

# 镁合金熔炼的热力学

陈健美<sup>1, 2</sup>, 张新明<sup>1</sup>, 邓运来<sup>1</sup>, 肖 阳<sup>1</sup>, 熊创贤<sup>1, 2</sup>, 蒋 浩<sup>1</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;  
2. 湖南涉外经济学院 机械工程系, 湖南 长沙, 410012)

**摘要:** 根据与镁合金化有关的金属元素的热力学数据, 绘制与镁合金制备相关的金属氧化物、氯化物和氟化物的生成自由能随温度变化的关系图。从物理化学的角度, 研究采用熔剂法制备镁合金铸锭熔剂处理的热力学原理, 为合理选择熔剂配方提供理论依据。对稀土镁合金合金化存在的熔剂制备问题进行研究, 指出了解决问题的方法。

**关键词:** 镁合金; 自由能; 稀土金属; 熔剂; 熔炼; 精炼; 合金化

中图分类号: TG146 文献标识码: A 文章编号: 1672-7207(2006)03-0427-06

## Thermodynamics of melding and refining of magnesium alloys

CHEN Jianmei<sup>1, 2</sup>, ZHANG Xinming<sup>1</sup>, DENG Yunlai<sup>1</sup>,  
XIAO Yang<sup>1</sup>, XIONG Chuangxian<sup>1, 2</sup>, JIANG Hao<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;  
2. Department of Mechanical Engineering, Hunan International Economics University, Changsha 410012, China)

**Abstract:** The diagrams showing relations of formation free energy of the oxide, chloride and fluoride against temperature related to foundry of magnesium alloys were presented according to the thermo-dynamic data for magnesium alloying. On the physical and chemical background of melting and refining of magnesium alloys prepared by the flux treatment method, the thermodynamical principles were analyzed for the theoretic foundation of choosing flux rationally. The existing questions of preparing fluxes during melting, alloying and refining of the rare earth magnesium alloys were particularly analyzed, and the solution was presented.

**Key words:** magnesium alloys; free energy; rare earth metal; fluxes; melting; refining; alloying

近年来, 为了满足航空航天工业和汽车工业减重节能的要求, 人们着手对稀土镁合金进行研究<sup>[1-6]</sup>。含重稀土镁合金具有良好的耐热、耐腐蚀和抗蠕变性能<sup>[7]</sup>。然而, 由于镁的物理性质和化学性质具有特殊性, 其冶炼、合金化熔炼和精炼与铝合金相比都较困难。为了对镁及其合金进行加工, 必须了解镁与金属形成化合物的相对自由能。这些

自由能近似反映化学过程的几个方面: 哪些金属氯化物不能被镁还原, 因而可作为熔剂成分; 哪些化合物可被镁还原, 因而可作为潜在的合金化剂; 哪些金属可通过熔剂处理从镁合金液中除去; 哪些金属卤化物和氧化物可作为熔剂混合物的成分, 为镁合金的熔炼和精炼提供理想的物理和化学性能。虽然已开发镁合金熔炼的气氛保护法, 但“熔剂法”由

收稿日期: 2005-11-25

基金项目: 国防预研基金资助项目(51412020304QT7106); 国防“863”计划项目(03AA741043); 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY4051)

作者简介: 陈健美(1957-), 男, 湖南益阳人, 高级工程师(研究员级), 博士, 从事耐热镁合金研究

通讯作者: 陈健美, 男, 博士; 电话: 0731-8830265(0); E-mail: jianmei\_chen@yahoo.com.cn

于具有简便性、经济性,目前,镁合金回收仍利用“熔剂法”。为此,作者从镁的合金化、熔炼和精炼的过程中存在的热力学现象入手,阐述采用“熔剂法”制备镁合金铸锭的方法。

## 1 金属卤化物和氧化物的生成自由能曲线

鉴于镁合金的化学活性、氧化膜特征和对氧、氮等非金属有极强的亲和力,对镁的冶炼及镁合金的合金化、熔炼和精炼都需要进行保护。目前,制备镁合金的保护方法有 3 种,即熔剂法、气氛保护法和添加合金元素阻燃法。熔剂法是传统方法,与气氛保护法相比,无需复杂的配套设备。在生产中,熔剂的配制和后续的操作是影响镁合金铸锭质量的重要因素。

作者根据热力学数据编制的金属(包括碱、碱土金属和稀土金属)氯化物、氟化物和氧化物的生成自由能图(也叫埃林厄姆(Ellingham)图)如图 1 所示。这些图形直观地表现出由金属元素形成各种化合物的生成自由能与随温度变化的函数关系,为分析各种金属及其化合物构成的熔剂系统的化学性质及行为提供理论依据。从这些图形可以直接获得实际发生或拟定要进行的化学反应的信息。

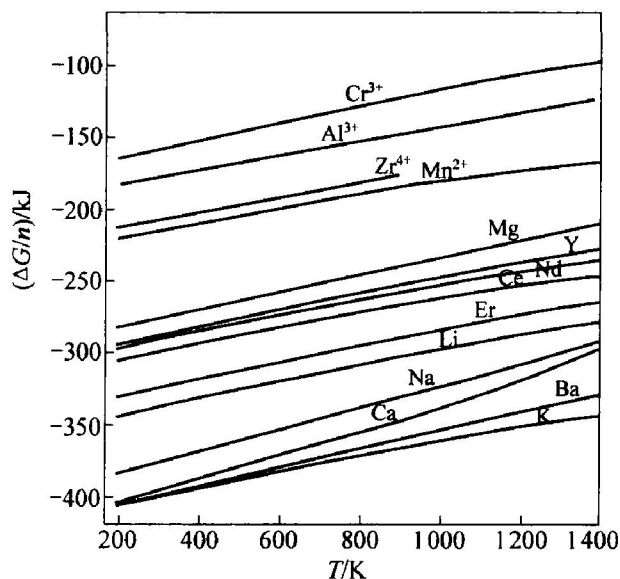


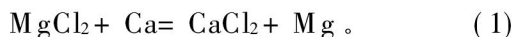
图 1 金属氯化物的生成自由能与温度的关系

Fig. 1 Plots of formation free energy of metal chloride vs temperature

### 1.1 氯化物的生成自由能图

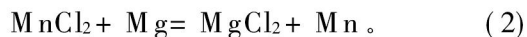
由图 1 可以看出,金属氯化物的生成自由能分布在 3 个间隔明显的区域。碱金属和碱土金属的生

成自由能最低,曲线密集分布在最下层;镁和稀土元素氯化物的自由能曲线分布在中间层,稀土氯化物的自由能曲线绝大部分在氯化镁的生成自由能曲线之下;最上层是一些合金化元素的自由能曲线。在自由能图中,曲线越靠近下层表明相应氯化物越稳定,2 条曲线在给定温度下的自由能差反映相应化学反应的驱动力,可作为定性或定量研究化学反应进行状况的数据。碱和碱土金属的氯化物对镁液体是惰性稳定的,因而都可以作为熔剂成分;另一方面,含  $MgCl_2$  的熔剂有助于除去镁液体中的碱和碱土金属,这是镁冶炼中经常采用的方法,但  $Ca$  与  $MgCl_2$  会发生如下反应:



从图 1 还可见,  $Ca$  还原  $MgCl_2$  大约有一  $167.3 \text{ kJ/mol}$  的驱动力来保障还原反应以某一反应速率进行。这表示若加钙,熔剂中应没有  $MgCl_2$ 。同理,添加其他碱金属(如  $Li$ )或碱土元素(如  $Sr$ )时也应注意  $MgCl_2$  的使用<sup>[8]</sup>。

当将自由能曲线的最上面一组元素作为合金化剂添加时,既可以以中间合金的形式添加,也可以以单质或氯化物的形式添加,这可以根据它们的某些物理和化学性质加以选择。例如,当锰元素作为合金化元素时,以  $MnCl_2$  的形式添加比较适宜。实践证明加电解锰是困难的。因为锰的熔点很高,在镁中的溶解度很小,锰的密度比镁的密度大,与熔剂的粘附力大。采用  $MnCl_2$  添加剂的优势是,  $MnCl_2$  容易脱水,与镁反应生成的  $MgCl_2$  是无水的,而且反应速度很快。 $MnCl_2$  被镁还原的反应为:



镁合金中的铁、铬等元素是有害的,由自由能图可见,这些元素一般不能由熔剂除去。为了除去铁一般采用加入锰和锆的方法,它们与铁生成化合物沉淀。常用镁合金的添加元素如  $Al$  和  $Zn$ ,常以纯金属形式加入;作为晶粒细化剂的锆元素常以中间合金的形式加入。对于含锆镁合金,应注意合金化元素的相容性问题。有一些元素,如  $Al, Si, Sn, Ni, Fe, Co, Mn$  和  $Sb$  等与锆元素形成高熔点中间化合物,因此,只有在这些元素不存在的情况下,锆元素才能溶于镁熔液中并起到细化晶粒效果;与锆相容的元素有  $Zn, Cd, Ag, Cu, Ca, Pb, Bi, Ti$  和稀土金属元素。

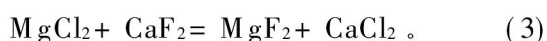
### 1.2 稀土元素作为合金化元素

稀土是重要的镁合金化添加元素。杜挺等<sup>[9]</sup>总

结了稀土在冶金溶液及其金属材料制备中存在的净化、变质和合金化作用, 可分为 16 种。这些作用对镁合金也有影响, 如稀土的除气作用可提高镁合金的致密度和阻燃性, 稀土的变质作用可细化晶粒和强化晶界, 稀土的合金化作用可增强镁合金的抗腐蚀、抗蠕变和耐热性能等。近年来, 人们通过研究加重稀土的耐热镁合金, 发现了一些有很强的高温强度和蠕变抗力的稀土镁合金<sup>[10]</sup>。然而, 稀土镁合金的熔炼由于自身的特殊性而具有复杂性。从图 1 可见, 稀土和镁的氯化物的生成自由能处于同一区域, 而且绝大部分稀土的曲线在镁的曲线的下方, 特别是几个常用重稀土元素(如 Y, Gd, Dy)及 Nd 与 Mg 的曲线距离较大。这意味着在含 MgCl<sub>2</sub> 的熔剂中, 稀土会被 MgCl<sub>2</sub> 氧化而变成氯化稀土, 氯化稀土对稀土有很大的溶解度和附着性(如 Nd 在熔融 NdCl<sub>3</sub> 中的溶解度为 11.2 kg/mol)<sup>[15, 11]</sup>。这会严重地影响稀土镁合金熔炼的质量。因此, 熔炼稀土镁合金应尽量避免采用含 MgCl<sub>2</sub> 的熔剂。稀土镁合金熔炼的另一个难点缘于重稀土元素的物理性质。重稀土元素的密度大, 熔点高, 在镁熔液中扩散系数小。这些因素都可能造成铸锭的宏观偏析和微观不均匀。采用熔剂法或气氛保护法都会遇到这种困难。因此, 从中间合金的准备到熔炼的过程都必须保证稀土充分熔解, 才能发挥稀土的合金化作用。

### 1.3 氟化物的生成自由能图

比较氯化物自由能图与氟化物的自由能图(图 2)可看出, 氟化物的自由能图的显著特点是碱金属 K, Na 和 Rb 与 Mg 的相应曲线在熔炼温度范围内的反转。这意味着 NaF 和 KF 容易被镁还原, 事实上会发生剧烈的反应, 所以, 它们不能作为熔剂成分, 在镁合金加工工艺中应避免使用。另一个特点是金属氟化物比氯化物的生成自由能负得多, 也就是前者比后者稳定得多。金属氟化物的熔点比氯化物的熔点高, 且一般都高于镁的熔点, 因此, 它们不单独作为熔剂成分。从图 2 还可以看到, 稀土与 Mg 的相应曲线位置比氯化物系列中的相应位置靠得更近, 有的甚至在镁的曲线之上, 说明氟化稀土可被镁还原, 这有利于稀土的加入。事实上, 许多熔剂是用 MgF<sub>2</sub> 代替 MgCl<sub>2</sub> 或采用 CaF<sub>2</sub> 与 MgCl<sub>2</sub> 发生双盐置换反应:



这样可以避免 MgCl<sub>2</sub> 对稀土的氧化作用。使用 MgF<sub>2</sub> 的优点在于, MgF<sub>2</sub> 在镁熔体中是惰性的, 它对镁液有良好的湿润性, 与氯化物熔剂相容性好, 能形成均匀一致的熔剂混合物。在一般的熔剂法精

炼过程中, 加 CaF<sub>2</sub> 的目的就是通过双盐反应, 把 MgCl<sub>2</sub> 转换成 MgF<sub>2</sub>。CaF<sub>2</sub> 本身并不湿润镁熔体, 在精炼过程中的“浓缩凝壳”是 MgF<sub>2</sub> 所致。实践表明, 过多的 CaF<sub>2</sub> 会导致熔剂的不湿润, 使表面层失去保护作用。自由能曲线在镁的曲线以上的元素, 其氟化物都能被镁还原, 这又为这些元素的添加提供了一条途径。

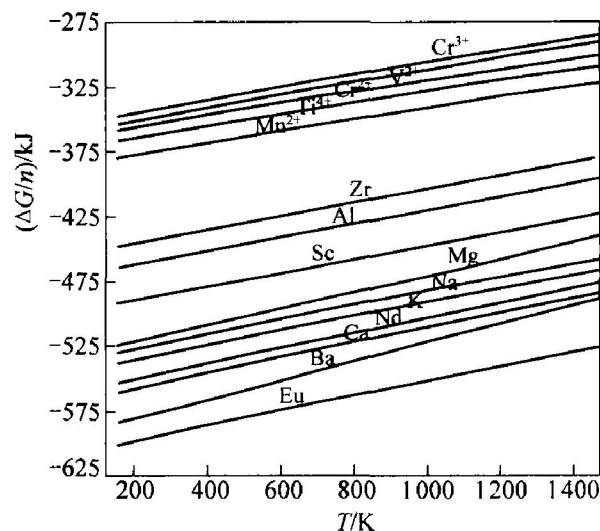


图 2 金属氟化物的生成自由能与温度的关系

Fig. 2 Plots of formation free energy of metal fluoride vs temperature

### 1.4 氧化物的生成自由能图

氧化物自由能图(图 3)的特点是, 除了钙和稀土元素以外, 其他金属元素的自由能曲线都在镁的曲线之上。这说明钙和稀土的氧化物在镁熔体中是稳定的, 若添加纯钙和稀土元素, 有可能优先被氧化; 若熔剂中添加 MgO 作“浓稠剂”(这是许多熔剂经常使用的添加剂), 不排除镁被还原的可能性<sup>[12]</sup>。因此, 对于熔炼稀土镁合金, 慎重的做法是使用 CaO 或稀土氧化物 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。对 MgO 和几种稀土元素氧化物的生成自由能进行计算, 结果如图 4 所示。可见, MgO 与这些稀土氧化物的生成自由能差别很大。加入稀土氧化物 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 虽然能除去夹杂氧化物, 但损耗了稀土, 因此, 不要采用 MgO 作增韧剂。当以钙和稀土以外的其他金属作合金化剂时, 采用 MgO 作增韧剂是稳定的, 但这些金属的氧化物会被镁还原(如氧化锌等), 所以, 不应混入合金化之外的元素氧化物, 以免制备的镁合金不纯。对于镁, 稀土氧化物是稳定的, 在熔炼稀土镁合金时, 不宜加入 MgO, 可以用稀土氧化物代替作添加剂。实践证明, 它们有很好的阻燃和增韧效果。

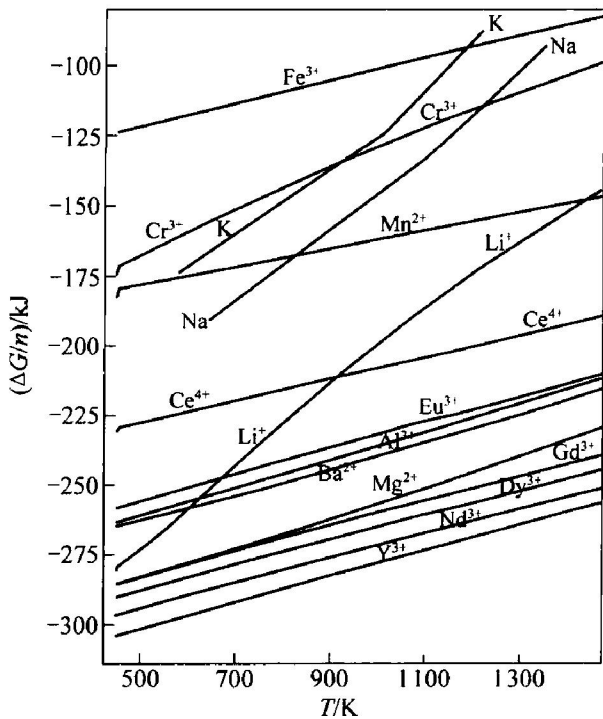


图 3 金属氧化物的生成自由能与温度的关系  
Fig. 3 Diagram of formation free energy of metal oxide vs temperature

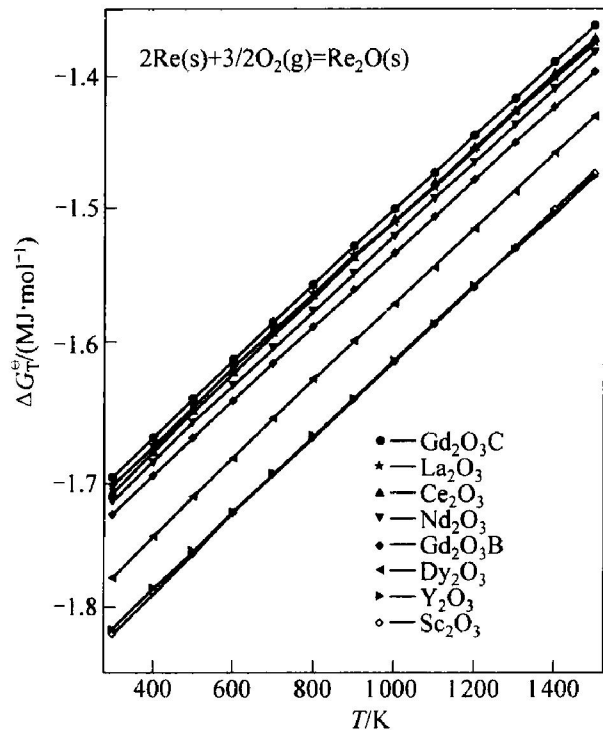


图 4 重稀土元素氧化物的生成自由能图  
Fig. 4 Plot of formation free energy of a few of weight rare earth metal vs temperature

## 2 镁合金熔炼和精炼的熔剂

### 2.1 熔剂及其作用机制

由于自身物理和化学性质的特殊性, 镁的合金

化、熔炼和精炼要求采用特别的处理方法。采用熔剂法制备镁合金的熔剂必须具备 2 种基本功能, 即阻燃保护作用和熔体精炼作用。经验表明, 阻燃比防止氧化更重要。因为合金燃烧造成的损耗远远大于氧化造成的损失。镁合金熔铸过程可分为 3 个阶段: 熔炼过程、精炼过程和浇铸过程, 阻燃保护作用贯穿全过程。根据熔剂作用的差别和使用过程的不同, 熔剂常分为保护性熔剂和精炼剂, 也称为流动性保护剂和增韧性精炼剂。保护剂用于熔炼过程, 精炼剂用于精炼过程。保护剂由于高温服役时间长, 又要防止固态和液态添加料的氧化和燃烧, 因此, 要求对镁及其合金熔体呈化学惰性, 且有一定的流动性, 并在涉及的温度范围内能湿润金属, 能在镁合金固、液态表面扩展形成保护性薄膜, 密度比镁合金的密度低(固态镁的密度为  $1.7 \text{ g/cm}^3$ , 液态镁的密度大约为  $1.55 \text{ g/cm}^3$ ), 熔点低于合金的凝固点或者低于  $475 \text{ }^\circ\text{C}$ , 对氧化物有较强的吸收作用。加入熔炼用熔剂的主要目的是最大限度地减少因氧化造成的金属损失, 其最高标准就是与后续的精炼处理相联系, 尽可能获得最大的金属收得率。

流动性熔炼熔剂的化学组成一般是碱和碱土金属氯化物的混合物, 通常包括  $\text{MgCl}_2$ ; 而浓缩增稠的精炼熔剂是在保护性熔剂的基础上, 另外含有一些物质如  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{R}_2\text{O}_3$  等, 氯化物形成保护基, 氟化物和氧化物充当增韧剂。熔剂的作用依赖于它的物理和化学性质, 因此, 考虑熔剂的作用与这 2 种性质的联系以及后者控制前者的程度是十分重要的。

研究表明, 熔剂保护性作用的性质是抑制固态和液态金属表面燃烧以及在金属表面上迅速形成一种保护性氯化物膜。能充分发挥这种作用的熔剂成分是  $\text{MgCl}_2$ 。通常含有  $\text{MgCl}_2$  熔剂的有效保护作用机制是, 在金属表面能迅速形成一层非常薄的氯化物膜而不是靠熔融氯化物愈合粘着的  $\text{MgO}$  层的外表面阻止空气的进入来达到阻燃的目的; 否则, 添加不熔的氧化镁会失去保护意义。这就是一般保护性熔剂中含有  $\text{MgCl}_2$  的原因。当然, 含  $\text{CaCl}_2$  的熔剂在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  以上的阻燃效果也非常明显, 含  $\text{MgF}_2$  熔剂的保护效果也好, 这些熔剂适宜熔炼稀土镁合金。

增韧的精炼熔剂的作用是要除去熔体中的金属和非金属包含物。这些包含物包括金属和非金属氧化物、硫化物、氮化物等夹杂以及熔剂夹渣。镁合金精炼熔剂所要求的基本性质是: 熔点低于镁的熔

点(650 ℃), 密度低于固态镁的密度而高于液态镁的密度, 这样才能保证在精炼剂撒于熔体表面时, 精炼剂的沉降部分粘附熔体中的夹杂沉入坩锅底部。对于保护性熔剂, 要求熔剂有低的表面张力和黏度, 而精炼熔剂应该能够精炼金属, 并且在金属表面能够形成一层黏稠的胶质层。熔剂精炼的机制是: 增韧的熔剂由于熔体对流和搅拌作用被分裂成颗粒, 它们能够湿润和吸附熔体中悬浮的氧化物和熔剂粒子, 因而密度增大, 有利于沉淀到坩锅底部。可见, 熔剂与熔体中悬浮渣滓的接触是十分必要的, 在熔剂中添加增重剂( $\text{BCl}_2$ ) 以及加强搅拌都是基于这个原因。另外, 在精炼过程应设置一定的静置沉淀期(沉淀时间视熔体规模而定)。

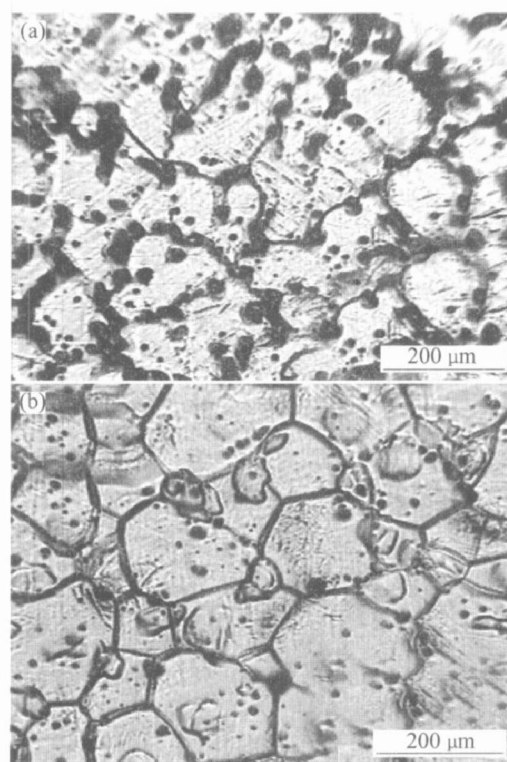
精炼处理是承上启下的过程, 既要调整保护剂的成分, 以适应自身性能的需要, 又要保证浇铸过程的顺利进行。为了形成适合于浇铸过程的熔剂覆盖层, 精炼剂还应该具有以下性能: 吸收氧化物和保护性熔剂而本身流动性不太大; 没有不湿润倾向; 抗脆性; 对温度不敏感; 有一定的扩展力和自愈合能力; 在一定温度范围内具有均匀性和一致性。这些要求是获得成功浇铸的条件。

精炼剂经常是在保护剂基础上添加增韧剂和增重剂制成的。为了保证熔剂性能和使用要求, 熔剂成分应满足一定的化学计量平衡。常用的增韧剂有  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaF}_2$  和  $\text{MgF}_2$ 。 $\text{MgF}_2$  是精炼处理的良好添加剂,  $\text{CaF}_2$  只有通过与过量  $\text{MgCl}_2$  的双盐反应生成  $\text{MgF}_2$  才能达到熔剂的一致性要求。添加  $\text{MgO}$  也要求保护基含有  $\text{MgCl}_2$ , 而且比例很大, 这样容易在高温下产生“饼壳”效应, 不利于浇铸前的覆盖层处理。克服这种缺点的方法是预熔含氧化镁的熔剂。

## 2.2 稀土镁合金的熔剂化处理

通过对自由能图的分析可得出, 熔炼和精炼的熔剂中最好不含  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{MgO}$ 。因为它们会引起稀土的氧化, 生成的稀土氯化物和氧化物在镁合金熔体中是稳定的, 难以净化排除, 导致稀土损耗和铸件中的氧化物和熔剂夹杂。稀土镁合金的质量问题与熔剂使用不当有很大的关系。作者在制取中间合金的实验中发现, 粘附含  $\text{MgCl}_2$  熔剂涂层的稀土

及  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{CaO}$  的阻燃, 它们都是调整熔剂成分的有效添加剂。经验表明, 在卤化物熔体中, 镁总是选择氟形成不溶于镁熔体的稳定氟化物, 但  $\text{MgF}_2$  对合金熔体有良好的湿润性; 钙总是优先选择氯形成稳定的氯化物。从氧化物自由能图可见,  $\text{CaO}$  是最稳定的氧化物。在制备稀土镁合金时, 配制无  $\text{MgCl}_2$  的熔剂是合理的, 若采用一般的含  $\text{MgCl}_2$  熔剂, 应在用  $\text{CaF}_2$  充分改性后, 再将稀土中间合金悬挂熔解, 才能避免上述问题的发生。用自制熔剂与含  $\text{MgCl}_2$  熔剂熔炼相同成分镁合金的铸态金相照片如图 5 所示, 可见, 熔铸的质量有明显的差别。



(a) 含  $\text{MgCl}_2$  的熔剂; (b) 自备的不含  $\text{MgCl}_2$  的熔剂

图 5 用不同熔剂熔炼同种成分镁合金的铸态金相形貌

Fig. 5 Morphologies of as-cast magnesium alloys with the same ingredients melted in different fluxes

## 3 结 论

a. 根据与镁合金化有关的金属元素的热力学数

c. 分析了稀土镁合金合金化存在的熔剂制备问题, 并指出了解决问题的方法。

### 参考文献:

- [1] 余 琨. 稀土变形镁合金组织性能加工工艺研究[D]. 长沙: 中南大学材料科学与工程学院, 2003.  
YU Kun. Study on microstructure and processing technology of RE-containing wrought magnesium alloy [D]. Changsha: School of Materials Science and Engineering, Central South University, 2003.
- [2] 郭旭涛, 李培杰, 刘树勋, 等. 稀土耐热镁合金发展现状及展望[J]. 铸造, 2002, 51(2): 68-71.  
GUO Xu-tao, LI Pei-jie, LIU Shu-xun, et al. Development states and prospect of heat resistant rare earth magnesium alloy [J]. Foundry, 2002, 51(2): 68-71.
- [3] Negishi Y, Nishimura T, Kiryuu M, et al. Phase diagrams of magnesium-ric portion, aging characteristics and tensile properties of Mg heavy rare earth metal (Gd, Dy)-Nd alloys [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1995, 45(2): 57-63.
- [4] Anyanwu I A, Kamado S, Kojima Y. Creep properties of Mg-Gd-Y-Zr alloys [J]. Materials Transactions, 2001, 42(1): 1212-1218.
- [5] 中山大学金属系. 稀土物理化学常数[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.  
Department of Metals, Sun Yat-sen University. Physics and chemistry data of rare earths [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1978.
- [6] Wagman Donald D, Evans William H, et al. NBS 化学热力学性质表(SI 的单位表示的无机物资和 C1 与 C2 有机物资选择值)[M]. 刘天和, 赵梦月, 译. 北京: 中国标准出版社, 1998.  
Wagman Donald D, Evans William H, et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties (Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units) [M]. LIU Tian-he, ZHAO Meng-yue, translates. Beijing: The Chinese Standard Press, 1998.
- [7] 斯塔克(Stark) J G, 华莱士(Wallace) H G. 化学数据手册[M]. 杨厚昌, 译. 北京: 烃加工出版社, 1986.  
Stark J G, Wallance H G. Chemistry data book [M]. YANG Hour-chang, translates. Beijing: Hydrocarbon Processing Press, 1986.
- [8] Kipouros Georges J, Sadoway Donald R. A thermodynamic analysis of the production of anhydrous MgCl<sub>2</sub> [J]. Journal of Light Metals, 2001, 1(2): 111-117.
- [9] 杜 挺, 韩其勇, 王常珍. 稀土碱土等元素的物理化学及其在材料中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1995.  
DU Ting, HAN Qi-yong, WANG Chang-zhen. Physical chemistry and effect of rare earth, alkaline earth, etc. element on metallic materials [M]. Beijing: Science Press, 1995.
- [10] Taniike S, Kitaguchi Y, Kamado S, et al. Forge ability of Mg-heavy rare earth metal alloys and aging characteristics and tensile properties of their forged material [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1997, 47(5): 261-266.
- [11] 徐光宪. 稀土(中)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.  
XU Guang-xian. Rare earth (middle) [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1995.
- [12] 罗治平, 张少卿, 汤亚力, 等. 稀土在镁合金溶液中作用的热力学分析[J]. 中国稀土学报, 1995, 13(2): 119-122.  
LUO Zhi-ping, ZHANG Shao-qing, TANG Ya-li, et al. Thermochemical analysis of the effects of rare earths in solution of magnesium alloys [J]. Journal of the Chinese Rare Earth, 1995, 13(2): 119-122.