# $MgF_2$/ $N_2$/ 空气气氛中密封熔炼 AZ91D 镁合金实验研究

## Experimental Study on Melting AZ91D Magnesium Alloy in a Sealed Furnace Under $MgF_2$/ $N_2$/ Air Protective Atmospheres

聂书红, 熊守美
(清华大学 机械工程系 先进成形制造重点实验室, 北京 100084)
NIE Shu-hong, XIONG Shou-mei
(Key Laboratory for Advanced Manufacturing by Materials Processing Technology, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 在预先装入固态 $MgF_2$ 的密封熔炼炉中, 研究了熔炼温度和炉内空气含量对 AZ91D 镁合金保护效果的影响, 并对表面膜形貌、成分和成分分布进行了研究。结果表明: 保护效果随熔炼温度和气氛中空气含量增加而逐渐变差; 当气氛中空气体积分数为 25%, 实验温度< 750℃时, AZ91D 镁合金很好被保护; 当熔炼温度为 650℃, 气氛中空气体积分数< 30% 时, AZ91D 镁合金很好被保护。所有表面膜由 $MgF_2$ 和 MgO 组成, 表面膜厚度随熔炼温度和气氛中空气含量的增加而增加, 表面膜中 $MgF_2$ 的数量也随熔炼温度和气氛中空气含量的增加而显著增加; 膜表面平整度随气氛中空气含量的增加而变差, 熔炼温度增加对膜平整度影响不大。固态 $MgF_2$ 在熔炼温度下蒸气压较高, 其蒸气与空气中氧气一起参与 AZ91D 镁合金表面膜的形成。

关键词: 镁合金; 密封炉; $MgF_2$; 表面膜
中图分类号: TB304　　文献标识码: A　　文章编号: 1001-4381(2007) 12-0067-06

**Abstract:** The effects of holding temperature and air content in the atmosphere on the protection of AZ91D magnesium alloy were investigated in a sealed furnace enclosed solid $MgF_2$ before the experiments. The morphology, ingredients, and ingredient distribution of the surface film were also studied. The results showed that the AZ91D specimens were not gradually protected with the increase of holding temperature and content of air in the atmosphere; AZ91D specimens were well protected under atmospheres containing 25% (volume fraction) air below 750℃; AZ91D specimens were also well protected under atmospheres containing < 30% air at 650℃. All the surface films were made up of the $MgF_2$ and MgO, the thickness of all the surface films increased with the increase of the holding temperature and the air content in the atmosphere, the $MgF_2$ content in the surface film also increased. The surface of film became uneven with the increase of air in the atmosphere and there was no obvious influence of the holding temperature on the flatness of the surface film. Since solid $MgF_2$ had a high vapor pressure at the melting temperature, the Mg reacted with the $O_2$ in the atmosphere, the MgO and $MgF_2$ formed the surface film on AZ91D.

**Key words:** magnesium alloy; sealed furnace; $MgF_2$; surface film

在空气中, 液态镁及其合金迅速氧化、燃烧。镁及其合金的铸造和熔炼需要在熔剂或保护气氛中进行[1-3]。镁工业中, 最常用的熔炼炉为不断通入保护气体并不断排放保护气体的开放式熔炼炉。在开放炉中熔炼镁合金, 保护气体使用量大。不管采用任何保护气体, 大量使用, 不仅浪费, 而且可能增加对环境、设备和人体危害。

特别是, 近年来有关地球温暖化的报道此起彼伏, 日益严重的全球变暖趋势开始受到全世界各国的重视。镁工业界因为广泛使用高温室效应的 $SF_6$ 作保护气体而面临环境挑战[4-8]。国际镁学会曾提出改进镁坩埚炉密封性, 减少保护气体的排放, 这就需要研究不同保护气体在密封熔炼炉内的保护效果和可行性。

$CO_2$/ Ar 混合物在欧洲已用来在密闭系统中熔炼镁合金。法国的 Brochot 采用 $CO_2$/ Ar 的混合物结合新的铸造带设计模铸镁合金[9]。德国的亚深工业大学

铸造研究所拟建一套集融化与压铸为一体的封闭型镁合金生产工艺系统。但是密封熔炼技术还不成熟, 保护气氛和使用工艺设备还需要做大量工作。

研究发现, 熔炼炉内壁残余的金属氟化物能够很好保护镁合金[10]。有关熔炼炉内置入固态金属氟化物, 依靠其在熔炼温度下自然产生恒定分压的蒸气, 在镁合金表面生成含氟化镁保护膜的研究还未见报道。这种方法具有熔炼过程中不需要连续充入保护气体的显著优点。另外, 还具有气态金属氟化物在熔炼炉低温区凝固, 不以气态排出而污染环境等优点。

本工作在一次性装充入 $MgF_2$ 和 $N_2$/ 空气的密封熔炼炉中, 研究了熔炼温度和气氛中空气含量对保温 2h 的 AZ91D 镁合金保护效果的影响, 并对表面膜形貌和成分进行了研究。希望研究结果能为开发新型镁合金熔炼炉和保护气氛, 以及保护工艺的制定提供实验依据。

## 1 实验设备及方法

### 1.1 实验设备

实验使用熔炼炉的示意图见图 1。炉内气压 ≤ 6Pa, 压升率 ≤0.67 Pa/h。炉内容积为 20L。炉顶、炉壁设透光孔、观察窗。采用 D07-7B/21 型质量流量计控制通入炉内各气体的流量。采用 KSY-12-16S 可控硅控温仪表控温, 控温精度小于 3 ℃。采用成都睿宝 ZDZ-52T 电阻真空计控制炉内残余空气量。真空计显示炉内压力越小, 炉内残余空气越少。

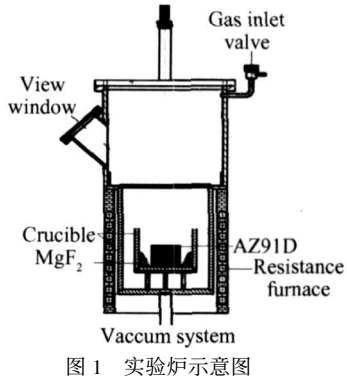



图 1 实验炉示意图

Fig 1 A schematic diagram of the test rig system

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品的制备

为了保证实验用 AZ91D 镁合金样块表面尽量少氧化, 在实验开始前, 人工锯出合适大小的块状 AZ91D, 其成分见表 1, 块状 AZ91D 样品的质量在 140 ~ 170g 之间。

表 1 AZ91D 镁合金成分(质量分数/%)

Table 1 Composition of AZ91D magnesium alloy(mass fraction/%)

| Mg | Al | Zn | Mn | S | Fe | Cu | Ni |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 90.12 | 8.7 | 0.86 | 0.29 | 0.0278 | 0.001 | 0.0005 | 0.0007 |

#### 1.2.2 熔炼炉密封质量的表征

熔炼炉密封质量通过测量熔炼炉内压升率来表征。实验前, 用 2XZ-2 型机械真空泵抽气 30min, 然后关闭真空泵, 并记下炉内压力, 观察炉内压力升高速度。本工作所有实验过程中, 熔炼炉压升率 ≤50Pa/h。

#### 1.2.3 炉内气氛的控制

首先, 如图 2 所示, 沿小坩埚底部外环倒入 100g $MgF_2$, 再把 AZ91D 镁合金样块放在小坩埚中间, 盖上隔热屏和炉盖。然后炉内抽真空至真空计显示 6Pa, 关闭真空泵接口阀门, 利用 D07-7B/21 型质量流量计充入预定比例的各种气体。所有气体在流量计出口汇合通入炉内。当炉内压力为 $8 \times 10^4$ Pa 时, 关闭充气口, 关闭流量计, 停止充入气体, 开始熔炼过程。

随着熔炼温度的升高, 炉内 $MgF_2$ 蒸气的压力逐渐升高, 与充入炉内的 $N_2$ 或/ $N_2$/ 空气的混合气体共同形成 AZ91D 镁合金的保护气氛。

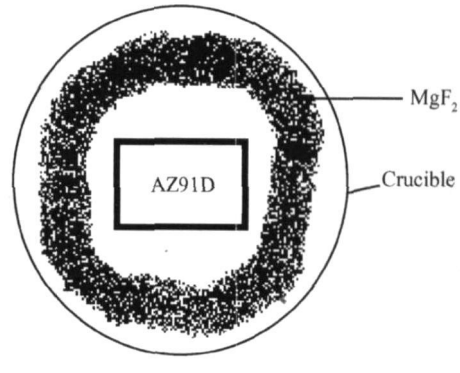



图 2 炉内 AZ91D 和 $MgF_2$ 相对位置示意图

Fig 2 Schematic diagram of position of AZ91D and $MgF_2$ in the furnace

#### 1.2.4 表面形貌观察与成分分布检测分析

采用 JSM-6301 场发射扫描电镜进行表面膜表面形貌观察和成分分布检测分析。

## 2 实验结果与分析

### 2 1 熔炼温度对 AZ91D 镁合金保护效果的影响

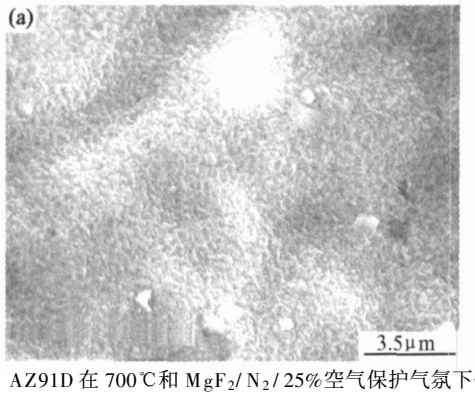
表 2 给出了 $MgF_2$/ $N_2$/ 25% (体积分数, 下同) 空气保护气氛下熔炼温度对 AZ91D 镁合金保护效果的影响, 其中所有样品在熔炼温度下保温 2h。可以看出, 当实验温度小于 750℃时, AZ91D 镁合金被保护; 当实验温度高于 750℃时, AZ91D 镁合金不被保护。当实验温度为 750℃时, 样品表面有两朵直径为 Φ1mm 的黑色菜花, 其余表面被保护, 为平整的金属色。以上所有实验过程中, 没有蒸发物被观察到, 熔炼炉内干净。

700℃时, AZ91D 镁合金在 $MgF_2$/ $N_2$/ 25% 空气保护气氛下形成的表面膜表面形貌、表面 EDS 谱和原子分数成分见图 3。从图 3 可以看出, 表面膜致密, 表面EDS谱显示表面物质的元素原子分数组成是 Mg 47. 18%, O 36. 38%, F 15. 88% 和少量的 Al 1. 13%。大量的研究结果表明, 合金中的 Al 不和气氛反应生成保护膜[11-16]。而这里表面 EDS 检测出少量的 Al, 说明保护膜薄, 因为表面成分分析结果中含有膜下面 AZ91D 镁合金的成分信息。

表 2 熔炼温度对 AZ91D 保护效果的影响

Table 2 Effects of holding temperature on protection of AZ91D melt

| Temperature/ ℃ | Protective effect | Surface appearance |
|---|---|---|
| 650 | Well Protected | Even |
| 700 | Well Protected | Even |
| 750 | Protected | Two raised cauliflowers for Φ1mm |
| 800 | Not protected | Six raised cauliflowers for Φ8mm |



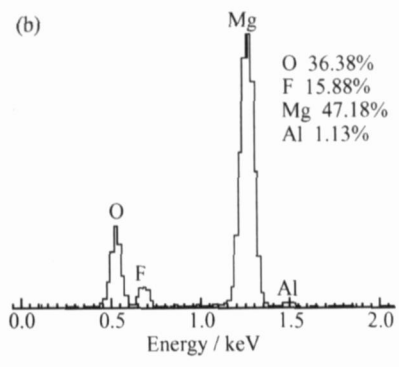
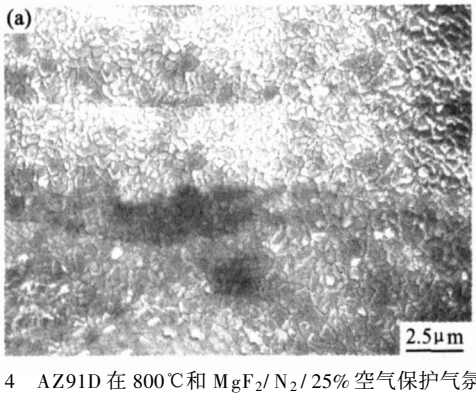




图 3 AZ91D 在 700℃和 $MgF_2$/ $N_2$/ 25%空气保护气氛下保温 2h 的表面 (a) 表面形貌; (b) EDS 谱和原子分数成分

Fig 3 AZ91D specimen surface formed under atmosphere of $MgF_2$/ $N_2$/ 25% air at 700℃ for 2h

(a) surface morphology; (b) EDS-spectra and composition in atom fraction

800℃时, AZ91D 镁合金在 $MgF_2$/ $N_2$/ 25% 空气保护气氛下形成的表面膜表面形貌、表面 EDS 谱和原子分数成分见图 4。可以看出, 表面膜为致密胞团状, 表面 EDS 谱显示其物质元素原子分数组成是 Mg 47. 58%, O 41. 39% 和 F 11. 03%。表面成分分析结果中不含有膜下面 AZ91D 镁合金的成分信息, 说明表面膜较厚, 为了进一步考察表面膜结构, 观察了在大气中存放了 129 天的 AZ91D 镁合金样品表面, 如图 5 所示。



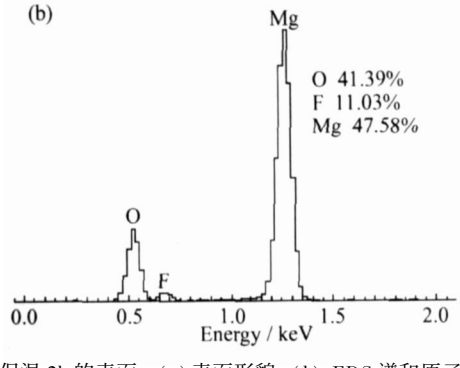




图 4 AZ91D 在 800℃和 $MgF_2$/ $N_2$/ 25% 空气保护气氛下保温 2h 的表面 (a) 表面形貌; (b) EDS 谱和原子分数成分

Fig 4 AZ91D specimen surface formed under atmosphere of $MgF_2$/ $N_2$/ 25% air at 800℃ for 2h

(a) surface morphology; (b) EDS-spectra and composition in atom fraction

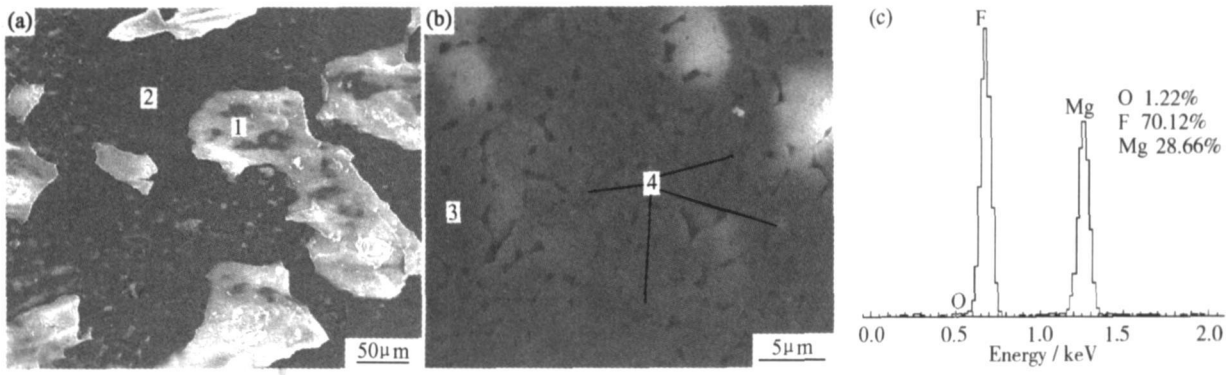



图 5 图 4 中 AZ91D 样品在空气中放置 129 天后的表面

(a) 表面形貌; (b) 图 a 中 2 处放大形貌; (c) 图 b 中 4 处 EDS 谱和原子分数成分

Fig. 5 AZ91D specimen in fig. 4 was stayed in air for 129 days (a) morphology of surface film; (b) surface morphology of area 2 in fig. a magnified; (c) EDS-spectra and composition in atom fraction of area 4 in fig. b

从图 5a 可以看出, 其表面形貌为: 蜂窝状黑色底面上有一些白色的片状物, 黑色部分是因为其表面白色膜已经掉落。图 5a 中白色片状物 1 处的形貌和成分与图 4 所示相同, 为致密胞团状, 物质元素组成是 Mg, O 和 F; 图 5a 中黑色底面 2 处放大后的形貌如图 5b 所示, 呈蜂窝状, 图 5c 的 EDS 谱显示了图 5b 中 3 处的元素原子分数组成, Mg 28.66%, O 1.22% 和 F 70.12%; 从图 5b 还可以看出, 部分蜂窝孔内有 AZ91D 镁合金, 它们是图 5b 中 4 处所指示的那些区域。这和前期的研究结果相吻合。前期的研究结果已经表明[15,16], 表面膜最表层为多晶 MgO, $MgF_2$ 位于 MgO 层与合金之间。因此, 白色片状物是以 MgO 为主的多晶层, MgO 下面是蜂窝状的 $MgF_2$。表面膜中 MgO 层片状脱落的原因是 Mg 与 O 反应生成 MgO 后体积缩小, 再加上多晶 MgO 晶粒在熔炼温度下有长大的趋势, 从而 MgO 层应力逐渐增大, 最终裂成碎片, 部分碎片掉落, 形成图 5a 所显示的表面形貌。进一步的研究观察结果表明, 从熔炼炉中取出的试样, 在大气中存放越久, 表层 MgO 掉落越多, 图 5 的试样在大气中存放了 129 天, 有近 50% 表面的 MgO 层掉落。

图 3–5 的研究结果表明, 随着熔炼温度的升高, 表面膜厚度增加, 参与表面膜形成的物质 $MgF_2$ 显著增加, MgO 略有增加。整个实验过程中, $MgF_2$ 和 AZ91D 镁合金呈非接触状态, 因此认为, $MgF_2$ 以蒸气形态与 AZ91D 镁合金接触, 并参与表面膜形成。随着熔炼温度的升高, $MgF_2$ 蒸气和气氛中的氧气联合也不能形成保护性的表面膜, 当熔炼温度高于 750℃时, AZ91D 合金不再被保护, 部分表面开始出现黑色菜花。

**2.2 气氛中的空气含量对 AZ91D 镁合金保护效果的影响**

表 3 给出了 $MgF_2$/$N_2$/空气保护气氛下空气含量对 AZ91D 镁合金保护效果的影响。其中所有样品在熔炼温度下保温 2h, 熔炼温度为 680℃。可以看出, 气氛中空气的体积分数低于 30% 时, AZ91D 镁合金被很好保护, 表面平整, 呈金属色。当气氛中空气的体积分数为 30% 时, 样品表面有 1 朵直径为 Φ2mm 的黑色菜花, 其余表面平整, 呈金属色。当气氛中空气的体积分数为 75% 时, 样品表面有 5 朵直径为 Φ5mm 的黑色菜花, 其余表面平整, 呈金属色。以上所有实验过程中, 没有蒸发物被观察到, 熔炼炉内干净。

表 3 空气含量对 AZ91D 保护效果的影响

Table 3 Effects of air content in atmospheres on protection of AZ91D melt

| Volume fraction of air/% | Protective effect | Temperature/℃ | Surface appearance |
|---|---|---|---|
| 0 | Well protected | 680 | Even |
| 20 | Well protected | 680 | Even |
| 30 | Protected | 680 | One raised cauliflowers for Φ2mm |
| 75 | Not protected | 680 | Five raised cauliflowers for Φ5mm |

680℃时, AZ91D 镁合金在空气含量为 10% 的 $MgF_2$/$N_2$/空气保护气氛下形成的表面膜表面形貌、表面 EDS 谱和原子分数成分见图 6。从图 6 可以看出, 表面膜平整致密, 而且表面膜薄; 元素分析结果中含有膜下面 AZ91D 镁合金的成分信息, EDS 谱显示其元素原子分数构成为Mg47.88%, O32.11%, F

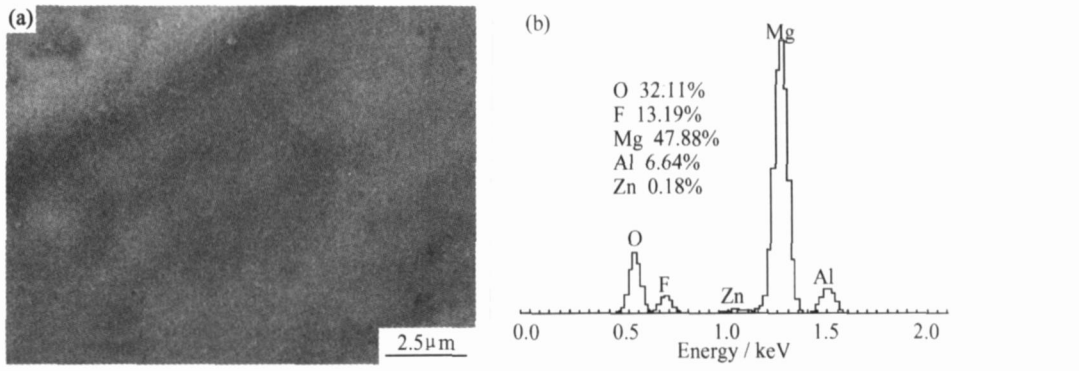



图 6 AZ91D 在 650℃和 $MgF_2/N_2$/10%空气保护气氛下保温 2h 的表面 (a) 表面形貌; (b) EDS 谱和原子分数成分

Fig. 6 AZ91D specimen surface formed under atmosphere of $MgF_2/N_2$/10% air at 650℃ for 2h

(a) surface morphology; (b) EDS-spectra and composition in atom fraction

13.19%, Al 6.64%和 Zn 0.18%。

680℃时, AZ91D 镁合金在空气含量为 75% 的 $MgF_2/N_2$/空气保护气氛下形成的表面膜表面形貌、表面 EDS 谱和原子分数成分见图 7。从图 7 可以看出, 表面凹凸不平, 与图 6 中的表面平整度显著不同。EDS 谱显示其元素原子分数构成为 Mg 31.92%, O 29.54%, F 38.54%。元素分析结果中不含有膜下面 AZ91D 镁合金的成分信息, 说明表面膜比图 6 显示的表面膜厚。

图6, 7的研究结果表明, 随着熔炼炉内空气体积

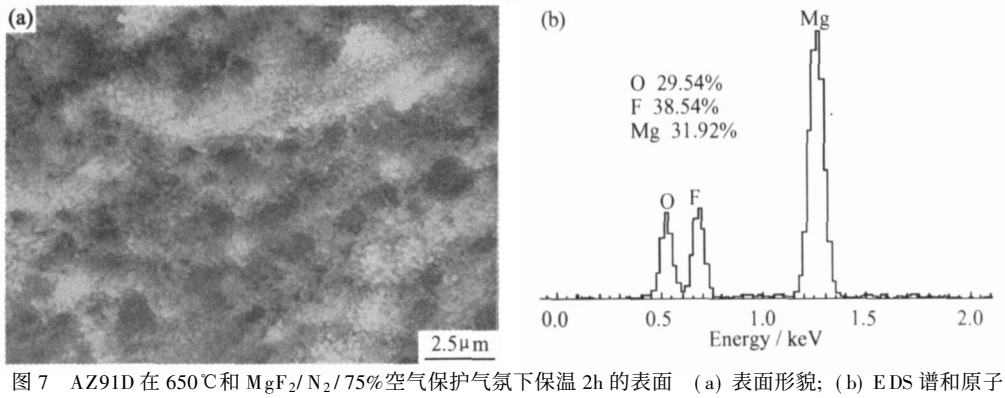



图 7 AZ91D 在 650℃和 $MgF_2/N_2$/75%空气保护气氛下保温 2h 的表面 (a) 表面形貌; (b) EDS 谱和原子分数成分

Fig. 7 AZ91D specimen surface formed under atmosphere of $MgF_2/N_2$/75% air at 650℃ for 2h

(a) surface morphology; (b) EDS-spectra and composition in atom fraction

分数的增加, 表面膜厚度增加, 其中 $MgF_2$ 显著增加, O 的原子比例基本不变, 说明表面膜厚度增加是因为其中的 $MgF_2$ 增加的结果。整个实验过程中, $MgF_2$ 和 AZ91D 镁合金呈非接触状态。因此认为, $MgF_2$ 以蒸气形态与 AZ91D 镁合金接触并参与表面膜形成。随着熔炼温度的升高, $MgF_2$ 蒸气和气氛中的氧气联合也不能形成保护性的表面膜, 当熔炼炉内空气体积分数高于 30%时, AZ91D 镁合金不再被保护, 表面开始出现黑色菜花, 并且黑色菜花直径随空气含量的增加而逐渐增大。

### 2.3 $MgF_2/N_2$/空气气氛中AZ91D镁合金表面膜形成讨论

表 4 列出了气化产物为 $MgF_2[g]$ 和 $Mg_2F_4[g]$ 时, $MgF_2[s]$ 在不同温度下的蒸气压 $P$, 蒸气压 $P$ 是依据纯物质化学手册[17] 中列出的 $\log K_f$ 值计算得出。例如, 当气化反应式为 $MgF_2[s] = 0.5\ Mg_2F_4[g]$ 时, 利用公式 $\log P(Mg_2F_4[g]) = 0.5\log K_f(Mg_2F_4[g]) - \log K_f(MgF_2[s])$ 计算某温度下的蒸气压 $P$。

从表 4 可以看出, $MgF_2[s]$ 在熔炼温度下的蒸气压较高, $Mg_2F_4[g]$ 的平衡压力显著高于 $MgF_2[g]$。727℃时, $Mg_2F_4[g]$ 的平衡蒸气压为 $4.75\times10^{-4}$ Pa, $MgF_2[g]$ 的平衡蒸气压为 $1.46\times10^{-11}$ Pa。

依据气体性质、气体分子运动论和两相平衡理论, 温度决定分子的动能, 温度控制着分子从固体中逸出的速率, 而该物质在气氛中的压力控制气体进入固体的速率, 进入和逸出的速率刚好相等时, 固体物质不再发生气化等。可以推测 $MgF_2/N_2$/空气气氛中镁表面膜形成过程如图 8 所示。

表 4 不同熔炼温度下 $MgF_2[s]$, $MgF_2[g]$ 和 $Mg_2F_4[g]$ 的 $\log K_f$ 和蒸气压 $P$

Table 4 Vapor pressure $P$ and $\log K_f$ of $MgF_2[s]$, $MgF_2[g]$ and $Mg_2F_4[g]$ at different melting temperatures

| Temperature/℃ | $\log K_f(MgF_2[s])$ | $\log K_f(MgF_2[g])$ | $\log K_f(Mg_2F_4[g])$ | $P(MgF_2[g])$/Pa | $P(Mg_2F_4[g])$/Pa |
|---|---|---|---|---|---|
| 627 | 56.158 | 43.091 | 92.687 | $8.57\times10^{-14}$ | $1.53\times10^{-5}$ |
| 727 | 49.634 | 38.798 | 82.622 | $1.46\times10^{-11}$ | $4.75\times10^{-4}$ |
| 827 | 44.291 | 35.269 | 74.361 | $9.51\times10^{-10}$ | $7.75\times10^{-3}$ |

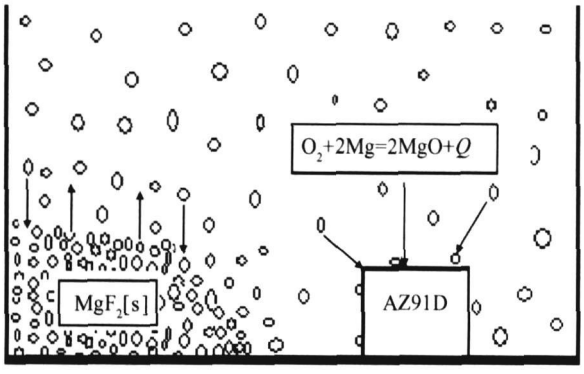



图 8 $MgF_2/N_2$/空气气氛中 AZ91D 镁合金表面膜形成过程示意图

Fig 8 A schematic diagram of surface film formation on AZ91D under $MgF_2/N_2$/air atmosphere

图 8 说明, 在熔炼温度下, $MgF_2[s]$ 气化, 在固态 $MgF_2[s]$ 表面生成接近饱和蒸气压的 $MgF_2[g]$, $Mg_2F_4[g]$ 等气体, 气体在熔炼炉空间内向低浓度区扩散移动, 随着固态 $MgF_2[s]$ 表面气体的不断扩散离开, $MgF_2[s]$ 不断气化, 直到逸出和进入固态 $MgF_2[s]$ 的速率刚好相等。当这些气体分子与镁表面接触时, 由于 $MgF_2$ 与 Mg 有很好的润湿性, 界面结合强度高[14,16], $MgF_2$ 附着在 Mg 的表面。同时气氛中氧和表面的镁接触, 发生如下反应:

$$O_2[g] + 2Mg = 2MgO + \text{热量} \quad (1)$$

在镁表面, $MgF_2$ 和 MgO 一起形成非保护性的表面膜。这种初始表面膜不能保护镁蒸发, $MgF_2[g]$ 和空气中的氧继续在镁表面反应和吸附, 表面膜中 $MgF_2$ 和 MgO 不断增加, 直到形成保护性表面膜, 阻止镁气化蒸发, 空气中的氧不再和镁反应, 表现为表面膜中的氧不再增加。表面膜中 $MgF_2$ 仍然继续增加, 最终形成图 5 所示的 $MgF_2$ 层, 其原因有待进一步的研究。

## 3 结论

(1) 保护效果随熔炼温度和气氛中空气含量增加而逐渐变差; 当气氛中空气体积分数为 25%, 实验温度< 750℃时, AZ91D 镁合金很好被保护; 当熔炼温度为 680℃, 气氛中空气体积分数< 30%时, AZ91D 镁合金很好被保护。

(2) 所有表面膜由 $MgF_2$ 和 MgO 组成, 表面膜厚度随熔炼温度和气氛中空气含量的增加而增加, 表面膜中 $MgF_2$ 的含量也随熔炼温度和气氛中空气含量的增加而增加; 表面膜表面平整度随气氛中空气含量的增加而变差, 熔炼温度增加对膜平整度影响不大。

(3) 固态 $MgF_2$ 在熔炼温度下蒸气压较高, 其蒸气与空气中氧气一起参与 AZ91D 镁合金表面膜的形成。在适当的气氛和熔炼温度下, 能够形成保护性的表面膜。

参考文献

[1] 中国机械工程学会铸造专业学会. 铸造手册: 铸造非铁合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 1993. 15- 35.

[2] BLANDIN J J. Ignition resistance of various magnesium alloys [A]. Magnesium Technology 2004[C]. USA: TMS, 2004. 197 - 202.

[3] ZHANG Z. Effect of inhibitor gas on mould-magnesium reactions in investment casting [A]. Magnesium Technology 2004 [C]. USA: TMS, 2004. 137- 142.

[4] JOHN F, SWINTON K. Environmental challenges facing the magnesium industry-$SF_6$ replacement [A]. 60th Annual World Magnesium Conference [C]. Germany: International Magnesium Association, 2003. 10- 16.

[5] BACH F W. New protective system for magnesium casting[J]. Foundry Trade Journal, 2005, 3622: 60- 62.

[6] LYON P, ROGERS D, KING J F, et al. Magnesium melt protection at magnesium electron using HFG-134a[A]. TMS Annual Meeting, Magnesium Technology[C]. USA: TMS, 2003. 11- 14.

[7] Progress report-U S magnesium industry making strides towards climate protection goal [J]. JOM, 2004, 11: 31- 35.

[8] BARTOS S C. EPA's voluntary partnership with the magnesium industry for climate protection [A]. TMS Annual Meeting [C]. USA: TMS, 2000. 83- 86.

[9] BROCHOT. Method for protecting a nonferrous liquid metal, in particular, liquid magnesium against oxidation and ignition [P]. France Patent: FR2775209, 1988-06-29.

[10] NIE Shu-hong. Effects of residual F content in a sealed melting furnace on experimental results of cover gas research for magnesium alloys[J]. Material Science and Engineering A, 2006, 422: 346- 351.

(下转第 78 页)

[32] PATRISSI C J, MARTIN C R. Sol-gel-based template synthesis and Li-insertion rate performance of nanostructured vanadium pentoxide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(9): 3176-3180.

[33] LIU X, TÄSCHNER C, LEONHARDT A, et al. Structural, optical and electronic properties of vanadium oxide nanotubes[J]. Physical Review B, 2005, 72: 115407/1-5.

[34] MAI Li-qiang, CHEN Wen, YU Hua, et al. Optical property of vanadium oxide nanotube suspensions[A]. Materials Research Sociaty Symposium Proceedings[C]. Warrendale: Materials Research Sociaty, 2005.

[35] CAO J, CHOI J, MUSFELDT J L, et al. Effect of sheet distance on the optical properties of vanadate nanotubes[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 731-736.

[36] CHEN Wen, MAI Li-qiang, PENG Jun-feng, et al. Raman speetroscopic study of vanadium oxide nanotubes [J]. Jouranl of Solid State Chemistry, 2004, 177: 377-379.

[37] LIU J, WANG X, PENG Q, et al. Preparation and gas sensing properties of vanadium oxide nanobelts coated with semiconduetor oxides[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 115 (1): 481-487.

[38] LIU Jun-feng, WANG Xun, PENG Qing, et al. Vanadium pentoxide nanobelt: highly selective and stable ethanol sensor materials[J]. Advanced Materials, 2005, 17(6): 764-767.

[39] RAIBLE I, BURGHARD M, SCHLECHT U, et al. $V_2O_5$ nanofibres: novel gas sensors with extremely high sensitivity and selectivity to amines[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 106: 730-735.

[40] BAUGHMAN R H, CUI C, ZAKHIDOV A A, et al. Carbon nanotube actuators[J]. Science, 1999, 284: 1340-1344.

[41] GU G, SCHMID M, CHIU P W, et al. $V_2O_5$ nanofibre sheet aetuators[J]. Natural Materials, 2003, 2(5): 316-319.

[42] KIM G T, MUSTER J, KRSTIC V, et al. Field-effect transistor made of individual $V_2O_5$ nanofibers[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(14): 1875-1877.

[43] MYUNG S, LEE M, KIM G T, et al. Large-scale "surface-programmed assembly" of pristine vanadium oxide nanowire-based devices[J]. Advanced Materials, 2005, 17:2361-2364.

[44] MIN M R, KIM J H, KIM E K, et al. Electrical properties of $V_2O_5$(vanadium pentoxide) nanowires[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2006, 49(3): 1097-1100.

[45] DOBLEY A, NGALA K, YANG S, et al. Manganese vanadium oxide nanotubes: synthesis, characterization and electrochemistry[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13: 4382-4386.

[46] WANG Y, TAKAHASHI L K, SHANG H, et al. Growth and electrochemical properties of $V_2O_5$ nanotube arrays[A]. Materials Research Sociaty Symposium Proceedings[C]. Warrendale: Materials Research Sociaty, 2005.

[47] BAZITO F F C, TORRESI R M. Cathodes for lithium ion batteries: the benefits of using nanostructured materials[J]. Journal of Brazilian Chemical Society, 2006, 17(4): 627-642.

[48] YU Long, ZHANG Xiao-gang. Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium oxide/titanate composite nanorods [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87: 168-172.

[49] SORDAN R, BURGHARD M, KERN K. Removable template route to metallic nanowires and nanogaps[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(13): 2073-2075.

[50] PARK H, PARK J, LIM A K L, et al. Nanomechanical oscillations in a single-$C_{60}$ transistor[J]. Nature (London), 2000, 407: 57-60.

[51] ANCONA M G, KOOI S E, KRUPPA W, et al. Patterning of narrow au nanocluster lines using $V_2O_5$ nanowire masks and ion-beam milling [J]. Nano Letters, 2003, 3(2): 135-138.

[52] CHENG K C, CHEN F R, KAI J J. $V_2O_5$ nanowires as a funetional material for electrochromic device[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 1156-1165.

基金项目: 黑龙江省科技攻关计划资助项目(GZ05A201)

收稿日期: 2007-03-30; 修订日期: 2007-09-20

作者简介: 李莉(1972-), 女, 博士研究生, 讲师, 从事功能材料及相关器件研究, 联系地址: 大庆石油学院化学化工学院(163318)。E-mail: lilytms@163.com

(上接第 72 页)

[11] NIE Shu-hong, XIONG Shou-mei. Study on the protecting effect of HFC134a on AZ91D magnesium alloy in a sealed melting furnace[A]. Magnesium Technology 2006[C]. USA: TMS, 2006. 19-24.

[12] 聂书红, 熊守美. 密封熔炼炉 0.01% vol. HFC134a 氮气中保温时间对 AZ91D 镁合金保护的影响[J]. 铸造, 2006, 55(2): 112-115.

[13] CASHIONS S P, RICKETTS N J, HAYES P C. The mechanism of protection of molten magnesium by cover gas mixtures containing sulphur hexafluoride [J]. Journal of Light Metals, 2002, 2(1): 43-47.

[14] PETTERSEN G, OVRELID E, TRANELL G, et al. Characterization of the surface films formed on molten magnesium in different protective atmospheres [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A332: 285-294.

[15] 聂书红, 熊守美, 柳百成. 熔态 Mg 在 air/$SF_6$ 保护气氛中形成的表面膜特征[J]. 材料工程, 2005, (6): 3-6.

[16] 聂书红, 熊守美. 熔态 AZ91D 镁合金在 air/$SF_6$ 保护气氛中形成的表面膜特征[J]. 材料保护, 2005, (8): 1-3.

[17] 巴林. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 1185-1896.

基金项目: 清华-东洋镁铝合金成形技术研究开发中心项目(0503J08); 博士后基金资助项目(2004035319)

收稿日期: 2006-10-18; 修订日期: 2007-06-19

作者简介: 聂书红(1968-), 女, 博士后, 主要研究领域: 镁合金熔炼保护技术, 联系地址: 清华大学机械系焊接馆(100084)。