



镁锂合金熔体保护和净化的研究现状与展望

徐仕豪, 温璐, 彭翔, 刘文才, 吴国华, 丁文江

(上海交通大学 材料科学与工程学院 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

摘要: 在工业轻量化日趋迫切的环境下, 镁锂合金作为最轻的金属结构材料, 不仅织构倾向弱, 低温机械加工性好, 还具有可回收利用的绿色特性, 应用前景相当广阔。但是与大熔炼量高品质镁锂合金制备相关的熔体保护工艺复杂和熔体净化技术缺乏是制约其获得大规模应用的关键因素之一。本文介绍了国内外镁锂合金熔体保护和净化的研究进展, 讨论了气体保护、熔剂保护和净化的作用机制, 并展望了镁锂合金熔体保护和净化的未来技术发展方向。

关键词: 镁锂合金; 熔体保护; 熔剂; 夹杂; 净化

文章编号: 1004-0609(2021)-07-1774-12

中图分类号: TF822

文献标志码: A

引文格式: 徐仕豪, 温璐, 彭翔, 等. 镁锂合金熔体保护和净化的研究现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1774-1785. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39739

XU Shi-hao, WEN Lu, PENG Xiang, et al. Research status and prospect of Mg-Li alloys melt protection and purification[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1774-1785. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39739

镁合金因具有低密度、高比刚度、高比强度、无污染、切削加工性能好等优点, 并且元素储备量大, 已成为仅次于铁合金、铝合金的第三大金属结构材料^[1]。然而, 镁晶体为 HCP 结构, c/a 约为 1.623, 滑移系仅有 3 个, 以至于室温下塑性变形能力较差, 常规轧制或挤压变形容易在镁合金板材内部形成(0001)基面织构, 机械各向异性非常明显, 不同方向上变形能力相差很大^[2-3]。为了解决这一问题, 科研人员尝试将 Li 加入到镁合金中, 发现 Li 可降低镁合金的 c/a 比, 增加其非基面滑移的倾向。所制备的镁锂合金不仅具有普通镁合金热膨胀系数大、阻尼性能优越、电磁屏蔽能力强等优点, 而且其密度更低, 比强度、比模量更高, 织构弱化, 机械各向异性明显减小, 低温下的力学性能及冷热加工性能也大幅改善, 甚至经过某些特定处理后可以表现出超塑性, 同时还具有多渠道回收利用的绿色特性, 应用前景相当广阔^[4-6]。镁锂合金是迄今

为止最轻的金属结构材料, 根据 Li 含量的不同, 密度通常在 $1.3\sim 1.65\text{g/cm}^3$ 之间, 仅相当于铝合金密度的 $1/2$ ^[7]。随着全球能源及资源的日渐短缺, 材料轻量化及循环利用能力显得至关重要。据研究报告^[8-10], 若战斗机质量减轻 15%, 则滑跑距离可缩短至 85%, 航程最多可增加 20%, 有效载荷最高可达到 130%; 航天飞机每减轻 1 kg, 其发射成本就可减少约 10 万人民币; 汽车车身质量每降低 10%, 油耗将降低 6%~8%, 燃油效率可提升 5.5%。因此, 镁锂合金不仅能为我国的国防工业如火箭、导弹、卫星、空间站、登月机构、军机、雷达等进行大幅减量, 解决轻质材料制约我国武器、卫星发展的瓶颈问题; 还可以应用在民用产业如汽车、电器、电子、医疗等领域, 利用其密度低、阻尼性能好与 100%可回收性等优点降低质量、提高产品质量, 并大幅推动资源的循环利用。

但是, 与大熔炼量高品质镁锂合金制备相关的

基金项目: 装备预研航天科技联合基金资助项目(6141B06310106); 国家自然科学基金资助项目(51771115)

收稿日期: 2020-09-15; **修订日期:** 2021-05-20

通信作者: 刘文才, 副研究员, 博士; 电话: 021-54742630; E-mail: liuwc@sjtu.edu.cn

熔炼工艺复杂和熔体净化技术缺乏, 以及合金绝对强度低、耐热性能差、腐蚀性差等缺点依然严重限制了镁锂合金大规模推广应用。对于铸造镁锂合金, 其成分及铸锭的组织受熔炼工艺的影响极大, 若铸锭质量不合格, 变形镁锂合金结构件的强度也很难达到要求, 并且其在大塑性变形时如等通道转角挤压(ECAP)、累积轧制过程中很容易发生开裂、破损等现象, 不仅达不到生产要求, 还浪费人力财力。因此, 改进镁锂合金熔炼工艺, 开发出强度高、耐腐蚀性能优越及力学性能稳定的镁锂合金, 对我国国防工业、航空航天等方面的飞速发展以及资源回收等方面具有重大意义。本文从镁锂合金熔体保护和净化两个方面梳理近年来国内外镁锂合金熔炼制备最新的研究进展, 并对其发展方向进行展望, 旨在深入了解现阶段镁锂合金常用的保护工艺与精炼方法, 为从事镁锂合金研究的科研人员提供一些参考。

1 改进镁锂合金熔炼工艺的必要性

根据熔体所处环境不同, 镁锂合金熔炼工艺可分为真空条件下熔炼和大气环境下熔炼, 根据不同要求应采取不同熔炼工艺。真空熔炼的流程较为固定, 一般为: 加料→抽真空→通气→加热→二次加料(可选)→搅拌(或精炼)→静置后浇注。大气熔炼的流程复杂得多, 需要通过分批次加金属原料及熔剂、调节保护气流量、搅拌、精炼等工艺以减少烧损, 并控制熔体纯净度。

目前, 真空熔炼是制备 Mg-Li 合金最适宜的方法。真空条件下 O_2 和 H_2O 含量远少于空气熔炼条件下, 故真空条件下对熔体的保护效果及铸锭质量要强于空气熔炼, 同时铸锭中的杂质主要来源于原材料、设备本身, 熔炼过程中不会出现新的杂质, 是目前所有熔炼工艺中铸锭成分最稳定、保护效果最好的工艺。但必须指出的是, 由于设备的特殊性及其精密性, 真空感应熔炼的熔炼量有限, 不便于进行精炼净化及扒渣处理, 且无法直接应用于生产镁锂合金铸件, 其工业推广应用成本也远高于空气熔炼。

在大气环境中熔炼虽可实现大体量、低成本熔铸镁锂合金, 然而合金中的 Mg 和 Li 极易与空气、熔炼设备或原材料中的 O_2 和 H_2O 等物质发生化学

反应, 造成合金元素的氧化甚至燃烧损失, 并会引入 MgO 、 Li_2O 等杂质污染熔体。尤其对于活泼金属 Li, 作为一种储氢材料, 含 Li 的镁合金熔体对氢的吸收将显著多于普通镁合金, 故镁锂合金熔体对水分极其敏感, 不仅原材料需在 423~473 K 烘干, 设备、扒渣勺、加锂罩等也需烘干, 必要时天气(或湿度)也会成为 Mg-Li 合金熔炼时所考虑的因素之一。另外, Mg 的熔点为 933 K, 而 Li 的熔点仅有 453 K, 高温下 Li 极易发生不可控的剧烈燃烧, 增加了大气环境中对 Mg-Li 合金熔体的保护难度, 所得铸锭成分和质量也难以控制。除上述因素外, Mg-Li 合金空气熔炼设备也具有一定的局限性。一方面, 设计上无法彻底扒渣并去除氧化层, 容易造成内部夹杂增多, 降低镁锂合金的性能; 另一方面, 熔炼设备的抗干扰性也有待提高, 空气容易干扰气体或熔剂的保护效果, 增加保护的难度。

同时, 两种熔炼工艺所采用的坩埚及炉衬材料也需斟酌, 缘于 Li 可与部分坩埚材料如非高纯石墨发生反应生成杂质 Li_2C_2 混入熔体中, 此反应随着 Li 含量的升高而加剧, 甚至引起坩埚的破裂^[1]。

因此, 改进真空熔炼与空气熔炼方式, 同时研究和更合适的熔体保护及净化工艺, 不仅能提高镁锂合金铸锭的性能和质量, 也可促进镁锂合金工业上的应用和进一步的发展。

2 熔体保护工艺

镁锂合金在高温和其他合金元素的影响下极易与 O_2 、 H_2O 等周围气氛发生剧烈反应, 部分反应的化学方程式见表 1^[12-15]。

对于真空熔炼, 文献[13]表明, 973 K 下, 当氧分压大于 5×10^{-48} Pa 时, 熔融 Mg 即可被氧化, 即真空熔炼时熔体中依然存在一定量的氧化夹杂; 同时, 此温度下, 金属 Mg 的饱和蒸气压为 8.75×10^2 Pa, 元素 Li 的饱和蒸气压为 1.28×10^2 Pa, 蒸发损失不可避免, 故真空熔炼时需要通入一定量的气体增加熔体表面分压以减少元素烧损及蒸发。对于空气熔炼, Mg-Li 熔体在高温下会发生氧化形成表面膜, 而液态金属的氧化一般均伴随着体积变化, 根据 Pilling-Bedworth 理论, P-B 比(R_{P-B})的大小取决于氧化物的体积 V_{OX} 与金属体积 V_{ME} 的比值, 即 $R_{P-B} = V_{OX}/V_{ME}$, 只有当 P-B 比大于 1 时表面膜才具

表1 高温下 Mg 与 Li 的化学反应^[12-15]Table 1 Chemical reactions of Mg and Li at high temperature^[12-15]

Element	Chemical reaction	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Li	$4\text{Li}+\text{O}_2=2\text{Li}_2\text{O}$	-988.4
	$4\text{Li}+\text{CO}_2=\text{Li}_2\text{O}+\text{C}$	-592.8
	$\text{Li}_2\text{O}+\text{CO}_2=\text{Li}_2\text{CO}_3$	+98.4
	$2\text{Li}+\text{H}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{O}+\text{H}_2$	-290.7
	$4\text{Li}+\text{H}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{O}+2\text{LiH}$	-345.2
	$2\text{Li}+\text{H}_2\text{O}=\text{LiOH}+\text{LiH}$	-185.1
	$4\text{Li}+\text{Li}_2\text{CO}_3=3\text{Li}_2\text{O}+\text{C}$	-494.4
	$4\text{LiH}+\text{O}_2=2\text{Li}_2\text{O}+\text{H}_2$	-879.5
Mg	$2\text{Mg}+\text{O}_2=2\text{MgO}$	-1029.0
	$\text{Mg}+\text{H}_2\text{O}=\text{MgO}+\text{H}_2$	-309.8
	$2\text{Mg}+\text{CO}_2=2\text{Mg}+\text{C}$	-
	$3\text{Mg}+\text{N}_2=\text{Mg}_3\text{N}_2$	-401.0
	$\text{Mg}+\text{F}_2=2\text{MgF}$	-983.0

有保护性,各元素氧化产物的 P-B 比及物理性质如表 2 所示。由表 2 可以看出,表面膜主要成分 MgO 与 Li₂O 的 P-B 比分别为 0.81 和 0.57,即当合金熔体完全暴露在空气中时,其表面膜无法保护熔体不被继续氧化。

因此,不管采用哪种熔炼方式,均需保护合金熔体以避免 Mg、Li 等元素参与反应产生夹杂影响合金的质量,同时也能减少合金成分的损耗。目前镁锂合金熔体保护的主流方法为气体保护法、熔剂保护法与合金化阻燃^[16-19]。

表2 镁锂合金反应产物的物理性质及 P-B 比^[14]Table 2 Physics properties and Pilling-Bedworth ratios (R_{P-B}) of reaction products on Mg-Li alloys^[14]

Product	Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	R_{P-B}
LiH	680	0.82	0.75
Li ₂ O	1567	2.01	0.57
LiOH	471	1.45	1.26
Li ₂ CO ₃	720	2.11	1.35
MgO	2852	3.58	0.81
Al ₂ O ₃	2054	3.50	1.28
CaO	2572	3.35	0.64

2.1 气体保护法

气体保护法由于实施较为简单,在真空熔炼和空气熔炼过程中保护效果均比较理想;同时对铸锭

性能的影响较小,不引入新的杂质,是目前比较适宜、应用相当广泛的一种保护方法^[20]。气体保护法的保护机理主要分为两种^[21]:一是保护气氛中的有效成分能与熔融镁、锂发生反应生成致密的保护膜覆在熔体的表面,阻碍了 Mg、Li 与 O₂ 等介质的进一步反应,从而对熔体起到保护作用,该类保护气称为反应性气体;二是保护气体为惰性气体,覆在熔体表面驱除空气使熔体不与熔炼过程中的任何其他物质发生反应,从而起到保护作用。

反应性气体包括 N₂、CO₂、SO₂、SF₆ 及其混合物,由于真空熔炼设备缺少扒渣功能,故上述气体主要作为大气环境下熔炼的保护气。其中, SF₆ 由于其保护效果的优越性,使其成为工业上应用最为广泛的气体。AARSTAD^[13]系统研究了相同时间内不同保护气体对纯 Mg 的保护效果及表面膜的微观形貌,如图 1 所示。研究认为:当熔融镁在不同保护气体环境中保温 30 min 时,1%(SF₆+CO₂)与 1%(SO₂+CO₂)混合气体(体积分数)的保护效果最好,在 CO₂ 的影响下, SF₆ 与 Mg 反应生成的表面膜主要由 MgF₂ 与 MgO 组成,不仅保护膜厚度较薄,而且表面膜的完整性有效阻止了 Mg 的氧化。PETTERSEN 等^[22]的研究表明,在 N₂ 气氛中 SF₆ 对镁熔体没有保护作用,必须通入含氧气体先在熔体形成一层含 MgO 的表面膜,此后 SF₆ 才具有保护作用。CASHION 等^[23]研究了不同体积分数 SF₆/Air 混合气体对合金熔体的保护效果,并绘制了表面膜组元浓度随 SF₆ 体积分数变化的柱状图,结果如图 2 所示。研究表明:973 K 下,表面膜的化合物类型不随 SF₆ 体积分数发生变化,但化合物比例随 SF₆ 体积分数改变, SF₆ 体积分数越高, MgF₂ 所占的比例越大;熔炼时,表面膜内不存在物质的化学分解,即在表面膜初步成形时,可通过改变 SF₆ 体积分数或气体流量的方式以减少气体的消耗。此外,EMAMI 等^[24]研究发现: SF₆ 的保护效果与其浓度有关,保护气氛中 SF₆ 体积分数过低($\varphi(\text{SF}_6) < 0.01\%$)或过高($\varphi(\text{SF}_6) > 1\%$), SF₆ 均无防护作用。SF₆ 体积分数过小时, MgF₂ 量少,表面膜尚不致密,失去保护作用; SF₆ 的体积分数过大时, MgF₂ 量过多,表面膜变厚变脆,且易发生裂纹,反而使保护作用减弱,同时对设备还具有严重的腐蚀作用。

利用惰性气体对镁锂合金熔体进行保护也是一种广泛使用的工艺,真空熔炼与空气熔炼时所用

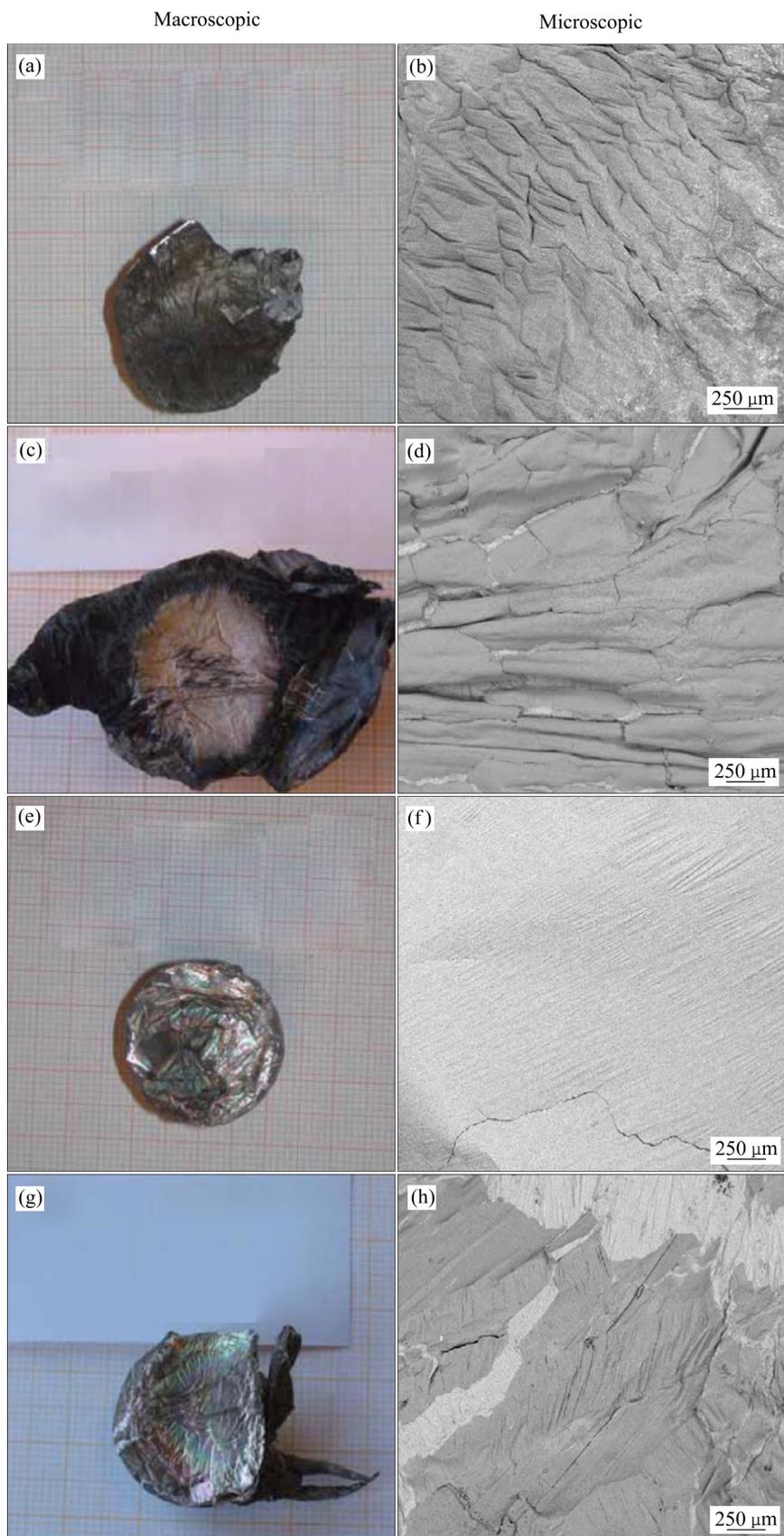


图 1 不同保护气氛下熔融镁表面膜的宏观及对应的微观形貌

Fig. 1 Macroscopic((a), (c), (e), (g)) and microscopic((b), (d), (f), (h)) morphologies of melting magnesium surface films under different protective atmospheres: (a), (b) 1% SF₆ in CO₂, 30 min; (c), (d) 0.1% SO₂ in air, 30 min; (e), (f) 1% SO₂ in CO₂, 30 min; (g), (h) Pure CO₂, 30 min

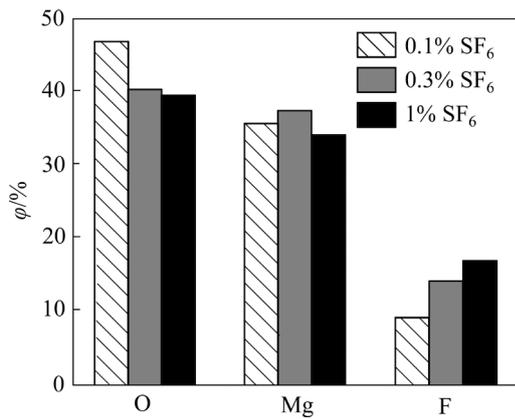


图2 973 K下薄膜组元浓度随SF₆体积分数变化的柱状图
Fig. 2 Change of component concentrations of film with SF₆ volume fraction exposed at 973 K for 10 min

的惰性气体通常为氩气(Ar), 约为空气密度的 1.38 倍。

若采用空气熔炼工艺, 当 Ar 通入熔炼坩埚后, 由于氩气(Ar)密度大于空气, 会将坩埚中空气慢慢排出, 持续通入 Ar 会在坩埚内外形成压差, 降低空气重新进入坩埚的可能性, 不仅保护效果良好, 还可用作镁锂合金的精炼气体。PERUGU 等^[25]对在

Ar 气氛下所熔炼制备的高伸长率 Mg-Li-Zn 系合金进行了研究。研究表明: LZ8X(X=0, 1, 2)合金为 α -Mg+ β -Li 双相组织, 晶粒均匀, 夹杂含量较少, 成分偏差小, 拉伸强度及性能如图 3 所示; 其中 LZ82 合金的 α 相体积分数最高, 为 32%, 其在保持 60%伸长率的同时, 抗拉强度也达到了 143 MPa。惰性气体保护法的不足之处在于: 作为保护气体的 Ar 无法在熔体表面形成致密的膜层以有效抑制 Mg、Li 的蒸发, 熔体的挥发将较为严重, 保护效果不够稳定, 可能造成 Mg 含量偏高、Li 含量偏低。解决方法是将 Ar 作为真空熔炼设备的保护气体, 由于炉腔封闭, 熔体挥发较少, 保护效果及铸锭质量最为稳定, 但 Li 与其他非基体元素含量容易偏高^[26-28]。为了解决真空熔炼时各元素的损失问题, 董天顺等^[29]对镁锂合金真空熔炼时合金的熔化顺序对铸锭成分及元素收得率的影响进行了研究。研究发现: 对于低 Li 含量(w(Li)≤13%)的镁合金, 采用先熔镁再熔锂的工艺顺序, 锂的收得率高, 铸锭各元素的名义含量与实际含量偏差小; 而对于高 Li 含量(w(Li)≥32%)的镁合金, 应采用先熔锂再熔镁

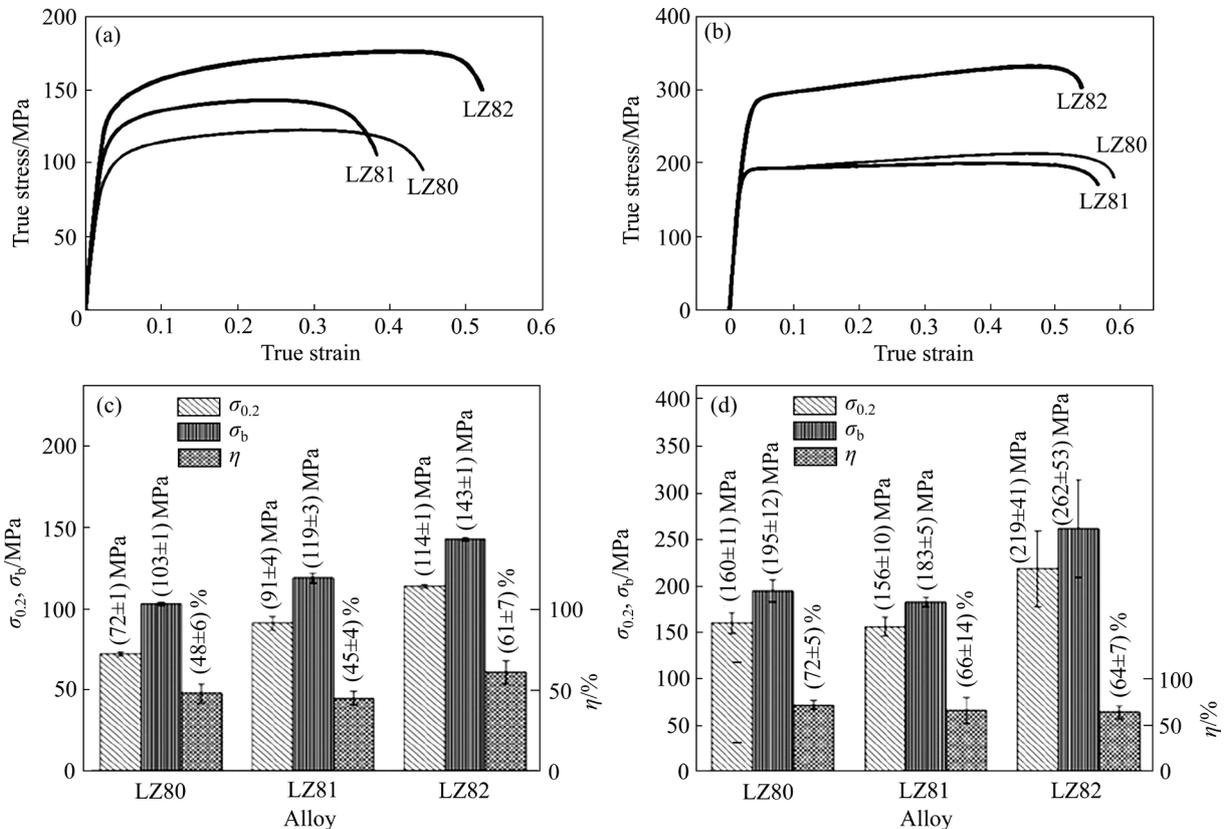


图3 LZ8X 合金的应力-应变曲线

Fig. 3 True stress-true strain curves of LZ8X alloys: (a) As-cast; (b) 85% cold-rolled LZ8X alloys, bar chart showing their tensile properties; (c) As-cast; (d) 85% cold rolled

的顺序, 此时 Li 和 Mg 的蒸发损失都比较少, 并且铸锭成分较均匀。

2.2 熔剂保护法

在 SF₆ 被引入用于保护镁合金之前, 研究人员通常使用低熔点的碱金属卤化物来抑制镁合金熔体的氧化, 此方法称为熔剂保护法, 多见于空气熔炼。覆盖熔剂一般需满足以下要求^[30]: 熔剂液相线温度应该低于 Mg 的固相线温度; 熔剂的密度不能高于 Mg 熔体的密度, 否则无法提供保护效果; 润湿性和流动性好, 保证熔融状态可覆盖整个熔体; 不能含有对金属液质量有害的杂质及夹杂物。

SINGH 等^[31]研究了各类保护熔剂分别对 Mg、Li 的保护效果。研究表明: 熔融状态下的 MgCl₂、KCl、MgO 与 CaF₂ 混合物对镁熔体保持惰性, 具有较好的保护效果, 但该类熔剂并不适用于镁锂熔体, 缘于采用 MgCl₂ 作为覆盖剂的成分之一时, Li 会与 MgCl₂ 发生如下反应:



该反应在熔炼温度(990 K)下可自发进行, 反应能够正向进行的极限活度为 $a_{\text{LiCl}} < 2046$, 导致熔体表面膜的完整性不仅难以保持, 组元 Li 也将被 MgCl₂ 大量消耗, 熔体成分不可控。熔剂 LiCl+LiF 不仅满足对合金系统保持惰性这一要求, 还可在熔体表面形成连续、有一定塑性的保护膜, 以阻止熔体的烧损, 在众多熔剂中保护效果最好, 但保温时间不宜过长, 容易造成 Li 的过量损失。

目前采用的熔剂多为 75%LiCl+25%LiF 低熔点共晶混合物, 也有少部分熔剂为 50%LiCl+50%KCl 混合物。DONG 等^[32]利用 LiCl-KCl 作为熔剂制备的 Mg-6Li 及 Mg-6Li-1Y(%)合金, 其 Li 的实际含量分别为 6.3%和 5.6%, Y 的实际含量为 1.16%, 同时合金铸锭中还含有少量的 Fe; XU 等^[33]利用 LiCl-LiF 作为保护熔剂对 Mg-6Li 及 Mg-6Li-6Zn-1.2Y(质量分数, %) 合金进行熔炼, Mg-6Li 合金铸锭中 Li 的实际含量为 6.5%, Mg-6Li-6Zn-1.2Y 合金铸锭中各元素的实际含量为: Li 6.4%、Zn 6.3%、Y 1.2%, 并且不含 Fe 元素。可以看出, 采用 LiCl+LiF 作为熔剂所制备的合金元素损失及偏差更小, 保护效果更好。此外, 乐启炽等^[34]发现, 由于 LiBr 和 CaF₂ 具有密度大、熔点高的特点, 所以可作为增重

剂和增稠剂, 用来提高熔渣和镁锂合金的分离性能, 而且还具有良好的聚渣作用, 在覆盖熔剂中添加 LiBr 或 CaF₂ 可以很方便地去除表面熔渣。姚新兆^[35]在熔炼 Mg-14Li 系合金时探究了两种覆盖剂的保护效果, 分别为 $w(\text{LiCl}):w(\text{LiF})=3:1$ 和 $w(\text{LiCl}):w(\text{LiF}):w(\text{CaF}_2)=3:1:3$ 。结果表明: 成分相同的两种合金都由粗大的等轴状晶粒组成, 未添加 CaF₂ 时所制备的 LA141 合金基体内的氧化夹杂物较多, 而在覆盖剂中添加 CaF₂ 后, 由于 Li 与 CaF₂ 反应将引入少量 Ca 元素提升熔体的燃点, 减少氧化夹杂的出现, 使铸锭中氧化夹杂含量下降, 基体较纯净, 但铸锭中细微的析出相更多。同时, 在熔炼过程中所引入的微量 Ca 元素又可以细化晶粒, 未添加 CaF₂ 覆盖剂的 LA141 合金铸态强度仅为 72.5 MPa, 伸长率仅为 0.5%, 塑性极差; 而添加 CaF₂ 覆盖剂之后 LA141 合金铸态强度达到 255 MPa, 甚至超过 ASTM 标准(144 MPa), 并且伸长率也增加到 5.5%, 表现出一定的室温塑性。宋文杰等^[36]认为保护剂的加入方式也会对保护效果产生影响, 其研究表明: 仅在熔体表面轻撒 LiCl-LiF-CaF₂ 覆盖剂时, 熔炼效果非常不理想, 熔体充型能力较差, 力学性能非常低; 而在坩埚中先熔化部分覆盖剂后再加入金属原料, 之后撒入剩余覆盖剂对熔体进行保护时, 合金的成型效果较好, 力学性能大幅提高。

另外, 气体保护-熔剂覆盖的方法也是一种合适的熔体保护工艺。宋文杰等^[36]采用 Ar 和 LiCl-LiF-CaF₂ 熔剂对熔体复合保护时, 认为其相比纯熔剂保护法的效果更好, 熔体的氧化情况明显减弱, 铸锭夹杂含量下降, 抗拉强度提升至 176 MPa, 此时伸长率为 8.0%。CAO 等^[37]利用 75%LiCl+25%LiF(质量分数)作为保护熔剂, 并在 Ar 气氛下进行熔炼, 制备了 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金。Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 合金的铸态微观组织为不同方向的白色杆状 α 相与黑色 β 相并存的微观结构, 且在轧制后强度达到 204 MPa, 伸长率为 24%。ZHANG 等^[38]保持熔剂组分及含量不变, 将 Ar 换成 1%SF₆+CO₂ 气氛进行熔炼, 制备了 Mg-Li-Zn-Gd 系合金, 在其良好熔炼效果的基础上, 随着 Zn 和 Gd 的含量增加, 晶粒逐渐细化, 组织更加均匀。

熔剂保护法的作用效果明显, 但依然存在一些不足^[39]: 1) LiCl+LiF 系熔剂不能完全有效地覆盖熔融镁锂合金, 导致在熔炼期间 Li 可能被氧化形成浮

渣进而产生损失。2) LiCl+LiF 系熔剂对坩埚的润湿程度好于熔体对坩埚的润湿程度, 会增大熔剂用量。此外, 加锂后, 熔剂的密度一般大于熔体, 因此其在熔炼过程中会下沉, 需不断添加覆盖熔剂, 提升熔炼成本。3) 熔剂未除干净将产生熔渣, 从而残留在合金液中形成夹杂物, 降低合金的力学性能、力学性能和腐蚀性能。

2.3 合金化阻燃

合金化阻燃的原理是将其他元素加入到镁锂合金中, 影响镁锂合金的氧化动力学及热力学过程, 从而降低并阻止镁锂合金的氧化行为。当该类合金在高温下暴露于大气中时, 合金表面会生成一层结构致密、铺展性强的氧化膜, 隔绝氧气, 并使熔体具有较高的起燃温度^[40]。

SAKAMOTO 等^[41]测定了含 1%~5%(质量分数) Ca 的镁合金的燃点。研究表明, 添加 1% 的 Ca 就能提高镁合金的燃点 523 K, 且只要表面膜完整性不被机械破坏, 燃烧就难以产生; 而对于含 5%Ca 的镁合金, 燃点约 1023 K, 通常在熔炼过程中不会发生燃烧现象。并且即使在 1243 K 大气中暴露 60 min 后, 其氧化物仍呈表面光滑均匀的薄膜状, 说明该合金具有很好的抗氧化阻燃性能。因此, 董鹏^[42]对 Mg-Li-Ca-Al 合金进行了阻燃研究, 研究表明: 合金中元素活动性由大到小的顺序为 Li、Ca、Mg、Al, 对氧的亲合性也如此。由于 Mg 占比最多, 因此熔炼时 MgO 和 Li₂O 首先形成, 其次是 CaO, 最后为 Al₂O₃。除 Al₂O₃ 外, MgO、Li₂O、CaO 结构均不致密, 但整个体系作用在一起时生成的外层复合膜结构致密, 对合金具有保护作用。同时, 合金中 Al 和 Ca 几乎全部形成了细小的高熔点第二相 Al₂Ca 粒子, 构成了第二层保护膜, 合金表面膜形成机理如图 4 所示。当金属熔融后第二相 Al₂Ca 粒

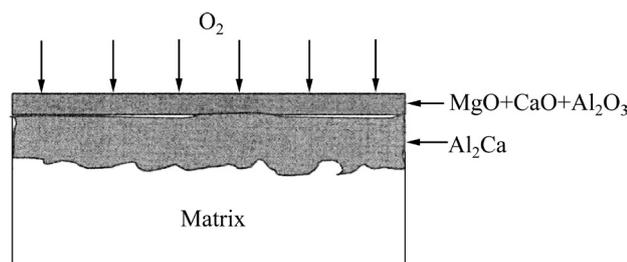


图 4 合金氧化膜形成机理

Fig. 4 Formation mechanism of alloy oxide film

子可迅速聚集到表面, 作为屏障减缓氧化速度, 且其中 Ca 元素还可与初生氧化物 MgO 等生成置换氧化物, 提高保护膜的致密性。

3 镁锂合金熔体的净化

3.1 杂质的来源及危害

镁锂合金中的夹杂是破坏力学性能和腐蚀性能的发源地, 严重影响镁锂合金的品质, 同时也限制了微合金化、热处理、挤压或轧制等强化手段的作用效果。原镁、原锂等材料携带的杂质以及高活性的 Mg、Li 等成分在熔炼过程中与 O₂、H₂O、N₂ 等物质发生反应产生的夹杂是镁锂合金中夹杂的主要来源。

Na、K 会极大影响镁合金的力学性能, 当 Na、K 含量超过 0.01% 时, 镁合金的塑性将急剧下降, 大塑性变形时容易发生开裂、破损等现象^[1]。Si 元素在 Mg 中固溶度很小, 适量 Si 可细化合金组织并抑制过时效, 但过量 Si 即可在晶界上生成与基体有较大电位差的脆性相 Mg₂Si, 从而降低合金的抗蚀性及塑性^[43]。Fe、Ni、Cu 对镁合金腐蚀性能的影响显著, 其中 Fe 是最有害的杂质元素, 它会降低镁合金的柔韧性及耐腐蚀性^[44]。Mg、Li 两种元素的理论储氢容量分别达 7.6% 和 11.5%(质量分数), 故镁锂合金的吸氢倾向非常大, 在镁合金的最大固溶度以下, 含 H₂ 量与显微气孔成正比, 其中含氢量超过 0.145 cm³/g 时就会出现显微气孔, 将危害合金气密性及力学性能^[45-46]。镁锂合金中主要杂质及来源渠道如表 3 所示。

3.2 保温时间对杂质的影响

SINGH 等^[31]研究了保温时间对元素烧损及 Fe、Ni 含量的影响。结果表明: 随着保温时间的延长, Fe、Ni、Ca 含量逐渐上升, Li 的烧损逐渐严重。在保温达 60min 时, 经实验测定: 熔体中 Li 的损失率高达 70%, Fe、Ni、Ca 的吸附率均远高于 100%。因此, 为了避免 Li 的损失, 同时也是为了使合金中的 Fe、Ni 和 Ca 含量保持在足够低的水平, 熔炼镁锂合金时在坩埚中保温静置时间应尽量短, 以确保获得良好性能的铸锭。

表3 镁锂合金中杂质及来源渠道^[1, 47-49]Table 3 Impurities and source channels in Mg-Li alloys^[1, 47-49]

Type	Main constituents	Source
Non-metallic inclusion	Nitrogen oxides: MgO, Mg ₃ N ₂ , Li ₂ O, Li ₃ N, etc. Halides: LiCl, LiF, MgCl ₂ , MgF ₂ , etc. Carbides: Al ₄ C ₃ , CaC, etc. Sulfides: MgS, MgSO ₄ , etc.	Melting, oxidized alloys, iron removal and deterioration, casting
Metallic inclusion	Metallic compounds: MnAl ₆ , Fe ₂ Si, Fe ₂ B, Fe ₃ Al, Fe ₃ Si, Mn ₃ Si, Fe ₅ Si ₃ , Mn ₅ Si ₃ , Mg ₂ Si, etc. Harmful elements: Fe, Ni, Cu, Co, Na, K, etc.	
Dissolved gas	H ₂	Fluxes or materials affected by moisture

3.3 有害元素的去除

对 Mg-Li 系合金组成元素进行设计, 可通过不同元素之间的作用来净化熔体。PRASAD 等^[50]研究了 Zr 在 Mg-Li 二元系合金中的净化除铁作用。研究发现: Li 含量对 Mg 合金中 Fe 的浓度基本没有影响, 但添加 Zr 后, Zr 可使富铁析出物自熔体中析出, 并沉淀到熔体底部来进行纯化, 有效降低了 Mg-Li 合金熔体中的铁含量, 再通过适当的熔体处理, 能够将 Fe 含量降低至 1×10^{-6} 。SINGH 等^[31]总结了镁锂熔体中部分元素蒸气压的计算公式, 如式(2)所示:

$$\lg p = A/T + B \lg T + CT + D \quad (2)$$

式中: p 为元素蒸气压(Pa); T 为热力学温度(K); A 、 B 、 C 、 D 分别为与元素有关的常数。

经计算, 杂质元素 Na、K 在 990 K 时的蒸气压分别为 $p_{\text{Na}}=17865.2$ Pa, $p_{\text{K}}=60661.7$ Pa。故实际熔炼过程中大部分 Na、K 元素都可通过蒸发去除, 只需严格控制金属原料及熔剂中的 Na、K 含量即可保证熔体的纯净性。

3.4 非金属夹杂的去除

熔剂吸附法是目前镁锂合金工业生产与实验室制备中普遍采用的净化非金属夹杂的方法^[1]。该方法是将精炼熔剂加入镁锂合金熔体中, 经过熔剂与熔体的充分接触来润湿夹杂物, 使夹杂物团聚并与熔剂结合形成大颗粒, 并随熔剂一同沉淀在坩埚底部而达到与金属液分离的目的。

通常用于镁锂合金的精炼剂主要成分为添加了部分 LiBr 或 CaF₂ 的 LiCl-LiF 盐, 该类熔剂的密度及润湿性保证了良好的精炼效果, 上述化合物主

要成分、性质及作用机理见表 4 所示。此外, CaF₂ 在高温下还会与 Mg、Li 发生反应, 如式(3)和(4):



因此, 添加 CaF₂ 时, 可通过上述反应在合金里加入少量 Ca, 反应生成的 LiF 及 MgF₂ 则会成为熔渣。易庆喜等^[51-52]对 LA141 和 LA121 合金的熔剂净化工艺进行了研究, 同时对 LiBr 与 CaF₂ 的精炼效果进行了对比。研究表明: 对于 LA121 合金, 在精炼熔剂中添加 CaF₂ 后, 不仅夹杂物含量下降, 而且 β -Li (BCC)相出现了明显细化, 晶界呈现出不连续的网络状, 而没有加 CaF₂ 进行精炼的合金, β 相组织较为粗大。因为加入 CaF₂ 后, 液态精炼剂的黏度和密度上升, 使凝固过程中夹杂颗粒产生聚集, 沉降在坩埚底部与熔体脱离; 同时凝固时部分 Ca 被排挤到 β 晶粒的前沿, 并且在晶粒的界面上形成一层薄膜, 因此极大的抑制了晶粒的长大, 即对 Mg-12Li-1Al 合金显微组织产生了良好的细化作用。对于 LA141 合金, 不加精炼剂时, 大量夹杂物偏聚在晶界处; 加入精炼剂 LiBr 后, 夹杂物含量虽略有减少, 但合金的晶界较模糊, 晶粒内的第二相粒子为 MgLi₂Al, 均匀地分布在晶粒内; 加入精炼剂 CaF₂ 后, 夹杂物含量大大减少, 晶界较清晰, 晶界处的第二相粒子经检测分析认为是 MgLi₂Al 和 Mg₂Ca, 如图 5 所示。可以看出, 三个试样的金相组织均为粗大的等轴状晶粒组成, 但未添加稠化剂的实验组中有很多氧化及夹渣, 同时添加 CaF₂ 后的铸态合金室温拉伸强度达到了 255 MPa, 而添加 LiBr 的对比试样拉伸强度仅为 130 MPa, 室温下前者塑性远优于后者。

表4 熔剂中的主要成分、性质及净化机理

Table 4 Main components, properties and purification mechanism of flux

Components	Density/(g·cm ⁻³)	Purification mechanism
LiCl	1.070	Main component: wetting melt and causing inclusions to aggregate
LiF	2.653	
LiBr	3.464	Increasing flux density and viscosity, which is conducive to separation from melt Viscosity and density of flux are augmented.
CaF ₂	3.180	
Element Ca can improve the flame retardant of the melt		

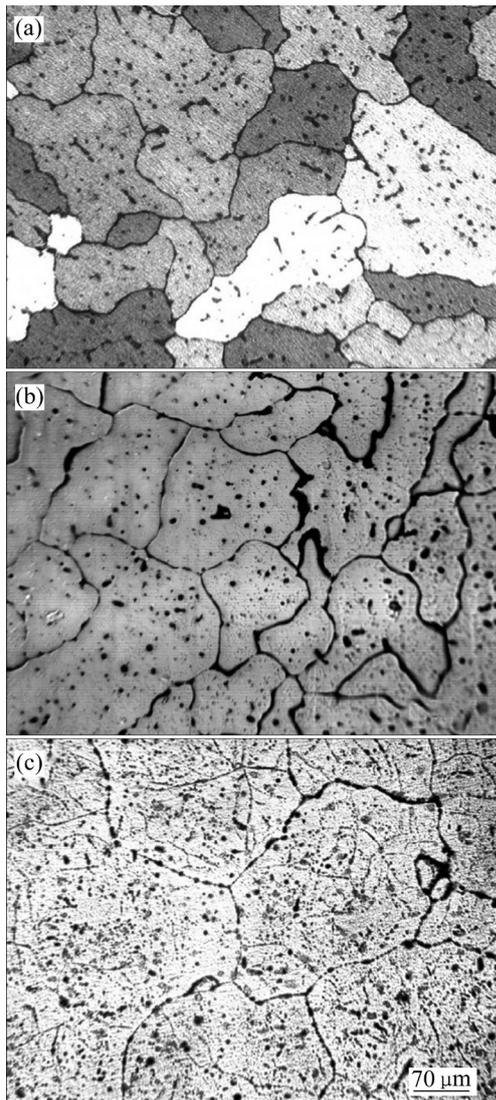


图5 LA141 铸态合金显微组织金相照片

Fig. 5 Metallographs of as-cast LA141 alloy: (a) With LiBr; (b) With CaF₂; (c) Without addition

4 展望

镁锂合金作为最轻的金属结构材料, 在我国的科研与产业化方面正逐步推进, 中国已建成世界上

第一条镁锂合金产业化生产线, 并于近日突破了300 kg 级高质量镁锂合金锻坯的关键工艺。但从长远来看, 目前镁锂合金的熔体保护和净化工艺问题仍比较突出, 大规格高品质镁锂合金铸锭的制备依然处于瓶颈阶段。针对文中问题, 未来对于镁锂合金熔炼工艺的研究应侧重在以下三个方面。

1) 加大对镁锂合金保护工艺的研究, 减少原料的烧损与夹杂物的产生, 保证所得铸锭质量的稳定性。

2) 探索专门应用于镁锂合金的净化熔剂或工艺, 如研究各类熔剂的净化机理, 适用于镁锂合金的吹气净化工艺等, 或研究多种净化方式相结合的复合净化方法, 从而克服单种净化方式的不足, 使不同净化方式的优势互补, 探寻一种简单高效的净化方式。

3) 拓展适用于镁锂合金熔炼的设备的研究, 深入、系统地探索镁锂合金高效、大批量的空气熔炼设备及技术, 使技术与设备相辅相成, 为镁锂合金的产业化铺路。

21 世纪的资源危机已经日益逼近, 作为战略性轻质材料和绿色工程材料的镁锂合金的研究将倍受关注。未来对镁锂合金的研究, 在注重对其时效、强度、表面改性等方面研究的同时, 更要重视镁锂合金的制备、熔炼等研究, 注重镁锂合金的大批量、工业化生产, 为经济社会发展和进步提供有力的先进轻质金属材料的支撑。

REFERENCES

- [1] 孙明, 吴国华, 王玮, 等. 镁合金纯净化研究现状与展望[J]. 材料导报, 2008, 22(4): 88-92.
SUN Ming, WU Guo-hua, WANG Wei, et al. Current state and prospect of research on purification technology of

- magnesium alloys[J]. *Material Reports*, 2008, 22(4): 88–92.
- [2] LIU P, XIN Y, LIU Q. Plastic anisotropy and fracture behavior of AZ31 magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(4): 880–884.
- [3] 李瑞红, 蒋 斌, 陈志军, 等. Li 元素对热轧及退火态 AZ31 镁合金板材的组织及力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(6): 1118–1124.
- LI Rui-hong, JIANG Bin, CHEN Zhi-jun, et al. Effect of Li addition on microstructure and mechanical properties of rolled and annealed AZ31 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(6): 1118–1124.
- [4] 蔡 祥, 乔岩欣, 许道奎, 等. 镁锂合金强化行为研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(S2): 374–379.
- CAI Xiang, QIAO Yan-xin, XU Dao-kui, et al. Research progress in mechanical properties strengthening of Mg-Li alloy[J]. *Material Reports*, 2019, 33(S2): 374–379.
- [5] XU D K, WANG B, LI C, et al. Effect of icosahedral phase on the thermal stability and ageing response of a duplex structured Mg-Li alloy[J]. *Materials & Design*, 2015, 69: 124–129.
- [6] 宋昊飞, 郭俊卿, 皇 涛, 等. LA91 超塑性变形力学性能研究[J]. *塑性工程学报*, 2018, 25(4): 167–172.
- SONG Hao-fei, GUO Jun-qing, HUANG Tao, et al. Research on mechanical properties of LA91 superplastic deformation[J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2018, 25(4): 167–172.
- [7] ABDULLAEV R N, KHAIRULIN R A, KOZLOVSKII Y M, et al. Density of magnesium and magnesium-lithium alloys in solid and liquid states[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(3): 507–514.
- [8] 王军武, 刘旭贺, 王飞超, 等. 航空航天用高性能超轻镁锂合金[J]. *军民两用技术与产品*, 2013(6): 21–24.
- WANG Jun-wu, LIU Xu-he, WANG Fei-chao, et al. High performance ultralight magnesium lithium alloys for aerospace applications[J]. *Dual Use Technologies & Products*, 2013(6): 21–24.
- [9] CHANG T, WANG J, CHU C, et al. Mechanical properties and microstructures of various Mg-Li alloys[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(27): 3272–3276.
- [10] 李圣船. 升级优化大镁资源利用[J]. *中国金属通报*, 2015(3): 14–15.
- LI Sheng-chuan. Upgrade and optimize the utilization of large magnesium resources[J]. *China Metal Bulletin*, 2015(3): 14–15.
- [11] 张 英, 任智森, 杨国英. 镁锂合金的组织结构及熔炼加工[J]. *有色金属加工*, 2007, 36(4): 14–16, 19.
- ZHANG Ying, REN Zhi-sen, YANG Guo-ying. Microstructure of Mg-Li alloys and melting and rolling process[J]. *Nonferrous Metals Processing*, 2007, 36(4): 14–16, 19.
- [12] 吴国华, 张 亮, 丁文江. 镁合金液态精密成型研究进展[J]. *上海电力学院学报*, 2015, 31(4): 299–316.
- WU Guo-hua, ZHANG Liang, DING Wen-jiang. Research progress on liquid precision forming of magnesium alloy[J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2015, 31(4): 299–316.
- [13] AARSTAD K. Protective films on molten magnesium[D]. Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2004: 5–68.
- [14] PARTRIDGE P G. Oxidation of aluminium-lithium alloys in the solid and liquid states[J]. *International Materials Reviews*, 1990, 35(1): 37–58.
- [15] SINGH R K, SUDHAKAR B, CHAKRAVORTY C R, et al. Casting characteristics of magnesium-lithium alloys[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 1996, 8(2): 205–210.
- [16] 杨明波, 胡红军, 代 兵, 等. 阻燃镁合金的研究现状及进展[J]. *铸造*, 2007, 56(10): 1031–1034.
- YANG Ming-bo, HU Hong-jun, DAI Bing, et al. Current research and development on ignition proof magnesium alloys[J]. *Foundry*, 2007, 56(10): 1031–1034.
- [17] KIM S K, LEE J K, YOON Y O, et al. Development of AZ31 Mg alloy wrought process route without protective gas[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 187: 757–760.
- [18] WANG X M, ZENG X Q, WU G S, et al. The effects of cerium implantation on the oxidation behavior of AZ31 magnesium alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 456(1): 384–389.
- [19] CHEN H, LIU J, HUANG W. Oxidation behavior of molten magnesium in air/HFC-134a atmospheres[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(23): 8017–8024.
- [20] XU C, MA T, TU T, et al. Research status and application of strengthening method of ultralight Mg-Li alloys[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2012, 35(2): 97–100.
- [21] HAFERKAMP H, NIEMEYER M, BOEHM R, et al. Development, processing and applications range of magnesium lithium alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2000, 350/351: 31–42.

- [22] PETERSEN G, ØVRELID E, TRANELL G, et al. Characterization of the surface films formed on molten magnesium in different protective atmospheres[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 332: 285–294.
- [23] CASHION S P, RICKETTS N J, HAYES P C. Characterization of protective surface films formed on molten magnesium protected by air/SF₆ atmospheres[J]. *Journal of Light Metals*, 2002, 2(1): 37–42.
- [24] EMAMI S, SOHN H Y, KIM H G. Formation and evaluation of protective layer over magnesium melt under SF₆/air atmospheres[J]. *Metallurgical Materials Transactions B*, 2014, 45(4): 1370–1379.
- [25] PERUGU C S, KUMAR S, SUWAS S. Evolution of microstructure, texture, and tensile properties in two-phase Mg-Li alloys: Effect of Zn addition[J]. *JOM*, 2020, 72(4): 1627–1637.
- [26] QU Z, WU L, WU R, et al. Microstructures and tensile properties of hot extruded Mg-5Li-3Al-2Zn-xRE (rare earths) alloys[J]. *Materials & Design*, 2014, 54: 792–795.
- [27] 唐平洋. 镁合金熔炼及性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2015: 7–32.
TANG Ping-yang. Magnesium alloy smelting and performance research[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015: 7–32.
- [28] YANG G Q, PENG X D, YANG Y, et al. Microstructure and mechanical properties of as-cast and extruded Mg-8Li-3Al-0.7Si alloy[J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25(4): 764–771.
- [29] 董天顺, 刘金海, 陈刚, 等. 真空电阻炉熔炼镁锂合金实践[C]//中国机械工程学会. 2012 中国铸造活动周论文集. 苏州: 中国机械工程学会铸造分会, 2012: 992–995.
DONG Tian-shun, LIU Jin-hai, CHEN Gang, et al. Melt of Mg-Li alloy using vacuum electric resistance furnace[C]//Chinese Society of Mechanical Engineering. 2012 China Foundry Activity Week. Suzhou: Foundry Branch of Chinese Society of Mechanical Engineering, 2012: 992–995.
- [30] CHAKRAVORTY C R. Development of ultra light magnesium-lithium alloys[J]. *Bulletin of Materials Science*, 1994, 17(6): 733–745.
- [31] SINGH R K, SUDHAKAR B, CHAKRAVORTY C R, et al. Melting characteristics of magnesium-lithium alloys[J]. *Cast Metals*, 1996, 8(4): 205–210.
- [32] DONG H, WANG L, YAOMING W U, et al. Preparation and characterization of Mg-6Li and Mg-6Li-1Y alloys[J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(7): 645–649.
- [33] XU D K, LI C, WANG B, et al. Effect of icosahedral phase on the crystallographic texture and mechanical anisotropy of duplex structured Mg-Li alloys[J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 88–97.
- [34] 乐启焯, 崔建忠. Mg-Li 合金熔铸工艺的研究[J]. *轻合金加工技术*, 1997(4): 16–19.
LE Qi-chi, CUI Jian-zhong. Research on the casting process of Mg-Li alloy[J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 1997(4): 16–19.
- [35] 姚新兆. 镁锂合金熔铸工艺及组织性能的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006: 18–32.
YAO Xin-zhao. The study of smelting technology and microstructures and mechanical properties of Mg-Li alloys[D]. Changsha: Hunan University, 2006: 18–32.
- [36] 宋文杰, 刘洁, 董会萍, 等. 超轻镁锂合金熔炼工艺研究[J]. *材料导报*, 2020, 34(S1): 316–321.
SONG Wen-jie, LIU Jie, DONG Hui-ping, et al. Research on melting process of ultralight magnesium-lithium alloys[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(S1): 316–321.
- [37] CAO F, XIA F, HOU H, et al. Effects of high-density pulse current on mechanical properties and microstructure in a rolled Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 637: 89–97.
- [38] ZHANG Y, ZHANG J, WU G, et al. Microstructure and tensile properties of as-extruded Mg-Li-Zn-Gd alloys reinforced with icosahedral quasicrystal phase[J]. *Materials & Design*, 2015, 66: 162–168.
- [39] JI H. Microstructure, cold rolling, heat treatment, and mechanical properties of Mg-Li alloys[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 2008, 15(4): 440–443.
- [40] KUMAR N R, BLANDIN J, SUERY M, et al. Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49(3): 225–230.
- [41] SAKAMOTO M, AKIYAMA S, HAGIO T. Mechanism of non-combustibility and ignition of Ca-bearing Mg melt[C]//SAKAMOTO M. Proceedings of the Proceedings of the Fifth Asian Foundry Congress. Nanjing: Southeast University Press, 1997: 380–389.
- [42] 董鹏. 新型 Mg-xLi-5Al-5Ca-(Zn)合金的制备及性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017: 18–37.
DONG Peng. Preparation and Study of novel Mg-xLi-5Al-5Ca-(Zn) alloys[D]. Changsha: Hunan University, 2017: 18–37.
- [43] SHENG S, CHEN D, CHEN Z. Effects of Si addition on

- microstructure and mechanical properties of RS/PM (rapid solidification and powder metallurgy) AZ91 alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470(1): L17–L20.
- [44] MATSUBARA H, ICHIGE Y, FUJITA K, et al. Effect of impurity Fe on corrosion behavior of AM50 and AM60 magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2013, 66: 203–210.
- [45] LI C, XU D K, CHEN X, et al. Composition and microstructure dependent corrosion behaviour of Mg-Li alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 260: 55–64.
- [46] 黄显吞, 覃昌生, 卿培林, 等. 添加 Si 对 Mg-Li 合金储氢性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(10): 2072–2078.
- HUANG Xian-tun, QIN Chang-sheng, QING Pei-lin, et al. Effect of Si addition on hydrogen storage performance of Mg-Li alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(10): 2072–2078.
- [47] LIU M, SONG G. Impurity control and corrosion resistance of magnesium-aluminum alloy[J]. *Corrosion Science*, 2013, 77: 143–150.
- [48] BLAWERT C, FECHNER D, HOCHE D, et al. Magnesium secondary alloys: Alloy design for magnesium alloys with improved tolerance limits against impurities[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(7): 2452–2468.
- [49] CAO F, SONG G, ATRENS A. Corrosion and passivation of magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 835–845.
- [50] PRASAD A, UGGOWITZER P J, SHI Z, et al. Production of high purity magnesium alloys by melt purification with Zr[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2012, 14(7): 477–490.
- [51] 易庆喜. Mg-14Li-X 镁锂合金制备工艺及其组织性能的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007: 16–36.
- YI Qing-xi. The research on preparation process, microstructures and properties of Mg-14Li-X series alloy[D]. Changsha: Hunan University, 2007: 16–36.
- [52] 易庆喜, 黄长清, 肖凡平, 等. CaF₂ 对 Mg-12%Li-1%Al 合金组织和性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2007, 1(2): 81–83.
- YI Qing-xi, HUANG Chang-qing, XIAO Fan-ping, et al. Effects of CaF₂ on the microstructures and mechanical properties of Mg-12%Li-1%Al alloys[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2007, 1(2): 81–83.

Research status and prospect of Mg-Li alloys melt protection and purification

XU Shi-hao, WEN Lu, PENG Xiang, LIU Wen-cai, WU Guo-hua, DING Wen-jiang

(National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Under the increasingly urgent situation of industrial lightweighting, magnesium-lithium alloys, as the lightest metal structural materials, not only have a weak texture tendency, good low-temperature mechanical processability, but also have the green characteristics of recyclability, and have broad application prospects. However, the complicated melt protection process and the lack of melt purification technology related to the preparation of large-volume high-quality Mg-Li alloy are one of the key factors restricting its large-scale application. This paper introduces the research progress of Mg-Li alloys melt protection and purification at home and abroad, discusses the mechanisms of gas protection, flux protection and purification. We prospect the future technological development direction of Mg-Li alloys melt protection and purification as well.

Key Words: Mg-Li alloy; melt protection; flux; impurities; purification

Foundation item: Project(6141B06310106) supported by the Joint Fund for Space Science and Technology, China; Project(51771115) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-09-15; **Accepted date:** 2021-05-20

Corresponding author: LIU Wen-cai; Tel: +86-21-54742630; E-mail: liuwc@sjtu.edu.cn

(编辑 龙怀中)