

放电等离子烧结原位合成 $\text{Ce}_\gamma \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$ 热电材料^①

张 忻, 张久兴, 路清梅, 刘延秦

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 以 Co、Sb、Fe 及 Ce 为起始原料, 采用放电等离子烧结 (SPS) 技术原位反应合成了填充式 Skutterudite 化合物 $\text{Ce}_\gamma \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$, 并研究了该化合物的合成条件及热电性能。实验结果表明: 当 γ 为 0~0.30 时, 用放电等离子烧结法在 573 K 开始生成 $\text{Ce}_\gamma \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$, 且在 673~873 K 时, $\text{Ce}_\gamma \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$ 化合物为主晶相, 并伴有极少量的 FeSb_2 和 Sb 相。晶格常数和 Seebeck 系数随 Ce 填充分数的增加而呈线性增加, 电导率和热导率随 Ce 填充分数的增加而降低。 $\text{Ce}_\gamma \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$ 化合物表现为 P 型传导, $\text{Ce}_\gamma \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$ 化合物中 Ce 的填充分数 γ 为 0.30 时, $\text{Ce}_{0.30} \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$ 化合物具有较高的热电性能, 其中在 773 K 时具有最大的热电优值 (ZT 值) 0.45。

关键词: 方钴矿; 放电等离子烧结; 电导率; 热导率; Seebeck 系数

中图分类号: TG 113 TN 337

文献标识码: A

In-situ synthesis of $\text{Ce}_\gamma \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$ thermoelectric materials by spark plasma sintering

ZHANG Xin ZHANG Jiu-xing LU Qing-mei LU Yan-qin

(The key Laboratory of Advanced Functional Materials

Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract The filled skutterudite $\text{Ce}_\gamma \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$ was prepared by in-situ spark plasma sintering (SPS) technology using Co, Sb, Fe and Ce powder as materials and the synthesis condition and thermoelectric properties were studied. The results show that the skutterudite phase appears at 573 K and becomes main phase with a small amounts of other phases such as FeSb_2 and Sb when temperature range is 673~873 K and $0 < \gamma \leq 0.30$. All the Ce-filling compounds of $\text{Ce}_\gamma \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$ is P-type conduction, the lattice constant and Seebeck coefficient increase with the Ce-filling increasing while the electrical conductivity and thermal conductivity decrease. The $\text{Ce}_{0.30} \text{Fe}_{1.0} \text{Co}_{3.0} \text{Sb}_{12}$ compound has higher thermoelectric property when γ is 0.30, the maximum value of the dimensionless figure of merit (ZT) is 0.45 at 773 K.

Key words skutterudite; spark plasma sintering; electrical conductivity; thermal conductivity; seebeck coefficient

Skutterudite 晶体结构化合物 CoSb_3 因具有优良的热电特性而作为一种新的热电材料已引起人们的极大关注^[1~7]。但 CoSb_3 化合物的热导率很高, 在室温条件下, 其热导率比 Bi_2Te_3 基合金大 7 倍多^[5]。因此, 如何大幅度降低 CoSb_3 化合物的热导率, 已成为提高其热电性能的关键所在。Schilz^[8] 研究了 CoSb_3 基三元合金固溶体的热电材料特性, 与 CoSb_3 二元合金相比, 由于固溶第三元素产生的晶

格畸变对声子产生一定的散射, 因此三元合金的热导率在某种程度上是可以降低的, 但降低幅度有限。当晶体结构中的 Co 原子位置部分被 Fe 置换, 并且在 Sb 组成的 20 面空洞内填充 La 和 Ce 等稀土元素而合成填充式 $\text{Ln}_\gamma (\text{Fe} \text{ Co})_4 \text{Sb}_{12}$ (Ln 为 La、Ce 和 Nd 等稀土原子) 化合物, 通过填充原子形成新的散射中心来散射声子, 并降低晶格热导率^[9~12]。迄

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50271001); 北京市教委科技发展重点资助项目 (KZ200310005001)

收稿日期: 2004-08-06 修订日期: 2004-11-10

作者简介: 张 忻 (1975-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 张久兴, 教授; 电话: 010-67392661; E-mail: zjuxing@bjut.edu.cn

今为止,对 $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物热电性能的研究工作大量集中在富 Fe 组成的化合物上。然而, $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的包晶反应温度随 Fe 含量的增加而急剧降低,因此,随 Fe 含量的增加, $\text{Ln}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物的高温稳定性变差,特别是在最大性能指数的温度区间,组成和性能变得不稳定。因此从热电材料的实用角度考虑,研究开发高温稳定且具有高的热电性能指数的富 Co 组成填充式 Skutterudite 化合物热电材料具有重要的意义。

放电等离子烧结 (spark plasma sintering SPS) 技术是通过在粉体颗粒间隙通入脉冲电能,将火花放电瞬间产生的高温等离子(放电等离子)的高热能有效地应用于热扩散和电场扩散,以实现快速升温,从而在短时间内完成烧结致密化,得到均质、致密、高性能的材料^[13-14]。由于 CoSb_3 中 Co 和 Sb 的物理性能差异大(熔点相差约 864.5°C),因此采用熔炼及长时间退火,很难得到单相 CoSb_3 合金。由于采用机械合金(MA)法存在合金化时间长,易从混炼装置、研磨球等中引入杂质而使得导电特性难以控制等问题,因此本文作者采用 SPS 法(填充式 Skutterudite 化合物的一种新的合成方法)替代传统的熔融—退火—热压烧结法和固相反应法,尝试通过 SPS 原位反应合成多晶 Skutterudite 化合物。基于过去的研究工作,即在 Fe 和 Co 的原子比大约为 1/3 时(富 Co 组成), $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有较低的热导率和较好的电传输性能。本研究将 Fe 含量固定在 1.0 通过改变 Ce 填充分数系统地研究了原位反应合成 Ce 填充式 Skutterudite 化合物的热电传输特性。

1 实验

采用 Co 粉(质量分数, 99.5%), Fe 粉(质量分数, 99.5%), Sb 粉(质量分数, 99.5%) 和块状稀土金属 Ce(质量分数, 99%) 作为起始原料,将块状 Ce 在高纯氩气保护手套箱中锉成粉末使用。原料按化学式 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ ($y = 0 \sim 0.30$) 称量,在球磨机中混匀后,混合粉体装入石墨模具,在温度为 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$, 压力为 30 MPa 升温速度为 $120 \sim 150^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温 5 min 的真空条件下进行 SPS 烧结,烧结体的相对密度约为 $92\% \sim 96\%$ 。

烧结体的相组成用 X 射线衍射法确定,晶格常数根据高角度 ($2\theta = 80^\circ \sim 140^\circ$) X 射线衍射结果,用外推法得到。采用 SEM/EDS 和 HRSEM 等测试

手段检测了产物的物相组成,观察了材料的微观形貌,对材料微区成分进行了分析。在 $298 \sim 800\text{ K}$ 时,分别在真空和 Ar 气氛下,用激光微扰法(日本 ULVAC TC-7000)和直流四端子法(日本 ULVAC ZEM-2)测定了试样的热导率和电导率。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 所示为成分为 $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 的混合粉经过 SPS 烧结后试样的 X 射线衍射谱。由图可看出,在 300°C 时生成 $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 相,在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 时,试样中主要为 $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 相,并含有极少量的 FeSb_2 和 Sb 相,其中 FeSb_2 相中可能含有 CoSb_2 和 CeSb_2 相,且它们衍射峰的位置极其相近,很难区分出来,因此分别用 FeSb_2 相来标记。Sb 和 FeSb_2 相衍射峰的强度随着反应烧结温度的提高而降低。与不同 Ce 填充分数 ($y = 0 \sim 0.30$) 样品 SPS 烧结后所得的结果一致。图 2 所示为 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的晶格常数 a 和 Ce 填充分数 y 的关系。由图 2 可看出,当 $y \leq 0.30$ 时,随着 Ce 填充分数的增加,晶格常数线性增大;当 $y \geq 0.30$ 时,晶格常数几乎不变,因此, Ce 在 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 中的固溶度大约为 0.30。Meisner 等^[7] 用 Vegar 法计算得到在稳定的化合物 $(\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12})_a(\text{Co}_4\text{Sb}_{12})_{1-a} = (\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12})$ 中, Ce 的固溶度应为 $a \sim a + 0.1(1 - a)$ 。根据 Vegar 法则,计算得到的 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 中 Ce 的固溶度为 $0.25 \sim 0.33$ 该结果与本研所得到的固溶度(约

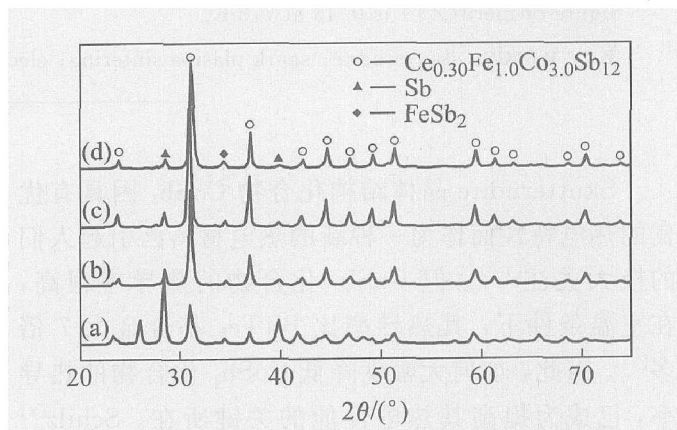


图 1 不同温度下 SPS 原位反应合成 $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 X 射线衍射谱

Fig 1 XRD patterns of $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ by in-situ SPS at different temperatures

(a) — 300°C ; (b) — 400°C ; (c) — 500°C ; (d) — 600°C 为 0.3) 一致。综上所述,说明 Ce^{3+} 离子已填充到

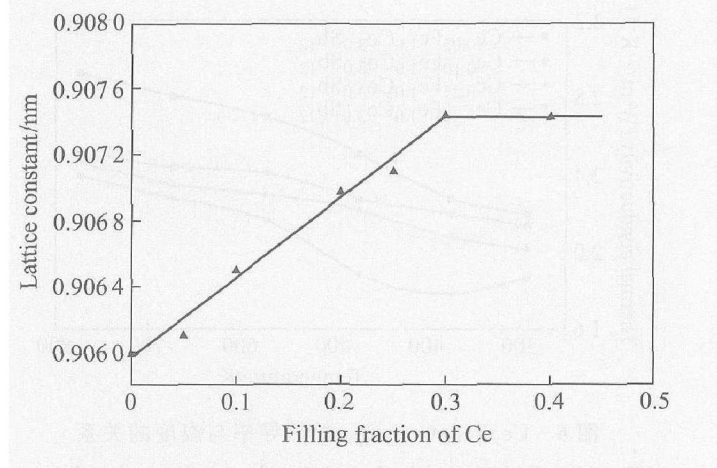


图 2 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物晶格常数与 Ce 填充分数的关系

Fig 2 Relationship of lattice constant of $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ and filling fraction of Ce

Skutterudite 化合物中 Sb 组成的 20 面体空洞中。

2.2 显微结构分析

图 3 所示为 SPS 原位反应合成 $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的纵断面抛光面和纵断面形貌。由图可

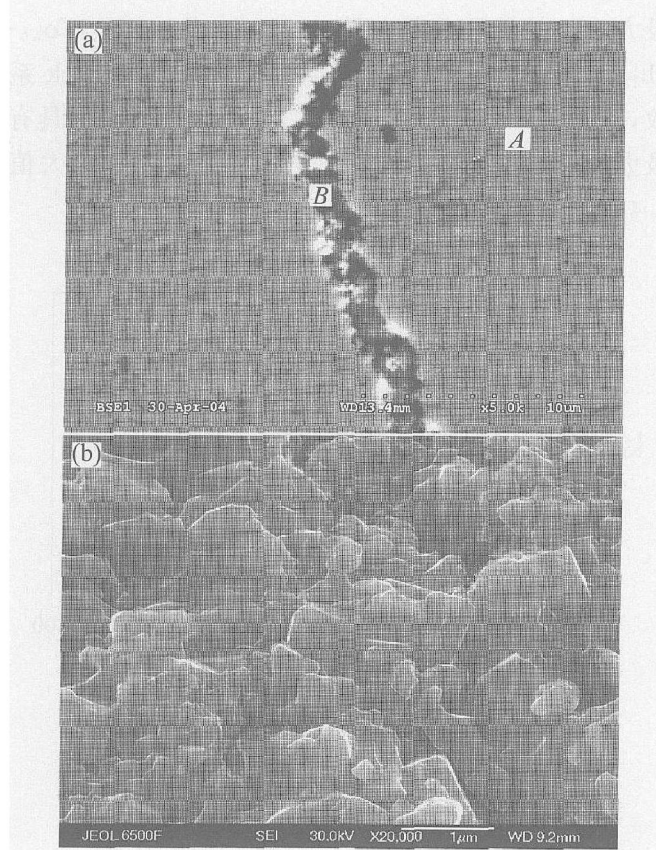


图 3 $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的纵断面形貌

Fig 3 SEM (a) and HRSM (b) morphologies of vertical section for $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ compound 看出, 反应产物基体中分布着条状生长的物相 (如

A 点), 且存在许多细小气孔。表 1 所列为 A 点和 B 点的 EDS 点成分分析结果。由表可看出, 条状生长物的物相主要为游离态 Sb 与射线衍射结果相一致, 并且在条状物相带中, Sb 可能与 FeSb_2 和 CeSb 相共存。由于 Sb 的熔点为 630°C , 采用放电等离子烧结时, 试样内部颗粒接触部位放电^[13], 造成局部温度可能超过 Sb 熔点而使得 Sb 熔融, 在冷却过程中析出。由图 3(b) 断面形貌可以看出, 晶粒组织均匀细小, 晶粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。

表 1 断面各区的 EDS 成分分析

Table 1 Point component analysis of EDS for points A and B in Fig 3(a) (mole fraction %)

Element	A	B
Sb	72.34	93.83
Co	20.83	4.16
Fe	6.58	1.14
Ce	0.25	0.87

2.3 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的电学性能

图 4 所示为 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的温度与电导率的关系。由图可看出, 电导率 (σ) 随 Ce 填充分数的增加而降低, 与空穴浓度随 Ce 填充分数增加而减少的规律是相对应的。随 Ce 填充分数的增加, 温度对电导率的影响更加显著; 而温度的升高, 这些化合物的电导率则显著降低。另外, 当 Ce 填充分数从 0.05 增加到 0.30 温度为 $300\sim 800\text{K}$ 时, 电导率为 $6.5 \times 10^4 \sim 1.09 \times 10^5 \text{ S/m}$ 。图 5 所示为 Ce 填充分数及温度对 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物 Seebeck 系数 (α) 的影响。由图可看出, 当 Ce 填充分数 y 为 $0\sim 0.30$ 温度为 $300\sim 800\text{K}$ 时, Seebeck 系数均为正值, 且表现为 P 型传导类型。Seebeck 系数随 Ce 填充分数的增加及温度的上升而增加。一般而言, Seebeck 系数随载流子浓度的增加而减少, 随载流子有效质量的增加而增加。Salas 等^[4]报道, 与 CoSb_3 相比, $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4.0-x}\text{Sb}_{12}$ 化合物载流子的有效质量随着 Ce 的添加从 0.05 增加到 8。因此, 本研究所得 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 Seebeck 系数的增加由于载流子浓度的减少和载流子有效质量的增加所致。在各种组成的 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物中, $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 显示最大的 Seebeck 系数, 其最大值在 773K 达到 $165\mu\text{V/K}$ 。

2.4 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热导率

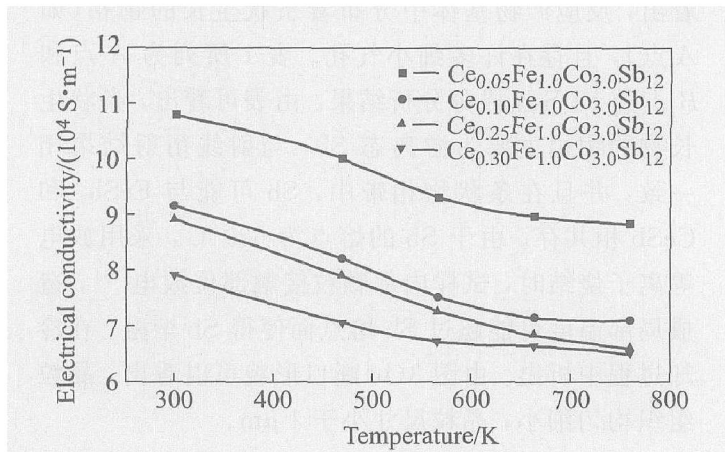


图 4 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 的电导率与温度的关系

Fig 4 Relationship between electrical conductivity and temperature of $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$

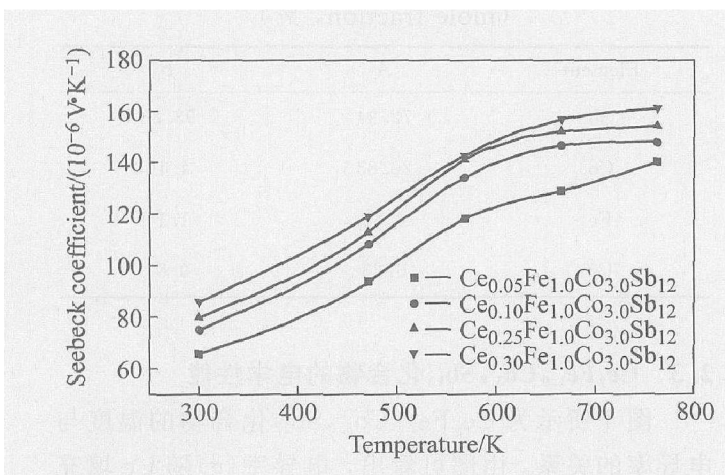


图 5 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 的 Seebeck 系数与温度的关系

Fig 5 Relationship between Seebeck coefficient and temperature of $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$

研究表明, 在温度为 300~800 K 时, CoSb_3 的热导率 (κ) 为 $5 \sim 10 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[4], $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ 的热导率为 $3.5 \sim 5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[6], 由于 Fe 置换 Co 原子位置使热导率大幅度降低。图 6 所示为 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物热导率与温度的关系曲线。由图中可看出, Ce 填充分数 y 为 0~0.30 时, $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 的热导率为 $1.8 \sim 3.0 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 较 CoSb_3 的热导率有大幅度下降, 且随着 Ce 填充分数的增加而降低。由于稀土 Ce 原子可以填充到 Skutterudite 结构中 Sb 组成的 20 面空洞, 稀土 Ce 原子在空洞中的扰动作用增加了对声子的散射, 降低了化合物的热导率。且空洞部分被稀土原子填充时, Ce 的紊乱分布对声子产生的散射作用比空洞 100% 填充时 Ce 的规则分布对声子产生的散射作用更强, 而紊乱分布的空洞也引入了新的声子散射。同时, 紊乱分布的填充原子引入的原子质量变

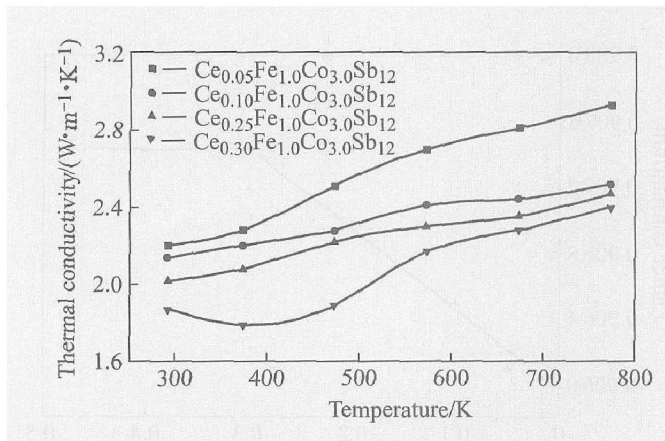


图 6 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 的热导率与温度的关系

Fig 6 Relationship between thermal conductivity and temperature of $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$

化和晶格畸变也产生附加的声子散射^[5, 6]。

2.5 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的 ZT 值

由热电性能实验数据, 根据公式 $ZT = (\alpha^2 \sigma / \kappa) T$ 计算了 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的无量纲热电优值, 其数值随温度变化趋势如图 7 所示。从 ZT 值来看, 在本研究条件范围内, 所有试样的 ZT 值都随温度升高而增加, 在 773 K 附近时, ZT 值达到最大。Ce 的填充分数 y 为 0.30 时, $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有最低的热导率和最高的 Seebeck 系数, 使富 Co 组成的 $\text{Ce}_{0.30}\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物具有最大的 ZT 值, 在 773 K 时, ZT 值达到了最大值 0.45。

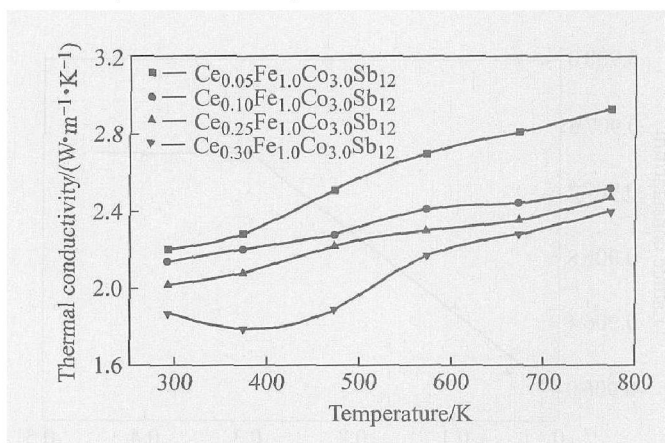


图 7 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 的 ZT 值与温度的关系

Fig 7 Relationship between ZT and temperature of $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$

3 结论

1) 采用 SPS 技术在 600~900 K 时, 原位反应合成 $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物。

2) 当 Fe 含量为 1.0 时, Ce 的饱和填充分数达到 0.30。实验得到的最大 Ce 填充分数与理论计算的最大填充分数很符合。在填充分数小于最大填充分数时, 填充化合物的晶格常数随 Ce 填充分数的增加而增加。

3) $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物表现为 P 型传导。Ce 的填充分数 y 为 0.30 时, $\text{Ce}_y\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{3.0}\text{Sb}_{12}$ 化合物的热导率达到最小值, 并在 773 K 时达到最大的 ZT 值 (为 0.45)。

REFERENCES

- [1] Anno H, Hatada K, Shimizu H, et al Structural and electronic transport properties of polycrystalline p-type CoSb_3 [J]. J Appl Phys 1998, 83(10): 5270- 5276
- [2] Morelli D T, Meisner G P. Low temperature properties of the filled skutterudite $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ [J]. Appl Phys 1995, 77(8): 3777- 3781.
- [3] Grytsiv A, Rogl P, Berger S, et al Novel thermoelectric skutterudites $\text{Sn}_3\text{Ni}_4\text{Sb}_{12-x}\text{Sn}_x$ [J]. Physica B: Condensed Matter 2003, 328(1- 2): 71- 73
- [4] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials [J]. Science 1996, 272(5266): 1325- 1328
- [5] Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications [J]. Annu Rev Mater Sci 1999, 29: 89- 116
- [6] 唐新峰, 陈立东, 後藤孝, 等. Fe 对 $\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物结构和热电传输性质的影响 [J]. 物理学报, 2000, 49(12): 2437- 2442
- Tang X F, Chen L D, Goto T, et al Effect of content on the crystal structure and the thermoelectric transport properties of $\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [J]. Acta Physica 2000, 49(12): 2437- 2442
- [7] Morelli D T, Meisner G P. Cerium filling and doping of cobalt triantimonide [J]. Phys Rev 1997, B56(12): 7376- 7383
- [8] Schilz J, Riffel M, Pixius K, et al Synthesis of thermoelectric materials by mechanical alloying in planetary ball mills [J]. Powder Technology 1999, 105(1- 3): 149- 154
- [9] Lamberton G A, Bhattacharya S, Littleton R T, et al High figure of merit Eu-filled CoSb_3 -based skutterudites [J]. Appl Phys Lett 2002, 80(4): 598- 600
- [10] Keller L, Fischer P, Hermannsdorfer T, et al Structural and magnetic properties of $\text{RFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$) studied by neutron diffraction [J]. Journal of Alloys and Compounds 2001, 323- 324: 516- 519
- [11] Sato H, Abe Y, Matsuda T D, et al Anomalous transport properties in the filled skutterudites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2003, 258- 259: 67- 72
- [12] Kuznetsov V L, Kuznetsova L A, Rowe D M. Effect of partial void filling on the transport properties of $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites [J]. Journal of Physics: Condensed Matter 2003, 15(29): 5035- 5048
- [13] Tang X F, Chen L D, Goto T, et al Synthesis and thermoelectric properties of P-type barium-filled skutterudite $\text{Ba}_3\text{Fe}_4\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ [J]. Journal of Materials Research 2002, 17(11): 2953- 2959
- [14] 张久兴, 刘科高, 周美玲. 放电等离子烧结技术的发展与应用 [J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 129- 134
- ZHANG Jiu-xing, LIU Ke-gao, ZHOU Mei-ling Development and application of spark plasma and sintering [J]. Powder Metallurgy Technology 2002, 20(3): 129- 134

(编辑 李艳红)