文章编号: 1004-0609(2010)03-0545-06

# 纳米金属 Ni 粉的电爆炸法制备与表征

樊志良1,郑 峰2,司徒健超3

(1. 中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083;

3. 开平克德纳米材料有限公司, 开平 510275)

摘 要:用电爆炸法制备纳米金属 Ni、Al、Cu 和 Fe 粉。以纳米金属 Ni 粉为研究对象,用 X 射线衍射分析仪(XRD) 和能谱分析仪(EDS)分析其相组成和成分,用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)表征其形貌特征、晶体结构和粉体 粒径,用差示扫描量热仪(DSC)表征其热稳定性和热焓值。结果表明:电爆炸法可以制备多种纳米金属粉体材料 及熔点相差较大的合金材料;电爆炸法生产的金属粉体均为单质晶体,产品纯度高,且具有良好的热学性能;生产条件对样品的粒径和形貌影响较大,可以通过设定相应的制备参数来获得不同粒径和不同形貌的纳米金属粉体,如粒径分布在 30~140 nm 范围内(平均粒径为 80 nm 左右)的球状金属粉体,或粒径分布在 30~50 nm 范围内(平均粒径为 40 nm 左右)的不规则状金属粉体;电爆炸法生产能力大,产品质量高,可以实现工业化生产。 关键词:纳米金属粉体;电爆炸法;粒径;热焓

# Preparation and characterization of nanosized metallic Ni powders by electrical explosion

FAN Zhi-liang<sup>1</sup>, ZHENG Feng<sup>2</sup>, SITU Jian-chao<sup>3</sup>

(1. School of Physical Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China;
 2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
 3. Kede Nanomaterials Co. Ltd., Kaiping 510275, China)

**Abstract:** Nanosized metallic Ni, Al, Cu and Fe powders were prepared by electrical explosion method. The phase composition and morphology were investigated by X-ray diffractometry (XRD), energy dispersive spectroscopy(EDS). The microstructures, phase structure and size distribution of the particles were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), respectively. The thermal stability and enthalpy of the particles were investigated by differential scanning calorimetry(DSC). The results show that the nanosized powders of many metallic materials and alloys with large difference in melting points can be prepared by electrical explosion method. The powders prepared are of single phase crystals with high purity and the yield is adequate to meet the demand of commercialization. The working conditions have great influence on the particle size and shape. By adjusting individual processing parameters, the nanosized metallic powders with controllable shape and size distribution can be prepared. For spherical powders, the particle size obtained ranges from 30 to 140 nm with an average of 80 nm; and for irregular powders, the particle size changes from 30 to 50 nm with an average of 40 nm.

Key words: nanosized metallic powder; electrical explosion method; particle size; enthalpy

纳米金属粒子由于颗粒体积小,表面原子数目 显著增大,量子尺寸效应、体积效应(小尺寸效应)、 表面效应和宏观量子隧道效应明显,因而呈现出特异的物理、化学、光学、力学、电学与磁学性能<sup>[1]</sup>。如

基金项目: 广东省 2006 年教育部产学研结合资助项目(2006D90304020) 收稿日期: 2009-03-09; 修订日期: 2009-08-25

化而口纳: 2009-03-09; 逻门口纳: 2009-08-23

通信作者: 樊志良, 博士; 电话: 13786167858; E-mail: fanzhiliang2008@sina.com.cn

其熔点及烧结温度显著降低,低温下的比热容及导热 率明显增加<sup>[2]</sup>,强磁性物质成单畴粒子时矫顽力急剧 上升等<sup>[3]</sup>。这些性能已经被广泛地应用于催化剂、磁 记录材料、电极材料、导电涂料、活化剂及添加剂等 领域<sup>[4]</sup>。因此,纳米金属材料在现代工业、国防和高 技术发展中充当了越来越重要的角色,应用前景越来 越广阔<sup>[5]</sup>。近些年来,关于纳米金属粒子的制备方法、 表面改性及其在相关领域的应用研究也越来越多<sup>[6]</sup>。 纳米金属粉体的各种气相、液相和固相制备方法也越 来越被广泛地应用于试验和生产中。但因其反应条件 苛刻、设备复杂和成本高等因素,使得金属纳米粉体 的制备一直难以实现工业化生产,这在很大程度上制 约了纳米金属产业的发展<sup>[7]</sup>。在此,本文作者用电爆 炸法制备了 Ni、Al、Cu 和 Fe 纳米金属粉体,并重点 以 Ni 粉为研究对象, 通过不同的表征手段, 研究不同 生产条件对样品粒径和形貌的影响。

### 1 实验

### 1.1 实验设备

电爆炸法是一种物理制备方法,其工作原理是金属丝在保护气氛中通过高压脉冲放电,强大的电能在金属丝内部被瞬间释放而发生爆炸和气化,高温金属蒸气通过沉积和收集即可得到高纯度的纳米金属粉体<sup>[8]</sup>。

实验中样品的制备是在广东开平克德纳米材料有 限公司的电爆炸纳米金属粉体生产设备上进行的,该 设备从俄罗斯引进。在俄罗斯先进的纳米金属粉体制 备技术的基础上,经过二次开发,融合了先进的控制 技术,使得该设备产率高,可控制性强。目前,该设 备能实现多种金属、合金、金属间化合物、氮化物、 氧化物、硼化物等纳米粉体材料的生产;日产能力达 到3kg左右。经广东省质量技术监督局、广东省科技 厅等多家部门查新和鉴定,该设备及其成套技术属于 国际先进,国内首创。

### 1.2 实验方法

电爆炸法制备装置所采用的原材料为高纯度的金 属丝,纯度在 99.9%以上,金属丝的直径为 0.28 mm。 将工作车间温度调节到 12~16 ℃,湿度在 50%以下, 温度和湿度的控制采用公司自主设计、开发和安装的 精密空调。同时,工作车间装有粉尘自动检测系统和 自动空气循环排气系统;另外,设备有严格的接地、 防雷和防静电等装置。 设备开机自检完成后,先将反应室抽真空。然后 放入工作气体 Ar,工作气压保持为 1.5 MPa。准备完 毕后,在金属丝电极上加入工作电压 30 kV,即可开 始进行制备。

#### 1.3 样品表征

用 X 射线衍射分析仪(XRD)和能谱分析仪(EDS) 表征纳米金属粉体的成分。XRD 采用日本理学 D/max-IIIA型 X 射线仪, Cu 靶,工作电压和电流分 别为 35 kV 和 25 mA,扫描范围为 20°~70°;用扫描 电镜(SEM)和透射电镜(TEM)表征其形貌特征、晶体结 构和粉体粒径,SEM 为 HITACHI S-570 型扫描电镜, TEM 为带有能谱的 HITACHI H-800 型透射电镜;用 差示扫描量热仪(DSC)表征其热稳定性和热焓,DSC 采用 Perkin-ELMER DSC 7 差示扫描量热器。实验在 空气气氛中进行,升温速率为 10 °C/min。

# 2 结果与分析

### 2.1 电爆炸法制备过程

纳米金属粉体的电爆炸法制备过程就是一个纳米 金属粒子的生长过程,制备的条件直接影响粒子的结 构和最终性能<sup>[9]</sup>。根据相变时间,本文作者将制备过 程描述为如下3个主要阶段:金属丝电爆炸阶段,金 属粒子成核生长阶段和纳米金属粉体冷凝收集阶段。

在电爆炸阶段,随着强电流的作用,电极与金属 丝之间的电离作用增强,碰撞变得越来越频繁。这时, 在电场强度较高的电极尖端部位开始出现弧光放电现 象,金属内部原子的运动与扩散不断加剧,随着电流 的持续作用,金属丝最后发生电爆炸。电爆炸使金属 原子发生强电离而快速蒸发形成蒸气。大量的金属蒸 气迅速向外扩散,在爆炸区形成高温金属蒸气冲击波。

高温蒸气冲击波在向周围低温惰性气体散射的 过程中,由于金属原子之间以及与保护气体间的不断 碰撞,能量逐渐减弱,一些金属原子开始凝聚并成核 生长。在这阶段,金属原子最先形成岛屿状的原子团, 这些原子团又不断吸纳单个原子或通过与其他原子团 的合并而逐渐长大。同时,小原子团中的单个原子也 会通过气相或表面扩散转移到大的原子团中,导致原 子团自由能不断变小,生长逐渐停止。根据 Becker 和 Doring 的临界成核理论,对于任一特定的物质,都 存在着一个临界成核温度 *T*<sub>c</sub>,当反应温度达到临界温 度时,就会发生物质的成核。因为纳米金属粉体是从 气相中凝聚出来的,因此,根据气-固成核机制,其 成核速率 I 可以表示为<sup>[10]</sup>

$$I = Bn \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \tag{1}$$

式中: n 为单位体积中成核原子或分子的浓度;  $\Delta G^*$  为晶核形成能; B 为晶核捕获原子或分子的几率; k 为波尔兹曼常数; T 为温度。

对于球形核:

$$B = p(2\pi m kT)^{-\frac{1}{2}} \cdot 4\pi r^{*^2}$$
(2)

式中: *p* 为蒸气压; *m* 为原子或分子的质量; *r*\*为临 界成核半径。

由式(1)和(2)可以发现:适当降低冷凝温度能有效地抑制原子和小核心的扩散,抑制晶核的生长,从 而获得粒径更小,分布更均匀的纳米金属粉体。

晶体在与周围惰性气体的碰撞中不断交换能量 而逐渐稳定下来,通过工作气体的循环作用,金属粒 子逐渐沉积下来形成金属粉体。在这一阶段,气流循 环速度越快,高温金属蒸气到达低温冷凝区的时间就 越短,金属粒子的成核时间就越短。提高冷却速度就 会得到粒度更小的金属粉末。同时,增加气流压力使 含有金属粒子的气固两相流动输运效果明显增加,从 而把滞留在爆炸室的金属粒子快速带到四周为冷壁的 收集室,有助于控制粉末粒径并能提高产率<sup>[11]</sup>。

#### 2.2 样品表征

### 2.2.1 样品成分表征

图 1 所示为电爆炸法制备的纳米金属 Ni 粉样品的 EDS 谱。从图 1 可以看出:样品的主要成分为 Ni, 其含量为 99.46%(质量分数),引入的 0.54%的杂质为 Al;没有发现有其他氧化物、氮化物等杂质。而杂质



图1 纳米 Ni 粉的 EDS 谱

Fig.1 EDS spectrum of nanosized Ni powders

Al 主要是由于制备装置在前面进行了纳米 Al 粉的生 产实验,爆炸室的清洗不彻底所致。制备前对设备进 行彻底清洁即可保证制备高纯度的纳米金属粉体。

图 2 所示为电爆炸法制备的纳米 Ni 粉的 XRD 谱。从衍射峰的相对强度可以判断样品主要成分为 Ni。另外,衍射峰峰形十分尖锐,表明结晶度好,产 品的纯度高。



图 2 纳米 Ni 粉的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectrum of nanosized Ni powders

EDS 和 XRD 分析结果表明:电爆法制备纳米金 属粉体,产品的纯度高,结晶度好,不会产生氧化物、 氮化物等其他杂质;生产过程中的杂质为引入杂质, 完全可以用合理的工艺加以消除。

2.2.2 样品的微观形貌

图 3 所示为冷凝温度分别为 12 ℃和 16 ℃时电 爆炸法制备的纳米 Ni 粉的 SEM 像。由图 3 可知,电 爆炸法制备的金属纳米粒子大多为球形颗粒,均匀 而细小,粒子表面光洁;同时,因受到粒子表面静磁 力和表面张力共同作用的结果,粒子大多呈长链状分 布<sup>[12]</sup>。

从图 3(a)可以看出,当冷凝温度较低时,样品的 粒径大部分分布在 30~50 nm,平均粒径为 40 nm 左右, 样品的粒径分布更窄,平均粒径更小,粒径分布相对 均匀;从图 3(b)可以看出,当冷凝温度较高时,样品 的粒径主要分布在 30~140 nm,平均粒径为 80 nm 左 右,样品的粒径主要分布变宽,平均粒径变大,粒径 分布相对而言不均匀。

从表面物理化学的角度来看,式(1)的成核表达式 可知:冷凝温度越低,在粉末的冷却过程中,粒子长 大和迁移过程较慢,金属粒子的粒径更小,但同时原 子间作用力更强,团聚的倾向更加明显,不规则体相 对来说更多,这给后续相关的分散与钝化处理带来了



图 3 不同冷凝温度下制备的纳米 Ni 粉的 SEM 像 Fig.3 SEM images of nanosized Ni powders produced at different condensation temperatures: (a) 12 ℃; (b) 16 ℃

困难; 而冷凝温度越高, 粒子长大和迁移过程加快, 同时活性也增大,其表面扩散及迁移能力大幅度提高, 金属粒子的形貌更加规则、整齐,并且原子间的作用 力相对较小,分散相对来说更加容易<sup>[13]</sup>。

由图 3(a)还可以发现,样品形貌多为不规则的长链状结构,只有少量的纳米颗粒呈规则的球形。而图 3(b)中样品形貌多为球形,只有少量的粒子为长链状结构。由此可见,冷凝温度对控制金属粒子的形貌有 很显著的影响。这是因为降低冷凝温度可以提高冷凝 速度,缩短冷却时间,在粒子表面形成大量的缺陷,粒子来不及迁移到缺陷位置,因此,多呈现为非规则 形状。这种特点对于纳米金属粉体应用尤为重要,如作为润滑油添加剂,球状纳米金属粒子能有限地 降低发动机的摩擦,减少发动机的磨损;而存在着大量表面缺陷的纳米金属粒子则广泛应用于催化剂等领 域<sup>4</sup>。

另外,从图 3 还可看出:纳米金属颗粒的团聚现 象均较为严重,因此,需要对所制备的纳米粉末进行 进一步的钝化处理<sup>[14]</sup>。纳米金属粉体的钝化在与电爆 炸法配套的钝化装置中完成。钝化所用的保护气体为 Ar, 钝化时间 9 d。钝化后样品采用双层塑料袋密封 包装。

2.2.3 样品的热学性能表征

纳米金属粉体由于粒子尺寸小、比表面积大,表 面原子急剧增加,粒子活性高,因而在空气中的热稳 定性制约其应用。另一方面,由于金属纳米粒子的超 强表面活性和极高的热焓值,纳米金属粉体在固体推 进剂、导弹推进剂、深水炸弹、高效催化剂等领域有 着很好的应用前景<sup>[15]</sup>。

图 4 所示为金属纳米 Ni 粉的 DSC 谱。由图 4 可 以看出,从室温到 786.84 ℃为纳米 Ni 粉的氧化燃烧 过程,此过程为放热过程,低谷处于 531.64 ℃附近, 其相应热焓值为-684 J/g。830~860 ℃为氧化镍的结晶 结构 转变温区,结晶过程为放热反应,其放热低谷值 为 851 ℃,晶化过程放热,热焓值为-13.12 J/g。



图4 金属纳米 Ni 粉的 DSC 谱

Fig.4 DSC curves of nanosized Ni powders

为了对金属纳米粉体的热稳定性和热焓值进行进 一步的研究,实验中对用电爆炸法制备的纳米金属 Al、Fe、Cu 粉进行了 DSC 测试。表 1 所列为各纳米 粒子的 DSC 参数。对比表 1 中数据可以发现,纳米 Al 粉从室温到 641 ℃为氧化燃烧过程,此过程为放热 反应,放热低谷在 641.64 ℃,其相应热焓值为-396.5 J/g; 641~700 ℃是燃烧后氧化物结晶发生结构转变的 相变温区,为吸热反应,相变峰值位置在 660 ℃附近, 相应吸热热焓为 78.03 J/g。纳米 Cu 粉从室温到 596.21 ℃为氧化燃烧过程,此过程为放热过程,低谷在 467.44 ℃附近,其相应热焓值为-303.4 J/g; 683 ℃~873 ℃ 为氧化铜的结晶结构转变温区,结晶过程为放热反应, 放热低谷在 775.84 ℃,其晶化过程放热,热焓值为 -178.7 J/g。纳米 Fe 粉从室温到 741.34 ℃为氧化燃烧 过程,此过程为放热过程,低谷在 499.01 ℃附近,其

#### 表1 不同金属纳米粒子的 DSC 参数

<b>Table 1</b> DSC parameters of nanosized metallic power
---

	Peak 1				Peak 2			
Powder	Starting temperature/°C	Spike temperature/°C	Ending temperature/°C	$\begin{array}{c} Enthalpy / \\ (J {\cdot} g^{-1}) \end{array}$	Starting temperature/°C	Spike temperature/°C	Ending temperature/°C	$\begin{array}{c} Enthalpy/\\ (J{\cdot}g^{-1}) \end{array}$
Ni	260	531.64	786.64	-684	830.05	851.47	860.05	-13.12
Al	50	641.64	642	-396.5	642	660.57	680	78.03
Cu	260	467.44	596.21	-303.4	683.03	775.48	873.09	-178.7
Fe	260	499.01	741.34	-635	764.23	823.47	880	-39.5

相应热焓值为-635.1 J/g;764.23~885 ℃为氧化铁的结 晶结构转变温区,结晶过程为放热反应,其放热低谷 在 823.47 ℃,晶化过程放热,热焓值为-39.5 J/g。在 上述金属纳米粉升温燃烧过程中,金属纳米 Al 粉在燃 烧过程中有大量的热量释放,其氧化燃烧过程中释放 的热量远超过其他3种纳米金属粉体的。因而,纳米 Al 粉是固体推进剂和新型炸药添加剂的最佳选择, 也 可以应用在低温焊条等行业中。纳米 Al 粉的熔点低, Al 粉在很低的温度下开始氧化燃烧, 但整个氧化燃烧 过程持续的时间较长,在642~680 ℃进入相应氧化物 结构相变过程,其结晶过程在很短时间内完成,并吸 收大量的热量,形成一个很尖锐的吸热峰。纳米 Ni、 Cu和Fe粉的氧化燃烧起始温度都为260℃,氧化燃 烧过程的放热峰温度低于纳米 Al 粉的相应温度。其 中,纳米 Ni 粉氧化燃烧过程的热焓值次于纳米 Al 粉 的,居于第二位,纳米 Fe 粉的热焓值次于纳米 Ni 粉 的,纳米 Cu 粉的氧化燃烧过程结束最早,热焓值最 小。从相应的氧化物晶化过程来看,氧化铝晶化反应 开始最早,其反应涉及吸收热量,相应热焓值也较大, 氧化铜晶化温度也较低,其整个晶化过程持续时间最 长,整个过程为放热反应,热焓值较大。氧化镍整个 结晶过程持续时间最短,其晶化过程也为放热反应, 热焓值最小, 而氧化铁的晶化反应界于氧化铜与氧化 镍的之间。

# 3 结论

1) 电爆炸法能制备 Ni、Al、Fe 和 Cu 等多种纳米 金属粉体以及这些金属的合金。

2) 电爆炸法的生产能力强,产品纯度高,完全可 以实现工业化生产。

3) 工作温度和工作气体的循环速度对样品的粒径和形貌影响较大。通过设定相应的生产条件可以获

得不同粒径和不同形貌的金属粉体;采用该工艺能够制备出粒径在30~140 nm的范围内,平均粒径为80 nm 左右的球状纳米金属粉体,以及粒径在30~50 nm的范围内,平均粒径为40 nm 左右的不规则状纳米金属 粉体。

4) 电爆炸法制备出的纳米金属粉体具有良好的 热性能。

5) 刚制备的纳米金属粉体表面活性很高,必须进 行进一步的钝化处理。

#### REFERENCES

[1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米技术[M]. 北京: 科学技术 出版社, 2001.

ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nano materials and nano technology[M]. Beijing: Science and Technology Press, 2001.

 [2] 卢 柯. 金属纳米晶体的界面热力学特性[J]. 物理学报, 1995, 44(9): 1454-1460.
 LU Ke. Thermodynamic properties of interfaces in

nnocrystalline metals[J]. Acta Physical Sonica, 1995, 44(9): 1454–1460

[3] 江 治,李疏芬. 纳米金属粉的制备及特性[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(4): 41-45.

JIANG Zhi, LI Shu-fen. Preparation and characteristics of nanometal powders[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001, 24(4): 41–45.

- [4] 刘海飞, 王梦雨, 贾贤赏, 王 平. 纳米金属粉末的应用[J]. 矿冶, 2004, 13(3): 65-67.
  LIU Hai-fei, WANG Meng-yu, JIA Xian-shang, WANG Ping. Application of nanometal powder[J]. Mining and Metallurgy, 2004, 13(3): 65-67.
- [5] 李志杰,曲家惠,左 良,王 福. 金属纳米粉材料的研制[J]. 东北大学学报:自然科学版,2004,25(3):242-246.
  LI Zhi-jie, QU Jia-hui, ZUO Liang, WANG Fu. Preparation of metallic nanopowders[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2004, 25(3): 242-246.
- [6] STEFANIK P, SEBO P. Electroless plating graphite with Cu and

Ni[J]. Mater Sci Lett, 1993, 12(6): 108-120.

[7] 李宇农,何建军,龙小兵.纳米金属粉末研究进展[J].粉末冶 金工业,2004,14(1):34-39.

LI Yu-long, HE Jian-jun, LONG Xiao-bing. Development of metallic nanometer particles[J]. Powder Metallurgy Industry, 2004, 14(1): 34–39.

- [8] 伍友成,邓建军,郝世荣. 电爆炸丝方法产生纳米二氧化钛 粉末[J]. 高电压技术, 2006, 32(6): 70-71.
   WU You-cheng, DENG Jian-jun, HAO Shi-rong. The preparation of nanosize TiO<sub>2</sub> powders by means of electrical explosion[J]. High Voltage Engineering, 2006, 32(6): 70-71.
- [9] 杨 宇,谢卫平,蒋吉昊. 电爆炸金属丝特性的研究[J]. 电工 技术, 2005, 28(6): 54-56.
  YANG Yu, XIE Wei-ping, JIANG Ji-hao. Study on characteristic of electrical explosion of metal wires[J]. Electric Engineering, 2005, 28(6): 54-56.
- [10] 曾庆衡. 物理化学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997.
   ZENG Qing-heng. Physical chemistry[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1997.
- [11] 杨彦明,蒋 渝,陈家钊,涂铭旌. 离子体法制备纳米 Zn 粉 工艺研究[J]. 材料开发与应用, 2004, 19(1): 29-31.
  YANG Yan-ming, JIANG Yu, CHEN Jia-zhao, TU Ming-jing.
  Preparation of nanometer Zn powder by plasma method[J].
  Development and Application of Materials, 2004, 19(1): 29-31.
- [12] 胡汉祥,谢华林,何晓梅. 超细铋金属粉体的制备[J]. 材料导

报, 2006, 20(F05): 164-165.

HU Han-xiang, XIE Hua-lin, HE Xiao-mei. Preparation of superfine bismuth powders[J]. Materials Review, 2006, 20(F05): 164–165.

 [13] 杨江海,张振忠,赵芳霞,王 超,安少华.直流电弧等离子 体法制备铋纳米粉体[J].中国有色金属学报,2009,19(2): 334-338.

YANG Jiang-hai, ZHANG Zhen-zhong, ZHAO Fang-xia, WANG Chao, AN Shao-hua. Preparation of bismuth nanoparticles by DC arc plasma method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 334–338.

- [14] 崔红梅,刘 宏,王继杨. 纳米粉体的团聚与控制[J]. 机械工 程材料, 2004, 28(8): 38-41.
  CUI Hong-mei, LIU Hong, WANG Ji-yang. The control of agglomeration of nanometer powders[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2004, 28(8): 38-41.
- [15] 魏智强,夏天东,马 军,张材荣,冯旺军,闰鹏勋.阳极弧
   等离子体制备镍纳米粉的机理研究[J].稀有金属材料与工程,2007,36(1):121-125.
   WEI Zhi-qiang, XIA Tian-dong, MA Jun, ZHANG Cai-rong,

FENG Wang-jun, YAN Peng-xun. Study on the growth mechanism of Ni nanopowders prepared by anodic arc plasma[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1): 121–125.

(编辑 龙怀中)