

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.04.015

激光熔敷原位合成WC增强铁基复合涂层的组织和性能*

陈希章^{1,2}, 胡科², 袁其兵²

(1. 温州大学机电工程学院, 浙江温州 325025; 2. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要: 利用激光熔敷原位合成技术, 以一定比例的Fe、C、W等粉末为熔敷材料, 在Q235钢基体上原位反应合成WC颗粒增强型铁基涂层。分别采用OM、SEM、XRD、EDS、显微硬度、摩擦磨损等分析测试方法对熔敷金属的组织、成分和力学性能等进行研究。结果表明: 合适的工艺参数下, 能够得到无缺陷的与基体冶金结合的熔敷层金属, 熔敷层内的硬质相主要为 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 W_2C 和很多晶粒细小WC; W粉颗粒尺寸影响熔敷层中WC的生成量, 小尺寸的钨粉颗粒可以生成更多的WC, 当W粉颗粒尺寸达到23 μm 时, 出现了细小的六边形的WC形貌; 适当提高Cr的含量可以增加熔敷层的硬度, 但会减少WC的生成数量。激光熔敷层的硬度相比基体有很大提高, 平均硬度可达到921 HV; 耐磨性能远高于基体, 当出现细小的六边形WC颗粒时, 耐磨性能可达到基体的602倍。

关键词: 激光熔敷; 原位反应; 显微硬度; 耐磨性

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289-2016(04)-0118-07

Microstructure and Performance of WC Reinforced Fe-based Composite Coating Synthesized In-situ Produced by Laser Cladding

CHEN Xi-zhang^{1,2}, HU Ke², YUAN Qi-bing²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325025, Zhejiang; 2. College of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu)

Abstract: WC particulates reinforced Fe-based coating was in-situ synthesized on Q235 steel by laser cladding using a certain proportion of Fe, C, W powders. The microstructure, compositions and mechanical properties of the cladding metal were analyzed by OM, SEM, XRD, EDS, micro hardness testing, and friction and wear. The results show that the cladding layer and the base metal are metallurgically bonded without defects under suitable process parameters. The hard phase in the cladding layer is mainly composed of $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, W_2C and fine WC. The formation of the WC in the cladding layer is affected by the size of W particles, and the W particles of smaller sizes generate more WC. The morphology of the hexagonal WC with fine grains is formed when the W particles reach 23 μm . Increasing the content of Cr improves the hardness of the cladding layer, but reduces the amount of WC generated. Reaching 921 HV on average, the hardness of the laser cladding layer is greatly improved compared with that of the base metal. The wear resistance is also much higher than that of the base metal, 602 times as much as that of the base metal when the fine-grain hexagonal WC particles are generated.

Keywords: laser cladding; in-situ reaction; micro-hardness; wear resistance

收稿日期: 2016-03-02; 修回日期: 2016-07-07; 基金项目: *温州市2014年激光与光电产业集群重大科技专项计划(J20140016); 江苏省高端结构材料重点实验室2014年度开放基金(hsm1406)

通讯作者: 陈希章(1976—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 激光熔敷、熔敷材料及智能化焊接机器人; Tel: (0577) 8668 9138; E-mail: kernel.chen@gmail.com

网络出版日期: 2016-07-21 12:00; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160721.1200.008.html>

引文格式: 陈希章, 胡科, 袁其兵. 激光熔敷原位合成WC增强铁基复合涂层的组织和性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 118-124. CHEN X Z, HU K, YUAN Q B. Microstructure and performance of WC reinforced Fe-based composite coating synthesized in-situ produced by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 118-124.

0 引言

先进的表面强化技术, 在普通金属材料表面制备出所需的耐磨涂层可显著提高产品的使用寿命, 降低经济成本^[1]。碳化钨晶体硬度高、耐磨性好以及与金属基体之间的润湿性几乎为零等特点, 所以碳化钨是一种较好的增强相^[2-3]。与传统的外加法引入WC增强相相比较, 原位合成技术制备颗粒增强型复合材料涂层, 增强相的形核和长大是在金属基体中原位形成的, 表面干净, 没有杂质, 基体与涂层发生冶金结合, 结合强度高, 裂纹倾向较小, 原位合成技术对生成的颗粒相大小、种类、分布以及数目更容易控制^[4-5]。近年来, 随着激光快速成型技术的不断发展, 激光熔敷工艺越来越受到科研工作者的青睐。相比较其他工艺, 激光束热源集中, 能量密度高, 基体和熔敷粉末在极短的时间内熔化形成新的稀释率较低的合金层, 母材热影响区较小, 对基体组织性能影响少, 工件变形小, 所以激光熔敷可以获得硬度高、耐磨性好等优异性能的熔敷层组织^[6-7]。国内外对激光熔敷原位合成碳化钨颗粒增强型铁基复合涂层的研究有很多, 文献中出现过的碳化钨形貌一般为三角形或四边形, 并不是碳化钨的原始六边形。文中通过调整钨粉颗粒尺寸和工艺参数, 获得了六边形WC颗粒, 并探讨激光热源作用下WC的形核过程, 及其对组织和性能的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

基体材料是工业使用的Q235钢, 钢板的尺寸为100 mm×70 mm×8 mm, 其质量分数为: 0.14~0.22 C, 0.4~0.65 Mn, 0.12~0.3 Si, <0.03 S;<0.035 P, Fe余量。涂敷粉末主要有钨粉75 μm(200目)和23 μm(600目)、碳粉、铁粉、镍粉、硅粉等。

1.2 试验方法

将基体材料打磨光亮、平整, 用无水乙醇和丙酮清洗表面, 除去残留的铁锈、油污等杂质并晾干。

为了探讨钨粉颗粒大小对熔敷层组织和性能的影响, 设计了两组不同钨颗粒大小的对比试验, 第3组试验用于分析增加Cr合金元素含量对熔敷层微观组织和性能的影响, 成分配比如表1所示。根据表1配比, 将称量好的粉末放入球磨机中以100 r/min的速度球磨5 h, 成分均匀后, 再倒入适量的水玻璃将粉末调制成药膏体状, 将粉末均匀涂敷在处理好的Q235基体上, 粉末厚度约为1.2 mm。

将预制好粉末的基体材料放入温度设定为200 °C的烘箱中保温3 h之后取出, 将烘干后成形良好且没有出现裂纹的粉末用IPG YLS-2000激光器进行激光熔敷。熔敷的工艺参数为: 激光功率1 500 W, 激光扫描速度3 mm/s, 离焦量120 mm, 氩气流量6 L/min。

表1 激光熔敷粉末的成分

Table 1 Powders composition of the laser cladding coating

(w/%)

No.	W	C	Ni	Cr	B	Si	Cu	CeO ₂	Fe
1	56(75 μm)	7	3	1	0.4	0.4	0.5	0.6	Bal.
2	56(23 μm)	7	3	1	0.4	0.4	0.5	0.6	Bal.
3	56(23 μm)	7	3	7	0.4	0.4	0.5	0.6	Bal.

1.3 分析测试方法

采用线切割将熔敷试样用沿垂直于熔敷方向截取小块试样, 尺寸大小为10 mm×10 mm×8 mm。将试样横截面用金相砂纸打磨平滑后抛光, 加工成金相试样, 用4%的硝酸酒精溶液腐蚀抛光后的试样4~6 s。采用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)观察熔敷层的显微组织和不同区域的成分, 用X射线衍射仪(XRD)进行物相分析, 用显微硬度计测试熔敷层到基体的硬度, 所用的载荷为19.6 N, 加载时间为20 s, 在摩擦磨损试验机上测试耐磨性能。

2 结果和分析

2.1 熔敷层微观组织

图1所示为第1组熔敷材料获得的激光熔敷层试样的显微组织, 从图中可以看出熔敷层中出现明显的胞状晶、少量三角形或四边形的白色块状颗粒及鱼骨状的树枝晶。对图中A处白色三角形颗粒和B处鱼骨状树枝晶进行EDS分析, 颗粒中主要元素质量分数如表2所示。表明白色块状颗粒为WC, 枝晶为Fe₃W₃C。

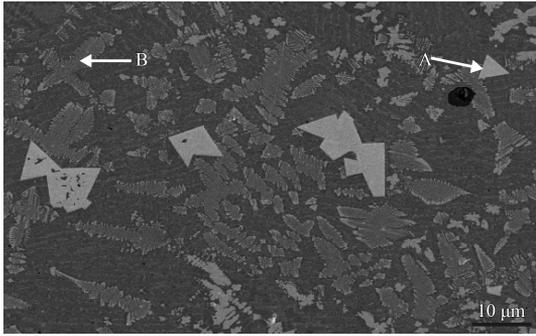


图1 W颗粒(75 μm)激光熔敷层显微组织

Fig. 1 Microstructure of the laser cladding layer of W particle with 75 μm

表2 白色三角形颗粒(A)和鱼骨状树枝晶(B)中主要元素的质量分数

Table 2 Mass fraction of the main elements of the white triangular particles (A) and fishbone dendrite (B) (w/%)

Sample	C	Fe	W
A	7.21	1.47	91.12
B	1.02	76.13	21.32

图2所示为第1组配比熔敷材料获得的激光熔敷层X射线衍射分析结果,可以看出激光熔敷层内生成的相有 Fe_3W_3C 、 W_2C 、WC等。但是从物相比例上看,WC的含量不高,熔敷层中生成更多的是 Fe_3W_3C 和 W_2C 颗粒。

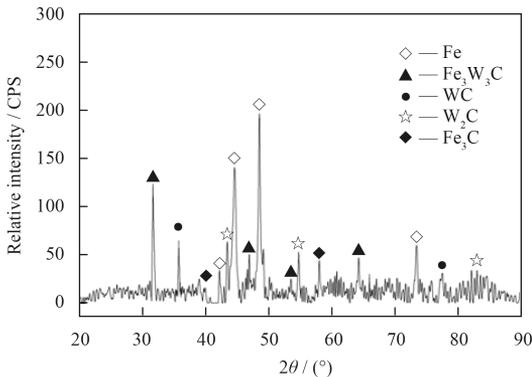


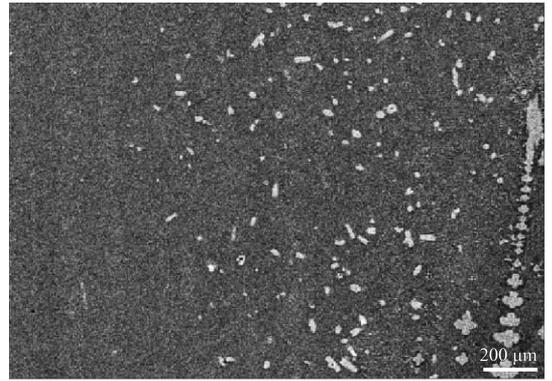
图2 W颗粒(75 μm)激光熔敷层XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of the laser cladding layer of W particle with 75 μm

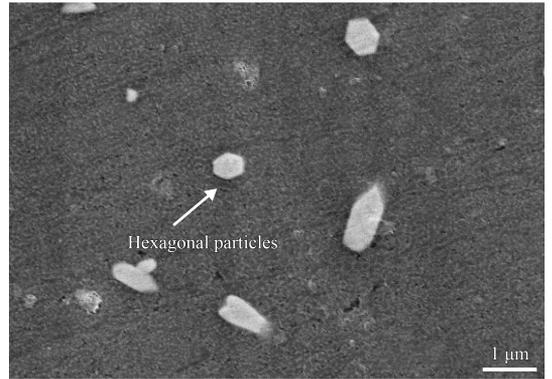
图3所示为第2组配比熔敷材料获得的激光熔敷层试样显微组织,从图中可以看出与钨粉颗粒为75 μm(200目)的熔敷层组织相比较,熔敷层内出现了更多的细小弥散分布的白色颗粒,且大部分集中在熔池中部,颗粒形状主要呈现为比较规则的近似正六边形块状,尺寸为1 μm左右。图4为对白色六边形颗粒进行EDS成分分析结果,颗粒

中主要元素的质量分数和原子分数如图4所示。可得出该颗粒为WC。

激光熔敷原位合WC的过程实际上是高温下碳在钨粒中从表面到内部的一个扩散的过程,主要的反应式为: $2W+C=W_2C$ 和 $W+C=WC$ 。此反应发生的起始温度为830 °C,超过1 300 °C时,反应会加速进行^[8]。根据扩散的进程完成度可以先后获得 W_2C 和WC两种不同的反应产物,扩散过程如图5



(a) Low magnification



(b) High magnification

图3 W颗粒(23 μm)激光熔敷层在不同放大倍数下的形貌
Fig. 3 Morphologies of the laser cladding coating of W particle with 23 μm under different magnification

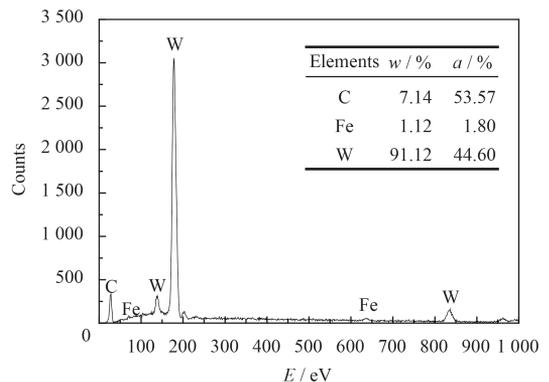


图4 白色六边形颗粒的能谱分析

Fig. 4 EDS analysis of white hexagonal particles

所示。因为 W_2C 的吉布斯自由能低于WC, 所以在反应发生的初期, W和C更容易生成 W_2C , 在激光束热源的高温作用下, C会进一步扩散进入 W_2C , 生成WC。由于熔敷过程中熔池中心温度远高于两边, 且边侧由于和周围母材发生热传导, 温度冷却更快, 所以边侧C原子的扩散动力和发生扩散的时间远低于心部, 因此熔池中中部会生成更多的WC颗粒, 由于心部碳原子的减少, 边侧碳原子浓度会高于心部, 产生一个浓度梯度, 从而边侧碳原子向心部发生迁移, 最终导致边侧的碳原子数量减少, 难以形成大量WC颗粒, 最终边侧形成鱼骨状的 Fe_3W_3C 。

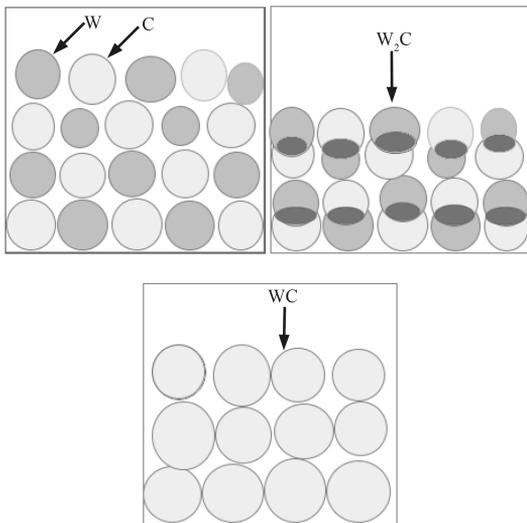


图5 WC形核的扩散机制

Fig. 5 Diffusion mechanism of WC nucleation

通过1和2两组试验的结果以及WC的形成机理分析表明, 当钨粉颗粒较大时, 由于C原子扩散能力有限难以到达W颗粒的心部, 因此颗粒无法在短时间内碳化完全; 而当W颗粒较小时, 碳原子扩散进入W颗粒心部的距离相对的缩短了很多, 更容易生成最终的WC颗粒, 因此熔敷层内WC的数量有所增加。有研究^[9]表明, 在WC的生长过程中, WC晶粒的结晶形貌可以用公式(1)来计算:

$$r = \frac{\sum a_{short}}{\sum a_{long}} \quad (1)$$

r 表示沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向的长棱柱面和短棱柱面边长的总长度比, a 为棱边的长度。其取值可在0~1之间, 当 $r=0$ 时, 晶体形貌为三角形; 当 $r=1$ 时, 晶体形貌为正六边形。长棱柱面和短棱柱

面的界面能共同决定了碳化钨晶粒的边长长短, WC颗粒刚刚形成时, 长棱柱面和短棱柱面的长度比值接近为1, 晶体形貌为近似正六边形; 但是在高温下, WC颗粒会继续长大, 由于长棱柱面界面能比较稳定, 短棱柱面界面能较活跃, 所以长棱柱面几乎不会长大, 而短棱柱面会继续向外生长, 最终导致短棱柱面消失, 只剩下长棱柱面存在, 比值变为0, WC晶体最后的形貌变为三角形。当所用钨粉颗粒非常细小时, C原子很容易扩散进入W颗粒内部, 生成WC, 且激光熔敷冷凝速度快、熔敷加热过程短暂的特点, 导致生成的WC颗粒没有充分的时间和足够的能量进行长大, 最后出现了图3中的正六边形的WC颗粒。用75 μm (200目)的粗钨粉颗粒时, C原子在短暂的热源作用下难以扩散进入到W颗粒内部, 只能存在于W颗粒内的近表面处, 形成WC和 W_2C 颗粒, 最后出现了图1中的三角形的WC颗粒。

图6为第3组试验的熔敷层形貌。从图中可以看出当合金元素Cr的质量分数增加到7%后, 熔敷层的形貌发生了很大的变化, 出现了较大的裂纹, 只剩下很少的WC颗粒, 而是出现了一种新的白色花朵状的颗粒。图7为颗粒的形貌和EDS分析结果, 颗粒中主要元素的质量分数和原子分数见图7所示。

由此可以得出, 提高合金元素Cr的含量后, 熔敷层生成了一种新的硬质相。对熔敷层进行显微硬度测量知其平均硬度达到887 HV, 说明Cr元素有提高熔敷层硬度的作用, 但是会降低WC的生成量。

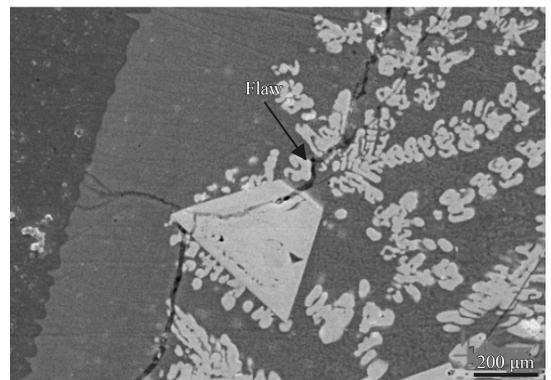
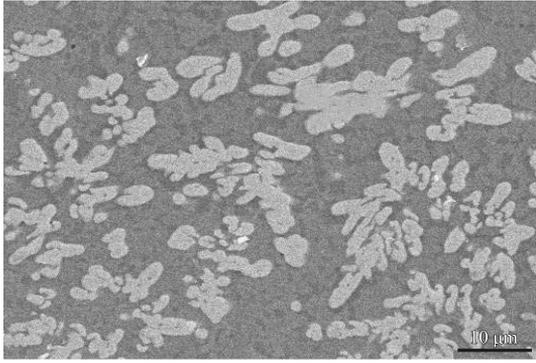
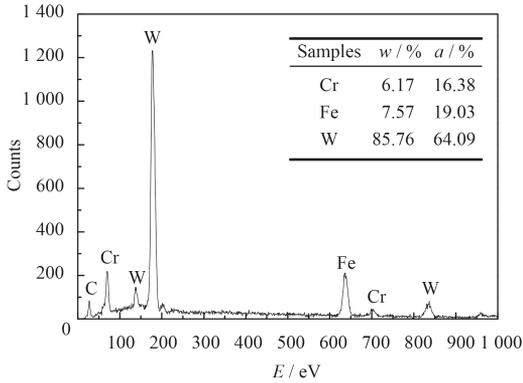


图6 含质量分数7%Cr的激光熔敷层形貌

Fig. 6 Morphology of the laser cladding coating with Cr content of 7%



(a) Morphology



(b) Composition of EDS analysis

图7 白色花朵状硬质相颗粒形貌及其成分

Fig. 7 Morphology and composition of EDS analysis for hard phase particle

2.2 熔敷层显微硬度分析

如图8所示为用显微硬度仪沿着激光熔敷层横截面方向测定的显微硬度。从图中可以很明显的看出, 离表面的距离越远, 硬度越低。由于熔敷层区域生成了弥散分布在铁基上的WC、 Fe_3W_3C 等硬质相, 使得熔敷层硬度与基体材料相比高出4~5倍。23 μm (600目)小颗粒钨粉的熔敷层平均硬

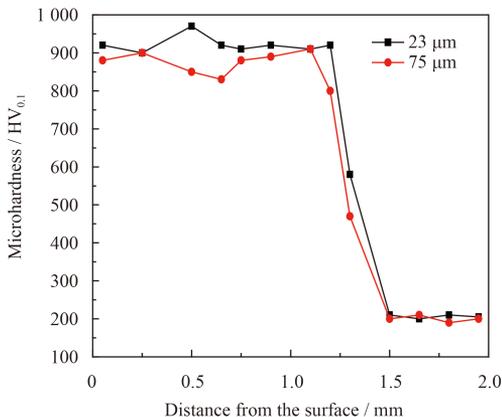


图8 激光熔敷层的显微硬度

Fig. 8 Microhardness of the laser cladding coatings

度达到921 HV, 与75 μm (200目)钨粉颗粒相比较硬度大约提高了7.3%。这是由于当熔敷层受到外界挤压时, 外部载荷主要作用在熔敷层上, 熔敷层出现位错, WC颗粒增强相有阻碍位错进一步扩展的作用, 颗粒尺寸越小, 体积分数越大, 增强效果越明显^[10]。23 μm (600目)小颗粒钨粉生成的WC晶粒细小, 数量更多且弥散分布在母材上对位错的钉扎作用更加明显, 所以硬度更高。

2.3 熔敷层耐磨性分析

选取主要组织为三角形WC颗粒、六边形WC颗粒的熔敷层和Q235母材3组试样作为对比材料, 在M-2000型摩擦磨损试验机上进行磨损测试, 试样所加载荷为2 000 N, 摩擦副为高速钢W18Cr4V, 磨轮外径为40 mm、内径为18 mm, 转速为200 r/min, 冷却油流速6滴/秒。经过磨损试验后的试样放入超声波清洗机用酒精洗去表层油污, 并用吹风机吹干, 使用测量精度为0.1 mg的电子分析天平测量试样磨损失重情况, 对比分析3组试样的磨损情况, 借助扫描电镜观察磨损形貌, 分析磨损机理。表3为相同条件下3组试样在不同磨损时间下的磨损失重情况。

表3 母材Q235与三角形WC、六边形WC颗粒熔敷层的磨损失重

Table 3 Weight loss of the base material Q235 and the cladding layer with triangular and hexagonal WC particles (mg)

Time / min	Q235	Triangular WC	Hexagonal WC
15	733.21	2.75	1.21
30	1 975.35	6.54	3.15
60	Failure	12.64	6.83
180	Failure	26.57	13.54
360	Failure	32.21	16.47

从表中可以看出WC颗粒熔敷层的耐磨性能远优于基体材料, 组织为六边形形貌WC颗粒的熔敷层耐磨性能要强于组织为三角形形貌WC颗粒的熔敷层, 随着时间的增加, 总磨损量不断增加。在磨损初期, 摩擦副只和试样表面很小的一部分接触, 应力较大, 且熔敷层中硬质相颗粒密度大于其它相, 在熔池凝固前会下沉, 导致熔敷层表层硬质相颗粒较少, 耐磨性也较差, 所以初期磨损量相对较大; 但是随着磨损时间的延长, 磨损量增幅越来越小, 熔敷层开始显示出高耐磨性特点, 主要原因是摩擦副与试样的接触面积越来越

大, 应力减小, 且熔敷层硬质相越来越多, 因此磨损量比初期降低很多。

图9为母材Q235的SEM磨损形貌, 从图中可看出母材表面出现了大面积的磨损坑和一些犁削产生的沟槽, 沟槽较深、较长。和摩擦副相比较, Q235母材的硬度较低, 在外加载荷作用下, 摩擦副会和母材相互接触, 使母材产生塑性变形, 摩擦副和母材之间会形成很强的粘着, 摩擦副运动时粘着点会被切断, 形成磨损坑和磨屑, 切断下来的磨屑也会成为新的磨粒犁削母材, 使母材产生深长的沟槽, 继续摩擦又会形成新的粘着点, 如此往复循环。所以母材Q235的主要磨损方式是磨粒磨损和粘着磨损。

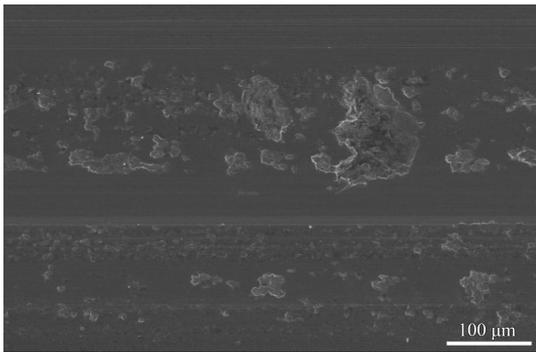


图9 母材Q235的SEM磨损形貌

Fig. 9 Worn morphology of the base metal Q235

图10为三角形形貌WC颗粒熔敷层SEM磨损形貌, 从图中可以看到在熔敷层表面断续出现很多大小不一的剥落坑和比较浅的沟槽。因为三角形WC颗粒较粗大, 在熔敷层中分布没有明显规律, 在摩擦过程中, WC颗粒之间没有相互的支撑, 当摩擦副作用在WC颗粒上的力大于WC与母材的结

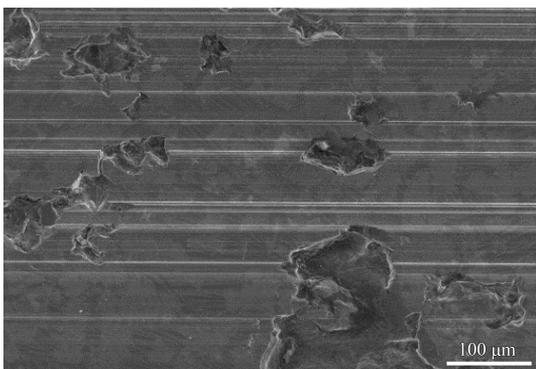


图10 三角形WC颗粒熔敷层SEM磨损形貌

Fig. 10 Worn morphology of the cladding layer with triangular WC particles

合力时, WC颗粒就会被剥落下来, 使试样上出现剥落坑, 掉落下来的硬质相WC颗粒, 会成为摩擦面上的外来磨粒, 对熔敷层产生犁削, 产生沟槽, 但是此时的熔敷层比较硬, 所以沟槽很浅。在以后的摩擦过程中, 剥落坑会成为犁削的开始点。

图11为六边形形貌WC颗粒熔敷层SEM磨损形貌, 从图中可以看到磨损表面较为平滑, 没有出现明显的犁沟和粘着形貌, 这说明熔敷层的磨损机制发生了转变。与三角形WC相比较, 六边形WC是还未长大的组织, 其晶粒细小, 数量多, 分布更加弥散均匀, 熔敷层内大量的WC颗粒相互支撑构建了一层网络状骨架的耐磨层, 摩擦过程中和摩擦副的接触面积也更小一些, 摩擦副表面的微凸体很难压入熔敷层内, 产生犁削作用, 即使有的磨粒压入到了熔敷层内, 也会因为与多个WC颗粒之间的碰撞而被挤碎, 降低其磨损能力, 而且摩擦副在和硬质相WC摩擦过程中, 细小的碳化钨能向周围基体材料释放一部分的摩擦力, 磨损在熔敷层内得到大幅的缓解。

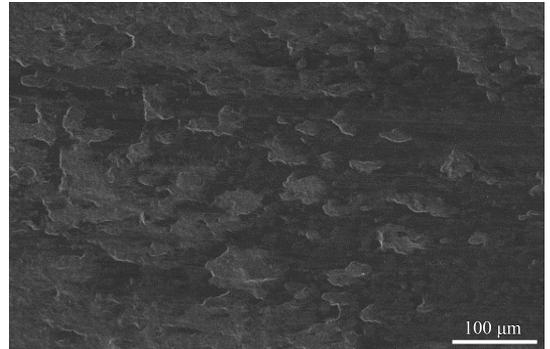


图11 六边形WC颗粒熔敷层SEM磨损形貌

Fig. 11 Worn morphology of the cladding layer with hexagonal WC particles

3 结论

(1) 用激光熔敷原位合成法制备WC熔敷层时, 基体材料与熔敷层之间发生良好的冶金结合, 熔敷层内的硬质相主要为 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 W_2C 和WC, 和基体材料相比较, 硬度高出约4~5倍, 耐磨性能最高为基体的602倍。

(2) 激光熔敷 $23\ \mu\text{m}$ (600目)细颗粒钨粉, 由于加热过程短, 冷凝速度快, 使得生成的WC颗粒来不及长大, 出现 $1\ \mu\text{m}$ 大小的近似六边形的形貌, 其硬度和耐磨性能均高于三角形WC颗粒熔敷层。

(3) 减小钨粉颗粒大小可以缩短C扩散进入W的距离, 相对的获得更多的WC颗粒生成量, 提高熔敷层的硬度; 增加合金元素Cr的含量, 会减少碳化钨的生成量, 虽可以提高熔敷层的硬度, 但是容易出现裂纹缺陷, 影响熔敷层质量。

参考文献

- [1] 李金桂. 表面强化技术与模具寿命[J]. 中国表面工程, 2002, 15(1): 2-7.
LI J G, Surface strengthening technology and life-span[J]. China Surface Engineering, 2002, 15 (1): 2-7 (in Chinese).
- [2] MAN H C, YANG Y Q, LEE W B. Laser induced reaction synthesis of TiC + WC reinforced metal matrix composites coatings on Al 6061[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 185(1): 74-80.
- [3] 江少群, 王刚, 陈超文. WC增强Fe基合金熔覆层的组织与湿砂磨损特性[J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 36-41.
JIANG S Q, WANG G, CHEN C W. Microstructure and wet sand abrasion resistance of Fe-based alloy clad coatings reinforced with WC[J]. China Surface Engineering, 2015, 28 (1): 36-41 (in Chinese).
- [4] NIU L, XU Y, WANG X. Fabrication of WC/Fe composite coating by centrifugal casting plus in-situ synthesis techniques[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(2): 551-556.
- [5] SINGLA G, SINGH K, PANDEY O P. Structural and thermal analysis of in situ synthesized C-WC nanocomposites[J]. Ceramics International, 2014, 40(4): 5157-5164.
- [6] 李爱农, 魏成靓, 刘娇姣, 等. 激光熔覆铁基 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{MoS}_2$ 覆层的组织和摩擦磨损性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 77-85.
LI A N, WEI C L, LIU J J, et al. Microstructure, friction and wear properties of laser cladding Fe-based $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{MoS}_2$ coatings[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(5): 77-85 (in Chinese).
- [7] 黄标, 张冲, 程虎, 等. 激光熔覆FeCoCr_xNiB高熵合金涂层的组织结构与耐磨性[J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 82-88.
HUANG B, ZHANG C, CHENG H, et al. Microstructure and wear resistance of FeCoCr_xNiB high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 82-88 (in Chinese).
- [8] LIU W, SONG X, ZHANG J, et al. Thermodynamic analysis for in situ synthesis of WC-Co composite powder from metal oxides[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 109(2): 235-240.
- [9] LI J, LI H, WANG M, et al. Applications of WC-based composites rapid synthesized by consumable electrode in-situ metallurgy to cutting pick[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 35: 132-137.
- [10] GU D, MEINERS W. Microstructure characteristics and formation mechanisms of in situ WC cemented carbide based hardmetals prepared by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(29): 7585-7592.

(责任编辑: 陈茜)