Al-20Sm 金属间化合物微观组织和力学性能研究

贺子龙^{1,2,3},吴 刚^{1,2,3},黄永章^{1,2,3},邱 杰^{4,5}

(1. 有研科技集团有限公司 高品质有色金属绿色特种冶金国家工程研究中心, 北京 100088)

(2. 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司,北京 101407)

(3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(4. 中国科学院大学, 北京 100049)

(5. 中国科学院高能物理研究所,北京 100049)

摘 要: Al-Sm 合金作为一种新型中子吸收材料,具有低成本、高塑性和高中子吸收率等优点,加工成箔材后可用于中 子准直器、费米斩波器等中子关键器件。通过蒙特卡洛模拟(MCNP)对 Al-Sm 合金的中子透射率进行模拟计算,结 果表明,当 Sm 含量增加到 20%(质量分数,下同)以上时,材料在 1~6 mm 范围内的中子透射率均低于 20%, Al-20Sm 合金满足中子吸收率的同时具有一定的塑性。通过真空感应熔炼制备 Al-20Sm 合金,并采用 XRD、EDS 和 SEM 对该 合金的微观结构和热处理前后的相转变展开研究。结果表明,铸态组织为 α-Al 和 β-Al₄Sm,经过 550 ℃/2 h 热处理 后,发生同素异构转变,合金内的 β-Al₄Sm 全部转变为 γ-Al₄Sm,550 ℃热处理 300 h 以后,部分 γ-Al₄Sm 发生熔晶转 变,形成 Al₃Sm。采用纳米压痕技术测试 Al-Sm 中间化合物的微观力学性能,其中 β-Al₄Sm、γ-Al₄Sm 和 Al₃Sm 硬度分 别为 8.97、8.91 和 9.89 GPa。

关键词: Al-Sm 合金; 蒙特卡洛; 纳米压痕

中图法分类号:	TG146.21	文献标识码: A	文章编号:	1002-185X(2023)04-1390-06
---------	----------	----------	-------	---------------------------

随着中国中子检测技术的快速发展,各类中子器件 对中子吸收材料提出了新的要求^[1],例如中子准直器^[2]、 费米斩波器^[3]等狭缝类器件需要高中子吸收率的超薄箔 材。采用聚酯薄膜涂覆¹⁰B₄C/Gd₂O₃制造中子吸收薄膜的 传统方案,存在涂层易脱落以及薄膜整体厚度大的缺 点。因此,研发满足特殊需求的新型中子吸收材料成为中 子功能材料领域的新趋势,采用具有高中子吸收截面的金 属添加其他元素制备的中子吸收材料^[4-5]具有塑性强、加 工性能好和中子吸收率高等优点。

Sm 作为一种稀土元素,其宏观中子吸收截面高达 5600 b,大约是天然 B (750 b)的 7.5 倍,富集后 ¹⁰B (3800 b)的 1.5 倍^[6]。通过在 Sm 中添加 Al 的方式 可以制备一种具有低成本,高塑性和高中子吸收率等优 点的新型中子吸收材料,目前还没有关于 Sm 合金用作 中子吸收材料方面的研究。关于 Al-Sm 合金的研究主要 集中在 Al-Sm 合金内的亚稳态金属间化合物^[7-10]以及非 晶态合金领域^[11-13],当 Sm 含量大于 25at%时,合金全 部由脆性的金属间化合物构成,基本上不具备塑性变形 能力。在 Sm 含量小于 25at%时,合金由 α-Al 和多种金 属间化合物构成,包括高温稳定相 β-Al₄Sm、低温亚稳 相 γ-Al₄Sm^[9]和低温稳定相 Al₃Sm^[7]。Al-Sm 合金内的中 间化合物多为脆性相,Sm 含量较高时材料塑性差,在 轧制箔材过程中极易出现裂边,研究 Al-Sm 合金内不同 金属间化合物的组织及微观力学性能,可以为材料后续 的变形加工提供理论依据。

蒙特卡洛方法(MCNP)是一种通过随机模拟和统 计实验来求解中子运输问题的近似数值解方法^[14]。在中 子输运问题的求解中,需要使用蒙特卡罗方法在设定的 几何结构中模拟大量中子运输历史,从而得到一系列随 机实验值,使用统计平均的方法计算出随机变量某个数 值特征的估计值,最终采用该估计值作为输运问题的解。 MCNP 程序具有超强的几何系统处理能力,并且配备了 多种标准源,粒子能量范围 10⁻¹¹~10³ MeV,涵盖了几乎 所有核素的反应截面数据,计算误差率可以控制在 2% 以下。利用 MCNP 模拟可以计算中子吸收材料在不同参 数下的中子透过率,达到材料成分设计的目的。

本工作通过 MCNP 对不同 Sm 含量以及厚度的 Al-Sm 合金进行模拟,选择合适的成分开展研究。确定

收稿日期: 2022-04-22

基金项目:国家自然科学基金(51674035)

作者简介: 贺子龙, 男, 1994 年生, 硕士, 北京有色金属研究总院, 北京 100088, E-mail: 1452201716@qq.com

成分后,采用真空感应熔炼制备 Al-Sm 合金,首先选用 SEM 观察材料的相分布,然后通过 X 射线衍射(XRD) 和 EDS 点扫描确定被测样品内金属间化合物的相组 成,最后对 Al-Sm 合金内的 β -Al₄Sm、 γ -Al₄Sm 和 Al₃Sm 进行纳米压痕力学测试,得到载荷-位移曲线,根据 Oliver-Pharr 方法^[15]计算 β -Al₄Sm、 γ -Al₄Sm 和 Al₃Sm 的 硬度,通过载荷-位移曲线,确定 3 种金属间化合物的 硬度-位移曲线。

1 实 验

1.1 蒙特卡洛模拟

图 1 为 MCNP 模拟计算物理模型, MCNP 模拟过程 中选用 10⁹~10⁻³ MeV 面中子源, 中子源一侧的材料表面 称为入射面, 另一侧则为透射面,透射面到点探测器以 及中子源到透射面距离均为 1 m。材料使用 3 mm 厚的正 方体板材, 材料表面尺寸和面中子源尺寸为 1 cm², 面源 与材料外的介质为空气。合金材料只包含 Al 和 Sm 2 种 元素, 材料组织均匀, 无孔隙, 无收缩膨胀等现象, 几 何尺寸稳定, 材料密度采用理论密度。

1.2 材料制备及表征

实验所用原料是 99.99%的高纯 Al 和纯度 99.9%的 纯 Sm,通过真空感应熔炼制备 Al-Sm 合金,采用空冷的 方式冷却熔体。然后将铸态合金加工成 10 mm×10 mm× 10 mm 的正方体试样,对试样进行不同的热处理工艺(表 1),以获得不同的金属间化合物。



图 1 MCNP 模拟计算物理模型示意图

Fig.1 Diagram of the physical model of MCNP simulation calculation

表 1 Al-20Sm 热处理方案

Number	Heat treatment	Cooling method
1	550 °C/2 h	Air cooling
2	550 °C/300 h	Quenching

采用日本株式会社理学生产的 SmartLab 型 X 射线 衍射仪,对铸态和热处理态合金样品进行物相分析,衍 射角 2θ 为 10 ~90 °;通过带有 INCA 能谱仪(EDS)的 MERLIN Compact 型场发射扫描显微镜(SEM)观察 Al-Sm 合金微观组织并对第二相进行点分析。

1.3 纳米压痕测试

室温纳米压痕试验在 Anton Paar 公司生产的 STeP500-NHT3-MCT3 纳米压痕仪上进行,压头采用标 准 Berkovich 金刚石压头,棱面与中心线夹角 65.3°,棱 边与中心线夹角 77.05°,底面边长与深度比 7.5315,端 部曲率半径约 20 nm。每种金属间化合物采集 3 个点的 压痕数据以保证试验结果的可靠性。

采用纳米压痕法可以获得材料的"载荷-位移"曲线,根据曲线数据计算材料的硬度-位移关系(H-h), 硬度 H 由下式计算:

$$H = \frac{P}{A_{\rm c}} \tag{1}$$

其中,*H*是材料硬度,*P*是相应载荷,*A*_C是投影接触面积,*A*_C与压头的形状有关,计算公式为:

$$A_{\rm C} = 24.56h_{\rm C}^2$$
 (2)

式中, h_C为接触深度,计算公式为:

$$h_{\rm C} = h_{\rm max} - \varepsilon \frac{P(h)}{S} \tag{3}$$

式中, h_{max} 是最大压入深度,P是对应载荷, ε 是一个压头修正常数,对于 Berkovich 压头是 0.75,S是卸载曲线的斜率即卸载刚度,Oliver 和 Pharr^[15-16]发现卸载曲线通常更加接近于指数函数:

$$P = \alpha (h - h_{\rm f})^m \tag{4}$$

式中, a 和 m 是测试得到的拟合常数, h_f是卸载后的残 余深度。对方程(4)进行微分可以获得卸载刚度 S, 如 方程(5)所示:

$$S = \left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}h}\right)_{h=h_{\mathrm{max}}} = \alpha m (h_{\mathrm{max}} - h_{\mathrm{f}})^{m-1} \tag{5}$$

2 结果与讨论

2.1 MCNP 模拟结果

图 2 是 MCNP 模拟 Al-xSm(x=5, 10, 15, 20, 25) 合金 在 10⁻⁹~10⁻³ MeV 能量范围内的中子透射率(Φ_{out}/Φ_{in}), 结果显示 5 种成分的 Al-Sm 合金中子透过率曲线具有相 似性,在中子能量 10⁻⁹~10⁻⁷ MeV 范围内中子吸收能力最 强,中子能量较低时,Sm 对慢中子的吸收俘获截面大。 在 10⁻⁷~7×10⁻⁷ MeV 中子透射率呈线性增加关系,主要原 因是 Al-Sm 合金的主要中子吸收同位素 ¹⁴⁹Sm 在 10⁻⁷~7×10⁻⁷ MeV 能量范围内中子吸收截面减小,导致中 子透射率快速升高。在 7×10⁻⁷ MeV 之后中子进入共振吸





图 2 Al-xSm(x=5, 10, 15, 20, 25) 合金中子能量与中子透射率 关系

Fig.2 Relationship between neutron energy and neutron transmittance of Al-*x*Sm(*x*=5, 10, 15, 20, 25) alloys

收区域,当入射中子具有共振能量时,中子吸收截面出 现突跃,材料对该能量下的中子具有较强的吸收能 力,因此中子透射曲线出现高低起伏的现象。

中子准直器以及费米斩波器等中子器件的分辨率主要与材料的厚度和中子吸收率有关,要求材料满足一定中子吸收率的前提下,尽可能降低其厚度。选用最具代表性的热中子(中子能量为 0.025 eV)作为入射中子,研究不同成分 Al-*x*Sm(*x*=5, 10, 15, 20, 25) 合金中子透过率(ϕ_{out}/ϕ_{in})随厚度的变化关系(如图 3),中子透过率遵循分离的指数衰减规律^[17]可以采用式(6)来表示:

$$\eta = \frac{I}{I_0} = e^{-ah} \tag{6}$$

式中, I0 为中子束流未通过样品时的中子强度(即入射 中子强度); I 为中子束流通过样品后的中子强度(出 射中子强度); η 是中子透过率, h为材料的厚度, a是 宏观反应截面。从图 3 可以看出,随 Sm 含量的增 加,材料的中子透射率不断减小,当 Sm 含量增加到 20% 以上时,材料在 1~6 mm 范围内的中子透射率均低于 20%,满足中子器件对中子吸收率的要求。而且,当厚 度增加到 4 mm 以上时,材料的中子透射率接近于 0。 Al-Sm 吸收中子主要依靠材料内中子吸收截面较大的 Sm 元素,中子与 Sm 原子的原子核碰撞,根据中子能量 的不同,会发生2种情况,慢中子(能量<5 keV)与原 子核作用的主要形式是吸收,中能中子(5~100 keV)和 快中子(0.1~500 MeV)与物质作用的主要形式是弹性 散射, 中能中子和快中子经过散射, 中子能量降低最终 被原子核吸收。增加合金中的 Sm 含量,材料中 Sm 原 子的数量增加,提升了中子与 Sm 原子核碰撞的概率, 从而导致中子透过率降低。





图 3 Al-xSm(x=5, 10, 15, 20, 25) 合金的中子透过率与厚度关系

Fig.3 Relationship between the neutron transmission ratio and thickness of Al-xSm(x=5, 10, 15, 20, 25) alloys



Fig.4 Phase diagram of Al-Sm^[9,18]

金中 Sm 含量的增多,材料内脆性中间化合物的含量增加,导致塑性降低,影响材料后续的锻造和轧制。Al-20Sm 合金满足中子吸收率的同时具有一定的塑性。本工作选择 Al-20Sm 合金作为研究对象,对材料的 微观组织、中间化合物微观力学性能进行测试分析。

2.2 热处理对合金第二相影响

图 5 是 Al-20Sm 合金铸态以及经过不同热处理时间 后的 XRD 图谱,结果表明,铸态 Al-20Sm 合金的相组 成为基体相 α -Al 和第二相 β -Al₄Sm,经过 550 °C/2 h 热 处理后, β -Al₄Sm 的衍射峰完全消失,第二相发生同素 异构转变,由正方结构的 β -Al₄Sm 转变为正交结构的 γ -Al₄Sm。550 °C/300 h 热处理后,出现了 Al₃Sm 相的特 征衍射峰,亚稳态的 γ -Al₄Sm 发生熔晶转变(式(7)), 部分 γ -Al₄Sm 分解为 α -Al 和六方结构的 Al₃Sm。

$$\gamma - \mathrm{Al}_{4}\mathrm{Sm} \to \mathrm{Al}_{3}\mathrm{Sm} + \mathrm{Al} \tag{7}$$

图 6 是 Al-20Sm 合金铸态以及经过不同热处理制度 后的 SEM 像,由图 6a 可知,铸态组织中有明显的粗大 呈板条状且形状不规则的 Al_xSm 中间化合物,部分 Al_xSm 中间化合物中还包裹着 α-Al 组织,周围的共晶组



图 5 不同热处理时间下 Al-20Sm 合金 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Al-20Sm alloy after heat treatment for different time

织呈细小针状,分布弥散。从图 6b 可以看出,经过 550 ℃/2 h 热处理后, Al-20Sm 微观组织变化不明显,由 图 6c 可知, 合金热处理 300 h 后, 板条状的 Al_xSm 中间 化合物发生部分分解。

图 7 是 3 种状态下合金第二相的 EDS 点分析结 果,结果表明铸态样品与 2 h 热处理样品的中间化合物 Al 原子和 Sm 原子的比例约为 4:1,金属间化合物成分 为 Al₄Sm,而 300 h 热处理样品的中间化合物中 Al:Sm 的原子比为 3:1,金属间化合物成分为 Al₃Sm。

根据 XRD 和 SEM-EDS 结果可知,铸态 Al-20Sm 样品第二相主要成分为β-Al₄Sm,经过 550 ℃/2 h 热处理 后 Al-20Sm 第二相主要成分为γ-Al₄Sm,550 ℃/300 h 热 处理后的 Al-20Sm 第二相成分为γ-Al₄Sm 和 Al₃Sm。相 转变不会影响 Al-Sm 合金的中子吸收性能,但是不同的 第二相会导致材料的力学性能发生变化。

2.3 Al-Sm 合金压痕曲线分析

对 3 种含有不同中间化合物的 Al-Sm 合金进行多次 纳米压痕试验,图 8 分别为 β -Al₄Sm、 γ -Al₄Sm 和 Al₃Sm



图 6 不同热处理时间下 Al-20Sm 合金 SEM 微观组织

Fig.6 SEM microstructures of Al-20Sm alloy after heat treatment for different time: (a) as-cast, (b) 550 °C/2 h, and (c) 550 °C/300 h



图 7 不同热处理时间下 Al-20Sm 合金第二相 SEM 形貌和 EDS 分析结果

Fig.7 SEM morphologies (a-c) and EDS analysis results (d-f) of Al-20Sm alloy after heat treatment for different time: (a) as-cast, (b) 550 °C/2 h, and (c) 550 °C/300 h





Fig.8 Load-displacement curves of Al-Sm alloy with different intermetallic compounds: (a) β -Al₄Sm, (b) γ -Al₄Sm, and (c) Al₃Sm



图 9 不同金属间化合物 Al-Sm 合金的硬度-位移曲线

Fig.9 Hardness-displacement curves of Al-Sm alloy with different intermetallic compounds: (a) β -Al₄Sm, (b) γ -Al₄Sm, and (c) Al₃Sm

的载荷-位移曲线。3种中间化合物的载荷-位移曲线具有 一定的相似性。在加载初始阶段压痕深度随着载荷的增 加快速增大,当载荷达到一定程度后,随着载荷的增 加,加工硬化效果增强,压痕深度增加的趋势逐渐减小。

通过拟合载荷-位移 (*P*-*h*)曲线中卸载曲线方程获 得卸载刚度 *S*,经过计算得到 β -Al₄Sm、 γ -Al₄Sm 和 Al₃Sm 的硬度-位移 (*H*-*h*)曲线,如图 9 所示。可以看出三者 的硬度-位移曲线的整体趋势差距不大,在压头刚开始加 载时,曲线都出现了不同程度的波动,随着加载深度的 增加,硬度值逐步趋于稳定值,取 100~180 nm 阶段的 平均值作为 Al-Sm 金属间化合物的力学性能参数。其中 Al₃Sm 的微观硬度最大 9.89 GPa,其次是 β -Al₄Sm,微 观硬度为 8.97 GPa, γ -Al₄Sm 的微观硬度最小 8.91 GPa。 β -Al₄Sm 和 γ -Al₄Sm 原子比均为 4:1,成分相同,且为同 素异构转变,两者微观硬度接近,差异仅为 0.06 GPa,而 γ -Al₄Sm 转变为 Al₃Sm 时,原子比发生变化,Al₃Sm 为 密 排 六 方 的 Al₃Sm (晶格常数为 *a*=0.6383 nm, *b*=0.6383 nm, *c*=0.4598 nm),晶胞堆垛更加紧密,硬 度提高。

研究 Al-Sm 中金属间化合物的微观力学性能,可以 为材料后续的加工提供理论依据。金属间化合物与基体 α-Al (0.88 GPa)^[19]之间的硬度差异越小,材料在后续加 工变形过程中,沿相界开裂的可能性越小。因此, α-Al+γ-Al₄Sm 的相组成最有利于 Al-20Sm 加工变形。在 材料后续热处理工艺中应尽可能减少热处理时间,防止 γ-Al₄Sm 分解为硬度更高的 Al₃Sm。

3 结 论

1) 蒙特卡洛模拟结果表明 Al-Sm 合金在不同中子能 量范围内,中子透过率存在较大差异,在 10⁹~10⁷ MeV 范围内中子吸收能力最强。Al-Sm 合金厚度和 Sm 含量 与中子透射率呈负相关,Sm 含量越高,材料厚度越大, 中子透射率越低。当 Sm 含量增加到 20%以上时,材料 在 1~6 mm 范围内的中子透射率均低于 20%,Al-20Sm 合金满足中子吸收率的同时具有一定的塑性。

2) 采用真空感应熔炼制备的 Al-20Sm 合金,铸态组 织为 α -Al 和 β -Al₄Sm, 经过 550 °C/2 h 热处理后,发生 同素异构转变, β -Al₄Sm→ γ -Al₄Sm, 合金中的第二相全 部转变为 γ -Al₄Sm, 550 °C/300 h 热处理以后, γ -Al₄Sm 发生熔晶转变,形成 Al₃Sm。

3) Al₃Sm 的微观硬度最大为 9.89 GPa, 其次是 γ-Al₄Sm 为 8.97 GPa, β-Al₄Sm 的微观硬度最小为 8.91 GPa。

参考文献 References

- [1] Wu Meimei(武梅梅), Hao Lijie(郝丽杰), Sun Kai(孙 凯) et al. China Basic Science(中国科学基础)[J], 2019, 21(2): 6
- [2] Wang Liya(王莉雅). Dissertation for Master(硕士论文)[D].
 Shenyang: Institute of Metal Research Chinese Academy of Science, 2015
- [3] Itoh S, Ueno K, Yokoo T. Nuclear Inst & Methods in Physics Research A[J], 2012, 661(1): 58
- [4] Wu Zhaoyu(武昭妤), Zhang Huawei(张华伟), Yang Zhi(杨 智) et al. Shanghai Metals(上海金属)[J], 2020, 42(3): 39
- [5] Choi Y, Moon B M, Sohn D S. Nuclear Engineering and Technology[J], 2013, 45(5): 689
- [6] Chen Hongsheng(陈洪胜), Wang Wenxian(王文先), Nie Huihui(聂慧慧) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀 有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4358
- [7] Zhou S H, Napolitano R E. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2007, 38(6): 1145
- [8] Zhou S H, Napolitano R E. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2008, 39(3): 502
- [9] Napolitano R E, Zhou S H, Yang X et al. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2019, 50: 1130
- [10] Zhou S H, Meng F Q, Kramer M J et al. Materials Today

Communications[J], 2019, 21: 100 673

- [11] Wilde G, Sieber H, Perepezko J H. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 1999, 250-252: 621
- [12] Zhang Hailong(张海龙), Yang Ruining(杨瑞宁), Wang Nan(王 楠). Foundry Technology(铸造技术)[J], 2015, 36(4): 3
- [13] Zhao L, Bokas G B, Perepezko J H et al. Acta Materialia[J], 2018, 142: 1
- [14] Bähr C, Böttger R, Klein H et al. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research[J], 1998, 411(2-3): 430
- [15] Oliver W C, Pharr G M. Journal of Materials Research[J], 1992, 7(6): 1564
- [16] Pharr G M, Oliver W C, Brotzen F R. Journal of Materials Research[J], 1992, 7(3): 613
- [17] Li Deping(李德平), Pan Ziqiang(潘自强). Radiation Protection Handbook(辐射防护手册)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1987: 243
- [18] Okamoto H. Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2008, 29: 200
- [19] Jiang Kui(姜 奎), Zhang Tengxian(张藤贤), Wang Zibo(王子博) et al. Hot Working Technology(热加工工艺)[J], 2018, 47(10): 30

Microstructure and Mechanical Properties of Al-20Sm Intermetallic Compounds

He Zilong^{1,2,3}, Wu Gang^{1,2,3}, Huang Yongzhang^{1,2,3}, Qiu Jie^{4,5}

(1. National Engineering Research Center for Environment-Friendly Metallurgy in Producing Premium Non-ferrous Metals,

GRINM Group Co., Ltd, Beijing 100088, China)

(2. China GRINM Resources and Environment Tech. Co., Ltd, Beijing 101407, China)

(3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(4. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

(5. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: As a new type of neutron absorbing material, Al-Sm alloy has the advantages of low cost, high plasticity and high neutron absorption. After preparing the alloy into a foil, it can be used for neutron devices such as neutron collimator and Fermi chopper. The neutron transmittance of Al-Sm alloy was simulated by Monte Carlo simulation (MCNP). The results show that when the Sm content increased above 20%, the neutron transmittance of the material in the range of 1-6 mm are less than 20%, Al-20Sm alloy satisfies the neutron absorption rate and has a certain plasticity. Al-20Sm alloy was prepared by vacuum induction melting, and the microstructures and phases of the as-cast and heat-treated alloys were investigated by XRD, EDS and SEM. The results show that the as-cast microstructures are α -Al and β -Al₄Sm. After heat treatment at 550 °C for 2 h, allotropic transformation occurs, and all β -Al₄Sm in the alloy is transformed into γ -Al₄Sm. After heat treatment at 550 °C for 300 h, part of γ -Al₄Sm undergoes crystalline transformation to form Al₃Sm. The micromechanical properties of the Al-Sm intermediate compounds were tested by nanoindentation technique. The hardness of β -Al₄Sm, γ -Al₄Sm and Al₃Sm are 8.97, 8.91 and 9.89 GPa.

Key words: Al-Sm alloy; Monte Carlo; nanoindentation

Corresponding author: Huang Yongzhang, Ph. D., Professor, National Engineering Research Center for Environment-Friendly Metallurgy in Producing Premium Non-ferrous Metals, GRINM Group Co., Ltd, Beijing 100088, P. R. China, E-mail: huangyongzhang@grinm.com