

层厚比对磁控溅射 Cr/CrN 多层 涂层组织和性能的影响

Effect of Layer Thickness Ratio on Microstructure and
Properties of Magnetron Sputtered Cr/CrN Multilayer Coatings

谈淑咏^{1,2}, 吴湘君³, 张旭海³, 张 炎^{1,2}, 蒋建清³, 朱雪峰², 江先彪²

(1 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 南京 211167;

2 南京工程学院 材料工程学院, 南京 211167;

3 东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211189)

TAN Shu-yong^{1,2}, WU Xiang-jun³, ZHANG Xu-hai³, ZHANG Yan^{1,2},

JIANG Jian-qing³, ZHU Xue-feng², JIANG Xian-biao²

(1 Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and

Application Technology, Nanjing 211167, China; 2 School of

Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of

Technology, Nanjing 211167, China; 3 School of Material Science and

Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

摘要: 在超高真空磁控溅射仪上, 制备了一系列具有相同调制周期不同层厚比的 Cr/CrN 涂层。用 X 射线衍射仪分析了涂层的相组成, 通过扫描电镜观察了涂层形貌, 采用显微硬度计测试了涂层硬度, 在划痕仪上确定涂层和基体间的结合力, 并利用磨损仪测量涂层的摩擦磨损性能。结果表明: 调制周期为 400nm 时, 当层厚比由 2.0 减小到 0.2, Cr/CrN 多层涂层始终由 Cr 和 CrN 两相组成, 涂层择优取向为 CrN(200), 且涂层变得愈加致密, 硬度从 1550HV 增大到 2300HV, 磨损率从 $2.4 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 减小为 $0.6 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 涂层和基体结合性能优良。

关键词: Cr/CrN 多层涂层; 层厚比; 硬度; 磨损率

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.11.005

中图分类号: TB3; TG14; TG17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)11-0028-06

Abstract: A series of Cr/CrN multilayer coatings with different layer thickness ratio under the same modulation cycle were prepared by ultrahigh vacuum magnetron sputtering. The phase composition, microstructure, hardness, adhesion, and tribological performance of the coatings were analyzed by XRD, SEM, microhardness tester, scratch tester, and abrasion tester, respectively. The results show that under the modulation cycle of 400 nm, when layer thickness ratio is decreased from 2.0 to 0.2, Cr/CrN multilayer coatings are always composed of two phases Cr and CrN, and the preferred orientation remains at CrN(200), and also the coatings become more and more dense, the coating hardness is increased from 1550 HV to 2300 HV, and wear rate is decreased from $2.4 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ to $0.6 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, Cr/CrN multilayer coatings have good adhesion properties.

Key words: Cr/CrN multilayer coating; layer thickness ratio; hardness; wear rate

在二元单层结构涂层中, 涂层性能的改善主要是通过改变涂层沉积的工艺参数而实现的^[1-3]。进一步对二元涂层进行多元合金化^[4-6]或多层化^[7,8]是提高其性能的主要手段。多层涂层通过在沉积过程中打乱贯穿基底到涂层的柱状生长、细化涂层晶粒以及多层界面对位错和裂纹扩展的阻碍作用使涂层性能明显提高^[9,10]。目前, 纳米多层涂层致硬机理的模型主要有

模量差异致硬、协调应变致硬、结构势垒致硬、Hall-Petch 关系、量子电子效应、Orowan 模型^[11]和固溶体致硬等。虽然模型不同, 但都着眼于界面强化。这些模型针对不同的研究对象能对多层涂层硬化给出一定程度的解释, 对硬质多层涂层的设计有一定的指导意义。但由于纳米多层涂层种类繁多, 结构各异, 形成的组织结构和界面极其复杂, 导致其制备工艺、界面结

合、显微组织的控制等很多问题还没有弄清楚,也必然会给致硬机理的深入研究带来困难。

近几年,对 CrN/CrAlN, TiN/MoS_x, AlN/ZrN/AlN, AlN/CrN, TiN(或 CrN, VN, SiN)/TiAlN 等多层涂层的研究很多^[12-14],主要探讨涂层的磨损机理、硬化机理、氧化行为等方面,并致力于开发新的纳米涂层。CrN 涂层具有相当的硬度、内应力低、韧性和耐腐蚀性好、热稳定性高等特点,不但可作为耐磨涂层用于工模具和切削工具的表面强化,而且在表面防腐和装饰等许多工业领域也有重要用途。但直流磁控溅射法制备的 CrN 单层涂层结构较为疏松,硬度较低^[15,16],本工作拟采用 Cr/CrN 多层结构涂层的设计思路,期望通过引入多层结构可以提高涂层性能。实验选择软金属 Cr 层对 CrN 层进行多层化,主要基于多层涂层的膜基结合和韧性这一考虑,多层结构的设计主要是通过改变调制周期和层厚比这两个重要参数加以实现的。通过研究层厚比对 Cr/CrN 多层涂层组织结构、力学性能的影响规律,优化涂层制备工艺参数,为此类涂层的工业化生产及应用提供一定的依据。

1 实验材料与方法

实验采用 JGP450A2 型超高真空磁控溅射仪制备 Cr/CrN 多层涂层。基片为镜面 304 不锈钢,靶材为纯度 99.8% 的 Cr(尺寸为 $\phi 80\text{mm}\times 5\text{mm}$)。在不锈钢基底上先沉积 Cr 层,然后沉积 CrN 层,随后使这一过程交替进行,最终形成 Cr/CrN 多层涂层。其中,Cr 层沉积气氛为氩气,气流量为 10sccm,CrN 沉积气氛为氩气和氮气的混合气体,气流量分别为 10sccm 和 23sccm。沉积过程中工作气压为 0.5Pa,基底负偏压为 200V,功率为 150W。溅射过程中靶基距均为 60mm,基底由水冷却。实验中,设定调制周期为 400nm(即单一 Cr 层和 CrN 层的厚度之和为 400nm),通过对 Cr 层和 CrN 层沉积时间的控制,调节层厚比(即 CrN 层厚度/(CrN 层+Cr 层厚度))分别为 0.2,0.5,1.0 和 2.0,具体参数如表 1 所示。

表 1 Cr/CrN 多层涂层沉积参数

Table 1 Deposited parameters of Cr/CrN multilayer coatings				
Layer thickness ratio	Thickness of Cr layer/nm	Thickness of CrN layer/nm	Cycle	Modulation cycle/nm
0.2	66	334	7	400
0.5	133	266	7	400
1.0	200	200	7	400
2.0	266	133	7	400

涂层采用 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,选用的辐射源为铜 K_α, $\lambda=1.5406\text{nm}$,管电压为 40kV,管电流为 40mA,采用连续扫描的方式,2 θ 角扫描范围为 30~85°。显微硬度测试在 FM-700 数字式显微硬度计上进行,载荷为 0.098N,测试 6 点取平均值。在中科院兰州化物所生产的 WS-2005 薄膜附着力自动划痕仪上测得涂层与基体的结合强度(临界载荷),并用金相显微镜观察划痕形貌。利用 WTM-2E 磨损仪测量涂层的摩擦磨损性能,对磨材料为 Si₃N₄ 球,加载载荷为 100g,摩擦速率为 0.25m/s,摩擦实验在湿度为 50%,温度为 25℃的环境下进行。利用 Dektak3ST 型台阶仪测量磨痕深度及磨痕宽度,计算出总的磨损体积,通过磨损率来评价涂层的耐磨性。采用 Sirion 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的组织形貌及磨痕形貌,利用其附带的能谱仪测定成分。

2 结果与分析

2.1 层厚比对 Cr/CrN 多层涂层相结构的影响

图 1 是具有不同层厚比的 Cr/CrN 多层涂层的 XRD 谱图。由图可见,单层 CrN 涂层主要由 fcc-CrN 单相构成,呈现明显的(200)择优生长;多层涂层均由 fcc-CrN 和 bcc-Cr 两相组成,其中 CrN 以(200)峰为主,Cr 以(110)峰为主。加入缓冲层 Cr 层后,涂层的择优取向仍主要为 CrN(200)。单层氮化物薄膜经过多层化形成金属/氮化物多层膜后,多层薄膜的择优取向不会发生改变这一现象在多种涂层中已发现,如电弧离子镀 Cr/CrN 多层膜^[17]、Ti/TiN 及 Al/TiN 薄膜^[18]。但随着层厚比从 2.0 降至 0.2,CrN(200)衍射

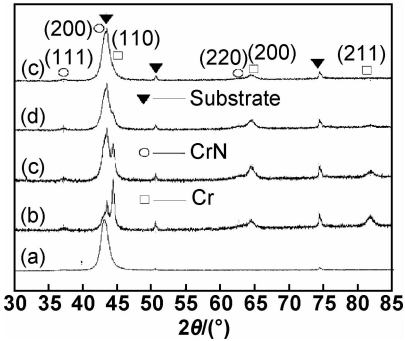


图 1 不同层厚比 Cr/CrN 多层涂层 XRD 谱图 (a)单层 CrN; (b)层厚比 2.0;(c)层厚比 1.0;(d)层厚比 0.5;(e)层厚比 0.2
Fig. 1 XRD patterns of Cr/CrN multilayer coatings with different layer thickness ratio (a) single layer CrN; (b) layer thickness ratio of 2.0; (c) layer thickness ratio of 1.0; (d) layer thickness ratio of 0.5; (e) layer thickness ratio of 0.2

峰强度增大,而 Cr(110)衍射峰强度减小,这是由于涂层中 CrN 含量增多和 Cr 含量减小所导致的。Cr/CrN 多层涂层中的 CrN(200)衍射峰发生一定程度的右移,这可能是由于涂层压应力释放所致^[19]。

2.2 层厚比对 Cr/CrN 多层涂层形貌的影响

图 2 为不同层厚比 Cr/CrN 多层涂层的横截面形貌。由图可见,Cr/CrN 界面数量均为 14,随着层厚比从

2.0 降至 0.2,Cr 层厚度减小,CrN 层厚度增大。层厚比为 2.0 时,涂层呈明显的柱状结构,且 Cr 层柱状结构比 CrN 层更为明显,组织疏松,Cr/CrN 界面清晰。层厚比为 0.2 时,Cr 层和 CrN 层的柱状结构均不明显,Cr/CrN 界面变得模糊,涂层结构更为致密^[12]。这表明 Cr 层的存在,带来了大量的中间界面,可抑制柱状晶的生长^[20],有助于提高多层涂层致密性,细化涂层晶粒。

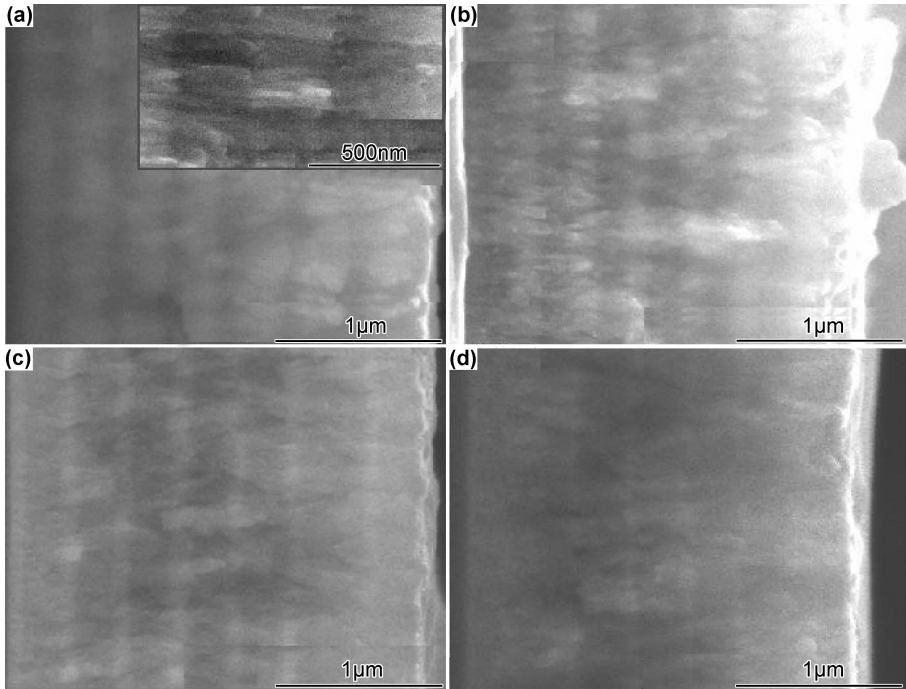


图 2 不同层厚比 Cr/CrN 多层涂层横截面形貌 (a)层厚比 2.0;(b)层厚比 1.0;(c)层厚比 0.5;(d)层厚比 0.2

Fig. 2 Cross-section morphology of Cr/CrN multilayer coatings with different layer thickness ratio

(a)layer thickness ratio of 2.0;(b)layer thickness ratio of 1.0;(c)layer thickness ratio of 0.5;(d)layer thickness ratio of 0.2

2.3 层厚比对 Cr/CrN 多层涂层硬度和结合力的影响

Cr/CrN 多层涂层的硬度和结合力随层厚比的变化关系如图 3 所示。由图可见,随着层厚比从 2.0 降至 0.2,涂层的硬度从 1550HV 大幅增至 2300HV,而涂层的结合力则从 21N 先略增至 23N 后降至 16N。

涂层硬度随着层厚比的降低而增大,这与多层结构中 CrN 层厚度的增大、Cr 层厚度的减小,以及涂层致密化结构(见图 2)有关。根据硬度混合法则,取 Cr 和 CrN 的硬度分别为 930,1800HV,计算出层厚比为 0.2,0.5,1.0 和 2.0 时多层涂层的混合硬度分别为 1656,1506,1365HV 和 1217HV,结合图 3 可知,多层涂层的硬度均高于混合法则所得到的硬度,即 Cr/CrN 多层结构涂层能够提高涂层硬度。

根据图 3 中所示的涂层表面划痕形貌可见,划痕周边均未出现大块的剥离和脱落现象,显示 Cr/CrN 多层涂层具有较好的膜基结合。另外,涂层结合情况随着层厚比的降低有所改善,但层厚比过低,膜基结合又会下降。这说明适当厚度的 Cr 过渡层可以改善涂层与基体的结合。涂层结合情况的改善与涂层中残余应力的大小相关。研究表明,软硬交替的膜层结构具有较小的残余应力^[21],有助于膜基结合力的增加。

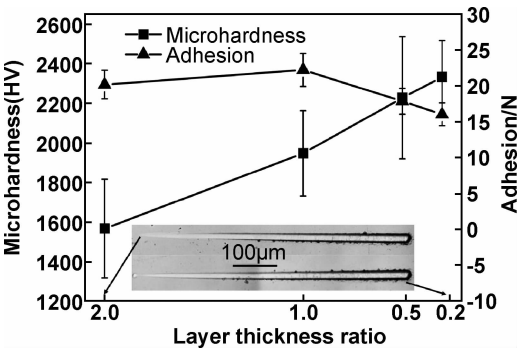


图 3 不同层厚比 Cr/CrN 多层涂层硬度和结合力

Fig. 3 Microhardness and adhesion of Cr/CrN multilayer coatings with different layer thickness ratio

2.4 层厚比对 Cr/CrN 多层涂层摩擦磨损性能的影响

图 4 为不同层厚比 Cr/CrN 多层涂层的磨损率和摩擦因数。由图可见,层厚比由 2.0 下降到 0.5 时,涂层的磨损率首先由 $2.4 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 缓慢下降到 $1.8 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,当层厚比为 0.2 时,磨损率达到最小值 $0.6 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; Cr/CrN 多层涂层的摩擦因数保持在 0.85 左右,基本

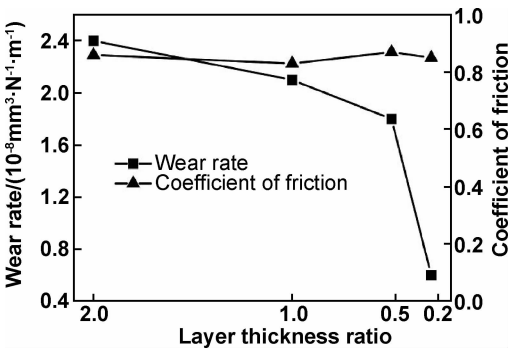


图 4 不同层厚比 Cr/CrN 多层涂层磨损率和摩擦因数
Fig. 4 Wear rate and friction coefficient of Cr/CrN multilayer coatings with different thickness ratio

不随着层厚比的变化而改变,且数值和 CrN 薄膜的摩擦因数(约 0.83)相近。

图 5 为具有不同层厚比的 Cr/CrN 涂层磨损后的表面形貌。由图可见,磨痕表面均较为平整。在 Cr/CrN 多层涂层中,硬质相 CrN 和软质相 Cr 是交替分布的,在磨球(磨球为 Si_3N_4)和涂层表面相互接触和磨损的过程中,表面的硬质 CrN 会发生剥离并形成硬质磨粒,这些硬质磨粒随后将会嵌入到软质相 Cr 中而难以从磨痕表面挣脱,导致参与磨粒磨损的磨粒将会减少,磨痕表面平整光滑。对层厚比为 0.5 的涂层磨痕表面进行线扫描发现,磨痕表面颜色较深的地方 Cr 和 N 元素含量下降,O 和 Si(磨球为 Si_3N_4)元素含量升高,说明磨屑在此处出现了堆积。其中,Cr 元素下降表明涂层和磨球之间发生了元素转移,O 元素的增加说明涂层磨损过程发生了氧化。当层厚比降为 0.2 时,涂层表面磨痕宽度显著减小,耐磨性最佳。且由于 Si_3N_4 磨球硬质压入薄膜表面后对其切削,形成了犁沟和挤出脊,涂层表面具有磨粒磨损的形貌特征^[22]。

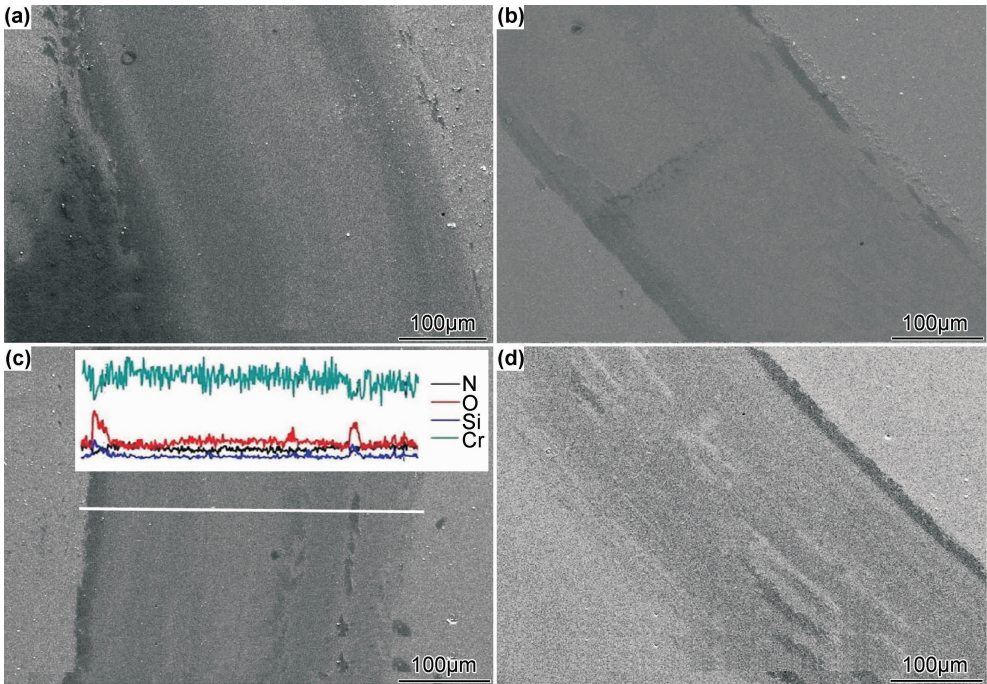


图 5 不同层厚比 Cr/CrN 多层涂层磨损形貌 (a)层厚比 2.0;(b)层厚比 1.0;(c)层厚比 0.5;(d)层厚比 0.2
Fig. 5 Wear morphology of Cr/CrN multilayer coatings with different layer thickness ratio (a)layer thickness ratio of 2.0; (b)layer thickness ratio of 1.0;(c)layer thickness ratio of 0.5;(d)layer thickness ratio of 0.2

一般认为,涂层的耐磨性取决于涂层的硬度以及涂层与基底的结合强度^[23]。结合图 3 和图 4,本实验中层厚比为 0.2 的 Cr/CrN 涂层具有最高的硬度和最佳耐磨性,符合磨损量和 f/H (f 为摩擦因数, H 为显微硬度)之间的正比关系^[24]。

3 结论

(1)采用直流磁控溅射法制备出具有不同层厚比的 Cr/CrN 多层涂层。在调制周期相同的条件下(400 nm),当层厚比为 2.0,1.0,0.5 和 0.2 时,Cr/CrN 多

层涂层始终由 Cr 和 CrN 两相组成,呈现较为明显的 CrN(200)择优生长。

(2)层厚比的减小,使 Cr/CrN 多层涂层变得致密起来,带来硬度的上升和耐磨性的改善。

(3)Cr/CrN 多层涂层与基体的结合情况较好。

参考文献

- [1] TAN Shu-yong, ZHANG Xu-hai, WU Xiang-jun, et al. Comparison of chromium nitride coatings deposited by DC and RF magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(7): 2116—2120.
- [2] 潘应晖,许晓静. Ti6Al4V 表面磁控溅射高硬 SiC 薄膜的摩擦磨损性能[J]. *材料工程*, 2013, (6): 63—66.
PAN Ying-hui, XU Xiao-jing. Friction/wear properties of magnetron sputtered high-hard SiC films on Ti6Al4V alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013, (6): 63—66.
- [3] 谈淑咏,张旭海,李纪宏,等. 基底负偏压对直流磁控溅射 CrN 薄膜择优取向及表面形貌的影响[J]. *功能材料*, 2010, 41(6): 1015—1018.
TAN Shu-yong, ZHANG Xu-hai, LI Ji-hong, et al. Effects of substrate negative bias voltages on preferred orientation and surface morphology of CrN films deposited by DC reactive magnetron sputtering [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(6): 1015—1018.
- [4] WANG L, NIE X, HOUSDEN J, et al. Material transfer phenomena and failure mechanisms of a nanostructured Cr-Al-N coating in laboratory wear tests and an industrial punch tool application [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203: 816—821.
- [5] 喻利花,苑彩云,许俊华. 磁控溅射 NbSiN 复合膜的微结构和性能[J]. *材料工程*, 2013, (7): 35—39.
YU Li-hua, YUAN Cai-yun, XU Jun-hua. Microstructures and mechanical properties of magnetron sputtered NbSiN composite films[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013, (7): 35—39.
- [6] WANG Q. Influence of N₂ gas pressure and negative bias voltage on the microstructure and properties of Cr-Si-N films by a hybrid coating system [J]. *J Vac Sci Technol A*, 2008, 26: 1188—1194.
- [7] 周小军,易健宏,倪成林,等. VC/Ni 纳米叠层薄膜的制备及力学性能[J]. *航空材料学报*, 2014, 34(1): 39—45.
ZHOU Xiao-jun, YI Jian-hong, NI Cheng-lin, et al. Preparation and mechanical properties of VC/Ni nano-laminated coatings[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2014, 34(1): 39—45.
- [8] RET M D, DAUCHOT J P, HECQ M. Study of the moisture and thermal resistance of AlN/ZrN/AlN multilayers coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200: 94—99.
- [9] CHU X, BARNETT S A. Model of superlattice yield stress and hardness enhancement [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77: 4403—4441.
- [10] JLANKOWSKI A F. Measurement of lattice strain in Au-Ni multilayer and correlation with biaxial modulus effect [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71: 1782—1789.
- [11] MOHLES V. Orowan process controlled dislocation glide in materials containing incoherent particles [J]. *Materials Science Engineering A*, 2001, 309—310: 265—269.
- [12] KIM Y J, BYUN T J, HAN J G. Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2009, 45(2): 73—79.
- [13] RAHMAN M, HAIDER J, DOWLING D P, et al. Deposition of magnetron sputtered TiN+MoS₂ coating with Ti-TiN graded interlayer [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200: 1071—1075.
- [14] HAIDER J, RAHMAN M, CORCORAN B, et al. Deposition and characterization of hard-solid lubricant coating by closed-field magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200: 1080—1083.
- [15] 谈淑咏,张旭海,吴湘君,等. 氮流量比对直流反应磁控溅射制备氮化铬涂层组织和性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2010, 34(7): 34—37.
TAN Shu-yong, ZHANG Xu-hai, WU Xiang-jun, et al. Effect of N₂ flow rate on structure and property of CrN coatings deposited by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2010, 34(7): 34—37.
- [16] 谈淑咏,张旭海,吴湘君,等. Si 基底磁控溅射制备 CrN 薄膜表面形貌与生长机制[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(6): 1367—1372.
TAN Shu-yong, ZHANG Xu-hai, WU Xiang-jun, et al. Surface morphology and growth mechanism of magnetron sputtered CrN films on silicon substrate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(6): 1367—1372.
- [17] 钟彬,徐小连,陈义庆,等. Cr/CrN 多层膜的结构及腐蚀性能研究[J]. *真空*, 2009, 46(5): 22—25.
ZHONG Bin, XU Xiao-lian, CHEN Yi-qing, et al. Study on the microstructure and corrosion behavior of Cr/CrN multilayer thin films[J]. *Vacuum*, 2009, 46(5): 22—25.
- [18] 王静. 反应磁控溅射金属/TiN 多层膜及金属掺杂 TiN 薄膜的制备与特性[D]. 延吉: 延边大学, 2012.
WANG Jing. Preparation and characterization of reactive magnetron sputtered metal /TiN multilayer films and metal-doped TiN films[D]. Yanji: Yanbian University, 2012.
- [19] ROMERO J, ESTEVE J, LOUSA A. Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 188—189: 338—343.
- [20] 蔡志海,牛庆银,底月兰,等. 调制周期对 Cr/CrN 纳米多层膜的结构与性能的影响[J]. *金属热处理*, 2011, 36(1): 29—32.
CAI Zhi-hai, NIU Qing-yin, DI Yue-lan, et al. Influence of modulation period on microstructure and properties of Cr /CrN nanoscale multilayer films[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2011, 36(1): 29—32.
- [21] 王全宏. Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜及 Al 薄膜对钢基体疲劳性能的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
WANG Quan-hong. Effect of Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer films and Al films on the fatigue properties of steel substrate[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[22] BERGER M, ERIKSSON M, ENGQVIST H, et al. The multi-layer effect in abrasion-optimising the combination of hard and tough phases [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116—119: 1138—1144.

[23] 宋贵宏, 娄茁, 熊光连, 等. 铜合金表面 Ti /TiN 多层膜的制备、结构及其性能[J]. 沈阳工业大学学报, 2012, 34(4): 391—396.

SONG Gui-hong, LOU Zhuo, XIONG Guang-lian, et al. Preparation, structure and performance of Ti /TiN multilayer film on surface of copper alloy[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2012, 34(4): 391—396.

[24] 杜军, 付永辉, 田林海, 等. 碳膜与 CrN/Cu 膜的摩擦学性能对比[J]. 有色金属, 2004, 52: 20—21.

DU Jun, FU Yong-hui, TIAN Lin-hai, et al. Properties of car-

bon film and CrN-Cu film[J]. Nonferrous Metals, 2004, 52: 20—21.

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51301087);南京工程学院校级科研基金项目资助(YKJ201210);江苏省大学生实践创新训练计划项目(201411276002Z);南京工程学院大学生科技创新基金(N20140224);国家自然科学基金青年基金(51201033);南京工程学院校级青年基金一般项目(QKJB201202)

收稿日期:2013-06-13;**修订日期:**2014-07-22

通讯作者:谈淑咏(1976—),女,讲师,博士,主要从事表面改性及纳米复合涂层研究,联系地址:南京市江宁科学园弘景大道 1 号南京工程学院材料工程学院(211167),E-mail:tsy@njit.edu.cn