

LaFe_{11.2}Si_{1.8}合金的组织结构与负热膨胀性能

刘艳颖¹, 李 雯², 黄荣进², 肖福仁¹, 李来风²

(1. 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

(2. 中国科学院理化技术研究所 航天低温推进剂技术国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜研究了不同退火工艺的 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 合金的微观组织, 并采用热膨胀系数测试仪测试了其膨胀性能。结果表明: 经过 1200 °C 退火 5 h 的试样获得了含一定量 α -Fe 杂相的组织; 经 1050 °C 退火 15 d 和 1100 °C 退火 2 d 均获得了 NaZn₁₃ 型 La(Fe, Si)₁₃ 纯相的晶体结构。LaFe_{11.2}Si_{1.8} 合金的负膨胀量与 La(Fe, Si)₁₃ 相的含量成正比, 纯相试样的负膨胀量达到最大, 其 $\Delta L/L$ 值为 3.22×10^{-3} , 负热膨胀系数 $\alpha = -39.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

关键词: LaFe_{11.2}Si_{1.8} 合金; 负热膨胀; 组织; 退火

中图分类号: TB34; TG111.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0228-04

绝大多数材料具有热胀冷缩性能。然而, 少数材料却能“热缩冷胀”, 即随温度升高体积缩小, 温度降低体积增大, 这类材料被称作为负热膨胀材料。负热膨胀材料可以单独用于需要冷膨胀热收缩的场所, 也可用作复合材料的组元调节热膨胀系数, 因此在航天航空、微电子、光电子、精密机械等高精密技术领域具有广阔的应用前景, 例如: 天文望远镜和激光器的精密光学镜面及衬底、光反射与光路准直等光学器件, 微电子器件, 印刷电路器件, 低温液体封密件等。由于高精密技术发展对负热膨胀材料的依赖不断加强, 而负热膨胀性能只存在于少数材料中, 负热膨胀材料的研究和开发受到了高度重视^[1-5]。

La(Fe,Si)₁₃ 是一种磁制冷材料, 由于其在一定温度时发生磁相变化而具有负热膨胀性能^[6,7]。但目前对于 La(Fe,Si)₁₃ 材料的研究都致力于获得大的磁熵变, 从而探索其在磁制冷材料领域的应用, 而 La(Fe,Si)₁₃ 材料的负热膨胀性能几乎被忽略。事实上, 如果 La(Fe,Si)₁₃ 材料的负热膨胀性能被深入地研究和开发, 其将在精密技术领域具有广泛的应用前景。La(Fe,Si)₁₃ 化合物发生负膨胀现象的前提是必须具有立方 NaZn₁₃ 型的晶体结构。由于存在包晶反应 $\gamma\text{-Fe} + \text{L} \rightarrow \text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}(\tau_{1a})$, 此反应在普通的退火过程中进行困难, 并且常伴随着 $\gamma\text{-Fe} + \text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}(\tau_{1a}) \rightarrow \text{LaFeSi}(\tau_4)$, 阻碍了 NaZn₁₃ 型晶体结构的形成, 使得制备的 La(Fe, Si)₁₃ 样品常伴有大量的 LaFeSi(τ_4) 和 α -Fe 杂相^[8]。因此, 要获得 La(Fe, Si)₁₃ 纯相样品, 热处理工艺是关键。大多数研究人员通过

950~1050 °C 长时间退火来获得 La(Fe, Si)₁₃ 相^[6,9], 但这种方法退火周期太长, 在科学研究和生产应用上都成为了很大的弊端。因此一些科研工作者期望通过高温短时退火或高能球磨等方法缩短退火时间^[10-12], 获得 NaZn₁₃ 型主相晶体结构。本实验研究不同的退火温度和时间对 La(Fe,Si)₁₃ 材料显微组织变化和负热膨胀性能的影响, 为获得优异的负热膨胀特性的 La(Fe, Si)₁₃ 材料提供实验参考。

1 实验

实验用 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 合金由非自耗真空电弧熔炼炉熔炼, 原料纯度分别为 La: 99.5%, Fe: 99.99%, Si: 99%, 熔炼过程中考虑了 10% 的 La 的质量挥发。为了保证熔炼样品的均匀, 样品反复进行熔炼 4 次。为避免试样氧化, 将熔炼好的样品封入石英管内, 在高纯氩气的保护下分别在 1050、1100 和 1200 °C 下进行不同时间的退火, 均匀化退火后的样品放入冰水混合物中快速冷却, 获得不同含量 1:13 相的试样。采用 Cu 靶 BRUKER D8 型 X 射线衍射仪(XRD)、Axiovert 200 MAT 光学金相显微镜(OM)、S-4300 型扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDX)对合金的相组成、组织形态和成分进行分析。

采用德国 Linseis L75 PT 型热膨胀仪对合金进行热膨胀性能测试。将试样切割成 6 mm×8 mm×10 mm 的长方体, 测量试样沿纵向的热膨胀数据。为保证测试结果的准确性, 保持每次测试的外界环境与测试程序均

收稿日期: 2014-01-29

基金项目: 国家自然科学基金(51077123, 51232004); 国家磁约束核聚变能发展研究专项(2011GB112003); 航天低温推进剂技术国家重点实验室基金(SKLTSCP1204)

作者简介: 刘艳颖, 女, 1989年生, 硕士生, 燕山大学材料科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066004, E-mail: diandian0705@163.com

相同, 每条膨胀曲线均多次测试。数据对比表明, 多次测试数据相对误差小于 3%。利用热膨胀系数已知的石英作为参考样品进行条件完全相同的测试来消除系统误差。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 试样未经退火和经过 1200 °C 退火 5 h 后的 XRD 图谱。图中标出了各相的衍射峰。图中 a 谱线为未经热处理的 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 合金铸锭的 XRD 图谱, b 谱线为 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 试样在 1200 °C 退火 5 h 的 XRD 图谱。从图中可以看出, 试样未退火时除了 La(Fe, Si)₁₃ 相外, 还含有大量的 α-Fe 以及少量的 LaFeSi 相。试样经退火后 α-Fe 相明显减少, LaFeSi 相消失, 但此时试样内还存在一定量的 α-Fe 相。这可能是由于退火温度过高, 进入了两相区所致。

采用在 1050 °C 保温时间分别为 5 h, 10 d, 15 d 的工艺对样品进行了退火处理后的 XRD 测试发现, LaFe_{11.2}Si_{1.8} 试样在 1050 °C 保温 5 h 的 XRD 结果与试

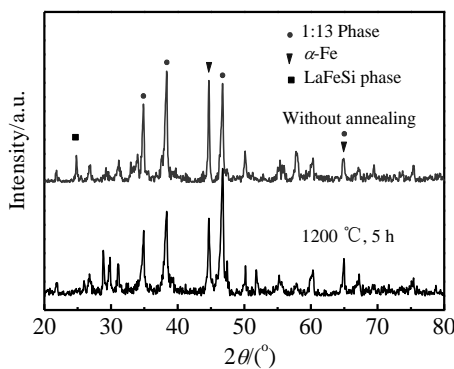


图 1 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 试样铸态和 1200 °C 退火 5 h 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of LaFe_{11.2}Si_{1.8} without annealing and after annealing at 1200 °C for 5 h

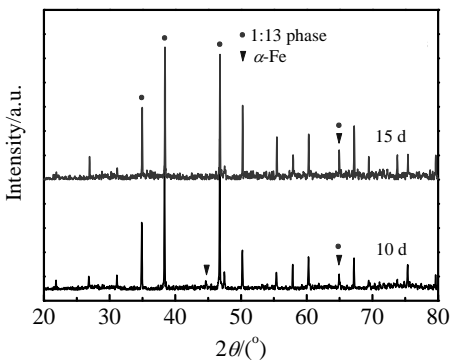


图 2 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 试样在 1050 °C 退火 10 和 15 d 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of LaFe_{11.2}Si_{1.8} annealed at 1050 °C for 10 and 15 d

样未退火状态的 XRD 结果几乎没有区别。而随退火时间的延长, α-Fe 相逐渐减少, 而 La(Fe, Si)₁₃ 相增加。图 2 为 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 试样经 1050 °C 退火 10 和 15 d 后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 试样经 1050 °C 退火 10 d 时, 还存在少量的 α-Fe 相, 当退火时间为 15 d 时, 试样已几乎仅有 La(Fe, Si)₁₃ 相衍射峰出现。

上述 1050、1200 °C 退火实验结果发现, 高温退火能较快消除一些杂相, 但不能消除 α-Fe 相, 而低温退火需要长时间才能获得较纯 La(Fe, Si)₁₃ 相。因此, 适当提高温度可能有利于减少退火时间。对 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 试样进行 1100 °C 退火 2 d 的处理, 通过 X 射线衍射仪分析发现, LaFe_{11.2}Si_{1.8} 试样在 1100 °C 退火 2 d 就能获得 La(Fe, Si)₁₃ 纯相组织。这是由于试样在 1050~1200 °C 高温退火时, 试样内部发生了 α-Fe + LaFeSi → La(Fe, Si)₁₃ 相变, 温度越高, 相变速度越快, 获得 La(Fe, Si)₁₃ 纯相组织所需的退火时间越短。

2.2 组织分析

图 3 给出了铸锭及不同退火工艺处理后试样的组织照片。由图 3a 中可以看出, 铸锭的组织全部为一定方向生长的树枝晶。这是由于真空电弧熔炼过程中试样在通有冷却水的铜模中被迅速加热至熔融状态, 当电弧移走时试样的冷却速度非常快, 导致铸锭内部产生严重的树枝晶。

图 3b, 3c 为 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 试样在 1200 °C 退火 5 h 的扫描电镜照片。通过能谱分析确定图中突起的部分为 α-Fe 相, 其余均匀组织为 La(Fe, Si)₁₃ 相。图 3b 中能够明显看出残留的 α-Fe 相的树枝晶形态。这是由于材料的原始铸态组织为粗大的树枝晶, 成分分布不均匀, 1200 °C 的高温退火是一个成分与组织均匀化的过程,

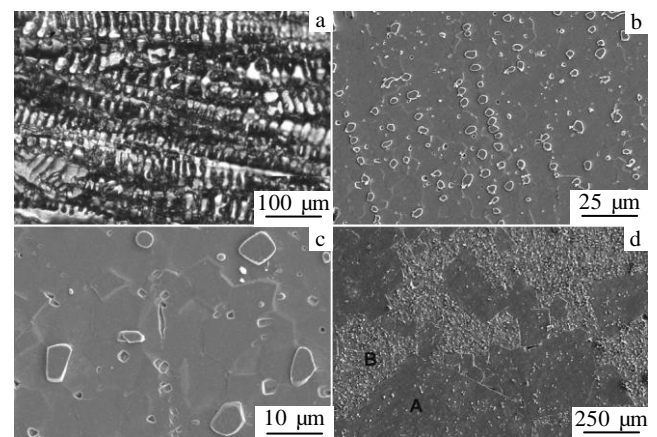


图 3 LaFe_{11.2}Si_{1.8} 熔炼铸锭及不同工艺退火后的组织照片
Fig.3 Micrographs of LaFe_{11.2}Si_{1.8} ingot: (a) OM image, (b, c) SEM images of LaFe_{11.2}Si_{1.8} annealed at 1200 °C for 5 h, (d) SEM image of LaFe_{11.2}Si_{1.8} annealed at 1100 °C for 2 d

残留的树枝晶为退火时间不足导致的均匀化不完全的结果。材料的放大组织如图 3c 所示。可以看出, 此时试样内的组织主要为等轴的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 晶粒, 其中残存少量 $\alpha\text{-Fe}$ 相小颗粒。

图 3d 为 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ 试样在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 d 的扫描电镜照片。可见图中有两种类型的组织。通过能谱分析知, 图中 A 区域的组织为 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 晶粒, B 区域的组织为富 Fe 的 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 晶粒, 其中包含了一些 $\alpha\text{-Fe}$ 小颗粒。图中可见, A 区域 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 晶粒大小不均匀, 这说明试样中出现了晶粒异常长大的现象。试样在磨削过程中表现出很大的脆性, 可见 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 退火虽然能够得到 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 纯相组织, 但对于 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ 合金来说退火温度过高, 晶粒尺寸不均匀。

在真空熔炼过程中, 合金试样在电弧作用下呈熔融状态。当电弧移走时, 试样在水冷铜坩埚内迅速冷却, 试样内部由下到上形成了巨大的负温度梯度。 $\alpha\text{-Fe}$ 从试样底部迅速结晶并向上生长形成树枝晶, 导致最终的铸锭内部树枝晶枝干部分为多 Fe, 少 La、Si 相, 枝晶间隙为贫 Fe, 富 La、Si 相。因此枝干部分形成 $\alpha\text{-Fe}$ 较多, 枝晶间隙易形成 LaFeSi 相, 在枝晶边界形成较大的 Fe 原子的浓度差。试样在高温退火的过程中发生了 $\alpha\text{-Fe}+\text{LaFeSi} \rightarrow \text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相变, 而此相变主要取决于 Fe 原子的迁移过程。退火温度越高, 试样内部原子迁移速率越大, 相变速度也越大。因此材料在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时只需 2d 便可获得 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 纯相组织, 而在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 退火却需要 15 d 甚至更长时间才能获得纯相组织。

2.3 合金的负热膨胀性能

图 4 为 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ 试样经过不同工艺退火的 $\Delta L/L$ 值随温度的变化关系。为了更加直观地比较各种不同组织试样的负热膨胀性能, 将图 4 中数据整理列表, 并计算出对应的负膨胀量及膨胀系数见表 1。将不同试样的 XRD 图谱中 $1:13$ 相与 $\alpha\text{-Fe}$ 相的衍射峰对比, 得出两相最强峰的峰强比值 $I_{1:13}/I_\alpha$ 也列于表 1 中。结合图 4 和表 1 可以看出, 不同状态的试样均在一定温度范围内出现体积随温度降低反而增大的现象, 即发生了负热膨胀现象。这是由于 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相因其具有特殊的 NaZn_{13} 型立方结构而具有发生磁转变的性能。 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 的居里温度在 200 K 附近。室温下材料为顺磁性, 其内部 Fe 原子的磁矩呈杂乱无章的排列。当温度降低至居里温度处, 材料要由顺磁性变为铁磁性, 此时材料中的 Fe 原子磁矩自发变为磁有序排列, 伴随这种磁相变的发生, 材料的体积发生变化。

当材料降温时, 由于原子的非简谐振动, 导致材料随温度的降低体积收缩, 即表现出正常的热胀冷缩性质; 当温度降低至居里温度时, $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相发生由顺

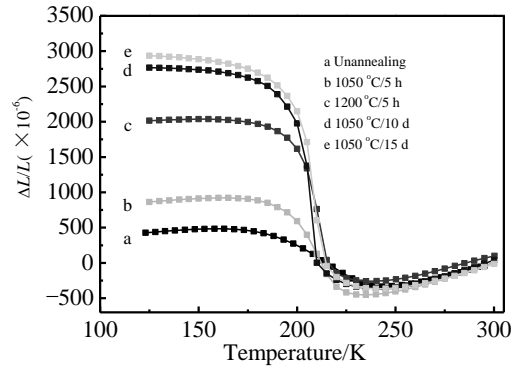


图 4 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ 试样经不同工艺退火的 $\Delta L/L$ 值随温度的变化关系(120~300 K)

Fig.4 Linear thermal expansions $\Delta L/L$ data of $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ with different annealing processes in the temperature range of 120~300 K

磁性向铁磁性的磁相转变, 这个过程中磁有序导致的自发磁致伸缩作用抵消了材料正常的热胀冷缩。当磁致伸缩作用继续增大时, 材料表现出反常的热缩冷胀, 即发生了负膨胀。

由表 1 中两相衍射峰强比值可知, 与图 4 中曲线 a 到 e 相对应的试样中 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相含量逐渐增加。对比图 4 中各曲线可见, $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ 试样的负膨胀量与 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相的含量是成正相关的, 即试样中含 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相越多, 负膨胀量也越大。 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ 合金中可能存在的相有 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相与 LaFeSi 相 3 种相, 而这 3 种相中只有 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相具有负热膨胀性质。 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ 试样在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 10 和 15 d 的组织基本全部为 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 相, 对应的 2 条膨胀曲线数据基本一致。例如: 在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 15 d 条件下的 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ 试样, 其微观组织为 $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ 纯相, 此时试样的负膨胀量达到最大, 即 $\Delta L/L=3.22 \times 10^{-3}$, 计算其在负热膨胀温区内的负热膨胀性能, 可以得到负热膨胀系数为 $\alpha=-39.31 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 负膨胀温区 ΔT 为 82 K 。负热膨胀系数远高于目前常用的氧化物负热膨胀材料 ZrW_2O_8

表 1 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ 试样经不同工艺退火的负热膨胀数据

Table 1 Linear thermal expansions data of $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ with different annealing processes

Process	Annealing parameters	$I_{1:13}/I_\alpha$	$\Delta T/\text{K}$	$\Delta L/L(\times 10^{-3})$	$\alpha/\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$
a	—	60.7/100	73	0.807	-11.05
b	1050 $^\circ\text{C}/5\text{ h}$	87.7/100	68	1.364	-20.06
c	1200 $^\circ\text{C}/5\text{ h}$	100/78.6	75	2.284	-30.45
d	1050 $^\circ\text{C}/10\text{ d}$	100/7.4	80	3.072	-38.40
e	1050 $^\circ\text{C}/15\text{ d}$	100/0	82	3.223	-39.31

($\alpha = -9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。同时, La(Fe,Si)₁₃ 材料的负热膨胀性能可以方便地通过调节其成分来调节。

3 结 论

1) LaFe_{11.2}Si_{1.8} 合金中主要存在 La(Fe,Si)₁₃ 相、 α -Fe 相与 LaFeSi 3 种相。试样在 1200 °C 退火 5 h 获得了 La(Fe,Si)₁₃ 为主相含一定量 α -Fe 杂相的组织; 通过 1050 °C 退火 15 d 和 1100 °C 退火 2 d 均获得了 La(Fe,Si)₁₃ 纯相结构。但经 1100 °C 退火的试样组织不均匀, 出现晶粒异常长大现象。

2) LaFe_{11.2}Si_{1.8} 合金在 160~235 K 出现负热膨胀现象, 试样在负热膨胀温区内的负热膨胀量($\Delta L/L$)与试样中 La(Fe,Si)₁₃ 相的含量成正比。采用 1050 °C 退火 15 d 获得 La(Fe,Si)₁₃ 纯相试样的负热膨胀量为 3.22×10^{-3} , 在负热膨胀温区内的负热膨胀系数为 $-39.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 远高于目前常用的氧化物负热膨胀材料 ZrW₂O₈($\alpha = -9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。

参考文献 References

- [1] Sun Y, Wang C, Huang Q *et al.* *Inorg Chem*[J], 2012, 51(13): 7232
 [2] Liu Qinqin(刘芹芹), Yang Juan(杨娟), Sun Xiujuan(孙秀娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料

- 与工程) [J], 2006, 35(S2): 83
 [3] Zheng X G, Kubozono H, Yamada H *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2008, 3(12): 724
 [4] Li C W, Tang X L, Muñoz J A *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2011, 107(19): 195 504
 [5] Li Xiwu(李锡武), Zheng Ziqiao(郑子樵), Li Jinfeng(李劲风) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(5): 879
 [6] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2001, 78(23): 3675
 [7] Shen B G, Sun J R, Hu F X *et al.* *Advanced Materials*[J], 2009, 21(45): 4545
 [8] Liu Tao, Chen Yungui, Tang Yongbo *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 475(1-2): 672
 [9] Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y *et al.* *Physical Review B*[J], 2003, 67(10): 104 416
 [10] Chen Xiang, Chen Yungui, Tang Yongbo. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011,509(34): 8534
 [11] Chen Xiang, Chen Yungui, Tang Yongbo. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323(24): 3177
 [12] Phejar M, Paul-Boncour V, Bessais L. *Intermetallics*[J], 2010, 18(12): 2301

Structure and Negative Thermal Expansion of LaFe_{11.2}Si_{1.8} Alloy

Liu Yanying¹, Li Wen², Huang Rongjin², Xiao Furen¹, Li Laifeng²

(1. Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(2. State Key Laboratory of Space Cryogenic Propellant Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Microstructure and thermal expansion coefficient of LaFe_{11.2}Si_{1.8} alloy in different annealing processes were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope and thermo-dilatometer. The results show that the sample annealed at 1200 °C for 5 h contains a certain amount of α -Fe phase, while the samples annealed at 1050 °C for 15 d and at 1100 °C for 2 d form a single La(Fe,Si)₁₃ phase with the NaZn₁₃ structure. The magnitude of the negative thermal expansion is linear with the La(Fe,Si)₁₃ phase content. Typically, the magnitude of the negative thermal expansion and thermal expansion coefficient of the samples annealed at 1050 °C for 15 d are 3.22×10^{-3} and $-39.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively.

Key words: LaFe_{11.2}Si_{1.8} alloy; negative thermal expansion; structure; annealing

Corresponding author: Huang Rongjin, Ph. D., Associate Professor, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China, Tel: 0086-10-82543699, E-mail: huangrongjin@mail.ipc.ac.cn