaGe Due to an Electronic Valence Transition. *Nature*, **425**, 702-705. <https://doi.org/10.1038/nature02011>
- [11] van Schilfgaarde, M., Abrikosov, I.A. and Johansson, B. (1999) Origin of the Invar Effect in Iron-Nickel Alloys. *Nature*, **400**, 46-49. <https://doi.org/10.1038/21848>
- [12] Zhao, W., Sun, Y., Liu, Y., Shi, K., Lu, H., Song, P., *et al.* (2018) Negative Thermal Expansion over a Wide Temperature Range in Fe-Doped MnNiGe Composites. *Frontiers in Chemistry*, **6**, Article 15. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00015>
- [13] Zhao, Y., Hu, F., Bao, L., Wang, J., Wu, H., Huang, Q., *et al.* (2015) Giant Negative Thermal Expansion in Bonded MnCoGe-Based Compounds with Ni₂In-Type Hexagonal Structure. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 1746-1749. <https://doi.org/10.1021/ja510693a>