

低热应变镁合金研究进展

孔令菲¹, 黄须强¹, 周慧敏¹, 孙浩¹, 高飞¹, 刘海峰²,
Magdalena Bieda-Niemiec³, 铁镒⁴

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 中信戴卡股份有限公司, 河北 秦皇岛 066011)

(3. 波兰科学院 冶金与材料科学研究所, 克拉科夫 30-059)

(4. 大连交通大学 连续挤压教育部工程研究中心, 辽宁 大连 116028)

摘要: 镁和镁基合金是重要的轻量化金属材料, 广泛应用于汽车、通讯、航空、航天等领域。由于镁合金热膨胀系数较高, 当应用于精密器件时易导致组装精密度降低、力学性能下降等问题。因此需要研发低热应变镁基材料, 以满足此类应用的要求。本综述对降低镁合金热膨胀系数的原理及方法进行综述, 归纳比较了合金化、复合材料和特殊加工工艺等调整镁合金热膨胀系数的主要方法的原理, 总结出高熔点元素合金化、高硬度颗粒掺杂、低热膨胀系数纤维掺杂以及热处理结合挤压加工方法等降低镁合金热膨胀系数的有效方法, 并对未来该领域的研究趋势进行了展望。

关键词: 镁合金; 低热应变镁合金; 合金化; 镁基复合材料; 加工工艺

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3640-07

镁合金具有储量丰富、比强度高、热导率高、无磁性等优点, 是重要的轻量化材料。在使用镁基材料制备精密仪器仪表、光学仪器元件、激光陀螺仪等精密产品时, 要求合金具备低热膨胀性^[1]。因为仪器各部分由于受热不同, 热膨胀方向和热膨胀量也不同, 将产生较大的热应力, 进而导致零部件变形甚至损坏, 严重影响仪器的安全运行^[2]。目前广泛应用的镁合金材料的热膨胀系数普遍较高, 限制了其应用范围, 因此近年对低热应变镁合金的研究逐渐增多。镁基材料热膨胀系数是由基体热膨胀系数、增强体热膨胀系数以及增强体通过界面对基体的制约程度决定的^[3], 除此以外还要考虑热应力、第二相大小和分布以及固溶度对热膨胀系数的影响。周雄^[4]、王金辉^[5]等认为在温度升高时, 因为热膨胀系数不同, 合金内部会产生热应力。Ma 等^[6]制备了 Mg-Al-Y 合金, 该合金热膨胀系数实验值与模型预测值在高温下吻合良好, 低温下相差很大, 认为低温下相差很大是因为理论模型不能反映第二相的大小和分布对合金热膨胀系数的影响, 也没有考虑固溶度随温度的变化。

降低镁合金热膨胀系数可以从合金成分设计、复合增强设计以及加工工艺 3 个方面进行, 分别是加入元素形成高熔点第二相, 加入微粒、纤维等低热膨胀

系数增强体制备复合材料以及采用热处理、变形加工工艺。本文综述了近期国内外低热应变镁合金的研究进展, 详细阐述了镁合金热膨胀系数的降低机理, 并从合金元素、增强体种类以及加工工艺 3 个方面进行了总结。

1 低热应变镁合金成分设计

对于大多数合金来说, 若金属内部组成是均一的单相固溶体, 则合金的热膨胀系数一般是介于组元的热膨胀系数之间, 符合相加律的规律^[7]。向基体中加入稀土、金属、非金属等低热膨胀系数的元素时, 少部分溶于基体中, 大部分溶质元素与基体元素形成第二相。晶格中溶质元素的存在会使原子间的结合力增强, 原子热运动受到的阻力增大, 原子偏离程度减小, 另外将产生晶格畸变, 阻碍位错滑移, 从而降低热膨胀系数。另一方面, 第二相化合物细小且均匀分布在基体中, 阻碍位错运动, 从而减小材料的热膨胀系数。随着溶质元素添加量过量, 第二相数量增加, 呈粗大状分布且产生一定程度偏聚, 原子间结合力和对位错运动的阻碍作用减弱, 热膨胀系数相对增大。

稀土元素 La、Y、Nd 等元素可以和 Mg 形成金属间化合物, 从基体中析出成为第二相, 从而细化晶粒,

收稿日期: 2022-09-13

资助项目: 国家重点研发计划重点专项 (2022YFE0126400); 国家自然科学基金 (52171235, 51974083, 52111540263)

作者简介: 孔令菲, 女, 1998 年生, 硕士生, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 2100528@stu.neu.edu.cn

阻碍位错运动, 达到降低镁合金热膨胀系数的目的。Kumar 等^[8]研究 La 对 Mg-3Al 合金的影响, 研究表明 Al_2La 和 $Al_{2.12}La_{0.88}$ 以及 $Al_{11}La_3$ 第二相分布均匀, 显著减小了合金的晶粒尺寸, 当加入 4% (质量分数, 下同) 的 La 时, 热膨胀系数为 $24.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。Ma 等^[6]研究了 Y 含量对 Mg-Al 合金热膨胀系数的影响, 在 Mg-Al 合金中加入 Y 元素, 可以形成 Al_2Y 相, 钉扎位错, 在变形过程中起到弥散强化的作用, Mg-Al-8Y (质量分数, %) 的热膨胀系数最小, 其热膨胀曲线如图 1 所示。Dong 等^[9]研究了 Nd 的含量对 Mg 合金热膨胀性能的影响, Mg-Nd 合金由 $Mg_{41}Nd_5$, $Mg_{12}Nd$ 和 α -Mg 组成, Mg-4Nd (质量分数, %) 在 20~100 $^\circ\text{C}$ 的平均热膨胀系数为 $18.57 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

为探究金属元素、非金属元素对镁合金热膨胀系数的影响, Hassan 等^[10]研究了在 50±400 $^\circ\text{C}$ 温度范围内 Cu 对纯镁的影响, 发现纯镁中加入 Cu 会引入 Mg_2Cu 金属间化合物, 当 Cu 含量增加到 18% 以上可以显著降低纯镁的热膨胀系数, 加入 26.6%Cu 时合金的热膨胀系数为 $(25.7 \pm 1.0) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。Alam 等^[11]发现在 AZ51/ Al_2O_3 纳米复合材料中加入 Ca 会引入 $(Mg, Al)_2Ca$ 第二相, 有助于减小平均晶粒尺寸。物理性能表征表明, 与无钙纳米复合材料相比, 添加 2% Ca 可使得 AZ51/ Al_2O_3 纳米复合材料的热膨胀系数从 $26.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 降低至 $25.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。Guo 等^[12]研究了 Si 和 Ca 的含量分别对 Mg 金属和 Mg-4Si 合金热膨胀系数的影响, 发现向镁基体中加入 Si 会引入热膨胀系数为 $7.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 的 Mg_2Si 相, Mg-4Si 合金的热膨胀系数为 $17.98 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。向 Mg-4Si 加入 Ca 元素, 热膨胀系数先升高, 当 Ca 含量超过 0.8% 时, 会形成熔点高于 Mg_2Si 的 $CaMgSi$ 相, 热膨胀系数急剧降低, 当加入 1.0%Ca 时, Mg-4Si-1Ca 的热膨胀系数为 $22.75 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。综上所述, 向镁或镁合金基体中加入少量低热膨胀系数的元素, 该元素固溶在镁基体中, 因为元素的热膨胀系数小于镁基体热膨胀系数, 按照相加律的规律, 所以镁合金的热膨胀系数降低。继续加入元素, 在镁合金中形成低热膨胀系数的第二相, 由混合定则 (ROM) 可知, 合金的热膨胀系数近似于各相的热膨胀系数以及所占体积分数乘积之和, 所以合金的热膨胀系数继续降低。

图 1 为不同镁合金的热膨胀系数随温度的变化而变化的曲线, 可看出在接近室温的条件下, 因为合金的膨胀由基体的膨胀和第二相的膨胀组成, 因此, 热膨胀系数与温度呈线性相关, 并随温度升高而迅速增长, 合金的整体热膨胀行为表现出镁基体和第二相之间的协同效应。温度继续升高, 残余拉应力逐渐出现弹性松弛

现象, 由于第二相和基体的热膨胀系数不同, 材料内部逐渐出现压应力, 热膨胀系数缓慢上升。温度持续升高, 当压应力大于基体的屈服强度时, 材料发生塑性变形, 材料尺寸发生较大改变, 材料的膨胀和收缩不可逆。在塑性变形的过程中压应力产生松弛, 同时固溶度随着温度升高而增加, 热膨胀系数增长速率变缓。通过比较 Mg、Mg-4Si、Mg-Al-8Y、AZ91D、Mg-4Li 5 种镁及其合金的热膨胀系数曲线, 发现 Li 的加入使镁的热膨胀系数增加, 而 Si、Al、Zn、Y 元素则降低了 Mg 的热膨胀系数, 其原因是 Li 元素的热膨胀系数比 Mg 高, 而 Si、Al、Zn、Y 的热膨胀系数低于 Mg。

通过加入低热膨胀系数的稀土元素、金属或非金属元素, 与镁形成高熔点第二相, 从而细化晶粒, 阻碍位错运动, 降低镁合金热膨胀系数。其中 Nd、Si、Y 降低镁热膨胀系数效果明显, 但是 Si 和 Mg 生成的初生 Mg_2Si 相呈树枝状, 存在应力集中, 而适量 Ca 元素可以改变第二相形貌, 使材料的力学性能提高。在现有的低应变合金体系基础上, 未来研究需更加关注析出相形貌对于镁合金热膨胀系数的作用。

2 低热应变镁基复合材料

2.1 微粒增强复合材料

微粒在基体中均匀分布, 会阻碍晶体内部的位错运动, 对位错起到钉扎作用, 导致位错产生塞积, 位错密度增加, 从而细化晶粒, 增加界面面积, 约束基体膨胀, 提高材料的尺寸稳定性。微粒质量分数的增加可以使合金的细晶强化和弥散强化更加明显, 材料内部组织均匀, 结构致密, 使得材料的尺寸稳定性更好。降低镁合金热膨胀系数可以向镁合金中加入 Al_2O_3 、ZnO、 $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ 含氧化合物颗粒, 纳米金刚石 (ND)、AlN、SiC、空心微珠高硬度颗粒, Ti、Zr 稀有金属以及二十面体准晶相 $Zn_6Mg_3Y_1$ 、亚稳 $Al_{90}Y_{10}$ 颗粒。

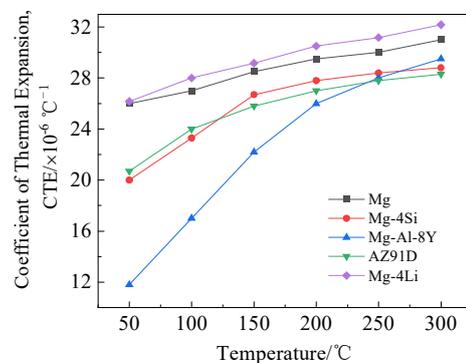


图 1 镁合金热膨胀系数随温度变化曲线

Fig.1 Variation curves of thermal expansion coefficients of magnesium alloys with temperature^[4,6,13-15]

Hassan 等^[16]研究了纳米 Al_2O_3 颗粒对纯镁热膨胀系数的影响。结果表明,与混合-压制-烧结粉末冶金处理相比,崩解熔融沉积处理降低热膨胀系数效果更加显著,制备的 $\text{Mg}/2.5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 的热膨胀系数为 $(25.1\pm 0.3)\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。Habibnejad-Korayem 等^[17]研究了 Al_2O_3 纳米颗粒对纯镁热膨胀系数的影响,结果表明在 $30\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 $\text{Mg}/2\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 的平均热膨胀系数从纯镁的 $27.9\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 降至 $25.9\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。Wong 等^[18]探究了 Al_2O_3 颗粒对纯镁热膨胀系数的影响,发现 $\text{Mg}/5.0\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (体积分数)的热膨胀系数为 $(27\pm 1.2)\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。以上研究表明 Al_2O_3 颗粒的存在可以抑制基体膨胀,但是总体而言,对纯镁热膨胀系数的影响较小。Tekumalla 等^[19]研究了 ZnO 纳米微粒的添加对镁合金热膨胀系数的影响,发现向 $\text{Mg}/3\text{Al}/0.4\text{Ce}$ 加入 ZnO 纳米微粒可以进一步降低 $\text{Mg}/3\text{Al}/0.4\text{Ce}$ 的热膨胀系数,但随着 ZnO 纳米微粒含量的增多,热膨胀系数增加,但是总体低于 $\text{Mg}/3\text{Al}/0.4\text{Ce}$, $\text{Mg}/3\text{Al}/0.4\text{Ce}/1.5\text{ZnO}$ 的热膨胀系数为 $(22.03\pm 1.0)\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。Watanabe 等^[20]制备了 $\text{Zr}_2(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)_2(\text{ZWP})$ 颗粒增强镁基复合材料,发现热膨胀系数降低效果不显著,认为是 ZWP 颗粒体积模量较低导致的。

郑鸿珊等^[21]制备了不同添加量的 ND 增强镁基复合材料,发现 ND 增强相与 Mg 合金基体之间并未发生界面作用,但可以细化晶粒,增加界面面积,使得复合材料的热膨胀系数下降。Ma 等^[22]发现 ZK60 合金热膨胀系数随着 ND 含量的增加而降低。Bedolla 等^[23]制备了热膨胀系数为 $9.53\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 的 $\text{Mg}/\text{AZ91}/0.49\text{AlN}$ 复合材料。Chen 等^[24]采用改进的混合方法获得了 AlN 颗粒并制备了 $\text{Mg}/\text{Al}/\text{AlN}$ 复合材料,该方法可以改善颗粒分布,增加有效的增强体-基体界面,并对基体膨胀产生更高的约束,从而使热膨胀系数降低。Moheimani 等^[25]研究了 AlN 纳米颗粒对镁合金热膨胀系数的影响,发现热膨胀系数随着 AlN 含量增加而降低, $\text{EV31}/0.1\text{Al}/2\text{AlN}$ 的热膨胀系数为 $23.4\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。Ugandhar 等^[26]研究了亚微米尺寸 SiC 颗粒对镁合金热膨胀系数的影响,结果表明该复合材料的热膨胀系数随着 SiC 含量的增加而减小, $\text{Mg}/15.4\text{SiC}$ 的热膨胀系数为 $21.04\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。陈超等^[27]制备了 SiC 颗粒增强镁基复合材料,发现该复合材料的热膨胀系数明显降低,平均热膨胀系数为 $12.5\times 10^{-6}\sim 13.5\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。徐志峰^[28]和杜磊^[29]等发现减小 SiC 颗粒尺寸与提高颗粒体积分数可以有效降低复合材料的热膨胀系数。Huang 等^[14]研究了微珠对 AZ91D 合金的热膨胀系数的影响,发现增加空心微珠质量分数或减小尺寸,均可降低镁合金的热膨胀系数。

Meenashisundaram^[30]和 Hassan^[31]等研究了钛纳米颗粒对镁基合金的热膨胀系数的影响,发现随着钛纳米颗粒含量的增加,复合材料的热膨胀系数逐渐降低,认为热膨胀系数降低的原因是钛的热膨胀系数较低,复合材料中没有钛纳米颗粒的团聚以及钛纳米颗粒与镁基体之间存在着良好的界面完整性。Meenashisundaram 等^[30]制备的 $\text{Mg}/1.98\text{Ti}$ 的热膨胀系数为 $24.8\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。邹宏辉等^[32]采用粉末冶金的方法制备了 $35\%\sim 45\%\text{Zr}$ 含量的 Mg/Zr 合金,该合金的基体与增强体界面结合状态良好,无共晶相形成,在 $0\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 时热膨胀系数为 $12.6\times 10^{-6}\sim 14.8\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

史菲等^[33]研究了二十面体准晶相 $\text{Zn}_6\text{Mg}_3\text{Y}_1$ 对 AZ91D 镁合金热膨胀系数的影响,结果表明将适量的二十面体 $\text{Zn}_6\text{Mg}_3\text{Y}_1$ 加入到 AZ91D 镁合金中可起到细化晶粒、降低热膨胀系数的作用。Nguyen 等^[34]制备了含亚稳 $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ 颗粒的镁基复合材料,发现随着亚稳 $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ 颗粒含量的增加,复合材料的热膨胀系数降低, $\text{Mg}/9\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ 的热膨胀系数为 $(22.12\pm 0.76)\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

通过对比以上颗粒增强镁基复合材料的热膨胀系数发现,高硬度颗粒以及 Ti 颗粒、Zr 颗粒降低镁合金热膨胀系数效果显著,并且发现 ND 颗粒、AlN 颗粒、SiC 颗粒、 $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ 颗粒、空心微珠含量的增加或尺寸减小均可降低镁合金的热膨胀系数,其中 $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ 颗粒增强镁基复合材料不仅热膨胀系数小而且抗拉强度高。

2.2 纤维增强复合材料

纤维增强镁基复合材料的热膨胀系数受多种因素影响,包括基体和纤维的性质、含量、排列、界面性质以及纤维和基体之间热膨胀系数不匹配引起的热应力等^[35-37]。纤维增强复合材料热膨胀过程中纤维和基体应变的协调是通过界面滑动实现的^[38],界面在载荷传递和应力松弛中起着重要作用^[38,39]。在一定程度上界面反应可以提高界面结合强度和界面滑动摩擦,从而减少纤维和合金的浸润性较差、连接弱的问题^[40]。在较低温度时,纤维与基体的结合较好,对基体膨胀具有约束和限制的作用,温度升高,由于两相的热膨胀系数不同而产生热应力,基体的屈服强度也随着温度升高而降低,当热应力大于基体的屈服强度时,基体发生塑性变形,界面结合强度降低,纤维对基体的约束减弱。

Rudajevová 等^[13]制备了 $\text{Mg}/10\%\text{Saffil}$ (体积分数)纤维复合材料,发现二维随机分布纤维平面平行于试样轴的 LD 复合材料试样的热膨胀系数低于纤维平面垂直于试样轴的 TD 复合材料的热膨胀系数。LD 复合材料的热膨胀系数首先随着温度的升高而增加,在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 后降低。在室温至 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,TD 复合材料

的热膨胀系数增加。Song 等^[40]制备了 M40 石墨纤维 (Gr_f)增强镁基复合材料,发现 Gr_f/Mg 复合材料的热膨胀系数随着温度升高而降低,根据下降速率的不同,热膨胀系数-温度曲线可分为 3 个阶段:缓慢下降、快速下降和再次缓慢下降。Song 等^[41]还制备了碳纤维织物及单向碳纤维增强镁基复合材料,发现在二维正交碳纤维(2D C_f)织物增强镁基复合材料中,2D C_f的存在可改善单向材料的热膨胀各向异性。在 50~350 °C 范围内,织物增强镁基复合材料在 0°/90°方向上的热膨胀系数由 4.03×10⁻⁶ °C⁻¹ 降至 1.83×10⁻⁶ °C⁻¹,45°方向上的热膨胀系数由 4.53×10⁻⁶ °C⁻¹ 降至 2.31×10⁻⁶ °C⁻¹。童永煌等^[42]制备了定向短切碳纤维及穿刺-2D 碳纤维织物增强镁基复合材料,发现在 30~200 °C 范围内,C_f/Mg 复合材料的热膨胀系数均随温度的升高而增大,但在超过 250 °C 以后,热膨胀系数值出现降低或稳定的现象,认为是铝元素的固溶度由于温度升高而增加以及基体发生部分塑性变形等因素导致的,并测得 2D-x,y 的热膨胀系数为 6.69×10⁻⁶ °C⁻¹。Cho 等^[43]制备了碳纳米管与碳化硅颗粒增强的 AZ91 镁合金复合材料,认为热膨胀系数随碳纳米管体积分数的增加而降低是因为碳纳米管的尺寸效应和近零热膨胀特性。

以上研究表明纤维复合材料的热膨胀系数与纤维的种类、分布方向有关,并发现 Saffil 纤维复合材料的热膨胀系数远远大于碳纤维复合材料的热膨胀系数,碳纤维以及碳纳米管作为增强体可以明显降低镁合金的热膨胀系数,并且具有优异的力学性能。

图 2 对比了 15%CNT+30%SiC/AZ91(体积分数)、UFG Mg+BN、40 μm 9%FAC/AZ91D(质量分数,FAC,粉煤灰纳米球)、M40+SiC_p/ZM6、M40/ZM6、2.5D-x/y(碳纤维织物 x/y 方向)复合材料在不同温度下的热膨胀系数,其数值均小于纯 Mg 的热膨胀系数,与镁合金材料相比,复合材料的热膨胀系数随温度变化较小。其中 Mg/BN 纳米复合材料的热膨胀系数较高,40 μm 9%FAC/AZ91D 复合材料的热膨胀系数随温度变化较明显,碳纳米管与碳化硅颗粒增强的 AZ91 镁合金复合材料因为碳纳米管的近零热膨胀和极高的弹性模量而具有低热膨胀系数。2.5D-x/y 复合材料中因为 2D C_f的存在改善了单向材料的热膨胀各向异性以及碳纤维的热膨胀系数小而具有低热膨胀系数。

将 Mg 及 Mg 合金与颗粒增强镁基复合材料的热膨胀系数和抗拉强度进行对比(图 3),可发现复合材料的热膨胀系数和抗拉强度均有不同程度的改善。其中 Al₉₀Y₁₀ 颗粒增强复合材料的热膨胀系数小且抗拉强度高;Al、Zn、Al₂O₃ 颗粒、Ti 颗粒可以不同程度地降低镁和镁合金的热膨胀系数及提高其抗拉强度;

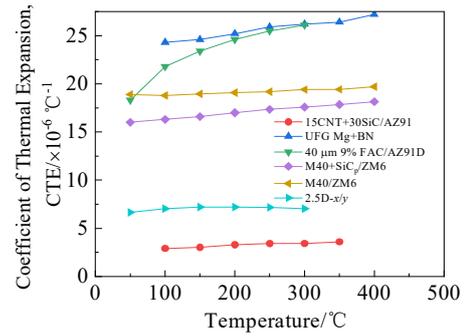


图 2 不同镁基复合材料不同温度下热膨胀系数
Fig.2 Thermal expansion coefficients of different magnesium matrix composites at different temperatures^[14,42-46]

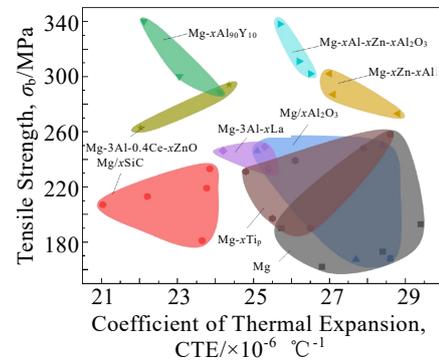


图 3 镁基复合材料热膨胀系数与抗拉强度图
Fig.3 Coefficient of thermal expansion and tensile strength of magnesium matrix composites^[8,10,16,18,19,26,30,31,34,47]

SiC 颗粒增强复合材料的热膨胀系数较小,但抗拉强度低。La 金属的热膨胀系数比 Zn 小,所以镁铝镧合金的热膨胀系数小于镁铝锌合金。

通过向镁合金中加入颗粒或纤维形成镁基复合材料,实现了降低镁合金热膨胀系数这一目的,同时硬度和抗拉强度都有不同程度的提高。颗粒增强复合材料加工工艺比纤维增强复合材料简单,但是若颗粒在合金中分布不均匀,空白区以及颗粒富集区易出现微裂纹,从而使复合材料的力学性能下降。目前对镁基复合材料热膨胀系数影响因素的研究主要集中在增强相种类、含量、尺寸方面,且多为颗粒、纤维状增强体,关于增强相颗粒形貌以及片状、立体状增强体对镁基复合材料热膨胀系数的影响需要进行深入研究。

3 成形工艺对热膨胀系数的影响

降低镁合金热膨胀系数除了添加元素或增强体外,还可以通过热处理、变形加工来改变镁合金晶粒

大小, 减少内部缺陷, 稳定基体和增强体之间的界面或增加有效界面等来实现这一目的。

Thakur 等^[48]研究了热处理对碳纤维、SiC_p 和原位 Mg-Si 混杂增强 AZ31 镁合金复合材料的热膨胀系数的影响, 发现热处理可以进一步稳定基体和增强体之间的界面, 从而有助于降低复合材料的热膨胀系数, 并发现在 60~220 °C 的温度范围内, 热处理 1000 h 试样的热膨胀系数下降幅度大于 100 h 后试样的热膨胀系数下降幅度, 认为出现这一现象的原因是热处理 1000 h 后界面形成 Mg-Al 碳化物, 界面的稳定性更高, 从而热膨胀系数降低。王金辉等^[49]研究了热处理对 ZK60 复合材料的热膨胀系数的影响, 发现热处理可以使材料内部的残余应力松弛, 一定程度上可以弱化挤压产生的织构, 使得热膨胀系数降低, 并发现淬火态、时效态、退火态、挤压态的热膨胀系数依次由低到高。Dong 等^[9]研究了退火处理对 Mg-xNd (x=2, 4) 热膨胀系数的影响, 发现退火处理可以消除挤压合金内部的部分残余应力, 使得热膨胀系数下降。

Li 等^[50]研究了挤压对 Al₁₈B₄O₃₃whisker-AZ91D 的热膨胀系数的影响, 结果表明挤压成形强化了晶须与基体的界面结合, 增加了 β-Mg₁₇Al₁₂ 的偏析, 热膨胀系数降低。南宏强等^[51]采用半固态搅拌法结合热挤压法制备了颗粒分布均匀、孔隙率低的 B₄C_p/AZ91 复合材料, 并测出在 0~100 °C 范围内线膨胀系数为 19×10⁻⁶ °C⁻¹。马莹等^[52]采用热挤压的方法制备了 AZ91D 镁合金, 发现热挤压变形可有效地消除铸造缺陷, 细化合金晶粒并使组织更加均匀, 从而使热挤压线材的线膨胀系数降低, 其热膨胀系数为 21.3×10⁻⁶~27.4×10⁻⁶ °C⁻¹, 并且发现在较低挤压温度下制备的材料具有较小的线膨胀系数。Rudajevová 等^[53]研究了压缩变形和拉伸预变形对 AS21 镁合金的热膨胀系数的影响, 发现 AS21 合金在压缩过程中的预变形会导致在一定温度范围内热膨胀系数增加, 而在拉伸过程中的预变形会导致热膨胀系数降低。

综合比较热处理和变形加工对镁合金热膨胀系数的影响, 发现热处理可以稳定基体和增强体之间的界面, 消除挤压合金内部的部分残余应力; 变形加工可以强化晶须与基体的界面结合, 细化合金晶粒, 从而降低镁合金的热膨胀系数。通过对比发现, 热处理制备的碳纤维、SiC_p 和原位 Mg-Si 混杂增强 AZ31 镁合金基复合材料和挤压制备的 Al₁₈B₄O₃₃whisker-AZ91D 材料的热膨胀系数较小。目前研究成形工艺对镁合金热膨胀系数的影响多集中在残余应力、界面、缺陷以及织构等方面, 尚需深入研究成形中相变对镁基材料热膨胀系数的影响机理。

4 结 论

1) 低热膨胀系数元素与镁形成高熔点第二相可以细化晶粒、增加界面面积、阻碍位错运动, 从而有效降低镁的热膨胀系数, 其中稀土合金化降低镁合金热膨胀系数的效果最为显著。

2) 在基体中均匀分布的增强体钉扎和塞积位错, 增加界面面积, 提高材料的热稳定性。通过对各种颗粒掺杂合金系列的比较可以发现, 高硬度颗粒以及高熔点金属颗粒降低镁合金热膨胀系数的效果明显。碳纤维增强体降低镁合金热膨胀系数的效果优于颗粒增强体, 并且力学性能更高。

3) 不同的成形工艺通过增加界面对基体的约束、增加界面面积或消除残余应力来降低镁合金的热膨胀系数, 合金在增强体复合后进行热处理和挤压成形可进一步降低热膨胀系数。

4) 目前对于低热应变镁基材料的研究尚不充分, 研发新型专用低热应变镁合金体系及其专用成形工艺, 将成为本领域的研究重点。

参考文献 References

- [1] Liu Jiang(刘江). *Metal Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2007, 14(5): 33
- [2] Zhang Hongyu(张鸿宇), Liu Junxing(刘俊兴). *Forestry Labour Safety*(林业职业安全)[J], 2008, 21(2): 38
- [3] Wang Changchun(王常春). *Microstructure and Properties of SiC_p/Cu Composites for Electronic Packaging*(电子封装用 SiC_p/Cu 复合材料的微观组织与性能研究)[D]. Jinan: Shandong University, 2007
- [4] Zhou Xiong(周雄). *Microstructure and Properties of a Mg-Si Alloy with Low Expansion Coefficient and High Thermal Conductivity*(低膨胀高导热镁硅合金的组织与性能研究)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018
- [5] Wang Jinhui(王金辉), Wang Fanqi(王凡奇), Hui Jiaqi(回佳琦) et al. *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2018, 39(7): 1408
- [6] Ma H B, Li Z H, Wang J H. *Materials Research Express*[J], 2021, 8(7): 6518
- [7] Yin Xiangchu(尹响初), Xiong Xiangjun(熊湘君). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2001(3): 14
- [8] Kumar A, Meenashisundaram G K, Manakari V et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 3612
- [9] Dong N N, Wang J H, Ma H B et al. *Materials Today Communications*[J], 2021, 29: 102 894

- [10] Hassan S F, Gupta M. *Metal Science Technology*[J], 2003, 19(2): 253
- [11] Alam M E, Hamouda A M S, Gupta M. *Materials & Design*[J], 2013, 50: 1
- [12] Guo T, Wu S S, Zhou X, et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 253: 123 260
- [13] Rudajevová A, Jr S K, Kúdela S et al. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53(12): 1417
- [14] Huang Z Q, Yu S R, Hu M. *China Casting: English Edition*[J], 2015, 12(6): 406
- [15] Rudajevová A, Kúdela S, Staněk M et al. *Metal Science Journal*[J], 2003, 19(8): 1097
- [16] Hassan S F, Gupta M. *Composite Structures*[J], 2006, 72(1): 19
- [17] Habibnejad-Korayem M, Mahmudi R, Poole W J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 519(1-2): 198
- [18] Wong W L E, Karthik S, Gupta M. *Metal Science Journal*[J], 2005, 21(9): 1063
- [19] Tekumalla S, Farhan N, Srivatsan T S et al. *Metals*[J], 2016, 6(11): 276
- [20] Watanabe H, Tani J, Kido H et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 494(1-2): 291
- [21] Zheng Hongshan(郑鸿珊), Zhang Junwei(张军伟), Ma Hongbin(马鸿斌) et al. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society* (电子显微学报)[J], 2020, 39(4): 350
- [22] Ma H B, Wang J H, Wang H Y et al. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2022, 10(2): 440
- [23] Bedolla E, Lemus-Ruiz J, Contreras A. *Materials & Design*[J], 2012, 38: 91
- [24] Chen J, Bao C G, Liu Z W et al. *Acta Metallurgica Sinica, English Letters*[J], 2018, 31(6): 641
- [25] Moheimani S K, Dadkhah M, Mosallanejad M H et al. *Metals*[J], 2021, 11(1): 125
- [26] Ugandhar S, Gupta M, Sinha S K. *Composite Structures*[J], 2006, 72(2): 266
- [27] Chen Chao(陈超). *Study on Thermophysical Properties of SiC_p/Mg Composites Based on Vacuum Low-Pressure Impregnation*(基于真空低压浸渗的 SiC_p/Mg 复合材料的热物理性能研究)[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2013
- [28] Xu Zhifeng(徐志锋), Chen Chao(陈超), Wu Kaizhi(吴开志) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2012, 32(10): 939
- [29] Du Lei(杜磊), Yan Hong(闫洪), Ling Lishibao(凌李石保). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2011, 31(1): 70
- [30] Meenashisundaram G K, Gupta M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 593: 176
- [31] Hassan S F, Gupta M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 345(1-2): 246
- [32] Zou Honghui(邹宏辉), Wen Junguo(温军国), Shi Xuedong(史学栋) et al. *Chinese Patent*(中国专利), CN201810959138.2[P]. 2019
- [33] Shi Fei(史菲), Guo Xuefeng(郭学锋), Zhang Zhongming(张忠明). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2010, 39(16): 27
- [34] Nguyen Q B, Quader I, Nai M L S et al. *Powder Metallurgy*[J], 2016, 59(3): 209
- [35] Wendt Jr R G, Misra M S. *Proceedings of SPIE, Volume 1303: Advances in Optical Structure Systems*[C]. Orlando, United States: SPIE Conferences, 1990
- [36] Fei Liangjun(费良军), Zhu Xiurong(朱秀荣), Tong Wenjun(童文俊) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2001(S1): 150
- [37] Li J K, Yang Y Q, Luo X et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2008, 37(4): 621
- [38] Dutta I. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(5): 1055
- [39] Russell-Stevens M, Todd R I, Papakyriacou M. *Journal of Materials Science*[J], 2006, 41(19): 6228
- [40] Song M H, Xiu Z Y, Wu G H et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(S2): S382
- [41] Song M, Song J, Chen G et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2009, 45(1): 119
- [42] Tong Yonghuang(童永煌), Fu Yewei(付业伟), Qi Lehua(齐乐华) et al. *Functional Materials*(功能材料)[J], 2012, 43(7): 932
- [43] Cho D H, Nam J H, Lee B W et al. *Metals & Materials International*[J], 2016, 22(2): 332
- [44] Song Meihui(宋美慧), Song Jian(宋坚), Chen Guoqin(陈国钦) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(1): 119
- [45] Trojanova Z, Drozd Z, Minarik P et al. *Thermochimica Acta*[J], 2016, 644: 69
- [46] Song Meihui(宋美慧), Wu Gaohui(武高辉), Xiu Ziyang(修子扬) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2187
- [47] Alam M E, Han S, Nguyen Q B et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(34): 8522
- [48] Thakur S K, Dhindaw B K, Hort N et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(3): 1167

- [49] Wang Jinhui(王金辉), Luan Shiyu(栾世宇), Zhang Yakun(张亚坤) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2018, 47(16): 108
- [50] Li H J, Li Z J, Qi L H *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 61(5): 512
- [51] Nan Hongqiang(南宏强), Li Jinshan(李金山), Ju Shaohua(巨少华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(11): 2041
- [52] Ma Ying(马莹), Zhang Zhongming(张忠明), Xu Chunjie(徐春杰) *et al. Ordnance Materials Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2012, 35(1): 46
- [53] Rudajevová A, Lukáč P. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 397(1-2): 16

Research Progress of Low Thermal Strain Magnesium Alloys

Kong Lingfei¹, Huang Xuqiang¹, Zhou Huimin¹, Sun Hao¹, Gao Fei¹, Liu Haifeng², Magdalena Bieda-Niemiec³, Tie Di⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. CITIC Dicastal Co., Ltd, Qinhuangdao 066011, China)

(3. Institute of Metallurgy and Materials Science of Polish Academy of Sciences, Krakow 30-059, Poland)

(4. Continuous Extrusion Engineering Research Center of Ministry of Education, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: Magnesium and magnesium-based alloys are important lightweight metal materials, which are widely used in automobile, communication, aviation, aerospace and other fields. Due to the high thermal expansion coefficient of magnesium alloy, the assembly precision and mechanical properties of magnesium alloy are easily reduced when it is applied to precision devices. Therefore, low thermal strain magnesium-based materials need to be developed to meet the requirements of related applications. In this paper, the methods and principles of reducing the thermal expansion coefficient of magnesium alloy were reviewed, such as alloying, composite materials and special processing technology. The methods of reducing the thermal expansion coefficient of magnesium alloys, such as alloying with high melting point elements, doping with high hardness particles, doping with fibers with low thermal expansion coefficient and heat treatment combined with extrusion processing, were summarized, and the future research trends in this field were prospected.

Key words: magnesium alloy; low thermal strain magnesium alloy; alloying; magnesium matrix composites; processing technology

Corresponding author: Tie Di, Ph. D., Professor, Engineering Research Center of Continuous Extrusion of Ministry of Education, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, P. R. China, E-mail: tie-di@hotmail.com