

脉冲电沉积纳米晶 Ni-Co 合金镀层热稳定性的研究

Thermal Stability of Pulsed Electrodeposition

Nanocrystalline Ni-Co Alloy Coating

钟远辉, 戴品强, 戴春福

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108)

ZHONG Yuan-hui, DAI Pin-qiang, DAI Chun-fu

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

摘要: 采用 X 射线衍射(XRD)、能谱分析(EDS)等方法研究脉冲电沉积法制备的纳米晶 Ni-Co 合金镀层的组织结构和合金成分。测定不同退火温度下纳米晶 Ni-Co 合金镀层的显微硬度,并着重研究 Ni-23.5%Co(质量分数)合金的热稳定性,结果表明:随着退火温度的升高,纳米晶 Ni-Co 合金在低温退火后显微硬度有所升高,在 250℃时达到最高值,然后随退火温度的继续升高而降低。纳米晶 Ni-23.5%Co 合金镀层的晶粒尺寸逐渐增大,从原始晶粒尺寸 13.5nm 长大到 300℃时的 98.5nm,在升温速率为 $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线中, Ni-23.5%Co 合金在约 300~350℃一直是低能放热,随后出现明显的放热峰,其峰值温度为 372℃,放热焓为 $14.22\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过测定不同升温速率条件下的 DSC 曲线峰值温度,由 Kissinger 方程求得纳米晶 Ni-23.5%Co 合金镀层的晶粒长大激活能为 212.5kJ/mol 。

关键词: 脉冲电沉积; Ni-Co 合金镀层; 热稳定性; 激活能

中图分类号: TG172.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)04-0052-05

Abstract: Microstructures and composition of nanocrystalline Ni-Co alloy produced by pulse electrodeposition were studied by XRD and EDS. The microhardness of nanocrystalline Ni-Co alloy annealed at various temperatures was measured and the thermal stability of Ni-23.5%Co(mass fraction) alloy was studied extensively. The results indicated that microhardness of Ni-Co alloys increased slightly after annealing at low temperatures, and reached the maximum at 250℃, then decreased with the increasing of the annealing temperatures. The grain size of Ni-23.5%Co alloy increased from 13.5nm to 98.5nm when the annealing temperature rose to 300℃. The DSC curve obtained at $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate showed low energy exotherm beginning at 300℃ and continuing to 350℃ at which point the main thermal release occurred, reaching peak differential heat flow at 372℃, the release ΔH was $14.22\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$. According to the Kissinger equation, the activation energy for grain growth of Ni-23.5%Co alloy was calculated to be 212.5kJ/mol .

Key words: pulse electrodeposition; Ni-Co alloy coating; thermal stability; activation energy

纳米晶体材料由于结构上的特殊性,因而表现出一系列与普通粗晶材料明显不同的特性,并具有广阔的应用前景^[1]。但纳米晶体材料由于晶粒细小,晶界占有很大的体积分数,同时晶粒内部的晶体缺陷密度较高,使纳米晶材料处于热力学亚稳态。在适当的外部条件下如温度升高时,纳米晶体材料将向较稳定的亚稳态及稳定态转化,实验中观察到的织构转变、相变和晶粒长大等现象就是纳米晶体趋向热力学平衡态转变的表现形式^[2,3]。

近年来,随着纳米材料应用的日益增加,其热稳定性研究受到广泛的重视。喻辉^[4]等人研究表明,纳米晶体镍镀层晶粒开始明显长大温度约为 255℃,100℃

加热后镍镀层显微硬度略有增高,随后随着加热温度的升高不断降低。Hibbard^[5]等用 DSC 测定了晶粒尺寸为 20nm 的 Co 晶粒长大前后热焓变化为 1.1J/m^2 ,其异常长大的峰值温度为 346℃,热稳定性明显高于相同晶粒尺寸 Ni 的稳定性。Bovlan^[6]等人研究发现,当纳米晶 Ni-P 合金温度达到 473K 时,结构没有变化,而在 673 K 时合金快速转变为微晶。

电沉积纳米晶 Ni-Co 合金镀层的组织结构、性能及其与沉积工艺的关系^[7-10]近年来受到越来越多研究学者的重视。但对其热稳定性的研究却较少有报道。而纳米晶的热稳定性对保持和发挥纳米材料的特性具有重要意义。本工作采用脉冲电沉积制备纳米晶

Ni-Co 合金,研究纳米晶 Ni-Co 合金的组织结构和热稳定性,探讨了纳米晶合金热稳定性的影响因素以及合金在加热过程中的晶粒长大机制,为纳米晶合金在生产实践应用领域中提供参考。

1 实验方法

脉冲电沉积纳米晶 Ni-Co 合金镀液组成如下: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300g/L, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0~125g/L), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30g/L, H_3BO_3 30g/L, 糖精 5g/L, 十二烷基硫酸钠 0.1g/L。镀液 pH 值为 4。实验所用试剂均为分析纯,用蒸馏水配制。沉积温度为 35℃,采用磁力搅拌器搅拌。脉冲电源为 SMD-30 型数控双脉冲电镀电源,电流密度为 $5\text{A}/\text{cm}^2$,占空比为 40%,周期为 10ms。阳极为纯度为 99.99% 的可溶性镍板。阴极为经表面处理过的不锈钢板,阴阳两极板间距为 4.5cm。改变 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量,可以获得不同成分的纳米晶 Ni-Co 合金。

纳米晶 Ni-Co 合金退火在 CVD(G)-05/50/2 型真空管式炉中进行,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,保温 15min,然后随炉冷却;合金镀层退火后采用 HXD-1000 型显微硬度计测定合金热处理前后的显微硬度值,载荷为 100g,加载时间为 5s,载荷保持时间为 15s,每样测试 5 次取其平均值;热分析实验在 STA449C 型扫描量热仪分析(DSC)上进行,分别以 10, 20, 40K/min 的升温速率从室温升到 550℃,热分析实验过程中均采用高纯氩气保护。

X 射线衍射在 X'Pert MPD Pro 型多功能 X 射线多晶衍射仪上进行;利用谢乐公式计算合金镀层在退火前后的平均晶粒尺寸;采用 XL30 ESEM-TMP 型环境扫描电镜所附带的能谱仪测定合金镀层 Ni, Co 含量,用质量分数表示。

2 结果及分析

2.1 纳米晶 Ni-Co 合金镀层组织结构

图 1 为纳米晶 Ni-Co 合金的 X 射线衍射图谱。由图 1 可知,纳米晶 Ni-23.5%Co(质量分数,下同)合

金在 2θ 为 45° 和 53° 附近出现的衍射峰(111)和(200)明显宽化,相对强度比 $I_{(200)}/I_{(111)} = 0.45$,通过查阅纯 Ni 的 PDF 卡片可以知道,金属 Ni 粉末的 XRD 的衍射峰(200)和(111)的相对强度 $I_{(200)}/I_{(111)} = 0.49$,表明低 Co 含量 Ni-Co 合金在(111)织构上择优取向并不明显,此时合金镀层只呈现单一的面心结构 $\alpha\text{-Co}$ 相。随着 Co 含量的增加,衍射峰(200)逐渐减弱,相对强度 ($I_{(111)}/I_{(200)}$) 发生明显变化,(111)织构择优取向程度逐渐增强。当 Co 含量增加到 72.1% 时,合金镀层在 2θ 为 42° 附近出现密排六方结构的 $\epsilon\text{-Co}$ 相所具有的(100)衍射峰,表明此时纳米晶 Ni-72.1%Co 合金包含两相组织,即面心结构的 $\alpha\text{-Co}$ 和密排六方的 $\epsilon\text{-Co}$ 相,此结果与 Ni-Co 合金平衡相图相符合。乔桂英^[11]等在研究喷射电沉积纳米晶 Co-Ni 合金时也发现类似结果。

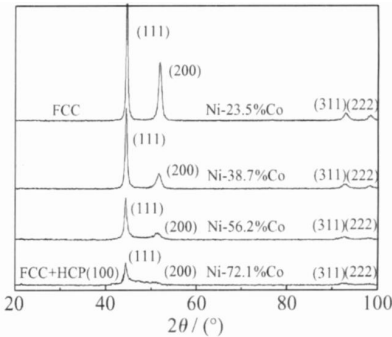


图 1 脉冲电沉积纳米晶 Ni-Co 合金镀层的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ni-Co alloy coatings

根据谢乐公式计算合金镀层的晶粒尺寸,结果如表 1 所示。合金镀层的晶粒尺寸都在 13nm 左右,属于典型纳米晶范畴。表 1 还列出不同合金镀层的显微硬度,由表 1 可见,合金镀层显微硬度随着 Co 含量 ($< 38.7\%$) 的增加而增大,其原因一方面可能是由于晶粒尺寸的减小所引起。另一方面 Co 元素引入使合金的晶格发生畸变,位错移动时所受到的阻力增大,也会导致硬度的增加。随着 Co 含量的继续增大,合金显微硬度下降,可归因为高 Co 含量下合金内应力的增加导致晶体缺陷增加。Srivastava^[12]等还认为这与高 Co 含量合金出现密排六方的 $\epsilon\text{-Co}$ 相有关。

表 1 纳米晶 Ni-Co 合金镀层的晶粒尺寸和显微硬度
Table 1 Grain size and microhardness of the Ni-Co alloy coatings

Sample	Ni-23.5%Co	Ni-38.7%Co	Ni-56.2%Co	Ni-72.1%Co
Grain size / nm	13.5	12.3	12.9	13.0
Microhardness	517	547	539	523

图 2 为电解液 CoSO_4 含量与 Ni-Co 合金镀层中 Co 含量的关系, 由图 2 可知, Ni-Co 合金典型的异常共沉积类型。刚开始随着电解液 CoSO_4 含量的增大, 镀层 Co 含量增大明显, 但当 CoSO_4 达到一定含量时, 镀层 Co 含量增加趋势变缓, 这是因为当电解液中 Co 离子含量增加到一定程度时, 降低了析氢过电位, 有助于氢气的析出, 降低了电流效率, 导致 Co 的沉积速度降低^[13]。

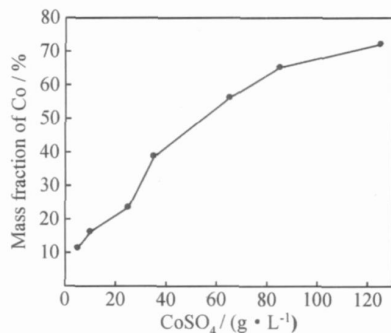


图 2 电解液中 CoSO_4 含量与纳米 Ni-Co 合金镀层中 Co 含量的关系

Fig. 2 Relationship between the CoSO_4 concentration in electrolyte with Co content of the Ni-Co alloy coatings

2.2 纳米晶 Ni-Co 合金镀层热稳定性

纳米晶 Ni-Co 合金镀层退火后的显微硬度如图 3 所示。由图 3 可知, 纳米晶 Ni-Co 合金在低温 ($< 250^\circ\text{C}$) 退火后显微硬度略有升高, 在 250°C 升高最明显, 随后, 硬度随退火温度的升高而降低, 尤其在 350°C 降低最明显。喻辉^[4]等人也发现纳米晶镍在 100°C 左右经短暂时间退火后硬度会轻微增加, 在纳米 Cu 和 Pd 中也发现类似的现象。Thuvander^[14]等人认为这是由于在加热过程中镀层中的一些极小的晶粒和非晶区域消失而引起的。另外, 纳米材料低温退火下产生了晶界结构的弛豫, 这种结构的变化使得在纳米晶中的一系列晶界活动, 诸如晶界的位错发射、晶界的滑移和晶粒的转动等变得更困难, 也会使硬度和强度得到提高^[15]。

对退火后的纳米晶 Ni-23.5\%Co 合金镀层进行 X 射线衍射分析, 如图 4 所示, 可见随退火温度的升高, X 射线衍射峰宽化程度减弱, 合金在 300°C 退火以后, 衍射峰 (111) 和 (200) 峰宽急剧锐化, 并出现明显的 (311) 和 (222) 衍射峰, 表明此时合金晶粒已经开始长大, 这与图 5 Ni-23.5\%Co 合金镀层在不同温度退火后的晶粒尺寸相符合。由图 5 可知, 低温 ($< 280^\circ\text{C}$) 退火后镀层的晶粒长大并不明显。这一阶段主要发生的是纳米晶晶界的弛豫和结构的有序化。Van Swygen-

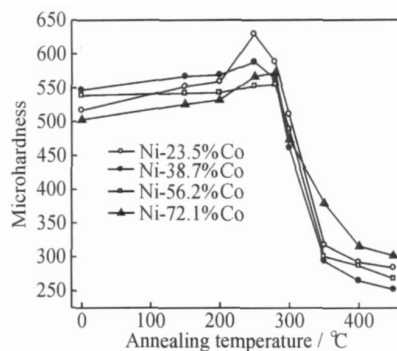


图 3 纳米晶 Ni-Co 合金镀层显微硬度与退火温度的关系

Fig. 3 The relationship between microhardness and annealing temperature of the Ni-Co alloy coating

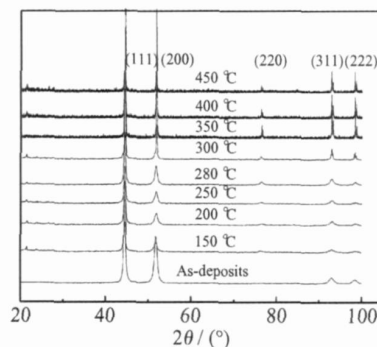


图 4 纳米晶 Ni-23.5\%Co 合金镀层在不同温度退火后的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Ni-23.5\%Co alloy coating after annealing at various temperatures

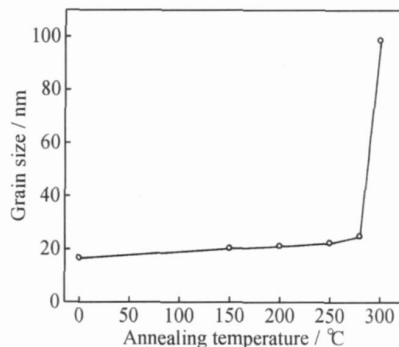


图 5 Ni-23.5\%Co 合金镀层在不同温度退火后的晶粒尺寸

Fig. 5 The grain size of Ni-23.5\%Co alloy coating after annealing at various temperatures

hoven 等^[15]利用分子动力学 (MD) 模拟的研究结果表明, 在晶粒不显著长大的条件下, 纳米晶晶界的弛豫和结构的有序化将导致其硬度的提高, 而这一结论与低温退火态镀层硬度提高的实验现象相吻合。 300°C 以后 Ni-23.5\%Co 合金镀层的晶粒迅速长大, 形成亚微米级晶粒, 导致其在 300°C 以后的显微硬度显著降低。此外, 也可说明合金趋向热力学亚稳态及平衡态转变

的过程中伴随出现晶粒长大和织构转变等现象。

图 6 是升温速率为 $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的纳米晶 Ni-23.5%Co 合金镀层 DSC 曲线, 可以看到合金在约 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 一直是低能放热。但当温度进一步升高时, DSC 曲线在 $350 \sim 435^\circ\text{C}$ 出现明显的放热峰, 其峰值温度为 372°C , 采用 DSC 曲线的积分面积方法计算出放热焓为 $14.22\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。纳米晶 Ni-23.5%Co 合金 DSC 曲线与电沉积纳米晶 Co 和 Ni 放热曲线有相似的热信号变化。但是, 其特征值有着明显的不同。U. Klement^[16] 等研究发现, 对于平均晶粒尺寸为 20nm 的纳米晶 Ni 镀层, 在约 $100 \sim 225^\circ\text{C}$ 一直是低能放热, 在 $225 \sim 355^\circ\text{C}$ 出现明显的放热峰, 其峰值温度为 288°C , 放热焓为 $15.55\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; 而平均晶粒尺寸为 20nm 的纳米晶 Co 镀层, 在约 $150 \sim 310^\circ\text{C}$ 一直是低能放热, 而其突变峰值温度为 346°C ^[5]。

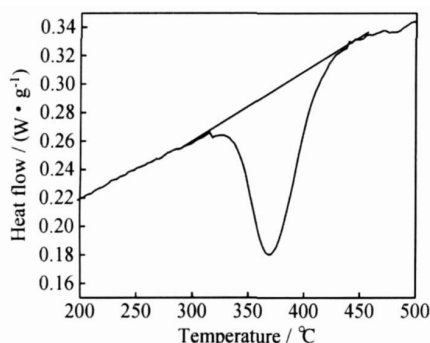


图 6 升温速率为 $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的纳米晶 Ni-23.5%Co 合金镀层 DSC 曲线

Fig. 6 The DSC curve of Ni-23.5%Co alloy coatings at $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate

纳米晶合金处于一种热力学亚稳定状态, 其向稳定化结构转变往往需要克服一定的激活能^[17], 因此晶粒长大激活能是反映材料热稳定性的一个很重要的参数。Kissinger^[18] 利用 DSC 分析, 通过测量材料在退火过程中随着升温速率的变化来推断材料变化过程的表现激活能 Q , Kissinger 方程为:

$$\ln\left(\frac{B}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + C \quad (1)$$

式中: B 为 DSC 升温速度 ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$); T_p 为放热峰峰值温度 (K); E 为激活能 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为摩尔气体常数; C 为常数。

利用所测定的放热峰值 T_p 值绘制 Kissinger 图, 即 $\ln(B/T_p^2)$ 与 $1/T$ 关系图, 由线性拟合直线斜率可以求得晶粒长大激活能 E , 如图 7 所示。

图 7 直线的斜率为 $-E/R$, 进而可求得纳米晶 Ni-23.5%Co 合金镀层的晶粒长大激活能 $E = 212.5\text{kJ}$

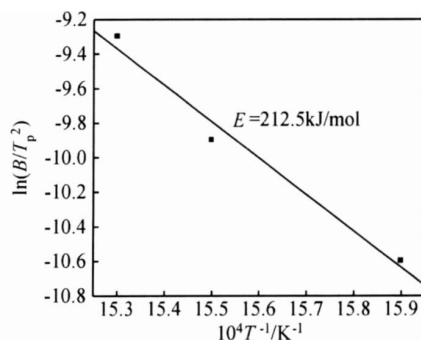


图 7 纳米晶 Ni-23.5%Co 合金镀层

$\ln(B/T_p^2)$ 与 $1/T$ 关系图

Fig. 7 The relationship between $\ln(B/T_p^2)$ and $1/T$ of Ni-23.5%Co alloy coatings

mol。而晶粒尺寸为 20nm 纳米晶 Ni^[19] 和 Co^[20] 的晶粒长大激活能 E 分别为 131.5kJ/mol 和 155.1kJ/mol 。此结果表明电沉积纳米晶 Ni-23.5%Co 合金镀层的热稳定性高于纳米晶 Ni 和 Co 的稳定性。

3 结论

(1) 通过脉冲电沉积法制备的 Ni-Co 合金镀层具有纳米晶结构, 当 Co 含量增加到 72.1% 时, 合金镀层开始出现密排六方的 $\epsilon\text{-Co}$ 新相。当 Co 含量超过 50% 时, 合金由于内应力的增大, 显微硬度开始下降。

(2) 随着退火温度的升高, 纳米晶 Ni-Co 合金在低温退火后显微硬度有所升高, 在 250°C 时达到最高值, 然后随退火温度的继续升高而降低。Ni-23.5%Co 合金在退火后晶粒尺寸由初始晶粒尺寸的 13.5nm 长大到 300°C 时的 98.5nm 。合金在退火过程除出现晶粒长大还伴随发生织构转变等现象。

(3) 在升温速率为 $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的纳米晶 Ni-23.5%Co 合金 DSC 曲线中, 合金在约 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 一直是低能放热。但当温度进一步升高时, DSC 曲线在 $350 \sim 435^\circ\text{C}$ 出现明显的放热峰, 其峰值温度为 372°C , 放热焓为 $14.22\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(4) 由 Kissinger 方程可求得 Ni-23.5%Co 合金的晶粒长大激活能 $E = 212.5\text{kJ/mol}$, 高于晶粒尺寸为 20nm 纳米晶 Ni (131.5kJ/mol) 和 Co (155.1kJ/mol) 的晶粒长大激活能。表明纳米晶 Ni-23.5%Co 合金的热稳定性高于纳米晶 Ni 和 Co 的稳定性。

参考文献

- [1] 乔桂英, 荆天辅, 高明, 等. 高速喷射电沉积块体纳米晶 Co-Ni 合金[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(1): 61-65.
- [2] 卢柯. 金属纳米晶体的界面热力学特性[J]. 物理学报, 1995, 44

- (9): 1454– 1460.
- [3] MENG Q, ZHOU N, RONG Y. Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation [J]. *Acta Mater*, 2002, 50 (18): 4563– 4570.
- [4] 喻辉, 戴品强. 脉冲电沉积纳米晶体镍镀层热稳定性的研究[J]. *金属热处理*, 2005, 30(6): 16– 18.
- [5] HIBBARD G, AUST K T, PALUMBO G, et al. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline cobalt[J]. *Scripta Material*, 2001, 44(3): 513– 518.
- [6] BOVLAN K, OSTRANTER D, ERB U, et al. In-situ TEM study of the thermal stability of nanocrystalline Ni-P [J]. *Scr Metall*, 1991, 25(12): 2711– 2716.
- [7] 王立平, 高燕, 刘惠文, 等. 相结构对 Ni-Co 合金镀层摩擦磨损性能的影响[J]. *电镀与环保*, 2005, 25(2): 14– 16.
- [8] WANG Li ping, GAO Yan, XUE Qun-ji, et al. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits [J]. *Applied Surface Science*, 2005, (242): 326– 332.
- [9] 朱龙章, 张庆元, 陈宇飞. 镍钴合金镀层的电沉积及其耐蚀性的研究[J]. *材料保护*, 1997, 30(5): 4– 6.
- [10] 乔桂英, 荆天辅, 肖福仁, 等. 脉冲电沉积块体纳米晶 Co-Ni 合金微观组织结构的研究[J]. *金属学报*, 2001, 37(8): 815– 819.
- [11] 乔桂英, 荆天辅, 肖福仁, 等. 喷射电沉积 Co-Ni 纳米合金沉积层的组织和性能[J]. *材料研究学报*, 2004, 18(5): 542– 548.
- [12] MEENU S S, SELVIV E, WILLIAM GRIPS V K, et al. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloy coatings [J]. *Surface & Coating Technology*, 2006, 201: 3051– 3060.
- [13] EAGLETON S, FARR J, ASHWORTH A, et al. The use of crystal orientation in mapping the electrodeposition of cobalt and copper [J]. *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, 2000, 78(2): 61– 64.
- [14] THUVANDER M, ABRAHAM M, CEREZO A. et al. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron-nickel alloys [J]. *Mater Sci & Technol*, 2001, 17: 961– 970.
- [15] VAN S H, HASNAOUI A, DERLET P M. On non-equilibrium grain boundaries and their effect on thermal and mechanical behaviour: a molecular dynamics computer simulation [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(15): 3927– 3939.
- [16] KLEMENT U, ERB U, EL-SHERIK A M, et al. Thermal stability of nanocrystalline Ni [J]. *Materials Science and Engineering*, 1995, 203 (1– 2): 177– 186.
- [17] 程军胜, 郝斌, 陈汉滨, 等. 低温球磨制备纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末的热稳定性研究[J]. *金属热处理*, 2006, 31(12): 19– 24.
- [18] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29: 1672– 1706.
- [19] WANG N, WANG Z R, AUST K T, et al. Iso kinetic analysis of nanocrystalline nickel electrodepositions upon annealing [J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(4): 1655– 1669.
- [20] KHAN A S, ZHANG H Y, TAKACS L. Mechanical response and modeling of fully compacted nanocrystalline iron and copper [J]. *International Journal of Plasticity*, 2000, 16(12): 1459– 1476.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E0810006)

收稿日期: 2008-07-08; 修订日期: 2008-12-30

作者简介: 钟远辉(1982—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米金属材料, 联系地址: 福建省福州大学城学园路 2 号福州大学材料科学与工程学院(350108), E-mail: zyhwpr@163.com

通讯作者: 戴品强, 教授, 博导, 联系地址: 福建省福州大学城学园路 2 号福州大学材料科学与工程学院(350108), E-mail: pqdai@126.com

(上接第 51 页)

- [8] YU W L, ZHENG Q J, TIAN Y L, et al. An approach in determination of the orientations of dislocations with synchrotron radiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2002, 491: 302– 306.
- [9] 于万里, 田玉莲. 同步辐射白光貌相术计算晶体缺陷三维分布的原理与算法[J]. *核技术*, 2003, 26(3): 179– 184.
- [10] 于万里, 郑秋菊, 田玉莲, 等. 天然金刚石同生位错的同步辐射 X 射线貌相研究[J]. *矿物学报*, 2002, 22(3): 194– 200.
- [11] 于万里, 罗永安, 田玉莲, 等. 合成金刚石单晶体层错的同步辐射形貌研究[J]. *矿物学报*, 2003, 23(2): 103– 108.
- [12] MAETA H, MATSUMOTON, HARUNA K, et al. The char-

acterization of synthetic and natural single crystal diamonds by X-ray diffraction [J]. *Physica B*, 2006, 376– 377: 283– 287.

收稿日期: 2008-10-14; 修订日期: 2009-01-25

作者简介: 张明(1983—), 女, 硕士研究生, 主要从事晶体缺陷研究, 联系地址: 河北省秦皇岛市燕山大学材料科学与工程学院(066004), E-mail: zhangming830622@163.com

通讯作者: 于万里, 男, 博士, 教授, 主要从事 X 射线貌相学和晶体缺陷研究, 联系地址: 河北省秦皇岛市燕山大学材料科学与工程学院(066004), E-mail: wlyu@ysu.edu.cn