



材料科学技术著作丛书

镁锂超轻合金

张密林 [俄] F.M.Elkin 著



科学出版社

www.sciencep.com

材料科学技术著作丛书

镁锂超轻合金

张密林 [俄] F. M. Elkin 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

镁锂超轻合金在追求轻量化的诸多领域有着广泛的应用前景。本书对镁锂合金的研究历史与现状,镁锂合金相关基础理论和应用,镁锂合金制备、加工、微观组织和结构、表面技术等进行了系统的介绍。全书主要内容包括八章,分别为镁锂合金概论、镁锂合金物理化学基础、典型工业牌号镁锂合金、镁锂合金制备方法、镁锂合金组织与性能、镁锂合金加工与焊接、镁锂合金腐蚀与防护、镁锂合金复合材料。

本书可作为高等院校、科研院所从事材料科学与工程、冶金工程、腐蚀与防护等相关领域的教师、研究工作者、研究生和工程技术人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

镁锂超轻合金/张密林,(俄罗斯)约尔金(Elkin, F. M.)著. —北京:科学出版社,2010.4

(材料科学技术著作丛书)

ISBN 978-7-03-027051-1

I. ①镁… II. ①张… ②约… III. ①镁合金;锂合金 IV. ①TG146.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第047907号

责任编辑:牛宇锋/责任校对:李奕莹

责任印制:赵博/封面设计:耕看设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年4月第一版 开本:B5(720×1000)

2010年4月第一次印刷 印张:27

印数:1—2 500 字数:524 000

定价:88.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾问 师昌绪 严东生 李恒德 柯俊

颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主编 黄伯云

编委 (按姓氏笔画排序)

千勇 才鸿年 王占国 卢柯

白春礼 朱道本 江东亮 李元元

李光宪 张泽 陈立泉 欧阳世翕

范守善 罗宏杰 周廉 施尔畏

徐坚 高瑞平 屠海令 韩雅芳

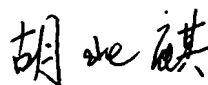
黎懋明 戴国强 魏炳波

序

镁锂合金堪称超轻合金，在所有金属结构材料中，其比强度和比刚度是最高的。20世纪60~80年代，美国和苏联相继利用镁锂合金制造航天飞机的零部件，大大地提高了航天器的飞行能力。近年来，中国、日本等国家广泛地开展了镁锂合金的相关研究，并取得了较佳的成果。

当今，高科技产业一个重要的发展方向是追求器件和装置的轻量化，镁锂合金作为目前最轻的金属结构材料，是实现轻量化的首选材料之一。我国是镁和锂的资源大国，关于镁锂合金的理论和技术的研究具有重要战略意义。随着镁锂合金熔盐电解技术、熔炼方法和加工工艺的逐步完善和成熟，若针对镁锂合金存在的弱点开展扎实的基础研究，在镁锂合金制备技术、表面技术、复合技术等方面有所突破，发挥镁锂合金的质轻、加工性能良好的优势，定会使其在国民经济的诸多领域获得更广泛应用。

迄今，系统介绍镁锂合金的著作较少。近年来，张密林教授带领他的团队，在镁锂合金电解、加工、表面处理等诸多方面开展了系统的研究工作，取得了较高水平的成果，在此领域有一定的影响。张密林教授查阅了大量的文献，收集整理了同行有关镁锂合金的研究成果，并总结了自己的研究工作，撰写了《镁锂超轻合金》这部著作，书中对镁锂合金的研究现状和历史做了概括性叙述，除对已有的镁锂合金牌号加以介绍外，还重点对镁锂合金的物理化学基础、制备方法、加工与焊接、表面处理技术以及复合材料等加以总结。对于作者为此作出的贡献，我十分赞赏并表示衷心的祝贺！这是一本很有参考价值的著作，书中提出了很多有价值的观点，相信会对从事该领域研究的工作人员有所助益。此著作的问世将会在一定程度上对镁锂合金的研究和应用起到推动作用。



中国工程院院士

2009年10月

前 言

镁锂合金是最轻的金属结构材料，也被称为超轻合金。从发现金属锂可以改变镁的密排六方结构到现在已近百年。20世纪60~80年代，美国和苏联就已成功地将镁锂合金用于航天领域，此后相继有很多国家开展了有关镁锂合金的研究，并且取得了一些技术和工艺上的突破。我国从20世纪80年代开始研究镁锂合金，国家给予了大力支持，国家自然科学基金、863计划都设立了研究课题。近年来，随着表面技术、熔炼和加工技术的进步，在中国、日本等国家掀起了镁锂合金的研究热潮，可以说这是一个镁锂合金研究的复苏时期。镁锂合金本身有独特的性质，但也有明显的缺点，然而人们没有因其不足而放弃对其进行改善结构和特性的研究。对镁锂合金的研究和应用体现了人们对轻质材料的迫切需求和渴望。从20世纪60年代开始至今，关于镁锂合金研究的论文数量每年都在增加，这对于从事镁锂合金研究的科学工作者是莫大的鞭策。作者坚信，相关技术的进步将会推动镁锂合金研究的发展。现在，全国很多研究部门对镁锂合金产生了极大的兴趣，镁锂合金的微观结构、变形加工以及其他功能的开发等都不断地有研究报道，这也是从事镁锂合金研究的工作者所希望看到的。近年来，作者所领导的课题组开展了镁锂合金电解、镁锂合金加工、镁锂合金表面处理等研究工作，并取得一些成果，将在本书中集中展示。

从镁锂合金的制备方法角度考虑，熔盐电解是一个可行的工艺。从20世纪50年代起，我国熔盐电解研究有了较快的发展，老一辈科学家的努力为我国熔盐电解理论和技术的进步奠定了扎实的基础，使我国在铝、镁以及稀土的电解生产方面在世界上处于领先地位。然而，近些年来从事熔盐电解方面的研究人员数量还很少，有些单位基本上停止了对熔盐电解的研究，可以说熔盐电解的基础研究暂时仍处于萧条时期。

从近些年来熔盐电解技术的现状看，变价金属，特别是变价稀土金属的电解到目前尚未实现工业化生产，而合金电解能够成功地制备出变价金属、难熔高熔点金属合金，可以说合金电解的工作将会使熔盐电解的基础研究焕发出青春和活力。现在和今后一段时期，合金电解将成为熔盐电解领域的主流，这为人们探索难电解金属的工业化生产提供了可靠的基础，也是作者开展镁锂合金电解研究的意义所在。

镁锂合金作为最轻的金属结构材料，在我国还没有得到大范围的应用，这就需要该领域的研究人员齐心协力，攻克难关，针对镁锂合金的弱点有计划有组织地开展扎实的基础研究工作。实际上，镁锂合金的突出优点之一就是轻，是任何其他合金无法比拟的，而性能不稳定、耐腐蚀性差和耐热性差等是它的弱点。因

此针对这些问题进行深入研究，突破一些关键技术，就能够使该合金应用于国民经济的某些领域。例如，将镁锂合金应用于航天器件制造上，其重量会明显减轻，相应的成本也会降低，航天技术也会有一个较大的进步。

近年来，哈尔滨工程大学建立了熔盐物理化学创新平台，投入了大量的资金，购置了可供本领域研究的设备，并引进多名国内外知名专家，使作者能够有条件从事镁锂合金熔盐电解、镁锂合金组织和性能、镁锂合金表面技术等方面的研究工作。作者所在的哈尔滨工程大学“超轻材料与表面技术”教育部重点实验室主要围绕镁锂合金的相关理论和技术进行深入研究，目前，国内外很多大学和研究所的同仁都在这个实验室与作者一起开展合作研究。镁锂合金共电沉积、多元离子共电沉积、变价金属离子电解、高性能镁锂合金与特殊功能镁锂合金表面防护与功能化等一系列工作构成了本实验室研究工作的主要内容。本实验室有关镁锂合金方面的论文和专利在国内外有了一定的影响。本书合作作者，俄罗斯学者费·米·约尔金(F. M. Elkin)博士评价本实验室是“世界上唯一开展从镁锂合金熔盐电解、加工成型、变形焊接到表面处理全面研究的先进实验室”。近年来，作者与费·米·约尔金博士及俄罗斯科学院冶金研究所罗赫林教授合作，共同研究镁锂合金、镁稀土合金，他们在该领域工艺、技术和理论等方面的成功经验和建树使作者对镁锂合金有了清楚的认识，增强了作者带领同事深入开展镁锂合金的研究工作的决心。在国内有很多教授和专家也给作者以莫大的支持和鼓励，同时，国家自然科学基金委员会、863计划、原国防科学技术工业委员会基础研究计划、国家科技支撑计划、黑龙江省攻关计划、哈尔滨市科技计划、对俄合作计划等都对作者关于镁锂合金的研究给予了大力支持和帮助。在本书撰写过程中，费·米·约尔金博士提供了20世纪80年代以前有关镁锂合金研究的资料，刘滨博士将其翻译成中文。作者结合课题组的研究成果，对近50年各国镁锂合金研究现状加以总结，形成本书。中国科学院沈阳金属研究所胡壮麒院士在百忙中为本书作序。巫瑞智博士、颜永得博士、尹冬松博士、邵亚薇博士、王桂香博士、黄晓梅博士、张萌博士、薛云博士、曹殿学博士、袁艺博士、刘克松博士、高鹏博士、盖登宇博士等帮助作者搜集整理资料，并参与了部分研究工作，在此表示衷心的感谢。

另外，作者在撰写本书的过程中参考了大量国内外研究者的文献和资料，是他们的前期工作给作者以启迪和帮助，在此对书中引用文献的作者表示由衷的谢意，如有遗漏请谅解。

由于作者才疏学浅，加之时间仓促，难免有些不足和纰漏，诚恳地希望读者赐教，作者将不胜感激。

張密林

2009年9月 于哈尔滨

目 录

序

前言

第 1 章 镁锂合金概论	1
1.1 镁锂合金的发展历程	2
1.2 镁锂合金的特点	5
1.3 镁锂合金的应用	6
1.3.1 镁锂合金在航空航天领域的应用	7
1.3.2 镁锂合金在军事领域的应用	10
1.3.3 镁锂合金在民用领域的应用	11
1.3.4 镁锂合金作为化学电源阳极材料	11
1.4 镁锂合金展望	16
参考文献	17
第 2 章 镁锂合金物理化学基础	21
2.1 镁的性质	21
2.1.1 镁的物理化学性质	21
2.1.2 镁的力学性能	23
2.1.3 化学活性	23
2.1.4 杂质对镁耐腐蚀性的影响	24
2.2 锂的性质及应用	25
2.2.1 锂的性质	25
2.2.2 锂的应用	26
2.3 锂对镁性质的影响	27
2.4 镁锂合金系相图	34
2.4.1 镁锂二元合金相图	34
2.4.2 Mg-Li-Al 合金相图	35
2.4.3 Mg-Li-Zn 合金相图	36
2.4.4 Mg-Li-Ag 合金相图	40
2.4.5 Mg-Li-Cu 合金相图	42
2.4.6 Mg-Li-Pb 合金相图	44
2.4.7 Mg-Li-Cd 合金相图	45

2.4.8	Mg-Li-La 合金相图	47
2.4.9	Mg-Li-Ce 合金相图	49
2.4.10	Mg-Li-Ga 合金相图	49
2.4.11	Mg-Li-Y 合金相图	51
2.4.12	Mg-Li-In 合金相图	53
2.4.13	Mg-Li-Sn 合金相图	53
2.4.14	Mg-Li-Tl 合金相图	58
2.4.15	其他三元合金相图	58
2.4.16	四元合金相图	58
	参考文献	62
第3章	典型工业牌号镁锂合金	64
3.1	MA21 和 MA18 变形合金的组织 and 性能	67
3.1.1	MA21 和 MA18 合金显微组织	68
3.1.2	MA21 和 MA18 合金的性能	71
3.1.3	工艺对合金结构和性能的影响	75
3.1.4	MA21 和 MA18 变形合金力学性能的稳定性	75
3.2	LA141A 合金的组织 and 性能	76
3.2.1	LA141A 合金的力学性能	77
3.2.2	LA141A 合金的物理及冶金性能	81
3.2.3	LA141A 合金的连接	84
3.2.4	LA141A 合金的耐腐蚀性、清洗和表面修饰	91
3.2.5	LA141A 合金铸锭及铸件生产	94
3.2.6	LA141A 合金的加工和成型	95
	参考文献	95
第4章	镁锂合金制备方法	97
4.1	混熔-对掺法制备镁锂合金	99
4.1.1	镁锂合金熔炼	99
4.1.2	合金原料	102
4.1.3	合金废料	102
4.1.4	运输熔体的方法	103
4.1.5	铸锭的净化	104
4.2	熔盐电解法制备镁锂合金	104
4.2.1	阴极合金化法熔盐电解制备镁锂合金	105
4.2.2	阴极合金化法电解制备镁锂合金	107
4.2.3	熔盐体系中共电沉积合金理论	110

4.3 熔盐电解共电沉积镁锂系合金	125
4.3.1 熔盐电解共电沉积镁锂合金	125
4.3.2 镁锂钙合金熔盐电解共电沉积	131
4.3.3 镁锂铝合金熔盐电解共电沉积	140
4.3.4 镁锂锌合金熔盐电解共沉积	147
4.3.5 镁锂稀土合金熔盐电解共沉积	154
参考文献	169
第5章 镁锂合金组织与性能	171
5.1 镁锂合金中的主要合金元素	171
5.2 合金元素对镁锂合金的影响	172
5.2.1 铝元素的影响	172
5.2.2 锌元素的影响	175
5.2.3 硅元素的影响	176
5.2.4 铜元素的影响	177
5.2.5 银元素的影响	177
5.2.6 镉元素的影响	178
5.2.7 锆元素的影响	178
5.2.8 锰元素的影响	179
5.2.9 钙元素的影响	179
5.2.10 稀土元素的影响	180
5.3 典型镁锂合金的组织 and 性能	187
5.3.1 Mg-5Li-3Al-2Zn-xRE(LAZ532)合金 ^[49]	187
5.3.2 Mg-8Li-1Al-xY(LA81)和 Mg-8Li-3Al-xY(LA83)合金 ^[64]	194
5.3.3 Mg-8.5Li-xCe 合金 ^[69]	200
5.3.4 Mg-5.6Li-3.37Al-1.68Zn-1.14Ce 合金	204
5.3.5 Mg-5.5Li-3.0Al-1.2Zn-1.0Ce 合金	207
5.3.6 Mg-16Li-5Al-xCe 合金	210
5.3.7 Mg-5Li-3Al-2Zn-xSn 合金 ^[73]	217
5.3.8 LA141-xNd 合金 ^[34]	220
5.3.9 Mg-6Li-3Al-xCa 合金 ^[78]	224
5.3.10 Mg-5Li-3Al-2Zn-xAg 合金 ^[82]	230
5.4 镁锂合金热变形研究	234
5.4.1 不同条件下镁锂合金热变形的真应力-真应变曲线	234
5.4.2 热变形流变应力本构方程	237
5.4.3 能量耗散图	241

5.4.4	热变形后组织分析	244
5.5	含锂的镁基非晶态合金	246
	参考文献	248
第6章	镁锂合金加工与焊接	253
6.1	铸造镁锂合金和特种铸件的加工工艺	253
6.1.1	镁锂合金铸造工艺	253
6.1.2	镁锂合金铸锭的性质	256
6.1.3	特种镁锂合金铸件铸造工艺	257
6.2	镁锂合金安全生产的技术要求	259
6.3	镁锂合金元素的毒性	260
6.4	镁锂合金的热处理	262
6.4.1	IMB1 合金热处理	262
6.4.2	MA21 和 IMB2-1 合金的热处理	263
6.4.3	MA18 合金的热处理	265
6.5	镁锂合金的机械加工	267
6.5.1	变形镁锂合金 IMB2 的高温热机械加工	267
6.5.2	镁锂合金机械加工时的注意事项	269
6.6	镁锂合金的焊接	270
6.6.1	合金焊接前表面处理	270
6.6.2	氩弧焊工艺	271
6.6.3	合金的焊接性	273
6.6.4	搅拌摩擦焊	295
6.6.5	不同锂含量镁锂合金焊接	295
6.6.6	镁锂合金与异种材料连接	297
	参考文献	300
第7章	镁锂合金腐蚀与防护	302
7.1	镁锂合金的腐蚀	303
7.1.1	合金化元素对镁锂合金耐蚀性的影响	303
7.1.2	α 相镁锂合金的腐蚀性能	306
7.1.3	$\alpha+\beta$ 双相镁锂合金的腐蚀性	308
7.1.4	β 相镁锂合金的腐蚀性	309
7.2	镁锂合金表面防护	311
7.2.1	镁锂合金表面化学镀	312
7.2.2	镁锂合金表面化学转化膜	315
7.2.3	镁锂合金表面阳极氧化	331

7.2.4	镁锂合金表面微弧氧化	344
7.2.5	镁锂合金表面有机-无机杂化涂层	363
7.2.6	镁锂合金表面疏水涂层	371
7.2.7	在镁锂合金表面自组装热压分子筛膜	376
7.2.8	聚苯胺-环氧涂层	376
	参考文献	379
第8章	镁锂合金复合材料	383
8.1	复合材料简介 ^[1,2]	383
8.2	镁锂基复合材料的制造方法	389
8.2.1	浸渗法	389
8.2.2	粉末冶金法	390
8.2.3	薄膜冶金法	390
8.2.4	搅拌铸造法	391
8.2.5	原位合成法	391
8.3	镁锂基复合材料的界面	392
8.4	镁锂基复合材料的基体和增强体	393
8.4.1	基体合金	393
8.4.2	常用增强体	394
8.5	YAl ₂ 颗粒增强镁锂复合材料	395
8.5.1	YAl ₂ 颗粒增强 Mg-14Li-1Al 合金基复合材料	395
8.5.2	YAl ₂ 颗粒增强 Mg-12Li 复合材料	398
8.6	MgO/Mg ₂ Si 增强镁锂基复合材料	399
8.6.1	复合材料显微组织	400
8.6.2	MgO 粒子形貌	400
8.6.3	Mg ₂ Si 粒子形貌	402
8.7	MgO 颗粒增强镁锂基复合材料	403
8.7.1	反应热力学讨论与组织分析	404
8.7.2	Mg-6Li-5B ₂ O ₃ 反应动力学研究	405
8.8	Al ₂ O ₃ 纤维增强镁锂基复合材料	407
8.9	SiC 纤维增强镁锂基复合材料	410
	参考文献	414

第 1 章 镁锂合金概论

镁锂合金是迄今为止密度最小的合金材料。镁的原子序数为 12，其密度为 $1.738\text{g}/\text{cm}^3$ ，锂的原子序数为 3，其密度为 $0.534\text{g}/\text{cm}^3$ 。在镁中添加锂，随着锂元素加入量的增加，合金密度逐渐减小。由金属镁和金属锂为主要元素而制得的镁锂合金密度，一般为 $1.35\sim 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ ，是所有金属结构材料中最轻的，它比普通镁合金轻 $1/4\sim 1/3$ ，比铝合金轻 $1/3\sim 1/2$ ，所以镁锂合金也被称为超轻合金。镁锂合金具有很高的比强度、比刚度和优良的抗震性能及抗高能粒子穿透能力，而且镁锂合金的密度远远小于新型航空用材铝锂合金的密度，是航天、航空、兵器工业、核工业、汽车、3C 产业、医疗器械等领域最理想并有着巨大发展潜力的结构材料之一^[1~6]。随着世界范围内能源短缺，很多工业领域对轻量化材料和器件的需求极为迫切。镁合金材料以质轻、原料丰富和综合性能优良而被誉为 21 世纪最具发展潜力的绿色工程材料，而镁锂合金作为世界上最轻的合金，其优良的加工变形能力和低的密度在国民经济诸多领域将会发挥其更大的作用，尤其是在航空航天和电子等工业更加受到人们的青睐。

从材料的刚性来看，若普通钢的刚性为 1，则钛的刚性为 2.9，铝的刚性为 8.19，镁的刚性为 18.9，而镁锂合金的刚性则高达 22.68。同其他金属材料相比，镁锂合金具有很高的比刚性。当锂的含量^①为 6.9% 时，镁锂合金的密度为 $1.57\text{g}/\text{cm}^3$ ；当锂的含量为 13.0% 时，镁锂合金的密度进一步减小为 $1.42\text{g}/\text{cm}^3$ 。根据这些实验数据可以推算出镁锂合金密度随锂含量变化的规律公式为 $\rho = 1.74 - 2.46x$ (式中， ρ 为密度； x 为锂的含量)。由该公式可以看出，当锂的含量超过 31% 后，镁锂合金的密度将小于 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，即可形成能够漂浮于水上的合金。后来，人们对镁锂合金进行了深入研究后发现，镁锂合金在低温下也具有高的强度和断裂韧性^[7]，说明镁锂合金具有良好的低温特性。

从 20 世纪 30 年代开始，德国、美国、英国等开始进行镁锂合金的研究，他们获得了密度很小、比刚度极高的镁锂合金，但其蠕变性能和耐蚀性很差，致使镁锂合金的应用受到了限制。之后，苏联和美国对镁锂合金进行了大量的研究工作，但只是在很少的领域得到了应用。经过半个多世纪科学技术的发展，对于镁锂合金的认识会更加深入，现行的表面处理技术、微合金化技术、熔盐电解技术、复合材料技术以及其他物理和化学方法，一定会为镁锂合金的发展起到推动作用

① 本书所指含量在未做说明时，均指质量分数。

用。为了更清楚地了解镁锂合金的特性和研究历程，下面对镁锂合金的研究历史做简要的回顾。

1.1 镁锂合金的发展历程

1910年，德国学者 Masing 在研究锂、钠、钾与镁相互作用时，意外地发现了镁和锂之间可以发生有趣的结构转变，并认为该结构是超结构。这项工作为后来镁锂合金的研究提供了可靠的依据。

在20世纪30年代就有许多研究者对镁锂合金二元平衡相图进行了测定，1934~1936年，德国、美国、英国研究者不约而同地研究了镁锂合金的结构转变，测定了二元相图，相继证实锂的含量增加到5.7%时出现 hcp(密排六方)-bcc(体心立方)的转变。到1954年，由 Freeth 和 Raynor^[8] 提出了完整精确的镁锂平衡相图，这为人们研究镁锂合金提供了极大的方便。

1942年，美国冶金学家 Loonam 提出向镁合金中添加金属元素锂的设想，目的是使镁的晶体由 hcp 结构变成 bcc 结构，以期在改善镁合金加工性能的同时，进一步降低镁合金的密度。由于军事上的迫切需求，在美国广泛开展了对于镁锂合金的研究，其中主要代表是美国 Battelle 研究所在这一年开始大规模研制镁锂合金，试验熔铸批次达1700次。研究目标是开发出密度低、比强度高、比刚度高、成形性良好、各向同性的超轻合金。后来美国宇航局、海军部注意到 Battelle 研究所的工作，开始与其合作共同开发，此合作一直持续到1957年。随后，美国军用坦克指挥部与陶氏(DOW)化学公司合作开发 M113 型装甲运兵车车体用镁锂合金，陆军弹道导弹部门与 Battelle 研究所合作，研制出了含有14%金属锂的 LA141 合金，并将其纳入航空材料标准 AMS4386。

1943~1945年，Dean 和 Anderson 获得了关于含1%~10%Li、2%~10%Mn、0.5%~2%Ag，其余为Mg的镁锂合金专利。他们也指出，含83%Mg、10%Mn、5%Li和2%Ag的合金可以由一般方法冷轧，得到的这种合金比当时应用的大多数其他Mg基合金坚硬，且强度也很高。

1949年，Jackson 等^[9]对镁锂合金的制备、加工等各种性能进行了全面系统的研究，其工作是镁锂合金研究的重要里程碑。从20世纪50年代开始，世界各国主要针对镁锂合金低强度的特点，研究如何通过添加合金元素提高其强度和热稳定性，并对强化机理进行了深入探讨。

1960~1967年，洛克希德导弹与航空公司和IBM公司充分利用了NASA报告中LA141的信息，开发了航天飞机Saturn V用的镁锂合金部件。1967年以后，美国的工艺研究停了下来，但理论研究还在继续并得到了发展，一直持续到1971年。

进入20世纪60年代，除了少数人仍对镁锂合金的力学性能和微观结构进行

研究外,有关镁锂系合金研究的论文很少,相关研究处于低潮。这与十多年来对镁锂系合金的力学性能和时效机理的研究得不出令人满意的结果有直接关系。

20世纪70年代以后,人们将目光集中在镁锂功能方面进行研究^[10~14]。Mathewson对镁锂二元合金的光学性质做了考查,发现镁锂合金的光学性质从纯Li到纯Mg连续变化,在含40%~60%Li的合金出现强的吸收带;Saka和Taylor研究了Mg-13.57Li合金晶体中不对称{211}滑移的热激活能参数。Sahoo等对镁锂合金作电池阳极用时的各种性能做了研究,Crisp研究了镁锂合金 α 固溶体和 β 固溶体的软X射线辐射和自吸收性能。Sambasiva Rao等的研究表明Li添加到Mg中使织构严重弱化。

在20世纪中期,铝锂合金研制成功,并投入工业化生产,其制造加工过程中采用的快速凝固方法为镁锂合金的研究提供了一条新的工艺路线,1984年美国麦道公司尝试在Mg-9Li-X合金铸造加工过程中采用快速凝固新工艺,使镁锂合金的性能有所提高。

20世纪60年代中期至80年代末,苏联科学院开始研究镁锂合金,相继开发出了MA21、MA18等合金,并制出了强度与延展性优良、组织稳定的镁锂合金零件,成功地应用于航天飞机和宇宙飞船上,镁锂超轻合金的应用使得航天飞行器的重量减轻效果非常明显。1983年苏联学者首先发现了MA21合金的超塑性。1984年首创了激光快速凝固细化表层晶粒的新工艺^[15~18]。

在20世纪40~70年代期间,德国学者研究了镁锂相图及其合金,对激光快凝新工艺进行了研究,取得了一些技术上的突破。日本一些大学、产业界充分利用美国和苏联两国学者奠基性的工作成果,自20世纪80年代末开始集中对二元Mg-Li合金、三元Mg-Li-RE(稀土元素)合金进行研究。在Mg-8Li-1Zn系中获得了 $\delta=840\%$ 的延伸率,同时开发出Mg-36Li-5Zn、Mg-36Li-5Al等密度仅为 0.95g/cm^3 的合金,这些合金比水还轻,当时这类合金被称为梦幻合金^[19]。

此后,其他一些国家,如印度、朝鲜、英国、加拿大、法国、埃及、西班牙、捷克、中国等也相继开展了镁锂合金的研究,从合金制备、变形加工、热处理、复合技术等方面做了较为基础性的工作,但都没有在实际工业产品中获得应用。

在20世纪末期,有关镁锂合金超塑性的研究较多。1984年,苏联的Kaibyshev^[20]对MA21(Mg-8.1Li-5.2Al-4.7Cd-0.21Mn-1.38Zn)的超塑性进行了研究,表明晶粒度为 $15\mu\text{m}$ 的材料中有超塑性行为,它的应变速率敏感性指数值 m 为0.55,在 450°C 和 10^{-2}s^{-1} 的应变速率下获得475%的延伸率。

1990年,美国的Meternier等^[21]采用箔材压焊方法在两相Mg-9Li合金中取得晶粒度为 $6\sim 35\mu\text{m}$ 的细晶组织,并在 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 温度区间获得高达460%的延伸率。Gonzalez-Doncel等^[22]取得晶粒尺寸 d 为 $5\mu\text{m}$ 的Mg-9Li合金和 d 为 $3.5\mu\text{m}$ 的Mg-9Li-5B₄C材料,在温度为 200°C 和 10^{-3}s^{-1} 条件下测得分别为455%

和 355% 的延伸率。同年,美国斯坦福大学与海军部对 Mg-9Li-4B₄C 复合材料也进行了超塑性研究。

1991 年, Higashi 和 Wolfenstine^[23] 温轧 Mg-8.5Li 二元合金, 使非再结晶组织结构材料具有高达 610% 的延伸率。

1992 年, Taleff 等^[24] 又制得晶粒度小于 6 μ m 的 Mg-9Li 合金, 在 100 $^{\circ}$ C 下获得 450% 的延伸率。日本藤谷涉等^[25] 制备的铸态 Mg-8Li 合金在 300 $^{\circ}$ C 下得到 300% 的延伸率。

国外研制的典型镁锂合金的成分如表 1.1 所示。

表 1.1 典型镁锂合金的成分

合金	组织类型	主要合金元素含量/%				
		Li	Al	Zn	Ce	Mn
IMB1	α	4.5~6.0	5.0~6.0	0.6~1.2	—	0.2~0.8
MA21	$\alpha+\beta$	7.0~10.0	4.0~6.0	0.2~2.0	—	0.1~0.5
MA18	β	10.0~11.5	0.5~1.0	2.0~2.5	0.2~0.4	0.1~0.4
LA141	β	13.0~15.0	1.0~1.5	—	—	—
LA91	$\alpha+\beta$	8.0~10.0	1.0~1.5	—	—	—

我国在 20 世纪 80 年代前后开始研究镁锂合金, 并且得到了科技部和国家自然科学基金委员会的支持和资助。在这一时期, 我国掀起了研究镁锂合金的热潮, 东北大学、山东工业大学、重庆大学、中南工业大学、上海交通大学、北京航空航天大学、中国科学院沈阳金属研究所等数十家大学和研究机构开展有关镁锂合金的研究, 相继发表了多篇综述性文章^[26~42], 同时开展了相关技术的开发研究, 并且发表了多篇研究性论文^[43~56], 取得了较好的研究成果, 为我国超轻镁锂合金的发展奠定了基础。近年来, 哈尔滨工程大学开展了以熔盐电解镁锂合金为主要方向的研究工作, 并且在低温电解制备镁锂合金方面取得了一些进展, 在镁锂合金加工、表面处理、镁锂合金熔盐电解共电沉积领域发表了多篇学术论文和发明专利^[57~79]。

纵观世界各国对于镁锂合金的研究, 从 20 世纪 60 年代开始, 关于镁锂合金方面的研究论文数量在逐年增加, 中国、日本对镁锂合金的研究一直都在进行, 并且取得了某些技术上的突破, 相继发表了较高水平的文章。

图 1.1 给出了以“Magnesium-Lithium”、“Mg-Li”、“MA21”、“MA18”、“LA141”作为关键词对各个年代的论文数进行检索的结果。从图中可以看出, 虽然论文的总量不是很多, 但还是表明世界各国对镁锂合金的研究有上升趋势, 可以相信在热衷于镁锂合金研究的科学工作者的努力下, 经过深入探索, 在取得关于镁锂合金诸多突破性成果的时刻, 镁锂合金一定会成为现代科技轻量化需求的重要材料之一。

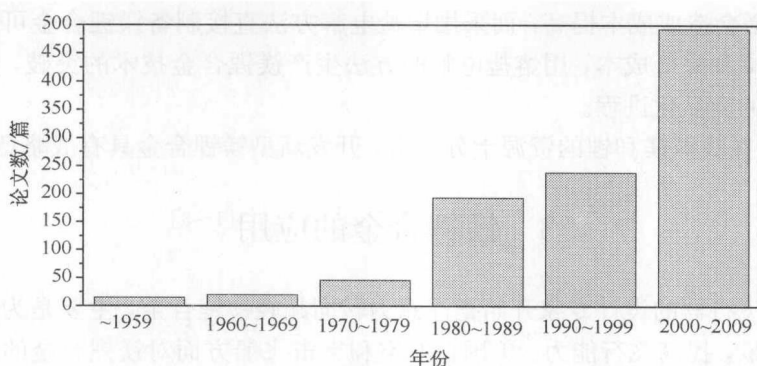


图 1.1 历年来发表有关镁锂合金论文统计结果

1.2 镁锂合金的特点

除了具有其他镁合金的优点外,镁锂合金还具有突出的自身特点,归纳起来有如下几点:

(1) 镁锂合金是目前最轻的合金系,其密度为 $1.30\sim 1.65\text{g}/\text{cm}^3$,堪称超轻合金,具有很高的比强度和比刚度。

(2) 由于金属锂的加入,镁的密排六方结构向体心立方转变。锂含量为 $0\sim 5.7\%$ 时,镁锂合金为 α 相,锂含量为 $5.7\%\sim 10.3\%$ 时为 $\alpha+\beta$ 相,锂含量大于 10.3% 时为 β 相。

(3) 镁锂合金具有较好的低温抗冲击性能,且低温时塑性仍然保持很高的水平,这一点与其他合金材料有很大的不同。

(4) 镁锂合金的焊接性能优良,与其他合金的不同之处在于镁锂合金焊接时,不需要单独制备焊接材料(如焊丝),只需用其本体材料即可以达到预期的焊接性能。

(5) 镁锂合金中的主要两种元素镁和锂都非常活泼,制备镁锂基复合材料时易损伤纤维材料,因此镁锂基复合材料所用的纤维必须预先进行钝化处理或采用惰性纤维材料。

(6) 镁锂合金的强度较低,时效强化效果不是很明显,在室温下有过时效现象发生。

(7) 虽然镁锂合金的耐蚀性较差,但其表面氧化膜比一般镁合金的氧化膜要致密。

(8) 镁锂合金的加工变形能力要比一般镁合金好得多,易于轧制成薄板和挤压成异型材,并可以进行超塑性成型,比一般镁合金的加工成品率大大提高。

(9) 以往镁锂合金的制备方法都是采用真空熔炼或加覆盖剂和惰性气体保护