

复合制备 Ni 基合金涂层的组织结构及性能演变特征

杨效田¹, 王鹏春¹, 李霞², 路阳¹, 肖荣振¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州交通大学, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 采用超音速等离子喷涂技术在 45# 钢基体上制备 Ni60 合金涂层, 对预制的涂层分别进行高频感应重熔和感应重熔+强制冷却处理。借助 OM、SEM、XRD、显微硬度计和销盘式摩擦磨损试验机对 3 种涂层的组织结构、显微硬度分布及摩擦磨损性能进行分析, 研究 Ni60 合金涂层组织结构及其性能的演变特征。结果表明: 3 种涂层组织结构差异较大, 单纯感应重熔涂层使喷涂涂层组织结构细密化, 感应重熔+强制冷却的涂层形成了外延型生长的定向晶结构。喷涂涂层硬度自内向外呈明显下降趋势, 而后续处理的 2 种涂层均表现为自内向外略为增加趋势, 导致喷涂涂层尽管有较高的平均硬度, 但表层硬度低于其他 2 种涂层。3 种涂层均有很好的耐磨性能, 但后续处理使涂层的摩擦系数明显增大, 耐磨性能显著增强, 尤其附加强制冷却的涂层表现出更加优异的耐磨性能, 其平均磨损率分别低于喷涂涂层约 8.5 倍和单纯感应重熔涂层约 2 倍。

关键词: 感应重熔; 强制冷却; Ni60 涂层; 定向晶; 摩擦磨损

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0693-06

Ni60 合金粉末由于熔点低、润湿性好、自身较强的脱氧排渣等优点, 而广泛应用于机械、矿山、石油、化工、汽车、船体等行业耐磨耐蚀零部件表面保护涂层的制备, 根据受保护零部件工矿特征, 目前一般采用热喷涂、喷焊、熔敷、重熔等方式制备不同性能的涂层。就目前的研究来看, 热喷涂涂层中存在着孔洞和氧化夹杂严重、层间内聚力低、未熔颗粒较多、结合强度偏低等缺点^[1], 使其应用范围受到限制。针对这一问题, 一些研究者采用重熔技术对热喷涂的涂层进行二次处理。结果表明, 采用重熔技术能够显著改善涂层的组织结构、降低涂层孔隙率和氧化物夹杂, 提高涂层相关性能。而感应重熔技术由于自身由内向外的加热特性而成为近年来学者研究的一个热点, 研究发现采用感应重熔技术对涂层进行二次处理, 能够显著改善涂层与基体的结合强度、改善涂层的内部结构、提高涂层质量、改善涂层性能而得到研究者和工业生产者的广泛关注^[2]。在合金制备研究中, 采用定向凝固技术制备的定向凝固组织由于很大程度上改善了材料的纵向力学性能和物理性能, 因此得到了迅速而广泛的发展, 其组织主要优点有: 结构致密; 消除了横向晶界, 提高了材料抗高温蠕变和疲劳的能力;

能够阻止裂纹扩展、晶界滑移、位错移动^[3-5]。因此, 可以被当作耐磨骨架。

在涂层设计研究中, 如果仅依靠涂层自身组织结构的改变来提高涂层的性能, 而非添加第二相来强化涂层合金, 则无论对研究还是实际应用来说都有很大的潜在价值。因此, 本研究在 Ni60 合金涂层制备中, 引入定向合金制备研究思路, 提出将超音速等离子喷涂技术(SAPS)、感应重熔技术、强制冷却 3 种方法进行复合, 在原始成分不变的情况下, 来改变 Ni60 合金涂层的组织结构, 并研究不同组织结构对涂层摩擦磨损性能的影响。

1 实验

实验选用尺寸 100 mm×100 mm×13 mm 的 45# 钢为基体材料。涂层材料选用 Ni60 自熔性合金粉末, 其粒度约 38~61 μm, 化学成分(质量分数, %)为: 15.0~17.0Cr, 3.0~4.0B, 3.5~5.0Si, 0.6~1.2C, ≤17Fe, 其余为 Ni。喷涂前对基体进行喷砂粗化处理并对其表面用丙酮清洗, 采用型号 DH-2080 的超音速等离子喷涂系统在基体表面制备涂层, 喷涂工艺参数: 喷涂距离 125 mm, 喷涂电压 150 V, 喷涂电流 315 A, 送粉

收稿日期: 2016-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51165021); 国家国际科技合作项目(2013DFR50790); 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室资助项目(兰州理工大学)(SKL1301); 兰州理工大学博士基金

作者简介: 杨效田, 男, 1971 年生, 博士, 副研究员, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: 398830990@qq.com

电压 10 V，主气为 Ar 气，次气为 H₂，喷涂涂层厚度约 0.5 mm，对喷涂的试样用线切割切割为 $\Phi 30$ mm 的多组试样待分析和后续处理。采用型号为 SPG-30B 的高频感应加热设备对超音速等离子喷涂涂层试样进行高频感应重熔、感应重熔+强制冷却处理，感应功率选用 4.5 kW，加热方式选用平薄饼线圈，感应间隙为 2~3 mm。强制冷却采用自主设计的定向冷却装置，工作原理如图 1 所示，冷却水流量为 80 L/h。

使用 MMW-1A 立式万能摩擦磨损试验机进行销盘式摩擦磨损实验，对偶摩擦盘选取 304 奥氏体不锈钢(1Cr18Ni9Ti)，尺寸为 $\Phi 70$ mm×5 mm；摩擦试样制备成 $\Phi 5$ mm×13 mm 的销状试样，其中销状试样的头部为涂层，将涂层表面和对偶摩擦盘的表面分别采用 1000#砂纸打磨光滑，在室温条件下进行干摩擦实验，摩擦时间 10 min，转速 100 r/min，载荷分别为 50、100、150、200 N。摩擦系数由计算机自动采集，体积磨损率(R)由公式 $R=9.8\Delta V/FL$ 计算获得(ΔV 为试样摩擦前后体积差， F 为载荷， L 为摩擦行程)。

采用 MEF3A 金相显微镜进行金相组织观察，采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析，采用 HV-1000 型数字显微硬度计测定基体到涂层的显微硬度，加载载荷 300 g，保荷时间 5 s。用装配 EDS 附件的 Quanta 450 FEG 场发射环境扫描电镜观察分析涂层的组织结构、摩擦磨损形貌以及磨损后表面成分含量。

2 结果与分析

2.1 3 种涂层的组织结构

图 2 为采用超音速等离子喷涂、感应重熔、感应重熔+强制冷却方式制备的 3 种涂层的组织结构金相照片。从图 2a 可以看出，超音速等离子喷涂涂层为典型的波浪层流状组织结构，其由扁平状的变形粒子和部分未完全熔化变形的颗粒组成，层流间存在氧化夹

杂物，搭接界面处存在微小孔洞，涂层与基体间结合界面清晰可见，未有明显扩散痕迹，结合方式以机械结合为主^[6]。图 2b 是对 Ni60 超音速等离子喷涂涂层进行感应重熔后的涂层组织结构照片，和图 2a 相比，感应重熔使涂层组织明显发生了再结晶行为，原涂层层流结构消失，重熔后组织细密均匀，未熔颗粒基本消失，重熔后的涂层组织由针状、棒条状、块状相互交错分布，孔洞减小甚至消失，在涂层与基体之间形成了一条明显的白亮带，其实质为涂层与基体扩散形成的冶金结合带^[7]，说明感应重熔使涂层与基体界面形成了冶金结合，结合牢靠度大大提高。图 2c 为感应重熔后，采用冷却水流量为 80 L/h 时强制冷却所制备的涂层。可以看出，强制冷却情况下，所制备的涂层和基体在界面处仍然存在一条明显的冶金结合带，说明界面结合牢靠，但相对于未强制冷却试样，结合带平整度明显提高，界面处组织结构形式也发生了明显变化，如图 2b、2c 所示，未强制冷却的试样在结合带附近，涂层组织以细小针状结构向外生长，而强制冷却的试样在结合带上形成一层等轴晶结构，然后生长出定向结构的柱状晶向外延伸长大。强制冷却的涂层中形成了结构致密的定向凝固组织，定向组织结构由界面处等轴晶长出，呈现垂直于基体表面向涂层表面生长的趋势，涂层整体上主要由柱状枝晶和枝晶间的深灰色组织相间分布构成，孔隙基本消除。

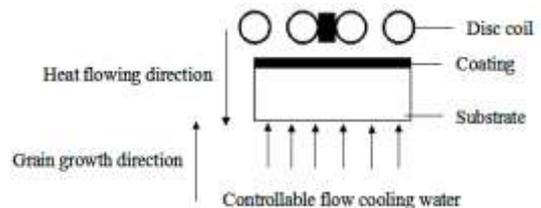


图 1 涂层强制冷却装置工作原理示意图

Fig.1 Working principle diagram of device of forced cooling coating

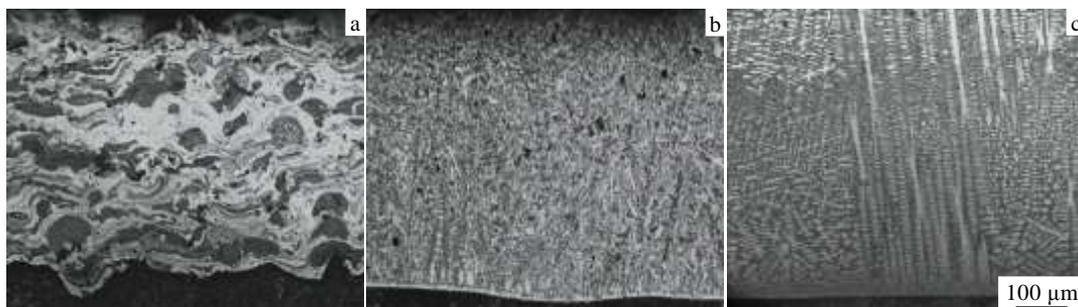


图 2 不同工艺 Ni60 涂层截面金相组织

Fig.2 Cross-section microstructures of Ni60 coating of difference processes: (a) spraying coating, (b) induction remelting coating, and (c) forced cooling coating

对 3 种涂层的元素分布和物相组成进行分析，图 3、图 4 分别为 3 种涂层截面的元素分布和表面 XRD 图谱。由图可以看出，喷涂涂层的物相主要由 γ -Ni、 FeNi_3 、 $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$ 、 Cr_{23}C_6 、 Cr_2B 等组成；感应加热过程中发生了化合物相 FeNi_3 向固溶体 γ -(Fe,Ni) 的转变，而其他物相未发生变化；强制冷却涂层的物相为 γ -Ni、 γ -(Fe,Ni)、 $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$ 、 CrC 、 CrB 等，EDS 能谱点分析表明，亮白色的柱状枝晶元素质量分数为 Ni62.60%、Cr7.35%、Fe19.70%、C5.10%、B2.4%、Si1.6%、O1.3%；枝晶间为 Ni52.65%、Cr16.95%、Fe9.05%、C9.2%、B9.7%、Si0.55%、O1.95%，可以认为柱状结构晶是由 γ -(Fe,Ni) 固溶体和弥散分布的部分硬质相组成，并且大部分硬质相分布在柱状枝晶间的 γ -Ni 固溶体上，这种结构为涂层的摩擦磨损性能打下了良好的基础。

2.2 3 种涂层截面显微硬度分析

图 5 是 3 种 Ni60 涂层截面从基体到涂层表面的显微硬度分布曲线。从图中可以看出，所制备的 3 种涂层显微硬度较基体硬度均明显高出很多，均达到了涂层保护功能。从涂层硬度分布来看，采用超音速等离

子喷涂制备的涂层在距离界面 0~200 μm 区域内，喷涂涂层的硬度高于靠近表面区域硬度，且高于其他 2 种涂层相应区域硬度，而在距离界面 200~500 μm 区域的外表面区域内其硬度有所降低，且低于其他 2 种涂层相应区域硬度，涂层的整体显微硬度 (HV) 平均值为 6319 MPa。而通过感应重熔和感应重熔+强制冷却 2 种后续处理的涂层在纵截面各个区域硬度相对均匀一致，从界面到涂层表面，这 2 种涂层的显微硬度值均呈现略微上升的变化趋势，所测硬度在整个纵截面波动没有喷涂涂层明显，但附加强制冷却的重熔涂层硬度曲线波动幅值较大，经计算感应重熔涂层的平均硬度为 5972 MPa，附加强制冷却的感应重熔涂层的平均硬度为 6005 MPa。这 2 种涂层平均硬度值相差不多，但相对于等离子喷涂涂层的硬度有所降低。

分析认为，等离子喷涂涂层的硬度从界面到表面由高到低的原因是由于在喷涂过程中，后沉积粒子对先沉积粒子有“夯实”效应，不仅导致靠近界面附近的涂层组织致密化程度高于外表面涂层的组织，同时由于“夯实”效应对涂层内部组织具有强化作用，从而使喷涂涂层内层硬度高于外层表面硬度；对于感应

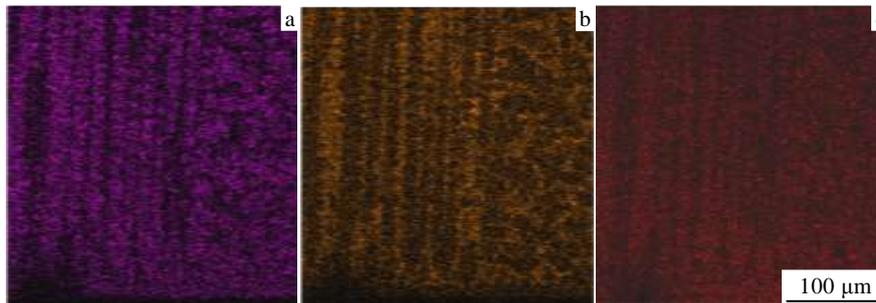


图 3 强制冷却涂层截面主要元素扫描分布

Fig.3 Scanning distribution of section primary elements of forced cooling coating: (a) Ni, (b) Cr, and (c) Fe

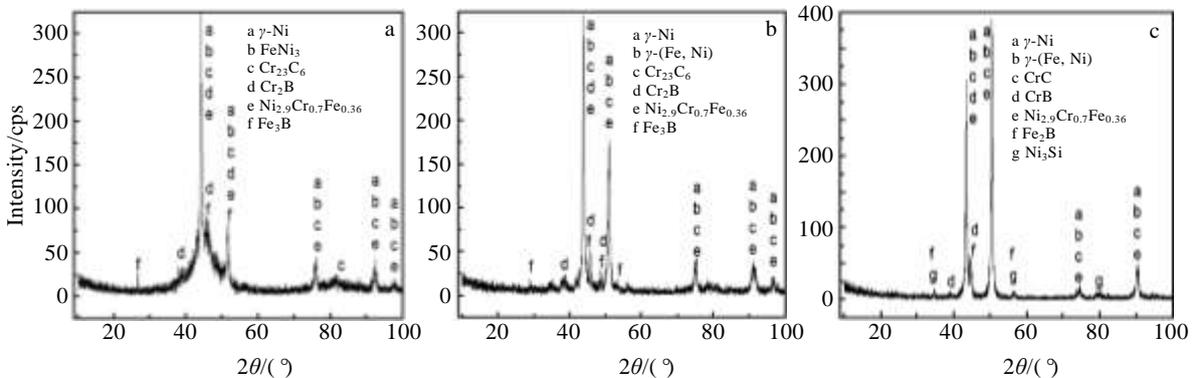


图 4 不同工艺 Ni60 涂层表面 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of surface of Ni60 coating of difference processes: (a) spraying coating, (b) induction remelting coating, and (c) forced cooling coating

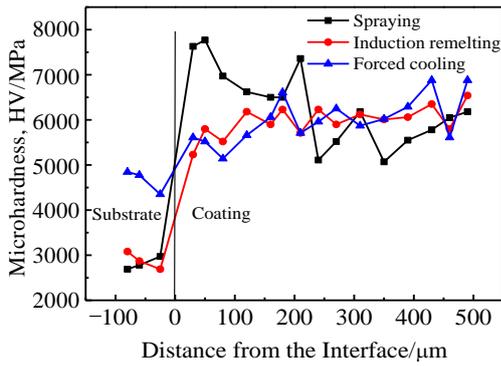


图 5 不同工艺 Ni60 涂层截面显微硬度分布

Fig.5 Microhardness distribution of cross-section of Ni60 coating of difference processes

重熔涂层而言，在重熔过程中，发生组织结构的再结晶行为并伴随着合金元素再分配，形成均质的、细密结构的致密涂层，组织结构和元素分散性都较小，故涂层硬度测试曲线波动幅值较小。重熔过程的再结晶行为消除了喷涂过程扁平化过程形成的强化应力，使得重熔后涂层的整体硬度相对降低。在感应重熔过程中，界面处为高温区，由于元素的扩散，导致基体中部分 Fe 元素进入涂层，使得界面附近涂层被稀释，从而涂层界面附近的内层区域硬度值较低^[8,9]，同时，重熔涂层中低熔点共晶相首先熔化，而使未熔化的含 B、Cr 的熔点较高的粒子在熔池中上浮，在接近表层一定深度区域，开始析出较多 Cr 的碳化物、硼化物等构成的高硬度共晶体^[10]，从而使得涂层硬度从界面到表面呈现持续增加趋势。附加强制冷却的重熔涂层形成了定向结构的胞状晶结构，在胞状晶形成过程中发生了溶质元素析出，合金元素成分在胞状晶结构中呈交错分布（如图 3 所示），初始柱状枝晶的硬度和其之间的共晶结构硬度值不同，在硬度测定过程中测到的点位处于基相或是硬质相将存在随机性，导致该涂层硬度曲线相对单纯重熔涂层波动较大。

2.3 涂层摩擦磨损性能

图 6 是 3 种 Ni60 涂层在室温干摩擦条件下，不同载荷下的摩擦系数曲线(图 6a)和体积磨损率曲线(图 6b)。从图 6a 可以看出，3 种涂层的摩擦系数均随载荷的增加先增大后减小。分析认为：由于涂层的硬度较高，低载荷下，涂层的硬质相等微凸体主要和对偶件接触，起支撑载荷作用，其摩擦系数较小；随着载荷不断增大，微凸体嵌入到较软的对磨件中的程度增加，在摩擦过程中不断发生弹塑性变形，使得接触面积增大，同时对对偶件产生切削作用，导致摩擦系数增大；随着载荷的继续增大，高载荷时，较软的对磨件材料

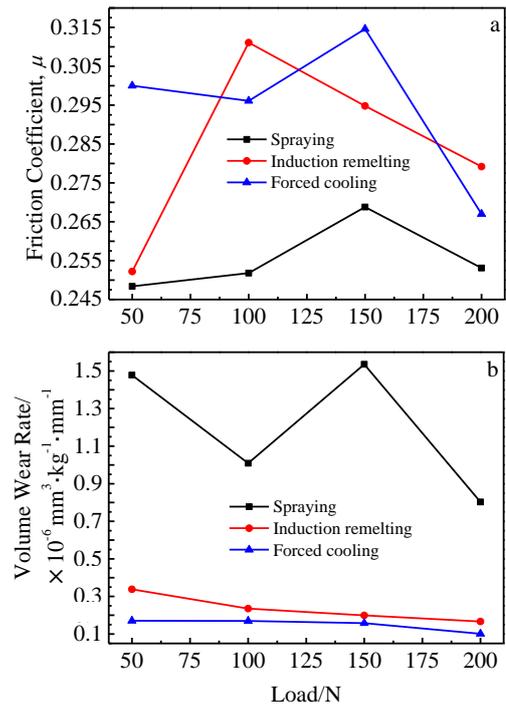


图 6 不同工艺 Ni60 涂层摩擦学曲线

Fig.6 Tribological curves of Ni60 coating of difference processes: (a) friction coefficient vs load and (b) volume wear rate vs load

可能被涂抹到涂层表面并发生一定程度的氧化，同时高载荷滑动摩擦作用下，摩擦副表面发生硬化效应，一定程度上降低了粘着摩擦倾向^[11]，从而使高载荷下摩擦系数减小。从 3 条摩擦系数曲线对比来看，经过感应重熔的涂层和感应重熔+强制冷却的涂层摩擦系数均比喷涂层高出很多，尤其附加强制冷却的涂层，摩擦系数增大明显。而从 3 种涂层磨损率曲线来看，喷涂层具有较高的磨损率，而其他 2 种涂层磨损率较小，附加强制冷却的涂层表现出更低的磨损率，平均磨损率分别低于喷涂涂层约 8.5 倍和感应重熔涂层约 2 倍（如图 6b 所示）。这说明，采用感应重熔能够显著提高涂层的耐磨性能，而附加强制冷却的感应重熔涂层进一步提高了涂层耐磨损性能，使涂层表现出较好的耐磨、阻磨特性。

分析认为，尽管喷涂层具有较高的平均硬度，但从纵截面硬度分布曲线来看，喷涂层表面层 200~500 μm 的厚度范围内硬度均低于感应重熔层和感应重熔+强制冷却涂层，表面层硬度偏低可能是喷涂涂层耐磨性能相对较差、磨损率较高的一个重要原因。另外，由于感应重熔再结晶的作用，重熔后涂层的细晶化程度提高（如图 2b 所示）、涂层致密性得到改善以及涂层内聚力得到提高，同时硬质化合物相分散更加均匀，

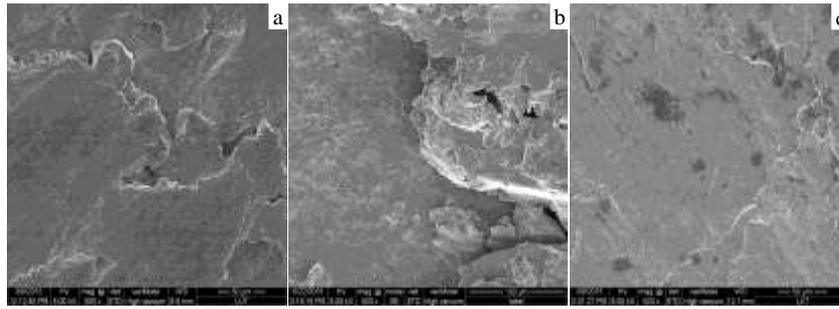


图7 不同工艺 Ni60 涂层的磨损形貌

Fig.7 Wear morphologies of Ni60 coating of difference processes: (a) spraying coating, (b) induction remelting coating, and (c) forced cooling coating

从而使得涂层的耐磨性得到很大改善。附加强制冷却的感应重熔涂层耐磨性能明显高于其他 2 种涂层的原因, 可以从涂层组织结构和元素分布进行分析(如图 2 和图 3 所示), 附加强制冷却的涂层生成了外延生长的定向结构组织, 这种垂直于界面生长的定向凝固组织结构抑制了横向晶界的生成, 而摩擦过程中加载方向恰好沿着界面法线方向, 即加载方向同向于涂层定向组织结构取向, 这将使得涂层的中温强度、蠕变和持久性、热疲劳性能得到大幅度提高; 并且从涂层定向结构的元素分布可以看到, 富含 Cr 的化合物相和 Ni 基固溶体呈交错结构外延发展, 这种结构类似于纤维增强基体的复合材料, γ -(Fe,Ni)柱状枝晶固溶体相的出现, 提高了涂层的韧性, 富含 Cr 的化合物相具有较高的硬度和耐磨性能, 这能有效抑制摩擦切屑力对胞状晶粒的折断性磨损和硬质相的脱落, 同时能够阻碍位错的运动以及裂纹的扩展, 有效提高了涂层的耐磨性。

图 7 分别给出了 3 种涂层在 200 N 下的摩擦磨损形貌。从图 7a~7c 可以看出, 喷涂涂层磨损表面塑性变形流动痕迹明显, 出现了不规则的剥离凹坑(如图 7a), 说明其主要磨损方式表现为层片状剥落的疲劳磨损, 对摩擦塑性变形区域进行主要元素能谱分析, 结果表明, 变形区主要元素 Fe 为 48.43%、Ni 为 25.39% (质量分数, 下同), Fe 元素含量超过了 Ni 基合金涂层原有含量, 说明在摩擦磨损过程中, 发生了对偶件元素向涂层的转移, 也说明喷涂涂层具有较对偶件更好的耐磨性能。图 7b 感应重熔涂层表面塑性变形痕迹没有像喷涂涂层那样表现得明显, 具有片状磨屑剥落又粘附在表面的特征, 对其表面主要元素分析发现, Fe 为 62.13%、Cr 为 16.6%、Ni 为 9.21%, 其接近 304 不锈钢成分, 表明在摩擦过程中发生了对磨件材料大量向涂层表面的转移, 并被涂抹在涂层表面, 说明感应重熔较喷涂涂层具有更好的耐磨性能。图 7c 强制冷

却涂层表面塑性变形痕迹不太明显, 摩擦表明光滑, 并伴有轻微划痕, 没有出现剥落痕迹, 能谱面分析主要元素 Fe 为 64.48%、Cr 为 14.25%、Ni 为 13.22%, 表明其磨损方式和感应重熔涂层类似, 但耐磨性优于单纯感应重熔涂层。

3 结 论

1) 超音速等离子喷涂涂层组织呈层流状结构, 有未熔颗粒存在, 涂层中存在热喷涂涂层常见缺陷, 涂层与基体间结合方式以机械结合为主。感应重熔使涂层发生再结晶行为, 涂层组织细密均匀, 未熔颗粒消失, 在涂层与基体之间形成了扩散形成的冶金结合带。采用感应重熔+所强制冷却制备的涂层和基体形成了牢固的冶金结合, 涂层中形成了结构致密的定向凝固组织, 定向组织结构由界面处等轴晶长出, 沿垂直于基体表面方向向涂层表面生长。

2) 采用超音速等离子喷涂制备的涂层纵截面硬度从内向外变化波动较大, 涂层的内层硬度高于外表面区域硬度, 涂层的整体显微硬度平均值(HV)为 6319 MPa。而通过感应重熔和感应重熔+强制冷却的 2 种涂层在纵截面各个区域硬度相对均匀, 自内向外呈略微增大趋势, 在整个纵截面波动没有喷涂涂层明显, 感应重熔涂层和附加强制冷却的感应重熔涂层的平均硬度分别为 5972 和 6005 MPa, 相对于等离子喷涂涂层的硬度有所降低。

3) 室温干摩擦条件下, 强制冷却涂层具有较高的摩擦系数和较低的磨损率, 表现出优于其他 2 种涂层的耐磨性, 平均磨损率约低于喷涂涂层的 8.5 倍和感应重熔涂层的 2 倍。

参考文献 References

[1] Wang Zhaohua(王兆华), Zhang Peng(张 鹏), Lin Xiuzhou(林

- 修洲) *et al. Material Surface Engineering*(材料表面工程)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 245
- [2] An Shuchun(安树春), Chen Hanchi(程汉池), Li Zhuoxin(栗卓新) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2009, 38(2): 73
- [3] Su Yanqing(苏彦庆), Guo Jingzhe(郭景哲), Liu Chang(刘畅) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2006, 26(1): 25
- [4] Zhou Zhenping(周振平), Li Rongde(李荣德). *China Foundry Machinery & Technology*(中国铸造装备与技术)[J], 2003(2): 1
- [5] Tang Guoxing(汤国兴), Mao Weimin(毛卫民), Liu Yongfeng(刘永峰). *China Foundry Machinery & Technology*(中国铸造装备与技术)[J], 2007(2): 11
- [6] Ou Xian(欧 献), Deng Changguang(邓畅光), Wang Richu(王日初) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27(21): 104
- [7] Kamado S, Okubo Y, Kamado S *et al. Advanced Materials Research*[J], 2005(11-12): 417
- [8] Chang J H, Chang C P, Chou J M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(20): 3173
- [9] Liu Yancong(刘衍聪), Xie Jianghao(谢江浩), Li Chengkai(李成凯) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(3): 147
- [10] Gao Yuan(高原), Wang Chenglei(王成磊), Huang Jiaqiang(黄家强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 309
- [11] Zhang Jian, Tan Xiaojun, Hu Yu *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(6): 1441

Evolution Characteristics of Microstructure of Ni-Based Alloy Coatings and Their Properties under Complex Process

Yang Xiaotian¹, Wang Pengchun¹, Li Xia², Lu Yang¹, Xiao Rongzhen¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Ni60 coatings were prepared by supersonic plasma spraying on 45 # steel substrate, and they were subsequently treated by induction remelting and induction remelting+forced cooling, separately. The microstructure, microhardness distribution and friction-wear properties of the coatings were analyzed by OM, SEM, XRD, microhardness tester and pin-on-disk friction wear tester to investigate the evolution characteristic of microstructure of Ni60 alloy coatings and their properties. The results indicate that there are great differences in microstructure for the three kinds of coatings. The remelting treatment only by high-frequency induction refines the microstructures of the coating, while the coating remelted by induction remelting+forced cooling forms directional crystal structure of epitaxial growth. The hardness of the sprayed coating exhibits a downward trend from inside to outside, and the hardness of the other two coatings slightly increases from inside to outside; therefore, despite the high average hardness of the sprayed coating, the surface hardness is lower than that of the other two coatings. The three coatings all have well wear resistance, but subsequent treatment increases the friction coefficient of the coating obviously, and wear-resisting performance is significantly enhanced. Particularly, the coating with forced cooling shows excellent wear resistance, and its average wear rate is lower about 8.5 times than that of the spraying coating and about 2 times than that of the induction remelting coating.

Key words: induction remelting; forced cooling; Ni60 coating; directional crystal structure; friction and wear

Corresponding author: Yang Xiaotian, Ph. D., Associate Researcher, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: 398830990@qq.com