

特约专栏

高性能稀土镁合金的研究进展

吴玉娟^{1,2,3}, 丁文江^{1,2}, 彭立明^{1,2}, 曾小勤^{1,2}, 林栋樑^{1,2}

(1. 上海交通大学 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

(2. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(3. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 随着近年来汽车等工业节能减排对更高性能轻质镁合金的迫切需求, 镁合金在工业应用中展现出了很大的发展前途。稀土镁合金系由于具有高温强度高、优良抗蠕变性能及耐热性能以及良好的塑性和耐腐蚀性等高性能, 已经成为越来越受到重视的镁合金系之一, 并在航空航天、电子、汽车、通讯等领域得到了广泛应用。目前, 国内外已开发了 Mg-Gd、Mg-Y、Mg-Gd-Y、Mg-Y-Gd 等一系列稀土镁合金。综述了高性能稀土镁合金的研究进展和应用现状, 主要介绍了 Mg-Y 和 Mg-Gd 二元和多元合金系的研究开发及应用的新进展, 以及含长周期堆垛有序结构(Long Period Stacking Ordered Structure, 简称 LPSO 结构)的 Mg-Y-Zn、Mg-Gd-Zn、Mg-Gd-Y-Zn、Mg-Y-Gd-Zn 合金系的研究现状。最后, 展望了高性能稀土镁合金的发展趋势。

关键词: 镁合金; 高性能稀土镁合金; 长周期堆垛有序结构; 镁合金研发

中图分类号: TG146.22 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)02-0001-10

Research Progress of Advanced Magnesium Rare-Earth Alloys

WU Yujuan^{1,2,3}, DING Wenjiang^{1,2}, PENG Liming^{1,2},
ZENG Xiaoqin^{1,2}, LIN Dongliang^{1,2}

(1. National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(3. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Along with the urgent need of higher-performance light quality magnesium alloys for energy-saving and carbon emission reduction in automobile and other industries of late years, magnesium alloys exhibit much development prospect in industry application. Rare earth magnesium alloy series have been attached more and more importance owing to their high-performances, including high strength at high temperature, excellent creep resistance & heat resistance, and good plasticity and corrosion resistance, etc. They have been widely used in fields such as aerospace, electronics, automobile, communication, and so on. At present, a series of rare earth magnesium alloys, including Mg-Gd, Mg-Y, Mg-Gd-Y, Mg-Y-Gd, and etc., have been developed worldwide. Current research development and application status of advanced Mg alloys were reviewed, mainly on new development of binary and complex Mg-Y and Mg-Gd alloys, as well as on status of Mg-Y-Zn, Mg-Gd-Zn, Mg-Gd-Y-Zn and Mg-Y-Gd-Zn alloy series with long period stacking ordered structures. At last, the development trend of advanced Mg alloy was proposed.

Key words: magnesium alloys; advanced magnesium rare-earth alloys; Long Period Stacking Ordered Structure; research development

1 前言

近年来, 随着汽车等工业节能减排对更高强度和更

轻质镁合金的迫切需求, 稀土(Rare Earth, 简称 RE) 镁合金的研究成为一大热点。与 Mg-Al 和 Mg-Zn 相比, Mg-RE 合金系成为另一个越来越受到重视的镁合金系, 在工业应用中展现出很大的发展前途。RE 元素具有固溶强化和沉淀强化作用, 可以改善镁合金的高温拉伸和蠕变性能, 同时有利于提高耐蚀性, 此外, RE 元素还有除氢脱氧、提高铸造性能等作用, 从而使 Mg-RE 合金系具有高温强度高、优良抗蠕变性能及耐热性能以及良好的塑性和耐腐蚀性等特点。目前工作温度超过 200 °C

收稿日期: 2010-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(50971089); 国家 863 计划重点项目(2009AA033501); 中国博士后科学基金项目(20090460615) 和中国博士后科学基金特别资助(201003267) 资助

作者简介: 丁文江, 男, 1953 年生, 教授, 博士生导师

的镁合金均为稀土镁合金。我国拥有丰富的稀土资源,开发高性能稀土耐热镁合金在我国具有重要意义。

在 Mg-RE 二元合金系的基础上,可以添加其他 RE 元素和非稀土元素,形成三元或者四元合金体系。目前研究主要集中在 Mg-Gd, Mg-Y, Mg-Gd-Y, Mg-Y-Gd, Mg-Y-Sm, Mg-Sm-Y/Gd, Mg-Dy-Nd, Mg-Gd-Nd, Mg-Nd-Zn, Mg-Gd(-Y)-Zn, Mg-Y(-Gd)-Zn, Mg-Gd(-Y)-Ag 等合金系。研究方向主要涉及熔铸工艺,热处理工艺,变形工艺,表面处理工艺及其对组织结构演化和力学性能、蠕变性能、疲劳性能、热裂行为的影响规律,强化机制,变形机制的研究以及产品开发和应用等方面。

本文主要综述近年来国内外在高性能稀土镁材料研究及应用方面的新进展。

2 稀土在变形镁合金中的作用

稀土是镁合金中最有效的强化元素,通常认为三价稀土元素的加入可以提高合金中的电子浓度,增强镁合金原子间的结合力,减小镁在 200 ~ 300 °C 的原子扩散速度,特别是稀土金属与镁形成的化合物热稳定性高^[1],可以显著提高纯镁的力学性能,尤其是高温力学性能。Mg-RE 合金系具有良好的铸造工艺性,RE 元素可以净化合金溶液、改善合金组织,并且在铸造过程中还可以显著细化晶粒,使镁合金凝固温度区间变窄,改善铸造性能,减小显微疏松和热裂纹倾向,从而提高铸件的致密性,进而显著提高纯镁的力学性能,尤其是高温力学性能。RE 元素还可以改善焊接性能,减少焊接开裂,提高焊缝强度。此外, Mg-RE 合金系还兼具良好的热变形能力。简而言之,稀土镁合金除具有镁合金的固有优点外,同时还兼具高温强度高、抗蠕变性能优良及耐热性能好等新特点,并具有良好的塑性和耐腐蚀性^[2-3],因此在工业应用中很有发展前途。

然而,铸态 Mg-RE 合金系的力学性能一般仍较低,需要进一步通过多种强化机制的综合运用,来进一步提高 Mg-RE 合金的力学性能。

固溶强化是提高镁合金力学性能的重要手段之一。RE 元素加入到镁合金后,RE 元素除与 Mg 元素相结合形成丰富的化合物相之外,还形成置换固溶体,其会使固溶体点阵产生局部畸变,从而改善镁合金的力学性能及物理和化学性能。RE 元素在 Mg 中具有较高的平衡固溶度,且固溶度随着温度的降低呈指数关系显著减小,因此,RE 元素在 Mg 合金中具有较好的固溶强化和时效强化效果,这为多样性的组织调控手段(固溶和/或时效处理等)和力学性能的改善具备了可行性。在 Mg 合金

中能够起到有效强化作用的 RE 元素主要有: Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 等,但是考虑到储量丰度、分离提炼难度、价格成本与强化效应等因素,受到更多关注的主要是 Y, Nd, Sm, Gd, Dy 等元素。

沉淀析出强化是 Mg-RE 合金系的主要强化手段。Mg-RE 合金经过固溶处理后,抗拉强度和塑性指标可以同时得到提高,并获得最大的韧性和抗冲击性。尽管强化效果并不十分明显,固溶处理的另一主要目的在于当高温固溶态镁合金的组织冷却至室温时,可以获得均匀分布的过饱和固溶体,以便在随后的时效处理中弥散析出均匀分布的时效相,显示出优异的时效析出强化效果,从而进一步改善合金的性能。由于 RE 元素在镁中的扩散速率较低,使析出相的热稳定性很高,从而使 Mg-RE 合金系还具有优异的耐热性和高温强度。

镁稀土合金的强化途径通常有以下几种,即热处理强化(固溶强化、沉淀析出强化)、弥散强化、细晶强化、形变强化(加工硬化、织构强化)以及复合强化等。此外,目前发现在稀土镁合金中存在一种新型的长周期(堆垛)有序结构(Long Period Stacking Ordered Structure, LPSO)强化,这为镁合金系的强化提供了一条新的思路,打开了新的想象的空间,引起了国内外学者们的广泛关注(将在下面详细论述)。

3 高性能稀土镁合金的研究现状

近年来,基于 RE 元素优异的固溶强化和时效硬化效应,人们对于开发 Mg-RE 合金系的兴趣日益浓厚, Mg-RE 合金系经历了从 Mg-Th 系、Mg-Y 系过渡到目前的 Mg-Gd 合金系的发展历程。先后开发了多种以 RE 为主要添加元素的新型镁合金,如 WE54, WE43 的 Mg-Y 系等。目前,在钕组稀土元素中,对于 Y 元素在镁合金中的研究和应用日益成熟,而对于 Gd, Tb, Dy 等元素的研究还不是很成熟。以下主要介绍 Mg-Gd 和 Mg-Y 2 个合金系的研发现状。

3.1 无 LPSO 结构的稀土镁合金

3.1.1 Mg-Y(-RE)

钕组稀土元素中 Y 是在镁合金中强化作用最好、应用最广泛、也是研究最深入的元素之一。Y 在镁固溶体中具有较高固溶度,平衡固溶度为 3.75% (原子分数) / 12.47% (质量分数) (~566 °C)^[4],且其固溶度随温度的降低而呈指数关系显著减小,这意味着 Mg-Y 合金系是典型的可以通过完全热处理沉淀强化的镁合金系。

在 Mg-Y 二元合金系中加入其他合金元素,如 Nd, Zn, Gd 和 Zr 等会降低 Y 在镁中的固溶度,但能大幅度

提高合金中析出相的体积分数,从而进一步提高合金的力学性能。英国开发研制出一系列高温下具有高强度及高蠕变性能的含Nd, Y的WE型镁合金,最先研制出了WE54, WE43合金,使用温度达到250℃^[5-6],具有较好的浇铸、沉淀析出强化效果和高温抗蠕变性能,是目前应用相对成熟、研究相对深入的商用镁合金,被广泛应用于航空航天领域中。Mordike B L^[7]等研究了Mg-Y-Zn-Zr, Mg-Zn-Y, Mg-Y-Zr等几种典型抗蠕变稀土镁合金,发现Y元素具有较好的强化效果,并指出WE系合金是比较理想的抗蠕变镁合金的基体合金系;并在Mg-Y合金中加入Sc和Mn,开发出抗蠕变性优于WE43合金的Mg-4Y-1Sc-1Mn合金。高岩^[8]研究发现,铸态Mg-10Y-5Gd-0.5Zr合金经过固溶和时效处理后的抗拉强度和屈服强度都明显高于同状态的WE54合金。

在Mg-Y二元合金系中加入Ca和Zr合金元素开发的Mg-Y-Ca-Zr阻燃镁合金,随着Y含量增加,合金的晶粒尺寸减小,抗拉强度、屈服强度增加,而伸长率变化很小。加入Ca和Zr能够细化合金的晶粒组织、提高室温强度,同时不影响合金的时效过程^[9]。

3.1.2 Mg-Gd(-RE)

在所有以RE为主要添加元素的镁合金中,因Gd比Y具有更突出的固溶强化和时效强化效果而备受瞩目。Gd元素在Mg中具有较高的平衡固溶度,为4.53%(原子分数)/23.49%(质量分数)(~548℃),且固溶度随温度降低呈指数关系显著减小(在200℃时,固溶度降到0.61%(原子分数)/3.82%(质量分数))^[10],这意味着Mg-Gd是典型的可以通过完全热处理沉淀强化的镁合金系。Mg5Gd相的熔点高、热稳定性好,从而使Mg-Gd合金系具有强度高、耐热性好的优点;在稳定蠕变速度下具有比WE43, QE22更好的抗蠕变性。

美国空军部的技术报告中曾指出, Mg-Gd合金系在航空航天领域中有非常好的应用前景。Drits M E^[11], Rokhlin L L^[12]及Shigeharu K^[13-15]等对含不同质量分数Gd的Mg-Gd合金在不同温度下的力学性能进行了研究。Mg-20%Gd合金的高温强度优于传统的WE54A耐热镁合金(铸造Mg-20%Gd合金在250℃时的抗拉强度和伸长率分别为310 MPa和2%)。Mg-22%Gd合金的室温强度可达400 MPa以上,耐热温度可达到350℃,但是伸长率却极低^[12](室温下伸长率不到2%),且合金成本高,限制了其应用。含Gd量小于10%的Mg-Gd二元合金尽管其伸长率可达到10%^[15],但含Gd量较少,在过饱和固溶体的时效过程中具有低的甚至无析出硬化效果,导致合金的强度和耐热性能较差。Mg-15%Gd合金的强度、伸长率及耐热性则介于Mg-10%Gd和Mg-22%

Gd合金之间,其综合性能较好^[16-18]。然而,单纯地加入大量重稀土Gd的镁合金的成本太高,合金密度更大和室温伸长率过低。因此,有必要添加少量的其它稀土元素或更轻、更廉价的合金元素来降低Gd的用量,开发一种价格相对便宜、拥有更高的室温和高温强度的镁合金,从而扩大其应用范围。

在Mg-Gd合金基础上,加入少量的轻稀土元素Nd,合金表现出良好的析出强化效果。Peng Q M^[19]等研究发现,加入Nd后的铸态Mg-8Gd-xNd($x=0, 1, 2, 3$)-0.6Zr合金时效硬化行为和力学性能显著增强(在230℃时具有高的时效硬化响应),显微硬度随着Nd含量的增加而提高。Mg-10Gd(或Dy)-3Nd-Zr合金由于高温强度高,具有比AZ91D合金更好的耐蚀性,成为有希望应用于汽车发动机零件的新合金^[20]。

在Mg-Gd合金基础上,加入少量的Er, Ho等重稀土元素可以进一步提高合金的析出强化效果。Mg-8Gd-0.6Zr合金分别加入3% Er(质量分数)、3% Ho(质量分数)后,峰时效硬度分别提高30%和24%,室温下抗拉强度和屈服强度分别为261, 173 MPa和279, 175 MPa; 250℃时分别为203, 122 MPa和191 MPa, 131 MPa。强度提高的原因是由于析出了细小的 β' -Mg₁₅(Gd, Er)₃/Mg₁₅(Gd, Ho)₃亚稳相^[21-22]。

在Mg-Gd合金基础上,加入一定量Y, Zr(或Mn元素)开发的Mg-Gd-Y(-Zr/Mn)合金系,具有优秀的高温强度、抗蠕变性能及耐热性能以及良好的塑性和耐腐蚀性等,已成为目前世界上高强度铸造和变形镁合金系之一。

Drits M E^[23]等研究Mg-10Gd-0.6Mn-Y合金发现,随着Y含量增加至8%Y(质量分数)时,合金强度一直提高,而延伸率却一直下降,含8%Y(质量分数)时合金的伸长率下降到未加入Y时的50%。为了保持强度和延伸率的匹配, Mg-10Gd-0.6Mn-Y合金的Y含量最好为4%~6%(质量分数)。前苏联的Rokhlin L L^[24]等研发的Mg-10Gd-5Y-0.5Mn合金在热挤压态(挤压比 $\lambda=34.8$)-T5态的室温抗拉强度为400~435 MPa,屈服强度为345~385 MPa,但是室温伸长率仍然很低,只有4%。

Mg-Gd-Y-Zr合金系作为一种高强耐热镁合金,在研究和实际应用中受到越来越多的关注。Wang J^[25]等研究Mg-10Gd-5Y-0.4Zr合金在峰时效表现出的最大抗拉强度和屈服强度分别为:室温时为302, 289 MPa; 250℃时为340, 267 MPa。Anyanwu I A等^[26]使用Zr代替Mn,研究Mg-10Gd-3Y-0.4Zr合金发现:经过热轧制和时效处理后室温伸长率达到了5%,但是,最高抗拉强

度不足 400 MPa。张新明^[27-28]等研究了在 Mg-9Gd-4Y 合金中添加 Mn 和 Zr 对合金的晶粒细化效果的影响,并侧重合金的变形行为,其中, Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金具有最高的室温拉伸性能,为 $R_m = 370$ MPa, $R_{p0.2} \approx 350$ MPa, $A = 3.5\%$, 并表现出高温超塑性。何上明^[29]研究了 Mg-(6~12) Gd-(1~3) Y-Zr 合金的显微组织、力学性能、蠕变性能、耐蚀性能和断裂行为等。通过常规方法开发的高强度耐高温 Mg-12Gd-3Y-Zr 变形镁合金,热挤压后采取应变时效处理,其室温力学性能最高可达 $R_m = 491$ MPa, $R_{p0.2} = 436$ MPa, $A = 3\% \sim 6\%$ 。Mg-Gd-Y-Zr 合金系的高温稳定性非常好,在 200~250 °C 之间仍具有良好的力学性能。GW123K 和 GW102K 合金的瞬间高温拉伸强度高于 2618 耐热铝合金和 WE54 商业耐热镁合金。此外,该合金系具有很好的抗蠕变性能及抗腐蚀性能。目前,该合金已开发应用于导弹尾翼、高速列车用大承载型材、直升机机匣等部件。

在 Mg-RE(-Zr) 合金中加入微量的 Zn, Ag 元素可以提高合金的固溶强化和析出强化效果,从而进一步改善合金的性能。Nie J F^[30-32]在 Mg-6Gd-Zr 合金中加入 1%~2% Zn(质量分数)后,显著提高了其室温强度(铸造 T6 态的最高抗拉强度为 213 MPa,屈服强度约为 137 MPa,伸长率为 7%)和 175 °C 时的蠕变强度,这与加入 Zn 后使得 Mg₅Gd 分布相致密均匀有关。Mg-Gd-Y 合金加入 Zn 后,降低了 Gd, Y 的固溶度,使得第二相的体积分增加,由骨骼状变为相互连结的网状^[33]。在 Mg-9Gd-3Y-0.5Zr 合金中添加 0.6% Zn(质量分数)元素后,经过挤压变形和后续时效处理,其性能得到进一步改善,室温力学性能高达: $R_m = 430$ MPa, $R_{p0.2} = 375$ MPa, $A = 9.5\%$ ^[34]。赵政^[35]等在 Mg-Gd-Y-Zr 合金的基础上,开发了 Mg-Gd-Y-Ag-Zr 高强度铸造镁合金。通过优化合金成分及热处理工艺, GWQ832K 合金具有最佳的室温力学性能: $R_m = 402$ MPa, $R_{p0.2} = 268$ MPa, $A = 4.85\%$, 明显优于 Mg-Al 和 Mg-Zn 等非稀土铸造镁合金。这主要是因为除了 Gd/Y 显著的固溶强化和时效强化以外, Ag 元素的加入,可以提高合金的时效峰值硬度,缩短峰时效时间,在提高合金强度的同时,还能改善塑性。可以设想通过进一步调控合金的成分及热处理工艺等手段,有望制备出更高强度的铸造镁合金,从而扩大其应用范围。

3.2 含 LPSO 结构的稀土镁合金

近年来镁合金研究的一个重要发现是在 Mg-RE (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) 镁合金中加入一定量的 Zn 或 Cu 或 Ni 元素,会形成 LPSO 结构^[36-62]。LPSO 结构是近年来学术界的一个研究热点,研究者认为此结

构可以进一步提高合金的强度和韧性,其作用和机制日益受到研究者的重视,值得深入研究。

Mg-RE-Zn/Cu/Ni 合金系受合金成分、凝固条件、热处理及变形工艺等因素影响,导致层片状 LPSO 结构多型体种类繁多,目前在镁合金中已发现形成了 6H, 10H, 14H, 18R 及 24R^[41-54] 5 种不同类型的 LPSO 结构。若根据铸态 Mg-RE (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) -Zn/Cu/Ni 合金系中有无 LPSO 结构,可以将其分为 2 类^[42-54]: 第 1 类包括 Mg-RE-Zn (RE = Y, Dy, Ho, Er, Tm, Gd) 合金,在铸态合金中存在 LPSO 结构;第 2 类包括 Mg-RE-Zn (RE = Tb) 合金,在铸态合金中形成具有 fcc 结构的共晶次生相,而并未发现 LPSO 结构,但在进行高温固溶处理后则会形成 LPSO 结构。

目前,关于 Mg-RE-Zn/Cu/Ni 合金系中 LPSO 结构的研究主要集中在 Mg-Y-Zn/Cu/Ni, Mg-Y-Gd-Zn, Mg-Gd-Zn/Cu 和 Mg-Gd-Y-Zn 及其合金系中,下面将分别介绍 LPSO 结构的研究现状及趋势。

3.2.1 Mg-Y-Zn 合金中的 LPSO 结构

在 Mg-Y-Zn 合金中,通过快速凝固粉末冶金、快速凝固甩带、快速凝固铜模铸造和传统铸锭冶金制备方法,可以形成 6H, 10H, 14H, 18R 及 24R^[36-45] 5 种不同类型的 LPSO 结构。通过传统铸锭冶金制备的铸态 Mg-Y-Zn 合金,晶界处的共晶次生相为层片状 X-Mg₁₂ZnY 相,此相具有 18R-LPSO 结构(最早于 1994 年由罗治平等标定的^[37]),如图 1a 所示^[36],而晶内会形成层片状 6H-LPSO 结构^[36]。Mg-Y-Gd-Zn-Zr 合金 OM 组织如图 1b 所示^[8]。

Kawamura Y 等^[38]采用快速凝固粉末冶金工艺制备了 Mg₉₇Y₂Zn₁ 合金,室温力学性能最高达: $R_m = 628$ MPa, $R_{p0.2} = 610$ MPa, HV = 136 MPa, $A = 5.0\%$,这是目前制备的一种强度最高并具有较高耐腐蚀能力的新型镁合金。具有如此优异的力学性能被认为除与细晶强化、固溶强化、Mg₂₄Y₅ 的弥散强化有关之外,合金中的 LPSO 结构起到了很重要的作用。

陈彬^[36]采用普通熔铸工艺结合等通道角挤压(Euqal Channel Angular Extrusion, ECAE)等其他工艺制备了 Mg_{95.5}Y₃Zn_{1.5}合金,其室温力学性能可达 $R_m = 472.7$ MPa, $R_{p0.2} = 444.6$ MPa 及 $A = 6.24\%$ 。分析强度高的主要原因是 18R-LPSO 结构的 X-Mg₁₂ZnY 相强化、6H-LPSO 结构强化、细晶强化及变形强化等复合强化的结果。

3.2.2 Mg-Y-Gd-Zn 合金中的 LPSO 结构

高岩^[8]研究了 Mg-(8~14) Y-5Gd-(0~3) Zn-0.5Zr 合金微观组织和力学行为的关系,并在此基础上重点研究了 Mg-10Y-5Gd-2Zn-0.5Zr (Mg_{94.96}Y_{3.15}Gd_{0.89}Zn_{0.86}

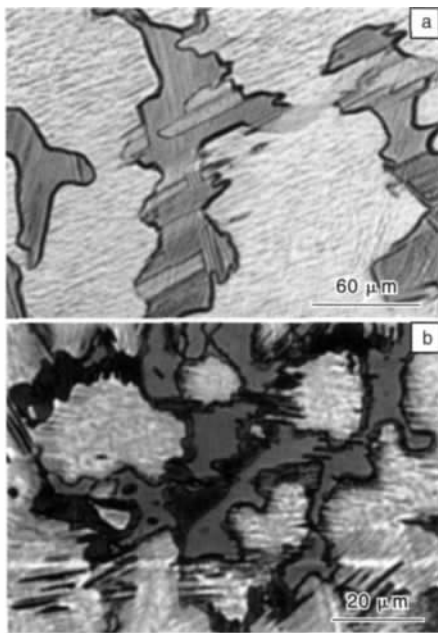


图1 铸态 Mg-Y-Zn (a) 和 Mg-Y-Gd-Zn-Zr 合金 (b) OM 组织
Fig. 1 OM images of as-cast Mg-Y-Zn and Mg-Y-Gd-Zn-Zr alloys:
(a) $\text{Mg}_{95.5}\text{Y}_3\text{Zn}_{1.5}$, (b) $\text{Mg}_{94.96}\text{Y}_{3.15}\text{Gd}_{0.89}\text{Zn}_{0.86}\text{Zr}_{0.15}$

$\text{Zr}_{0.15}$) 合金的微观组织和热处理工艺、力学性能和高温蠕变行为。研究表明: 当 Zn 加入量大于 0.5% (质量分数) 时, Mg-Y-Gd-Zn-Zr 合金晶界处共晶次生相为具有 18R-LPSO 结构的层片状 $X\text{-Mg}_{12}\text{ZnY}$ 相和 $\text{Mg}_{24}(\text{GdYZn})_5$ (如图 1b 所示); 而晶内的层片状 LPSO 结构为 6H 类型 (畸变的 6H 类型)。因此, 在 Mg-Y-Zn(-Zr) 合金中, 少量 Gd 元素的加入并未改变铸态合金的 LPSO 结构类型; 适量 Zn 元素的加入可以显著提高 Mg-10Y-5Gd-0.5Zr 合金的高温蠕变性能, 这与形成的 X 相以及晶内的 LPSO 结构有关。

3.2.3 Mg-Gd-Zn 合金中的 LPSO 结构

长期以来, 关于铸态 Mg-Gd(-Zr)^[16-17]、Mg-Gd-Zn^[30-32,42-48] 合金 (铸态 $\text{Mg}_{97}\text{Gd}_2\text{Zn}_1$ ^[42-46]、 $\text{Mg}_{96.5}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1$ ^[47]) 的报道中都没有发现 14H-LPSO 结构的形成, 而只在合金随后的固溶处理或时效处理中发现了 LPSO 结构。然而, 吴玉娟等学者^[49-54]近期的研究打破了这一长期认识, 该课题组在铸态 $\text{Mg}_{96.5}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1$ ^[49-50]、 $\text{Mg}_{96.32}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1\text{Zr}_{0.18}$ ^[49,51-53] 和 $\text{Mg}_{96.82}\text{Gd}_2\text{Zn}_1\text{Zr}_{0.18}$ ^[49,54] 合金的基体内部首次发现了层片状 14H-LPSO 结构。研究发现 (如图 2^[49,53] 和图 3^[49,52]): 铸态 Mg-Gd-Zn(-Zr) 合金的微观组织主要组成为 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体、晶内层片状结构和晶界处树枝状 [$\alpha\text{-Mg} + \beta\text{-(Mg, Zn)}_3\text{Gd}$] 共晶组织, 如图 2a 所示; 通过选区电子衍射分析, $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒具有 2H 类型 HCP 结构, 如图 3c 所示, 并确定在 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒内部发现了一种不同于 $\alpha\text{-Mg}$ (2H-Mg) 晶粒的层片状结构, 即 14H-LPSO 结构, 如图 3d 所示。

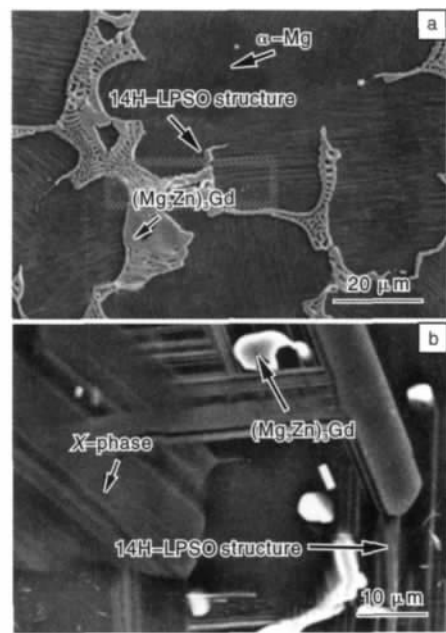


图2 $\text{Mg}_{96.32}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1\text{Zr}_{0.18}$ 合金的 SEM 形貌: (a) 铸态, (b) 固溶态
Fig. 2 SEM images of $\text{Mg}_{96.32}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1\text{Zr}_{0.18}$ alloy: (a) as-cast and (b) solution-treated at 500 °C for 35 h (T4)

吴玉娟首次发现铸态 Mg-Gd-Zn(-Zr) 合金经过固溶处理后, 发生 β 相 \rightarrow X 相的固态相变 (如图 2b 所示)。 X 相具有 14H-LPSO 结构, 成分为 $\text{Mg-(}8.37 \pm 1.0\text{)\% Zn-(}11.32 \pm 1.0\text{)\% Gd}$ (原子分数)^[52]。

3.2.4 Mg-Gd-Y-Zn 合金中的 LPSO 结构

在 Mg-Gd-Zn(-Zr) 合金中添加 Y 元素形成的 Mg-Gd-Y-Zn(-Zr) 合金系, 在铸态下也会形成 LPSO 结构。目前, 已在铸态 $\text{Mg-12Gd-4Y-1Zn-0.5Zr}$ (质量分数)^[48]、 $\text{Mg-2.0Gd-1.2Y-(}0.1 \sim 2\text{)\% Zn-0.2Zr}$ (原子分数)^[56-59] 等合金中发现了 14H-LPSO 结构。Okubo Y. 等^[56]发现 $\text{Mg-2.0Gd-1.2Y-0.75Zn-0.2Zr}$ (原子分数) 合金经过轧制并进行 T6 (500 °C \times 12 h + 225 °C \times 16 h) 处理后, 具有最高的综合室温力学性能: $R_m = 450$ MPa, $R_{p0.2} \approx 375$ MPa, $A = 10\%$ 。在 Mg-Gd-Y-Zn(-Zr) 合金系, 发现和 Mg-Gd-Zn(-Zr) 合金系一样, 铸态下只在晶内形成 14H-LPSO 结构; 经过固溶处理后, 会形成 X 相, 在结构上与 Mg-Gd-Zn(-Zr) 合金的 X 相一样也具有 14H-LPSO 结构; 而成分上有差异, 含 Gd, Y, Zn, Mg 元素 (具体成分正在研究中)。

总之, Mg-Gd-Zn(-Zr) 和 Mg-Gd-Y-Zn(-Zr) 合金系中的层片状 14H-LPSO 结构均来源于以下 2 种方式: 一种形成于晶粒内部的 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体中 (铸态); 另一种形成于晶界处的 X 相中 (T4 态)。而铸态 Mg-Y-Zn(-Zr) 和 Mg-Y-Gd-Zn(-Zr) 合金系中的层片状 LPSO 结构来源于 2 种方

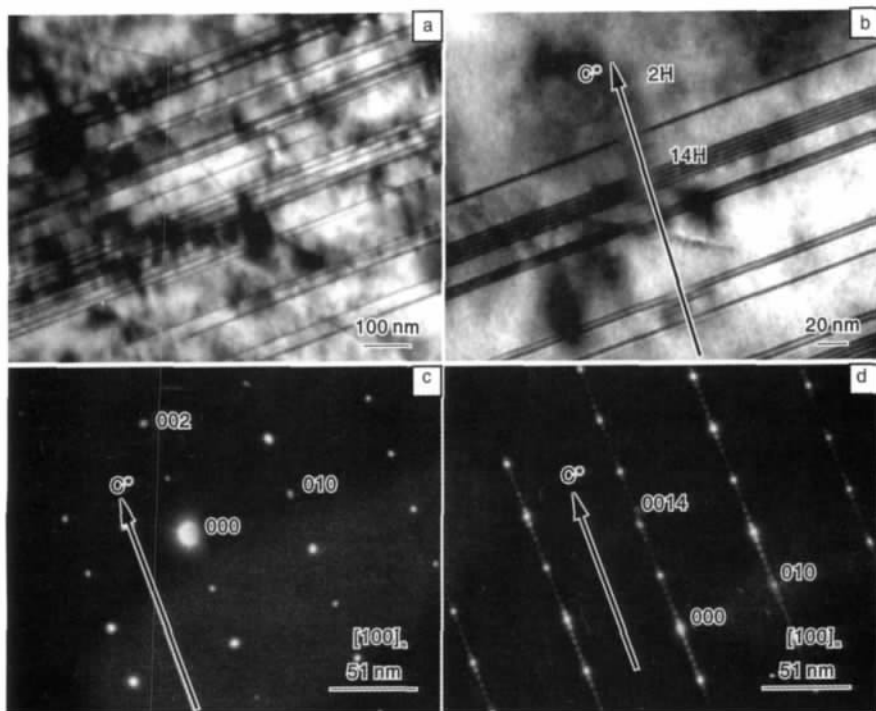


图 3 铸态 Mg-Gd-Zn(-Zr) 合金中层片状结构的 TEM 形貌 (a, b) 和 2H-Mg 及 14H-LPSO 结构选区电子衍射花样 (c, d)

Fig. 3 TEM images (a, b) and SAED patterns of the lamellar 2H-Mg and the 14H-LPSO structure with electron beam // $[100]_{\alpha}$ (c, d) in the as-cast Mg-Gd-Zn(-Zr) alloys

式: 一种为晶粒内部的 α -Mg 固溶体中的 6H-LPSO 结构; 另一种存在于晶界处的 $X\text{-Mg}_{12}\text{ZnY}$ 相 (18R-LPSO 结构)。

3.2.5 Mg-RE-Zn(-Zr) 合金中 LPSO 结构和时效相共存

在对 Mg-RE-Zn(-Zr) 合金时效处理时, 可以实现 LPSO 结构和时效相共存。如: 在 Mg-Gd-Zn-Zr 合金中, 晶内 14H-LPSO 结构在时效前的铸态 (图 2a) 就已经存在, 并仍存在于时效前的 T4 态 (图 2b) 中。在随后的峰时效处理中, 晶内 LPSO 结构未发生结构类型的改变, 仍为 14H 类型^[49,53], 如图 4c, d 所示。在与层片状 LPSO 结构间隔平行的 α -Mg 晶粒内部会析出密集分布的 β' 和 β_1 相^[49,53], 如图 4a ~ d 所示。因此, 晶内 LPSO 结构并不是在时效过程中由 β_1 相转化而来的。

吴玉娟^[49]通过传统铸锭工艺的优化, 制备出的 Mg-Gd-Zn-Zr 合金具有较高的室温和高温强韧性, 其室温力学性能为 $R_m = 448.70 \text{ MPa}$, $R_{p0.2} = 370.39 \text{ MPa}$, $HV = 114 \text{ MPa}$, $A = 9.16\%$; 在 300°C 以下, 合金具有很好的耐热性, 其中, 热挤压 T5 态合金 300°C 的抗拉强度高达 283.4 MPa 。该合金的高强韧性来源于层片状 LPSO 结构 (和层错) 强韧化、时效析出相 (β' 、 β_1 相) 强化、固溶强化、细晶强化、变形强化等复合强韧化因素综合作用的结果。

4 高性能稀土镁合金应用和存在的问题

镁资源丰富, 镁合金的应用研究和开发符合汽车、电子和航空航天工业等领域的发展要求, 有着广阔的应用前景。超高强度镁合金在我国的研究工作刚刚起步, 为了发展我国航空航天技术, 特别是载人飞行器和空间实验室, 研究和开发超高强度镁合金具有重要的现实意义。镁合金因可减轻发动机零件重量正日益受到汽车工业的重视。但是生产出在高温下仍能保持好的强度性能且易于成型的镁合金颇为困难。因此, 当务之急是生产出高强度高韧性耐热镁合金, 从而满足实际生产的需要。开发和制备含 LPSO 结构的 Mg-RE-Zn-Zr 系变形镁合金将是高强韧高温变形镁合金的一个重要发展方向, 将在航空航天、电子、汽车、通讯等领域得到广泛应用。

目前, 镁合金进一步发展所面临的主要问题有: 如何提高镁合金的强度及韧性; 如何提高镁合金的高温抗蠕变性能; 开发新的镁合金表面处理技术, 使镁合金零部件耐腐蚀性能进一步提高等。虽然目前已有许多方法用于提高镁合金的强韧化性能、抗蠕变性能, 和表面性能, 但对其作用机理、工艺性能等研究不成熟。以上这些问题的解决对于镁合金的进一步发展十分重要。

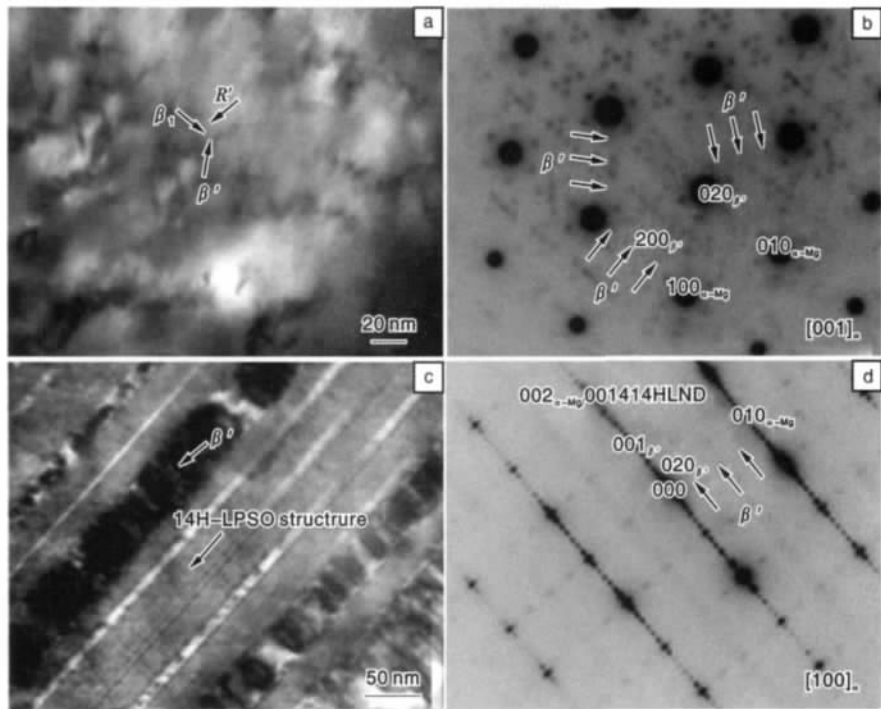


图4 T6态 $\text{Mg}_{96.32}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1\text{Zr}_{0.18}$ 合金电子束 $\vec{B} // [001]_{\alpha}$ 和 $\vec{B} // [100]_{\alpha}$ 的2种取向的TEM像和选区电子衍射花样

Fig. 4 TEM images (a, c) and corresponding SAED patterns with electron beam $\vec{B} // [001]_{\alpha}$ (b) and $\vec{B} // [100]_{\alpha}$ (d) of the T6-treated $\text{Mg}_{96.32}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1\text{Zr}_{0.18}$ alloy

5 总结与展望

为了满足我国航空航天、电子、汽车、通讯等领域的需要,发挥我国稀土大国的优势,应从追求高强、耐热、耐蚀等高性能的原则出发,充分发挥稀土的潜能、开发新型耐热稀土镁合金和相应的生产工艺。

高强度高韧性镁合金的设计和开发已经成为当前乃至未来的一个重要研究发展方向。寻找有效的强韧化相、强韧化结构及其控制手段是研究开发高强度高韧性镁合金的关键性基础问题,需要综合研究在平衡和非平衡态下的合金成分、微观结构及晶体缺陷与析出相之间的交互作用机理,从而探索镁合金强韧化途径与控制手段,为研究开发高强度高韧性镁合金提供有效的理论指导。具体工作如下:

(1) 进一步研究稀土元素对镁合金的强韧化、耐腐蚀和抗蠕变的作用机制;

(2) 优化稀土镁合金系,研究多组元稀土元素对镁合金的复合强韧化作用,开发高强韧稀土镁合金系;

(3) 采用先进的合金制备工艺,通过改变压铸、快速凝固、深度塑性变形工艺以及形变热处理等手段,进一步提高稀土镁合金的性能;

(4) 降低成本,研究微合金化元素对稀土镁合金的作用,用微合金化元素替代部分稀土元素,开发低成本

高性能稀土镁合金成为当前的研究重点。

参考文献 References

- [1] Xu Guangxian (徐光宪). *Rare Earth (稀土)* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 475–485.
- [2] Liu Guanghua (刘光华). *Rare Earth Materials and Application Technique (稀土材料与应用技术)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] Guo Xutao (郭旭涛), Li Peijie (李培杰), Zeng Daben (曾大本), et al. 稀土在耐热镁合金中的作用 [J]. *Rare Earth (稀土)*, 2002, 23(2): 63–67.
- [4] Chen Zhenhua (陈振华). *Deformation Magnesium Alloy (变形镁合金)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [5] Nie J F, Muddle B C. Precipitation in Magnesium Alloy WE54 during Isothermal Ageing at 250 °C [J]. *Scripta Materialia*, 1999, 40(10): 1 089–1 094.
- [6] Antion C, Donnadieu P, Perrard F, et al. Hardening Precipitation in a Mg-4Y-3RE Alloy [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(18): 5 335–5 348.
- [7] Mordike B L. Creep-Resistant Magnesium Alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 224: 103–111.
- [8] Gao Yan (高岩). *Microstructure, Properties and Creep Behavior of Mg-Y-Gd-Zn-Zr Alloys (Mg-Y-Gd-Zn-Zr 镁合金组织、性能及其蠕变行为研究)* [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.

- [9] Carnahan R D, Decker R F, Vining R, *et al.* Influence of Solid Fraction on the Shrinkage and Physical Properties of Thixomolded Mg Alloys [J]. *Die Casting Engineer*, 1996(526): 54–59.
- [10] Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagrams* [M]. Metals Park (OH): ASM International, 1986.
- [11] Drits M E, Sviderkaya Z A, Rokhlin L L, *et al.* Effect of Alloying on Properties of Mg-Gd Alloys [J]. *Metallovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov*, 1979, 11: 62–64.
- [12] Rokhlin L L, Nikitina N I. Electron-Microscopic Investigation of the Structure of a Precipitated Supersaturated Mg-22wt. % Gd Solid Solution [J]. *Fizika Metallov I Metallovedenie*, 1986, 62(4): 781–787.
- [13] Shigeharu K, Shigeru I, Kiyooki O, *et al.* Age Hardening Characteristics and High Temperature Strength of Mg-Gd and Mg-Tb Alloys [J]. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 1992, 42(12): 727–733.
- [14] Shigeru I, Yuii N, Shigeharu K, *et al.* Age Hardening Characteristics and High Temperature Tensile Properties of Mg-Gd and Mg-Dy Alloys [J]. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 1994, 44(1): 1–8.
- [15] Shigeharu K, Shigeru I, Shigeharu K, *et al.* Effect of Yttrium and Neodymium Additions on Aging Characteristics and High Temperature Tensile Properties of Mg-40Gd and Mg-40Dy Alloys [J]. *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 1994, 44(10): 549–554.
- [16] Cízek J, Procházka I, Smola B, *et al.* Influence of Deformation on Precipitation Process in Mg-15 wt. % Gd Alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 430(1–2): 92–96.
- [17] Xiao Yang (肖阳), Zhang Xinming (张新明), Chen Jianmei (陈健美), *et al.* Mg-15Gd-0.6Zr 合金的组织与力学性能 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2006, 16(11): 1888–1894.
- [18] Gao X, He S M, Zeng X Q, *et al.* Microstructure Evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr (wt. %) Alloy during Isothermal Aging at 250 °C [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 431: 322–327.
- [19] Peng Q M, Wu Y M, Fang D Q, *et al.* Microstructures and Mechanical Properties of Mg-8Gd-0.6Zr-xNd ($x = 0, 1, 2$ and 3 mass %) Alloys [J]. *Journal of Material Science*, 2007, 42(11): 3908–3913.
- [20] Wang Qudong (王渠东). 稀土在铸造镁合金中的应用 [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys* (特种铸造及有色合金, 2002 年压铸专刊), 2002: 292–296.
- [21] Peng Q M, Dong H W, Wang L D, *et al.* Aging Behavior and Mechanical Properties of Mg-Gd-Ho Alloys [J]. *Material Character*, 2008, 59(8): 983–986.
- [22] Peng Q M, Dong H W, Wang L D, *et al.* Age Hardening and Mechanical Properties of Mg-Gd-Er Alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 456(1–2): 395–399.
- [23] Drits M E, Sviderkaya Z A, Rokhlin L L, *et al.* Effect of Alloying on the Properties of Mg-Gd Alloys [J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1979, 21(11): 887.
- [24] Rokhlin L L. *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals* [M]. London: Taylor and Francis, 2003.
- [25] Wang J, Meng J, Zhang D P, *et al.* Effect of Y for Enhanced Age Hardening Response and Mechanical Properties of Mg-Gd-Y-Zr Alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 456(122): 78–84.
- [26] Anyanwu I A, Kamado S, Kojima Y. Aging Characteristics and High Temperature Tensile Properties of Mg-Gd-Y-Zr Alloys [J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(7): 1206–1211.
- [27] Zhang Xinming (张新明), Xiao Yang (肖阳), Chen Jianmei (陈健美), *et al.* 挤压温度对 Mg-9Gd-4Y-0.6Zr 合金组织与力学性能的影响 [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (中国有色金属学报), 2006, 16(3): 518–523.
- [28] Peng Z K, Zhang X M, Chen J M, *et al.* Grain Refining Mechanism in Mg-9Gd-4Y Alloys by Zirconium [J]. *Materials Science and Technology*, 2005, 21(6): 722–726.
- [29] He Shangming (何上明). *Study on the Microstructural Evolution, Properties and Fracture Behavior of Mg-Gd-Y-Zr(-Ca) Alloys* (Mg-Gd-Y-Zr(-Ca) 合金的微观组织演变、性能和断裂行为研究) [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [30] Nie J F, Gao X, Zhu S M. Enhanced Age Hardening Response and Creep Resistance of Mg-Gd Alloys Containing Zn [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(9): 1049–1053.
- [31] Gao X, Nie J F. Enhanced Precipitation-Hardening in Mg-Gd Alloys Containing Ag and Zn [J]. *Scripta Materialia* 2008, 58: 619–622.
- [32] Nie J F, Oh-ishi K, Gao X, *et al.* Solute Segregation and Precipitation in a Creep-Resistant Mg-Gd-Zn Alloy [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(20): 6061–6076.
- [33] Li Jiehua (李杰华), Jie Wanqi (介万奇), Yang Guangli (杨光昱), *et al.* 合金化元素 Zn 对 GW 系镁合金组织和力学性能的影响 [J]. *Acta Metallurgical Sinica* (金属学报), 2007, 43(10): 1077–1081.
- [34] Yang Z, Li J P, Guo Y C, *et al.* Precipitation Process and Effect on Mechanical Properties of Mg-9Gd-3Y-0.6Zn-0.5Zr Alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 454–455: 274–280.
- [35] Zhao Zheng (赵政). *Development and Research of High-Strength Cast Rare-Earth Magnesium Alloy* (高强度铸造镁重稀土合金的开发与研究) [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.
- [36] Chen Bin (陈彬). *High Strength Mg-Y-Zn Alloys* (高强度 Mg-Y-Zn 镁合金的研究) [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [37] Luo Z P, Zhang S Q, Tang Y L. Microstructure of Mg-Zn-Zr-RE Alloys with High RE and Low Zn Contents [J]. *Journal of Alloys*

- and Compounds*, 1994, 209: 275–278.
- [38] Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A, *et al.* Rapidly Solidified Powder Metallurgy $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ Alloys with Excellent Tensile Yield Strength above 600 MPa [J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(7): 1172–1176.
- [39] Yoshimoto S, Yamasaki M, Kawamura Y. Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Mg-Zn-Y Alloys with 14H Long Period Ordered Structure [J]. *Materials Transactions*, 2006, 47(4): 959–965.
- [40] Itoi T, Seimiya T, Kawamura Y, *et al.* Long Period Stacking Structures Observed in $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ Alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(2): 107–111.
- [41] Matsuda M, Ii S, Kawamura Y, *et al.* Variation of Long-Period Stacking Order Structures in Rapidly Solidified $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 393: 269–274.
- [42] Kawamura Y, Yoshihito M, Takayoshi Y, *et al.* Structure and Mechanical Properties of Rapidly Solidified $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ Alloys [J]. *Materials Science Forum*, 2003, 419–422: 751–756.
- [43] Kawamura Y, Yamasaki M, Formation and Mechanical Properties of $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ Alloys with Long-Period Stacking Ordered Structure [J]. *Materials Transactions*, 2007, 48(11): 2986–2992.
- [44] Amiya K, Ohsuna T, Inoue A. Long-Period Hexagonal Structures in Melt-Spun $\text{Mg}_{97}\text{Ln}_2\text{Y}_1$ (Ln = Lanthanide Metal) Alloys [J]. *Materials Transactions*, 2003, 44: 2151–2156.
- [45] Yamasaki M, Sasaki M, Nishijima M, *et al.* Formation of 14H Long Period Stacking Ordered Structure and Profuse Stacking Faults in Mg-Zn-Gd Alloys during Isothermal Aging at High Temperature [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 6798–6805.
- [46] Nishijima M, Hiraga K, Yamasaki M, *et al.* The Structure of Guinier-Preston Zones in an Mg-2at% Gd-4at% Zn Alloy Studied by Transmission Electron Microscopy [J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(1): 227–229.
- [47] Yamasaki M, Anan T, Yoshimoto S, *et al.* Mechanical Properties of Warm-Extruded Mg-Zn-Gd Alloy with Coherent 14H Long Periodic Stacking Ordered Structure Precipitate [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53: 799–803.
- [48] Li J P, Yang Z, Liu T, *et al.* Microstructures of Extruded Mg-12Gd-4Zn-0.5Zr and Mg-12Gd-4Y-4Zn-0.5Zr Alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56: 137–140.
- [49] Wu Yujuan(吴玉娟). *Study on the Formation and Strengthening-Toughening Mechanism of Long Period Stacking Order Structure in Mg-Gd-Zn(-Zr) Alloys*(Mg-Gd-Zn(-Zr) 镁合金中周期堆垛有序结构的形成及强韧化机理研究) [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.
- [50] Wu Y J, Zeng X Q, Lin D L, *et al.* The Microstructure Evolution with Lamellar 14H-Type LPSO Structure in an $\text{Mg}_{96.5}\text{Gd}_{2.5}\text{Zn}_1$ Alloy during Solid Solution Heat Treatment at 773 K [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 447: 193–197.
- [51] Wu Y J, Peng L M, Lin D L, *et al.* A High-Strength Extruded Mg-Gd-Zn-Zr Alloy with Superplasticity [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(12): 1–7.
- [52] Ding W J, Wu Y J, Peng L M, *et al.* Formation of 14H-Type Long Period Stacking Ordered Structure in the As-Cast and Solid-Solution-Treated Mg-Gd-Zn-Zr Alloys [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(5): 1842–1854.
- [53] Zeng xiaoqin(曾小勤), Wu Yujuan(吴玉娟), Peng Liming(彭立明), *et al.* Mg-Gd-Zn-Zr 合金中 LPSO 结构研究 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2010, 46, 9: 1041–1046.
- [54] Wu Y J, Lin D L, Zeng X Q, *et al.* Formation of a Lamellar 14H-Type Long Period Stacking Ordered Structure in an As-Cast Mg-Gd-Zn-Zr Alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44: 1607–1612.
- [55] Li D J, Zeng X Q, Dong J, *et al.* Microstructure Evolution of Mg-10Gd-3Y-1.2Zn-0.4Zr Alloy during Heat-Treatment at 773 K [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 447: 164–169.
- [56] Okubo Y, Shiono M, Kamado S. Improvement of Tensile Properties of Mg-Gd-Y-Zn Alloys Containing Long Period Stacking Order Structure by Optimizing Alloy Compositions [J]. *Materials Science Forum*, 2005, 419–422(1): 43–46.
- [57] Honma T, Ohkubo T, Kamado S, *et al.* Effect of Zn Additions on the Age-Hardening of Mg-2.0Gd-1.2Y-0.2Zr Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 137–140.
- [58] Ozaki T, Kuroki Y, Abe M. The Relationship between Mechanical Properties and Microstructure of Mg-Gd-Y-Zn Alloys Castings [J]. *Materials Science Forum*, 2005, 419–422(1): 113–116.
- [59] Yamada K, Okubo Y, Shiono M, *et al.* Alloy Development of High Toughness Mg-Gd-Y-Zn-Zr Alloys [J]. *Materials Transactions*, 2006, 47(4): 1066–1070.
- [60] Kawamura Y, Kasahara T, Izumi S, *et al.* Elevated Temperature $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Cu}_1$ Alloy with Long Period Ordered Structure [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55: 453–456.
- [61] Matsuura M, Konno K, Yoshida M, *et al.* Amorphous Particles Embedded in HCP Mg Grains of Melt-Quenched $\text{Mg}_{98}\text{Cu}_1\text{Gd}_1$ Alloys [J]. *Materials Transactions*, 2008, 49(2): 387–389.
- [62] Itoi T, Takahashi K, Moriyama H, *et al.* A High-Strength Mg-Ni-Y Alloy Sheet with a Long-Period Ordered Phase Prepared by Hot-Rolling [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 59(10): 1155–1158.