

Fe掺杂MnNiGe合金的热膨胀性能研究

吴 军, 孙甜甜, 周文俊, 秦曼如, 李彦静, 杜建翔, 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12月20日; 录用日期: 2026年1月13日; 发布日期: 2026年1月22日

摘 要

零热膨胀材料在温度变化过程中会表现出优异的尺寸稳定性, 在精密仪器、光学系统和航天结构等关键领域具有重要的应用价值。MnNiGe合金在相变过程中会发生显著的晶格畸变引发反常热膨胀效应, 被视为潜在的高性能零热膨胀材料。但是其本征脆性强, 室温下易自发破碎成粉末状, 严重限制了该材料的工程化应用进程。为了解决此问题, 本研究采用Fe元素替代Mn, 制备了一系列 $Mn_{1-x}Fe_xNiGe$ 合金; 借助X射线衍射仪、扫描电子显微镜、热膨胀仪等仪器研究了该材料的晶体结构、显微结构以及热膨胀特性。研究表明, $Mn_{0.65}NiGeFe_{0.35}$ 合金表现出宽温域的零热膨胀行为, 其线性热膨胀系数低至 $0.65 \times 10^{-6} K^{-1}$, 同时抗压强度达167 MPa, 在精密仪器等领域展现出良好的应用前景。

关键词

MnNiGeFe合金, 零热膨胀, 成分调控, 力学性能

Thermal Expansion Behavior of Fe-Doped MnNiGe Alloys

Jun Wu, Tiantian Sun, Wenjun Zhou, Manru Qin, Yanjing Li, Jianxiang Du, Xuefei Miao*

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

Received: December 20, 2025; accepted: January 13, 2026; published: January 22, 2026

Abstract

Zero thermal expansion materials exhibit outstanding dimensional stability under temperature variations, holding significant application value in critical fields such as precision instruments, optical systems, and aerospace structures. MnNiGe alloy is considered a promising high-performance zero-thermal-expansion material due to the significant lattice distortion during its phase transition, which induces an anomalous thermal expansion effect. However, its intrinsic brittleness is high, and

*通讯作者。

文章引用: 吴军, 孙甜甜, 周文俊, 秦曼如, 李彦静, 杜建翔, 缪雪飞. Fe 掺杂 MnNiGe 合金的热膨胀性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(1): 104-110. DOI: 10.12677/ms.2026.161012

it tends to spontaneously pulverize at room temperature, severely limiting its engineering application. To address this issue, this study employs Fe element to replace Mn, preparing a series of $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiGe}$ alloys. Instruments such as X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and dilatometer are used to investigate the crystal structure, microstructure, and thermal expansion properties of the material. The research indicates that the $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ alloy exhibits zero thermal expansion behavior over a wide temperature range, with a linear thermal expansion coefficient as low as $0.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Meanwhile, its compressive strength reaches 167 MPa, showing promising application prospects in fields such as precision instruments.

Keywords

MnNiGeFe Alloy, Zero Thermal Expansion, Composition Design, Mechanical Properties

Copyright © 2026 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

金属材料在温度变化时通常呈现热胀冷缩行为，其根源在于原子的非简谐振动[1]，从而在宏观层面表现出正热膨胀行为；如铁的热膨胀系数约为 $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，在温度变化较大的环境下会使材料失效。因此，这种由温度诱导的尺寸不稳定性对航空航天、精密光学器件及电子封装等高端技术领域构成了严峻挑战[2]。为应对这一挑战，研发出兼具高强度与超低热膨胀系数的金属合金材料成为关键[1] [3] [4]。零热膨胀材料的探索可追溯至 1897 年，Guillaume 发现的因瓦合金由于在室温附近表现出极低的热膨胀系数[5]，以该合金为代表的这一类零热膨胀材料迅速获得了广泛应用。随着研究的深入，研究者们揭示了在金属材料中诱发低热膨胀或负热膨胀行为的多种物理机制[3] [4] [6] [7]。

其中，MnNiGe 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畸变，能产生宏观反常热膨胀效应而备受关注[8]-[10]。尤为重要，该合金发生马氏体相变时沿特定晶轴方向会在原子尺度上呈现巨大的负热膨胀行为，这为通过构筑晶粒择优取向，将微观效应传递至宏观尺度提供了可能[11]。然而，MnNiGe 合金的实际应用面临重大瓶颈：材料固有的本征脆性及相变过程中的剧烈体积变化易导致其自发碎裂；此外，马氏体相变属于一级相变，通常在很窄的温度范围内发生，严重制约了其工程化进程[12]。

鉴于此，本研究以 MnNiGe 基合金体系为出发点，通过成分调控策略实现宽温域近零热膨胀的同时，显著提升了材料的力学稳定性与经济效益。

2. 实验

本研究以高纯度(纯度 > 99.9 wt%)的 Mn、Ni、Ge、Fe 单质为原料，采用电弧熔炼的方法制备 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金。熔炼过程在氩气(Ar)保护气氛下进行，并通过 4~5 次反复熔炼确保合金成分均匀性；随后采用喷铸成型工艺将熔融的合金注入 $70 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ 的长方体铜模具中，使其快速凝固引发晶粒的择优取向，获得各向异性的板状合金样品。为进一步改善组织的均匀性，将板状合金真空密封于石英管中，置于马弗炉中在 1123 K 温度下进行为期 5 天的等温退火处理，结束后随炉冷却至室温。最终获得成分均匀的板状合金。

对制备得到的 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金进行系统表征。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。其次,采用场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, Talos F200X)观察合金的显微形貌,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,利用热膨胀仪(Linseis DIL L75 VS)测试样品的热膨胀性能;最后,采用万能材料试验机(INSTRON 5969 型)测试材料的力学性能参数。

3. 结果与讨论

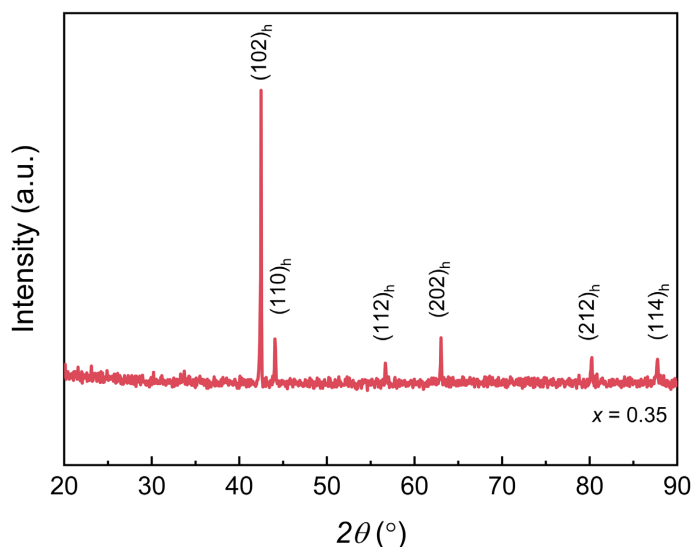


Figure 1. Room-temperature XRD pattern of the $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ alloy

图 1. $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金室温 XRD 图

图 1 为 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 的室温 XRD 图谱。该样品的 XRD 结果表明,所有衍射峰均能与 Ni_2In 型六角结构 MnNiGe 合金(空间群为 $\text{P6}_3/\text{mmc}$)的标准卡片相对应,未出现其他杂质相的衍射峰,说明在该成分范围内样品均保持单一六角母相结构。这证实 Fe 原子成功固溶于 MnNiGe 晶格中,通过占据 Mn 晶格位置实现合金化,并未引起新相生成或破坏母相的结构完整性。该一致性不仅验证了样品制备与物相分析的可靠性,也表明 Fe 的引入未显著改变 MnNiGe 体系的基本晶体结构,从而为后续研究其热膨胀行为奠定了坚实的结构基础。

图 2 展示了经抛光处理后 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金的金相显微镜表面形貌图。图中结果显示,与未改性在室温时会自发破碎的 MnNiGe 合金不同,该样品表面整体平整,无明显大孔洞或连续长裂纹,仅存在少量微裂纹,显示出显著改善的表面完整性。

图 3 为 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金经过扫描电子显微镜(SEM)及其配套的能谱仪(EDS)表征结果。从其背散射形貌图可见,该合金由尺寸均匀、分布致密的晶粒组成,晶粒尺寸约介于 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间,边界清晰完整,晶粒间结合紧密,无明显孔洞或微裂纹存在,表明材料具有较高的致密度与结构完整性。从 EDS 面扫描结果分析, Mn、Ni、Ge、Fe 四种元素在样品中均呈现连续且均匀的空间分布,未观察到明显的元素偏聚或者在局部富集的现象。值得注意的是, Mn 与 Fe 元素的分布区域高度重合,表明 Fe 原子在晶格中成功占据了 Mn 的等效占位,形成了均匀固溶体,而未形成独立的 Fe 富集相。该均匀的元素分布特征为合金在室温下具有单一 Ni_2In 型六角母相结构提供了有力的成分证据。这一结果也与该合金的 XRD 表征相互印证。

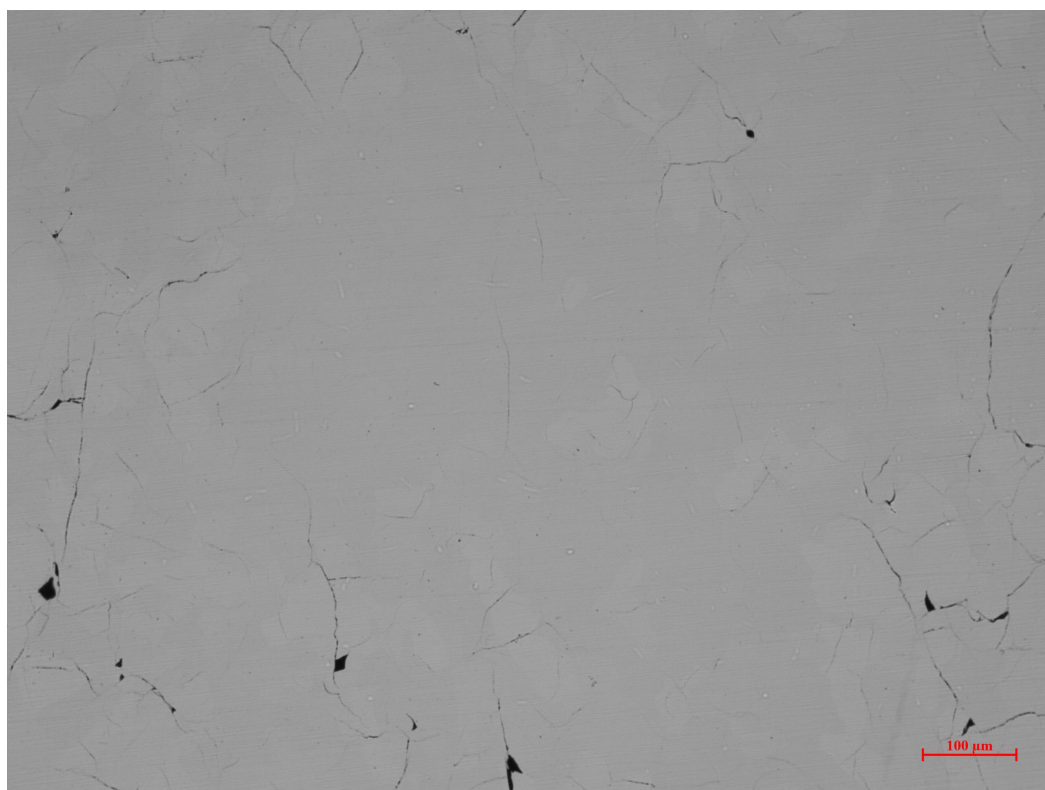


Figure 2. Microstructure of the as-prepared $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ alloy

图 2. $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金的金相图

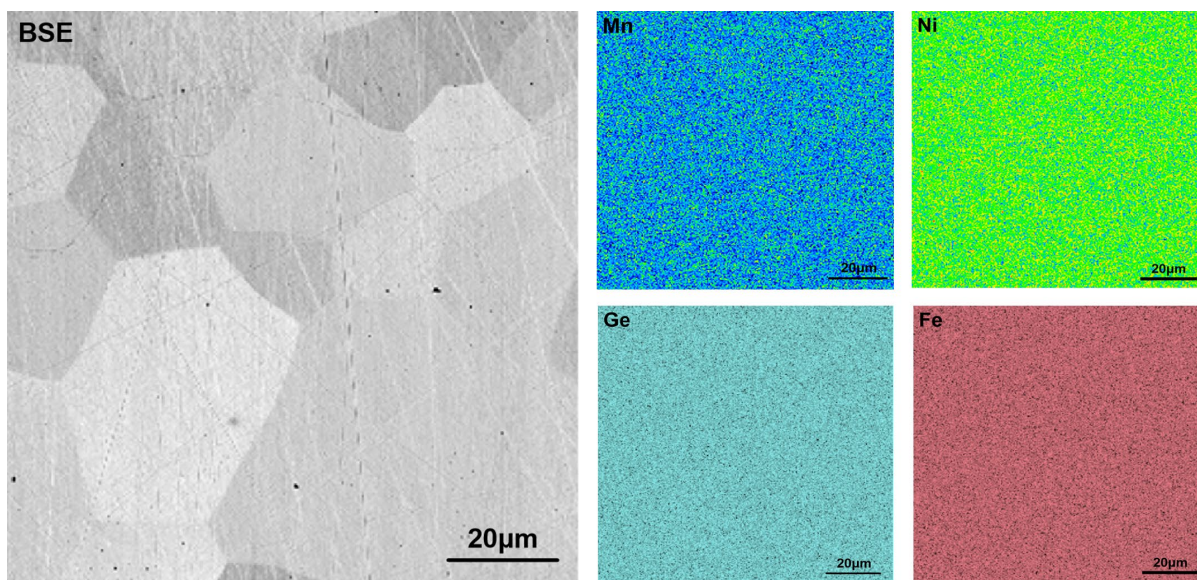


Figure 3. Scanning electron microscopy (SEM) image of the $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ alloy

图 3. $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金扫描电子显微镜(SEM)图

由于 Fe 元素掺杂后形成的微观组织结构, 对该合金的热膨胀性能以及抗压强度起到了重要作用; 一方面, 在该体系中, Fe 元素的引入会形成大量缺陷, 从而有效抑制马氏体的长程有序化进程[13], 显著降低马氏体相变温度。未掺杂的 MnNiGe 马氏体相变温度约为 470 K [11], 而图 4 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 的 DSC

曲线显示, 在 120~500 K 温度范围内并未观察到明显吸放热峰, 表明其马氏体相变温度已被调控至 120 K 以下。这一转变使得马氏体能够在更宽的温度区间持续生长, 形成尺寸较大的晶粒组织, 从而为材料在较宽温域内呈现负热膨胀行为提供了作用。

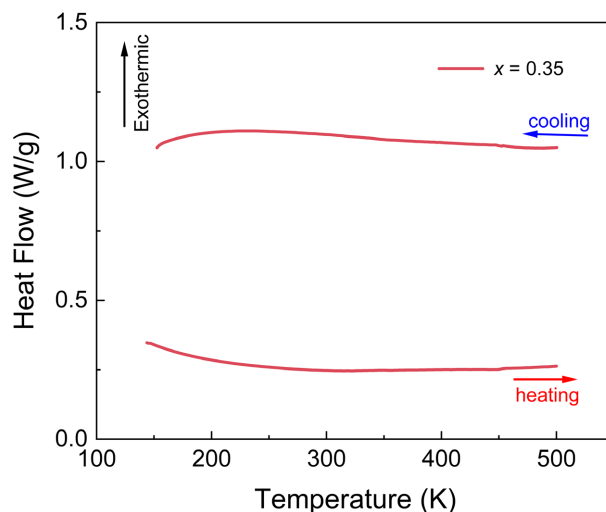


Figure 4. Differential scanning calorimetry (DSC) curve of the $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ alloy
图 4. $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金的 DSC 曲线

另一方面, 连续完整的晶界结构可避免应力在晶界处集中, 有效抑制裂纹萌生与扩展, 而且均匀的晶粒尺寸分布减少了组织不均匀性带来的力学性能波动, 有助于提升材料的宏观力学稳定性, 降低因晶界弱化或缺陷集中引发的破碎。

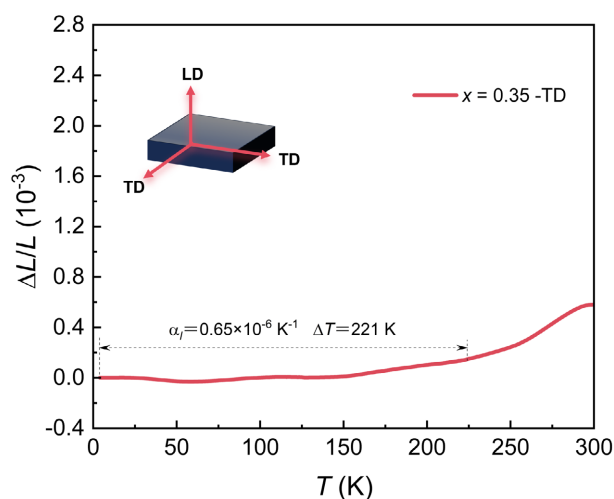


Figure 5. Thermal expansion curve (TD) of the $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ alloy (Inset: testing direction)
图 5. $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金横向(TD)热膨胀曲线(插图测试方向)

图 5 为 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金在横向(TD)方向的热膨胀曲线。结果表明, 该合金在 4~225 K 温区内表现出显著的一维近零热膨胀行为, 其平均线性热膨胀系数低至 $\alpha_l = 0.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 有效温域宽度达 $\Delta T = 221 \text{ K}$, 展现出优异的宽温区尺寸稳定性。

图 6 为 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金在纵向(LD)方向的热膨胀曲线。结果表明, 该合金在测试温度范围内显

示出正热膨胀行为, 其热膨胀系数 $\alpha_l = 10.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。造成以上热膨胀性能差异的主要原因是由于马氏体结构相变带来的晶格各向异性膨胀; 另外, 该板状样品是采用长方形模具喷铸成型, 其在 LD 与 TD 方向上存在显著冷却速率差异, LD 方向冷却速度较快, 而 TD 方向冷却相对缓慢, 快速凝固过程诱导合金板材在 LD 方向形成了强烈的择优取向, 该非对称凝固过程进一步增强了合金热膨胀各向异性行为, 从而导致该材料在 LD 方向上具有显著的正热膨胀行为。

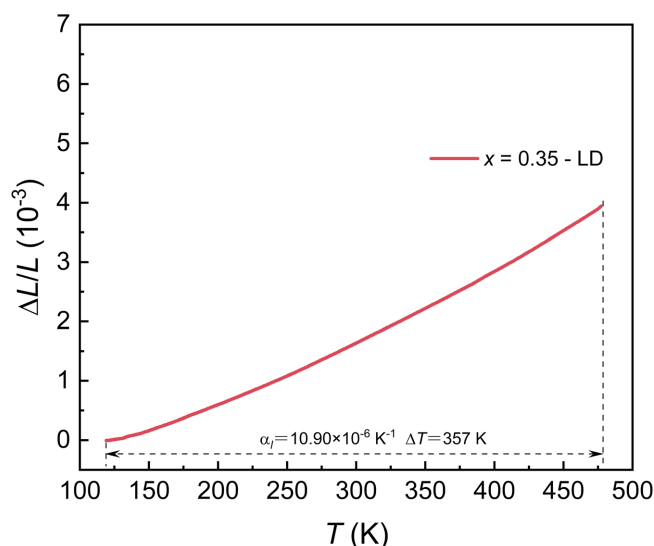


Figure 6. Thermal expansion curve (LD) of the $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ alloy

图 6. $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金纵向(LD)热膨胀曲线

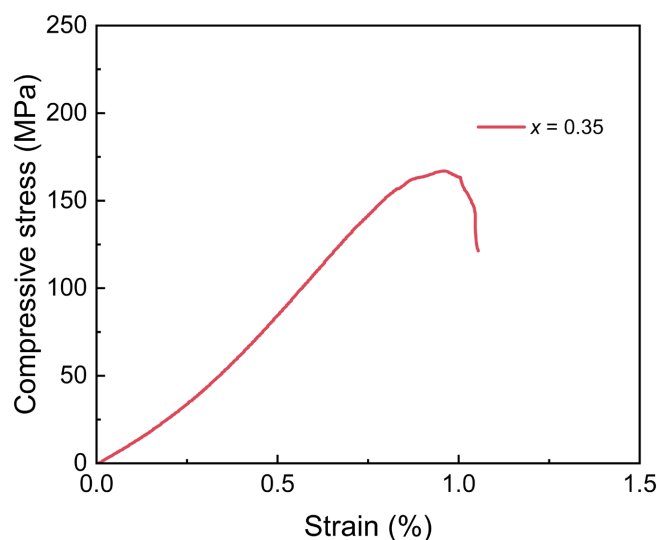


Figure 7. Compressive stress-strain curve of the $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ alloy

图 7. $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金压缩应力应变曲线

图 7 为 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金的室温压缩应力 - 应变曲线。测试结果表明, 具有零热膨胀性能的 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金, 其抗压强度为 $167 \pm 10 \text{ MPa}$, 断裂应变为 $1.0\% \pm 0.1\%$, 整体表现为脆性断裂特征。但是这一抗压强度相较于典型的负热膨胀材料如 MnCoGe (抗压强度约 70.4 MPa , 断裂应变仅 0.08%) [8] 已经具有了显著提升。为满足于更多场景需求, 后续需要进一步改善材料韧性。

4. 结论

本研究采用 Fe 替代部分 Mn 元素的成分设计, 成功制备出 $\text{Mn}_{0.65}\text{NiGeFe}_{0.35}$ 合金。该合金在 4~225 K 宽温区内表现出显著的一维零热膨胀特性, 平均线性热膨胀系数低至 $0.65 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 同时其抗压强度达到 167 MPa 左右, 断裂应变约为 1.0%, 在实现了优异热稳定性的同时显著提升了力学性能。以上结果表明, Fe 掺杂策略有效克服了 MnNiGe 体系的本征脆性, 为开发兼具宽温域尺寸稳定性与良好力学性能的新型零热膨胀材料提供了可行路径, 在精密仪器与高端装备领域具有明确的应用潜力。

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 202510288031)经费支持。

参考文献

- [1] Dugdale, J.S. and MacDonald, D.K.C. (1953) The Thermal Expansion of Solids. *Physical Review*, **89**, 832-834. <https://doi.org/10.1103/physrev.89.832>
- [2] Liao, Y., Tegomo Chiogo, B., Clausse, T., Mazet, T., Tsuei, K., Malterre, D., *et al.* (2022) Dual Kondo Effect Charge Ordering and Zero Thermal Expansion in a Correlated Intermetallic. *Communications Materials*, **3**, Article No. 23. <https://doi.org/10.1038/s43246-022-00243-5>
- [3] 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>
- [4] Miller, W., Smith, C.W., Mackenzie, D.S. and Evans, K.E. (2009) Negative Thermal Expansion: A Review. *Journal of Materials Science*, **44**, 5441-5451. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3692-4>
- [5] Mohn, P. (1999) A Century of Zero Expansion. *Nature*, **400**, 18-19. <https://doi.org/10.1038/21778>
- [6] Chen, J., Hu, L., Deng, J. and Xing, X. (2015) Negative Thermal Expansion in Functional Materials: Controllable Thermal Expansion by Chemical Modifications. *Chemical Society Reviews*, **44**, 3522-3567. <https://doi.org/10.1039/c4cs00461b>
- [7] 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. 55302. <https://doi.org/10.1007/s11467-021-1070-0>
- [8] 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 Ni_2 in-Type Hexagonal Structure. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 1746-1749. <https://doi.org/10.1021/ja510693a>
- [9] Zhu, F., Lin, J., Zhang, X., Li, L., Yang, C., Wang, M., *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>
- [10] Shen, F., Zhou, H., Hu, F., Wang, J., Deng, S., Wang, B., *et al.* (2020) Cone-Spiral Magnetic Ordering Dominated Lattice Distortion and Giant Negative Thermal Expansion in Fe-Doped MnNiGe Compounds. *Materials Horizons*, **7**, 804-810. <https://doi.org/10.1039/c9mh01602c>
- [11] 沈斐然. 中子衍射研究 $\text{MM}'\text{X}$ 合金体系自旋结构演化及其相关物性[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
- [12] Mavrodiev, G., Koneska, S. and Szytuła, A. (1985) Dilatometric and DDC Measurements of $\text{NiMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ and $\text{NiMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ge}$ Systems. *Physica status solidi (a)*, **88**, K105-K109. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210880243>
- [13] 刘恩克. Ni_2In 型六角 $\text{Mn}(\text{Co}, \text{Ni})\text{Ge}$ 体系磁性马氏体相变研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2012.