

# 镁锂稀土合金 及其表面腐蚀与防护

王 涛 著

RARE EARTH MAGNESIUM LITHIUM ALLOYS  
AND THEIR SURFACE CORROSION  
AND PROTECTION



化学工业出版社

# 镁锂稀土合金及其 表面腐蚀与防护

王 涛 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书论述了 Ce 在 Mg-Li 二元合金中的作用; Ce 在 Mg-Li-Al 系合金中的作用; Mg-Li-Al-Ce 系合金的变形行为; Y 在 Mg-Li-Al 系合金中的作用; Sn 在 Mg-Li-Al 系合金中的作用; Mg-Li-Al-Ce 系合金的时效行为; Mg-Li-Al-Ce 系合金的腐蚀电化学行为; 热喷涂方法在镁锂合金表面制备防腐涂层, 磁控溅射法在镁锂合金表面制备防腐薄膜。

本书内容是作者多年研究成果。本书可供镁锂合金及其表面技术等方面的研究人员和工程技术人员、高等学校相关专业的师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

镁锂稀土合金及其表面腐蚀与防护/王涛著. —北京:  
化学工业出版社, 2016.9

ISBN 978-7-122-27705-3

I. ①镁… II. ①王… III. ①稀土金属合金-防腐  
IV. ①TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 173729 号

---

责任编辑: 杨 菁 闫 敏

文字编辑: 徐一丹

责任校对: 吴 静

装帧设计: 张 辉

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京京华虎彩印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 8 字数 134 千字 2016 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

镁锂 (Mg-Li) 合金密度只有  $1.30 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$ , 是迄今最轻的金属结构材料, 被称为“超轻合金”。镁锂合金不仅具有高比刚度、高弹性模量、切削加工性好、各向异性不明显的性能, 还具有良好的磁屏蔽、防震性能。镁锂合金可以降低宇宙射线对电子仪器设备的干扰, 能满足航空航天工业对轻质材料的需求, 在通信电子工业、军工和航空航天领域中得到日益广泛的应用。另外, 在汽车、医疗器械、便携式电器、体育设施等方面也极具应用前景, 镁锂合金将成为 21 世纪重要的轻质、高强、环保材料之一。

镁锂系合金在应用上还有一些尚待解决的问题, 主要是强度偏低、抗腐蚀和热稳定性差, 基本的合金体系如 Mg-Li-Al 系、Mg-Li-Zn 系的组织及性能稳定性较差, 有必要对这些合金体系进行进一步的优化设计。稀土元素是镁锂合金的有益添加元素, 但稀土元素在 Mg-Li 二元合金及 Mg-Li-Al 系合金中的作用规律及机理很少有专门论述。

本书介绍了镁锂合金的研究历史与现状, 镁锂合金的真空熔炼技术, 镁锂合金挤压变形加工方法、轧制变形加工方法, 镁锂合金热处理方法。重点介绍了稀土元素在镁锂合金中的作用及机理。阐述了稀土元素 Ce 在 Mg-Li 二元合金中的作用, 研究表明, Ce 可以使 Mg-8.5Li 合金中  $\alpha$  相减少、 $\beta$  相增多, 对合金相的尺寸和晶粒大小具有细化作用。另外 Ce 在 Mg-Li-Al 三元系合金中主要以  $\text{Al}_2\text{Ce}$  稀土化合物的形式存在。适量的 Ce 在 Mg-Li-Al 系合金中可以起到细晶强化和第二相强化作用, 适量的 Ce 可以提高 Mg-Li-Al 系合金铸态和变形态的力学性能。书中介绍了 Y 和 Sn 在镁锂合金中的作用, 适量的 Y 对 Mg-Li-Al 合金具有固溶强化、细晶强化和第二相强化的作用。Sn 对 Mg-Li-Al 系合金中的  $\alpha$  相具有细化和球化作用, 有助于 Mg-Li-Al 系合金在热挤压过程中发生动态再结晶。

本书还介绍了 Mg-Li-Al-Ce 系合金的变形行为。目前对 Mg-Li-Al 系合金的时效行为还缺乏深入和系统的认识, 没有找到有效抑制 Mg-Li-Al 系合金发生时效软化的方法。只有解决镁锂合金的时效软化问题, 才能使镁锂合金得到广泛的应用。本书提出镁锂合金时效软化的原因不仅是“由于发生相变”, 表面“析锂”

很可能是镁锂合金时效软化的另一主要因素；提出有效的表面防护方法是解决镁锂合金时效软化问题的有效手段。

镁锂合金的抗蚀性很差，因此有效的防护手段是扩大其应用的前提。现有的 Mg-Li 合金表面防护方法虽在一定程度上提高了镁锂合金的耐蚀性能，但这些方法大都涉及液体，而 Li 的标准电极电位为  $-3.045\text{V}$ ，电负性比 Mg 还要大，因此镁锂合金在电解液中腐蚀速度极快，虽然通过电化学方法可在镁锂合金表面形成涂层，但同时也伴随着基体合金的快速腐蚀。因此，使用上述方法在镁锂合金表面制备防腐涂层存在不可解决的问题。本书介绍了采用物理方法制备镁锂合金的防腐涂层的方法。笔者首次提出采用氧乙炔火焰喷涂技术在镁锂合金表面制备梯度复合防腐涂层的方法和采用磁控溅射法在镁锂合金表面制备防腐薄膜的方法。本书可供镁锂合金及其表面技术等方面的研究人员和工程技术人员、高等学校相关专业的师生参考。

本书为笔者多年的研究成果。本书受佳木斯大学科技创新团队 cxt2013-03 项目资助。

由于时间紧迫和水平有限，书中难免出现不当之处，恳请读者和同行在使用过程中批评指正并提出宝贵意见。

王涛

# 目 录

|                                                  |    |
|--------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 .....                                   | 1  |
| 1.1 镁及镁合金概述 .....                                | 1  |
| 1.2 镁锂合金的研究历史与现状 .....                           | 5  |
| 1.3 主要的镁锂合金体系 .....                              | 7  |
| 1.4 稀土元素在镁及镁锂合金中的作用 .....                        | 11 |
| 1.5 镁锂合金的变形行为 .....                              | 13 |
| 1.6 镁锂合金的织构 .....                                | 15 |
| 1.7 镁锂合金的腐蚀行为及表面防护 .....                         | 16 |
| 第 2 章 材料制备及研究方法 .....                            | 21 |
| 2.1 材料的制备 .....                                  | 21 |
| 2.2 镁锂合金的热处理 .....                               | 22 |
| 2.3 镁锂合金的轧制实验 .....                              | 22 |
| 2.4 镁锂合金的挤压实验 .....                              | 23 |
| 2.5 合金电化学测试 .....                                | 24 |
| 2.6 成分测试 .....                                   | 24 |
| 2.7 性能测试 .....                                   | 24 |
| 2.8 组织特征表征 .....                                 | 25 |
| 第 3 章 Ce 在 Mg-Li 二元合金中的作用 .....                  | 26 |
| 3.1 Ce 对 Mg-8.5Li 合金组织的影响 .....                  | 26 |
| 3.2 Ce 在 Mg-8.5Li 合金中的细化机制分析 .....               | 30 |
| 3.3 Ce 对 Mg-8.5Li 合金力学性能的影响及断口分析 .....           | 33 |
| 3.4 Ce 在 Mg-8.5Li 合金中的强化机制分析 .....               | 35 |
| 3.5 本章小结 .....                                   | 37 |
| 第 4 章 Ce 在 Mg-Li-Al 系合金中的作用 .....                | 38 |
| 4.1 Ce 对 Mg-Li-Al 系合金铸态组织和性能的影响 .....            | 38 |
| 4.2 Mg-Li-Al-Ce 系合金的挤压变形行为 .....                 | 44 |
| 4.3 Mg-8.5Li-1Al-1Ce 合金的轧制变形行为 .....             | 49 |
| 4.4 Mg-5.5Li-3.0Al-1.2Zn-1.0Ce 合金性能及变形行为研究 ..... | 54 |
| 4.5 本章小结 .....                                   | 60 |

|                                            |            |
|--------------------------------------------|------------|
| <b>第 5 章 Y、Sn 在 Mg-Li-Al 系合金中的作用 .....</b> | <b>62</b>  |
| 5.1 Y 在 Mg-8.5Li-3Al 合金中的作用 .....          | 62         |
| 5.2 Sn 在 Mg-8.5Li-3Al 合金中的作用 .....         | 66         |
| 5.3 本章小结 .....                             | 70         |
| <b>第 6 章 Mg-Li-Al-Ce 系合金的时效行为 .....</b>    | <b>71</b>  |
| 6.1 实验方法 .....                             | 71         |
| 6.2 Mg-8.5Li-3Al- $x$ Ce 合金的时效硬化行为 .....   | 72         |
| 6.3 Mg-8.5Li-3Al- $x$ Ce 合金的时效析出行为 .....   | 73         |
| 6.4 Mg-8.5Li-3Al- $x$ Ce 合金的时效析出组织 .....   | 76         |
| 6.5 Mg-Li-Al-Ce 系合金的时效机理分析 .....           | 77         |
| 6.6 本章小结 .....                             | 79         |
| <b>第 7 章 Mg-Li-Al-Ce 系合金的腐蚀电化学行为 .....</b> | <b>80</b>  |
| 7.1 实验方法 .....                             | 80         |
| 7.2 电化学测试 .....                            | 81         |
| 7.3 合金电化学性能测试结果 .....                      | 82         |
| 7.4 腐蚀形貌讨论 .....                           | 86         |
| 7.5 Mg-Li-Al-Ce 合金腐蚀机理分析 .....             | 88         |
| 7.6 本章小结 .....                             | 90         |
| <b>第 8 章 镁锂合金表面防护 .....</b>                | <b>91</b>  |
| 8.1 热喷涂技术 .....                            | 91         |
| 8.2 镁锂合金表面磁控溅射防腐薄膜 .....                   | 102        |
| <b>参考文献 .....</b>                          | <b>113</b> |

图 1.1 金属镁的晶体结构

Mg 是密排六方 (hcp) 结构金属, 在  $25^{\circ}\text{C}$  时晶格常数为  $a=0.3202\text{nm}$ ,  $c=0.5199\text{nm}$ ,  $c/a=1.6236$ 。由于晶体发生塑性变形时滑移面总是原子排列最密的面, 而滑移方向也总是原子排列最密的方向, 因此密排六方结构的镁, 其塑性变形在低于  $498\text{K}$  时仅限于基面  $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$  滑移。因此镁滑移系少是造成其室温塑性差的主要原因。高于  $498\text{K}$  时还可以进行  $\{10\bar{1}1\}$  面上的  $\langle 11\bar{2}0\rangle$  方向上的棱柱面滑移, 从而塑性显著提高。因此镁合金可以在  $573\sim 873\text{K}$  温度范围内通过挤压、轧制和锻造成形。密排六方晶体各晶面原子密排程度常随轴比  $c/a$  值变化而改变, 在镁中加入锂可以使轴比降低, 或晶体结构的改变, 使其可加工性提高。

纯镁力学性能较低, 不能直接用做结构材料, 通过在纯镁中添加合金元素, 可以改善其物理、化学和力学性能, 构成镁合金。

### 1.1.3 镁合金的性能特点

通常所说的镁合金是指已经商品化和正在研究开发的以镁为主要成分的金属材料。镁合金是目前国内外积极开发的一种新型环保材料, 是 21 世纪最具生命力的新型环保材料<sup>[5~7]</sup>, 是工程上应用的最轻的金属结构材料, 该材料能回收再利用。镁合金的性能特点主要有<sup>[8]</sup>:

- ① 镁合金的比强度高于铝合金和钢, 略低于纤维增强塑料;
- ② 其比刚度与铝合金和钢相当, 远高于纤维增强塑料;
- ③ 耐磨性能比低碳钢好得多, 已超过压铸铝合金 A380;
- ④ 导热导电性能好, 并具有很好的阻尼性;
- ⑤ 镁合金具有良好的切削加工性能和铸造性能, 加工成本低, 加工所需能量仅为铝合金的 70%;
- ⑥ 其减振性能和降噪性能优良, 减振性能、磁屏蔽性能远优于铝合金。

由于上述性能特点, 镁合金在航空航天工业、军事工业、汽车工业、电子通信工业中正得到日益广泛的应用<sup>[9,10]</sup>。

### 1.1.4 变形镁合金的应用及分类

镁合金材料根据生产方式的不同可分为铸造镁合金和变形镁合金两大类, 两者在成分、组织及性能上存在很大差异。铸造镁合金多用压铸工艺生产, 其主要的工艺特点为: 生产效率高、铸件表面质量好, 铸件组织优良, 可生产结构复杂的构件。铸造镁合金主要有 AZ、AM、AS 和 AE 系列, 应用最广泛的是 AZ91D 和 AM60。铸造镁合金主要应用在汽车零件、机车罩壳和电器构件等<sup>[11]</sup>。

变形镁合金一般是指通过挤压、轧制、锻造等成形方法加工获得的镁合金。变形镁合金比铸造镁合金具有更高的强度和伸长率,因此,变形镁合金可以提供尺寸多样的板、棒、型材及锻件产品,并且可以通过材料组织结构控制获得更高的强度、更好的延展性及更多样化的力学性能,可以满足多样化结构件的要求<sup>[12]</sup>。从 20 世纪 40 年代开始,变形镁合金已经开始应用于航天、航空、国防军工等领域<sup>[13,14]</sup>,进入 20 世纪 90 年代后期,变形镁合金开始用于汽车、电子以及其它民用产品领域<sup>[15~18]</sup>。常见商用变形镁合金成分和基本性质见表 1.1<sup>[19]</sup>。

表 1.1 常见商用变形镁合金成分和基本性质

| 合金牌号  | 名义成分(质量分数)/% |     |     |     |    | 产品状态 | $\sigma_b$<br>/MPa | $\sigma_{0.2}$<br>/MPa | $\delta$ /% | 基本特性 |
|-------|--------------|-----|-----|-----|----|------|--------------------|------------------------|-------------|------|
|       | Al           | Zn  | Mn  | Zr  | Li |      |                    |                        |             |      |
| AZ31  | 3            | 1   | 0.3 |     |    | 挤压件  | 230                | 130                    | 4           | 中强   |
| AZ61  | 6.5          | 1   | 0.3 |     |    | 挤压件  | 260                | 180                    | 7           | 高强   |
| AZ80  | 8.5          | 0.5 | 0.3 |     |    | 锻件   | 290                | 200                    | 6           | 高强   |
| ZK31  |              | 3   |     | 0.6 |    | 挤压件  | 295                | 210                    | 8           | 高强   |
| ZK61  |              | 6   |     | 0.8 |    | 挤压件  | 285                | 210                    | 6           | 高强   |
| ZM21  |              | 2   | 1   |     |    | 板材   | 240                | 120                    | 11          | 中强   |
| LA141 | 1.2          |     | 0.2 |     | 14 | 板材   | 115                | 95                     | 10          | 超轻   |

近几年来变形镁合金的研究呈现迅猛发展的趋势<sup>[20]</sup>,尽管国际上对变形镁合金进行了大量的研究,为变形镁合金的应用提供了一定的基础,但是依然没从根本上解决变形镁合金的塑性成形困难、抗腐蚀性能差以及高生产成本等问题。在变形镁合金中,常用的合金系有 Mg-Al-Zn-Mn 系、Mg-Zn-Zr 系、Mg-Mn 系、Mg-Li 系等,Mn 能提高合金的力学性能及耐蚀性,Al 含量过高时,会导致合金塑性变形能力降低,因此要严格控制其含量。这类合金一般属于中等强度、塑性较高的变形材料,能够进行热处理强化,并有良好的铸造和加工性能,可加工成板材、管材、型材和锻件,用来制作承力较大的零件。铝在镁中的含量一般为 0~8% (质量分数),典型合金为 AZ31、AZ61 和 AZ80 合金,由于 Mg-Al 合金具有良好的强度、塑性和耐腐蚀等综合性能,而且价格较低,因此是最常用的合金系。

Mg-Zn-Zr 系合金属于高强度镁合金,可通过时效处理来强化,主要强化元素是 Zn,且随着 Zn 含量的增加,合金的抗拉强度和屈服强度皆随之提高,而伸长率略有下降。但是,Zn 有引起显微疏松和热裂的倾向,Zn 含量过高对合金的

铸造性能和压力加工性能都有不利影响。合金中的 Zr 含量为 0.6%~0.8% (质量分数) 时, 具有最佳的细化晶粒和提高力学性能的作用。另外, Zr 对改善合金耐蚀性和耐热性也有较大作用。Mg-Zn-Zr 系合金其变形能力不如 Mg-Al-Zn-Mn 系合金, 一般采用挤压工艺生产, 典型合金为 ZK60 合金, 在该合金系基础上加入稀土后, 力学性能极大提高。

Mg-Mn 系合金有良好的耐腐蚀性能和较好的焊接性能, 浇铸时的凝固收缩大、热裂倾向高、强度不高, 其 Mn 含量一般在 1.2%~2.0% (质量分数), 当合金中 Mn 含量为 1.5% (质量分数) 时可获得最佳耐蚀性, 但过量的 Mn 反而造成耐蚀和塑性下降。合金的工艺塑性 (如挤压、冲压等) 好, 不产生应力腐蚀, 一般在退火状态下使用, 可加工成板材、型材和锻件, 用来制作承力不大的零件。

Mg-Mn、Mg-Al-Zn-Mn 系及 Mg-Zn-Zr 系合金的共同缺点是高温性能差, 工作温度一般不能超过 423K。这三个变形镁合金系加入稀土后由于生成镁稀土强化和耐热相, 能够满足高温使用要求, 加入稀土形成的 Mg-Mn-RE, Mg-Zn-Zr-RE, Mg-Al-Zn-Mn-RE 合金就是常见的耐热镁合金。

另一大类就是超轻变形 Mg-Li 系合金, Mg-Li 系合金是最有代表性的超轻高比强合金。Mg 中以 Li 为主要添加元素, 即构成了 Mg-Li 合金。Li 的密度仅为 0.53g/cm<sup>3</sup>, 所以又称 Mg-Li 合金为超轻镁合金。

Mg-Li 合金密度只有 1.30~1.65g/cm<sup>3</sup>, 仅为铝合金的 1/2, 是传统镁合金的 3/4。

Mg-Al-Zn-Mn 系合金是国外发展最早、研究较为充分的合金系。合金中的 Al 能与 Mg 形成固溶体而提高合金的力学性能。Zn 在合金中主要以固溶态存在, 对合金的影响与铝相似。但是当 Zn 含量超过 2% (质量分数) 时, 凝固时有热裂倾向, 是迄今最轻的金属结构材料。作为最轻的结构材料, Mg-Li 合金不仅具有高比刚度、高弹性模量, 切削加工性好、塑性好、冲击韧性好、低温韧性好, 各向异性不明显, 对缺口不敏感, 良好的阻尼性能等优点, 还具有良好的磁屏蔽、防震性能<sup>[21,22]</sup>。Mg-Li 合金可以降低宇宙射线对电子仪器设备的干扰, 能满足航空、航天工业对轻质材料的需求, 在通信电子工业、军工和航空航天领域中得到日益广泛的应用<sup>[23~27]</sup>, 座舱架、吸气管、导弹舱段以及发射装置上部分瞄准装置、壁板、蒙皮、直升机上机闸等都可采用镁锂合金材料。另外, 在汽车、自行车、医疗器械、便携式电器、体育设施等方面也极具应用前景。

Mg-Li 合金相图如图 1.2<sup>[28]</sup>, 在 862K 下, 含锂量为 7.5% (质量分数) 的

合金熔体中发生共晶转变： $L \rightarrow \alpha + \beta$ ，Mg 与 Li 可形成以 Mg 为基的  $\alpha$  相和以 Li 为基的  $\beta$  相。 $\alpha$  相是 Li 固溶于 Mg 中形成的固溶体，其晶体结构与 Mg 一致，具有 hcp 晶体结构，Li 在 Mg 中的最大固溶度为 5.7%，而且不随温度变化而变化。 $\beta$  相是 Mg 固溶于 Li 中形成的具有 bcc 结构的固溶体，Mg 在 Li 中的最大固溶度为 89.7%（质量分数），也不随温度而变化。具有 bcc 结构的  $\beta$  相有更多的滑移系，因此表现出较高的延性。

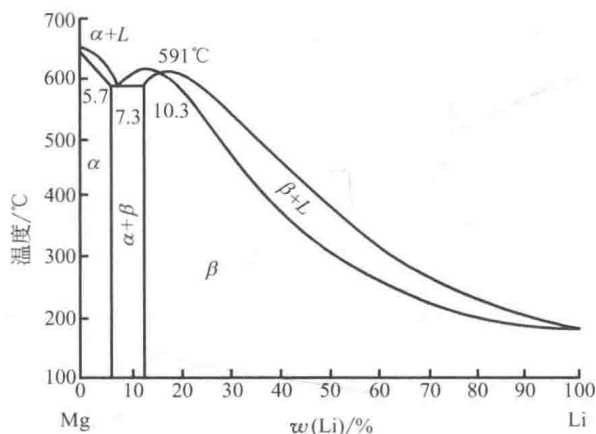


图 1.2 Mg-Li 二元相图

Mg-Li 合金中根据 Li 含量（质量分数，下同）及结构的不同，一般分为三种类型：

①  $\text{Li} < 5.7\%$ ，这类合金由 Li 在 Mg 中的固溶体  $\alpha$  相组成，具有密排六方 (hcp) 结构。这种合金由于轴比  $c/a$  降低，使镁合金晶格对称性提高，从而使  $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$  棱柱面滑移系被激活或  $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$  锥面滑移系被激活。因此，尽管合金仍然为 hcp 结构，其可加工性提高。

②  $5.7\% < \text{Li} < 10.3\%$ ，这类合金具有  $(\alpha + \beta)$  两相组织，其中  $\beta$  相是 Mg 在 Li 中的固溶体，为体心立方 (bcc) 结构，具有  $\alpha + \beta$  的合金既保持  $\alpha$  相的适当强度又有  $\beta$  相良好的延性。

③  $\text{Li} > 10.3\%$ ，这类合金全部由  $\beta$  相组成。

## 1.2 镁锂合金的研究历史与现状

### 1.2.1 镁锂合金的研究历史

Mg-Li 合金研究历史可以追溯到 20 世纪初期德国学者 Masing 发现 Mg 和 Li

作用时的相结构转变。1934~1936年,美、德、英三国学者相继测定了 Mg-Li 二元相图。1954年, Freeth 等人提出了完整精确的 Mg-Li 平衡相图。

从 20 世纪 40 年代起,美国 Battle 研究所、海军部、宇航局开始大规模合作研制 Mg-Li 合金,目标是开发出密度低、比强度高、比刚度高、成形性良好、各向异性不明显的超轻合金<sup>[29]</sup>。随后美国坦克指挥部与道化公司合作成功开发了 LAZ933 Mg-Li 合金,被用于制造 M113 装甲运兵车车体部件,并通过了道路行驶试验;而后陆军弹道导弹部门与 Battle 研究所合作研制出 LA141 Mg-Li 合金,被纳入航空材料标准 AMS4386,在“Apollo”宇宙飞船的启动火箭 Saturn-V 中的计算机、电器仪表框架和外壳、防宇宙尘壁板等多处得到应用。20 世纪 80 年代,美国开始尝试 Mg-Li 合金的制备新工艺及 Mg-Li 基复合材料的制备,并制备出 Mg-Li/B<sub>4</sub>C 复合材料<sup>[30,31]</sup>。

20 世纪 60 年代中期至 1990 年,前苏联科学院开始研究镁锂合金,开发出了可焊接、可锻造的 MA21、MA18 等合金,并制出了强度与延性较好、组织稳定的镁锂合金零件。1983 年苏联学者首先实现了 MA21 合金的超塑成形,1984 年首创了激光快速凝固细化表层晶粒的新工艺,随后在这方面进行了较多的研究<sup>[32~35]</sup>,通过调整熔化区结构提高 MA21 Mg-Li 合金的硬度、强度,虽然其塑性有一定下降,但其常温抗蠕变性能得到改善,同时,其耐蚀性提高,磷化及氧化处理后的磷化层和氧化层性能得到改善。

### 1.2.2 镁锂合金的研究现状

日本一些大学、产业界充分利用美国、前苏联两国学者的工作成果,自 20 世纪 80 年代末开始,集中对二元镁锂合金及三元 Mg-Li-RE (稀土元素) 合金进行研究。在 Mg-8Li-1Zn 合金系中获得最大超塑伸长率 840%,同时开发出 Mg-36Li-5Zn、Mg-36Li-5Al 等可浮在水面、密度仅为 0.95g/cm<sup>3</sup> 的超轻 Mg-Li 合金<sup>[36]</sup>。

20 世纪 80 年代以来,人们着手探索通过其它途径来改善 Mg-Li 系合金性能的可能性,这些途径包括 Mg-Li 基复合材料、Mg-Li 合金的快速凝固工艺、Mg-Li-RE 系合金等方面。同时,人们并未放弃传统的提高合金性能的各种尝试,即常规元素添加、冷热加工、时效处理等方面。就常规方法而言,三元系及多元系镁锂合金依然是研究的重点。

随着要求宇航器件减重、兵器轻量化发展,对超轻材料的要求更加迫切,美国、欧洲、俄罗斯、日本以及朝鲜等国对 Mg-Li 合金及 Mg-Li 基复合材料的研制越来越重视。目前,日本法库特、科贝尔克公司已开发出最轻的实用的含铅

Mg-Li 合金, 该产品主要提供给便携式轻量器材制造领域使用。该产品样品已出售给 NEC 等日本大型电子器材厂家, 已进入批量生产。

我国在镁锂合金的研究工作方面还处于起步阶段, 自 20 世纪 90 年代起, 才开始进行研究, 主要的研究院校有东北大学、上海交通大学、中科院、中南大学、北京航空航天大学、哈尔滨工程大学等, 开发了一些新的合金体系, 如 Mg-Li-Mn 系、Mg-Li-Zn-Ca 系、Mg-Li-Al-Zn 系、Mg-Li-Al-Ce 系等<sup>[37~40]</sup>。上海交通大学在镁锂基复合材料方面做了大量的工作并取得了一些研究成果<sup>[41]</sup>。我国学者虽对 Mg-Li 合金进行了一些基础性研究工作, 开发出一些合金体系, 但在 Mg-Li 合金的应用开发方面却仍处于空白。近几年国外的研究工作, 主要集中在相组成和相结构的表征<sup>[42]</sup>、Mg-Li 基复合材料的研究<sup>[43]</sup>、Mg-Li 基合金的变形行为和变形机理<sup>[44~48]</sup>以及 Mg-Li 合金的超塑性<sup>[49]</sup>等方面。

表 1.2 和表 1.3 是典型 Mg-Li 合金的成分及性能<sup>[50]</sup>。从表中可以看出, 随着 Li 含量的增大, 合金的强度、密度降低, 而塑性得到了很大的提高。

表 1.2 典型 Mg-Li 合金的成分

| 合金    | 组织类型           | 主要合金元素(质量分数)/% |       |         |           |         |         |     |
|-------|----------------|----------------|-------|---------|-----------|---------|---------|-----|
|       |                | Li             | Al    | Zn      | Ce        | Mn      | Sn      | Cd  |
| HMB1  | $\alpha$       | 4.5~6          | 5~6   | 0.6~1.2 |           | 0.2~0.8 | 0.6~1.2 |     |
| MA21  | $\alpha+\beta$ | 7~10           | 4~6   | 0.18~2  |           | 0.1~0.5 |         | 3~5 |
| MA18  | $\beta$        | 10~11          | 0.5~1 | 2~2.5   | 0.15~0.35 | 0.1~0.4 |         |     |
| LA141 | $\beta$        | 13~15          | 1~1.5 |         |           |         |         |     |
| LA91  | $\alpha+\beta$ | 8~10           | 1~1.5 |         |           |         |         |     |

表 1.3 典型 Mg-Li 合金的力学性能

| 合金    | 密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 抗拉强度/MPa | 屈服强度/MPa | 伸长率/% |
|-------|-------------------------------------|----------|----------|-------|
| HMB1  | 1.68                                | 290~300  | 210~220  | 8     |
| MA21  | 1.60                                | 210~280  | 160~250  | 8~25  |
| MA18  | 1.48                                | 160~220  | 120~180  | 15~40 |
| LA141 | 1.36                                | 139      | 106      | 22    |
| LA91  | 1.45                                | 152      | 119      | 12    |

### 1.3 主要的镁锂合金体系

Mg-Li 二元合金强度低<sup>[51~53]</sup>, 其中 ( $\alpha+\beta$ ) 两相合金的拉伸强度在 110~

120MPa, 屈服强度在 60~90MPa。 $\beta$  相合金的强度更低, 拉伸强度在 100MPa 左右, 屈服强度在 60MPa 以下, 该合金抗蠕变性能差, 在室温或稍高于室温时, 在较小的应力作用下即发生蠕变失效<sup>[54,55]</sup>。因此, Mg-Li 二元合金难以单独使用。需要添加合金元素形成三元合金或者多元合金, 以获得高强度的合金。

用于合金化 Mg-Li 二元合金的合金元素可分为三类<sup>[56]</sup>: 一是固溶度较大的元素, 如 Al、Zn、Ag、Cd 等; 二是固溶度较小的元素, 代表性元素是 Sn、Ca、Si、Cu 和 RE; 三是固溶度很小的元素, 如 Cr、V、Ti、Zr、Fe、Mn 等。第一类元素的强化效果较好, 但合金的组织及性能稳定性较差, 在室温或稍高于室温时易产生过时效现象; 二类元素的强化效果较小, 但组织及性能稳定性好。到目前为止, 研究较多的是第一类元素。合金化的目的就是希望通过合金化以及固溶时效处理, 在合金基体中获得弥散析出的强化相, 同时抑制锂的扩散, 从而提高强度和抗蠕变能力。代表性的三元合金是 Mg-Li-Al 系和 Mg-Li-Zn 系。

### 1.3.1 Mg-Li-Al 系合金

Al 是 Mg-Li 合金中最主要的合金元素之一。铝因其熔点 (660℃) 与镁相近, 易于熔炼; 密度较小, 使合金的密度增加较少, 在 710K 时, 在 32.3% Al、67.7% Mg 处与镁发生共晶反应, 在镁合金中加入 Al 可以有效地降低液相线的温度, 而且单位重量的原子数多, 强化效果好<sup>[57]</sup>。

Al 在固态 Mg 中有较大的固溶度, 且随温度降低而显著减少。图 1.3 为 Mg-Li-Al 在 200℃ 时的等温截面图<sup>[58]</sup>。可以看出对于 Li<10% (原子百分比, 下同) 的合金, 当 Al<3% 时组织为单相  $\alpha$ , 当 Al>3% 时组织为  $\alpha+\gamma$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )。

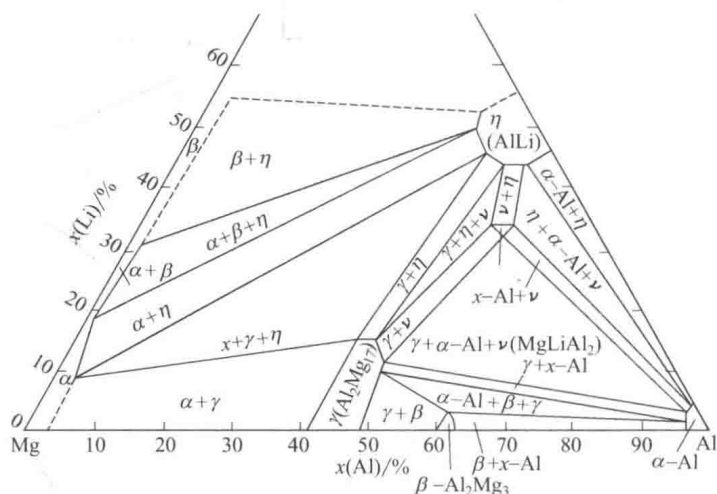


图 1.3 Mg-Li-Al 三元合金 200℃ 时等温截面图

对于 Li 为 10% ~ 18.4% 的合金, 当  $Al > 1.5\% \sim 3\%$  时合金组织为  $\alpha + \eta$  (AlLi)。对于 Li 含量为 18.4% ~ 30% 的共晶合金, 当  $Al < 1.5\%$  时组织无明显变化,  $Al > 1.5\%$  时合金组织为  $\alpha + \beta + AlLi$ 。对于  $Li > 30\%$  的  $\beta$  合金,  $Al < 2\%$  时仍为单相  $\beta$  组织,  $Al > 2\%$  时可产生 AlLi 相。

Al 在  $(\alpha + \beta)$  相及  $\beta$  相 Mg-Li 合金硬化 (强化) 的主要机制是固溶硬化 (强化)。如  $\beta$  相合金经 1h 固溶处理时, 随固溶处理温度升高, Al 在  $\beta$  相中固溶量增加, 晶格常数减小, 原子间结合力增加, 导致合金淬火后硬度增加。固溶处理温度升高至 350℃, Al 全部固溶, 合金硬度达到最大。相应地, 随淬火温度增加, 合金淬火后强度增加; 然而 300℃ 以上淬火时由于再结晶晶粒粗大, 其强度反而有可能降低, 且表现为脆性断裂, 但通过适当缩短保温时间, 抑制再结晶仍可获得较高的强度。Mg-Li-Al 合金经固溶 (350℃, 1h), 淬火处理后的时效 (50℃) 过程中, 将出现时效硬化及过时效的软化效应<sup>[59~61]</sup>。

随铝含量增加, 镁锂合金的强度提高, 但塑性降低、组织及性能稳定性变差, 易产生过时效现象, 并且随着铝含量提高, 过时效出现时间提前, 由过时效产生的性能下降相对增加。有研究表明, 高 Li 合金时效存在这样一个过程:  $\beta \rightarrow MgLi_2Al \rightarrow AlLi$ <sup>[62]</sup>, 时效强化相  $MgLi_2Al$  是一个亚稳相, 随着时效时间的延长会转变成稳定相 AlLi<sup>[62,63]</sup>。Song Guang Sheng 指出在高于 345K 时,  $MgLi_2Al$  相就分解出稳定相 AlLi, 并伴有  $\alpha$  相析出, 高于 373K 时分解基本结束<sup>[63]</sup>。Alamo 等研究了 Mg-11.2Li-0.9Al 合金, 表明有如下相反应机理<sup>[64]</sup>:



$q$  指淬火后的即刻状态, 并指出 Al 含量小于 0.7% 时, AlLi 相还是稳定相。

我国研究人员在对 Mg-8Li-1Al 及 Mg-11Li-3Al 合金时效特性的研究过程中发现,  $MgLi_2Al$  是 Mg-Li-Al 合金的时效硬化相, 但发生过时效并非是因为 AlLi 相的生成, 而是因为  $MgLi_2Al$  时效硬化相发生了长大, 造成了与基体共格关系的破坏<sup>[65]</sup>。

Mg-Li-Al 系合金中, Al 和 Li 的含量都不能过大, 当 Al 及 Li 的含量超过某一定值后, 由于大量粗大的 AlLi 相沿晶界析出而引起晶间脆性, 强度下降。Mg-Li-Al 系合金中, Al 含量一般控制在 3% 以下, 如 LA91、LAZ933、LA141 等典型的 Mg-Li 合金牌号。

目前国内外研究人员虽对 Mg-Li-Al 系的镁锂合金的时效行为有一些研究, 但是对其时效行为还缺乏系统的认识, 没有找到好的抑制 Mg-Li-Al 合金发生过

时效的方法。

### 1.3.2 Mg-Li-Zn 系合金

锌的熔点 ( $420^{\circ}\text{C}$ ) 较低, 具有与镁相同的晶体结构 (hcp), 与镁原子半径相差不大, 容易与镁形成连续固溶体, 在镁中有较大固溶度 (约为 6.2%), 并且随温度降低, 固溶度减小而产生时效强化。锌也是 Mg-Li 基合金中主要合金强化元素之一, 还可以作为 Mg-Li-Al 系合金的补充强化元素, 锌能提高合金的应力腐蚀敏感性, 从而提高合金的疲劳极限。

Zn 具有与 Al 类似的作用效果, 即随着 Zn 的增加, 合金的强度增加而塑性下降。所不同的是单位质量的强化效果较铝差, 若要达到相同的强度, 所需 Zn 的质量要多于 Al, 但是少量 Zn 的加入可以增加 Al 元素在镁合金里的固溶度。随 Zn 量的增加, 合金硬度会增加, 塑性下降较小, 即使较高 Zn 的加入量时, 合金的塑性仍较好, 如在 Mg-11Li 中添加 9% (质量分数) Zn 时伸长率仍可达到 27%。

图 1.4 为 Mg-Li-Zn 三元系在 373K 和 673K 的等温截面图<sup>[56]</sup>。可见当  $\text{Zn} < 2\%$  (原子百分比) 时对 Mg-Li 合金的组织中的相组成无明显影响, 但当  $\text{Zn} > 2\%$  (原子百分比) 时, 组织中即会出现  $\theta$  (MgLiZn) 相。

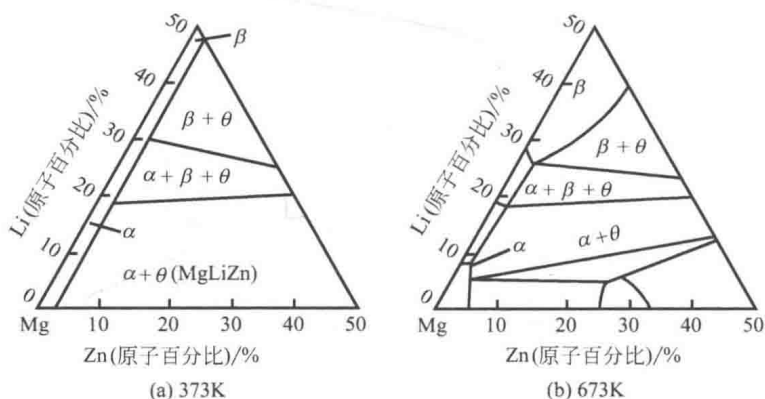


图 1.4 Mg-Li-Zn 三元系在 373K 和 673K 的等温截面图

Mg-Li-Zn 合金为时效硬化型合金, 由于 Li 含量及 Zn 含量的差异, 合金中第二相析出行为不同, 导致其时效硬化行为的差异。当合金中 Li 含量较少, 合金由  $\alpha$  相组成, 时效时于基体  $\alpha$  相中析出稳定相  $\theta$  (MgLiZn) 而产生硬化<sup>[66]</sup>。Li 含量增加, 合金由  $(\alpha + \beta)$  两相组成且 Zn 主要溶解于  $\beta$  相中; 其中  $\alpha$  相基本无时效硬化效应, 而  $\beta$  相将出现时效硬化及过时效的软化效应。这里  $\beta$  相的时效