

含碲钴基高温合金熔盐腐蚀行为

苏义祥^{1,2}, 刘解放², 张志坚², 申楠², 刘世铎²

(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. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 非真空环境下烧结不同 Te 含量的钴基合金粉末, 研究其在静态 800±5 °C, 75%Na₂SO₄+25%NaCl 下的高温熔盐腐蚀行为, 采用 OM、SEM 和 XRD 分析了合金金相组织、腐蚀产物形貌和物相组成。结果表明: 随着钴基合金中含 Te 质量分数的增加, 合金的高温熔盐腐蚀速率逐渐降低; 当 Te 含量为 1.6% 左右时, 合金基体表面形成均匀、致密的 Cr₂O₃ 氧化保护膜及弥散在基体中的新相 (CoTeO₃、Fe₂TeO₅) 抑制 Co 原子向晶界扩散, 延缓合金基体元素溶解, 平均腐蚀速率由不含 Te 的 4.0483 mg/(cm²·h) 降低至 0.216 mg/(cm²·h), 提高合金耐热腐蚀性能。

关键词: 碲 (Te); 钴基合金; 高温熔盐腐蚀

中图分类号: TG146.1+6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2446-07

钴基合金具有耐磨损、耐高温等优良的综合性能, 是航空发动机涡轮盘、涡轮叶片, 重型燃气发动机气门、气门座等高温工作部件首选材料之一^[1,2]。但石化燃料燃烧后形成的硫酸盐、氯化物等物质往往会在这些部件上沉积, 燃烧室产生的高温会使沉积盐部分融化, 从而浸蚀零件表面, 加快了零部件的失效过程^[3,4]。

为了适应在高温、强腐蚀磨损、强氧化等苛刻环境下对材料使用的要求, 人们对钴基合金增强元素做了大量研究^[5-8], 但对含 Te 钴基合金材料抗熔盐腐蚀性的研究却鲜见报道。Te 是一种稀散元素, 被誉为“现代工业、国防与尖端技术的维生素, 创造人间奇迹的桥梁”, “是当代高技术新材料的支撑材料”。在钢中加入微量的 Te, 能提高硬度和耐磨性; 在 Ni-Cr 合金中加入微量的 Te, 能明显地提高合金抗高温熔盐腐蚀性能^[9]; 在铜合金中加入 Te 元素能提高铜合金的高温抗氧化能力^[10]。

本课题组在钴基合金中加入微量的 Te 元素考察其有益作用, 发现 Te 元素的加入能细化合金晶粒, 清晰晶界, 使晶粒间结合更加牢固, 提高了组织致密度及合金硬度和耐磨性能^[11]。为此, 本课题组进一步考察不同 Te 含量的钴基合金在 800 °C 下 75%Na₂SO₄+25%NaCl 高温熔盐下的耐腐蚀性能。

1 实验

实验所用钴基合金粉末, 其化学成分范围见表 1。

表 1 钴基合金粉末化学成分
Table 1 Chemical composition of cobalt-based alloy powder (wt%)

C	B	Si	Cr	Fe	W	Co
0.1~0.2	2~3	1~2.5	20~24	≤3	4~6	Bal.

将不含 Te 的钴基合金粉末及含 Te (纯度为 99.99%) 质量分数名义上为 0.4%、0.8%、1.6%、2.4% 的钴基合金粉末编号为 1#、2#、3#、4#、5#, 分别在 QM-1SP4-CL 行星式齿轮式球磨机上球磨 8 h, 装入石英试管。在非真空环境下, 用 KSL-1400 高温箱式炉烧制制备试样, 烧结温度为 1290±2 °C, 升温速率 600 °C/h 保温 2 h。其烧结后试样的化学成分如表 2 所示。

将烧结后的试样用线切割机切成 Φ6 mm×12 mm 的圆柱形棒材。用 800# 砂纸打磨后, 再用乙醇去离子水溶液超声波清洗, 烘干后称重, 每个试样用精度为 0.1 mg 的电子分析天平称 5 次, 求平均值并计算试样的表面积。

将坩埚在乙醇溶液中进行超声波清洗、烘干, 将 NaCl (分析纯, 99.5%) 和 Na₂SO₄ (分析纯, 99%) 按 1:3 的比例用研钵充分混合研磨。将试样放入坩埚内, 用腐蚀介质把试样埋没 10 mm 以上。然后放入电阻箱式炉中, 以 400 °C/h 的速率升温到 800±5 °C, 分别保温 10、20 h 后, 取出试样在沸腾的蒸馏水中煮 0.5 h, 然后在流动水下冲洗 0.5 h, 最后在超声波乙醇去离子水溶液中清洗, 溶液温度为 45 °C, 烘干后称重,

收稿日期: 2017-08-12

作者简介: 苏义祥, 男, 1956 年生, 教授, 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, 电话: 0931-2973668, E-mail: syx2757394@163.com; 1003690563@qq.com

表 2 烧结后试样的化学成分
Table 2 Chemical composition of the sintered samples (ω/%)

Sample No.	C	B	Si	Cr	Fe	W	Co	Te	Others
1#	0.234	1.765	2.172	23.872	2.670	4.277	64.964	0	<1.0
2#	0.233	1.758	2.164	23.779	2.660	4.260	64.710	0.391	<1.0
3#	0.232	1.751	2.154	23.684	2.649	4.243	64.454	0.785	<1.0
4#	0.228	1.737	2.137	23.496	2.628	4.209	63.955	1.573	<1.0
5#	0.228	1.723	2.120	23.308	2.607	4.176	63.430	2.361	<1.0

每个试样称量 5 次求平均值，每组 3 个平行试样^[12]。

用 Quanta450FEG 型场发射扫描电子显微镜观察试样的表面腐蚀形貌；用日本理学公司生产的型号为 D/max-2400 型粉末 X 衍射仪对腐蚀后的试样做 10°~100° 的扫描，分析腐蚀产物物相；用能谱分析仪，扫描抛光后的腐蚀试样横截面元素分布。

2 结果及分析

2.1 腐蚀前合金组织分析

图 1 是腐蚀前用 MEF-3 型广视场万能金相显微镜拍摄的含 Te 与不含 Te 的钴基合金显微组织照片。从图 1a 中可以看出，未添加 Te 元素的钴基合金晶粒粗大，灰色相与白色相在晶界处成网格状分布；从图 1b 中可知，添加微量 Te 元素（1.6%）的钴基合金晶粒细化，灰色相在晶界均匀析出；呈椭圆形、圆形和点状新相，根据图 2 分析可知，新相为 CoTeO₃、Fe₂TeO₅、CrTe，并以小岛方式均匀分布在晶粒内，改善钴基合金组织。

2.2 腐蚀速率

实验采用增重法，根据公式(1)、(2)分别计算出不

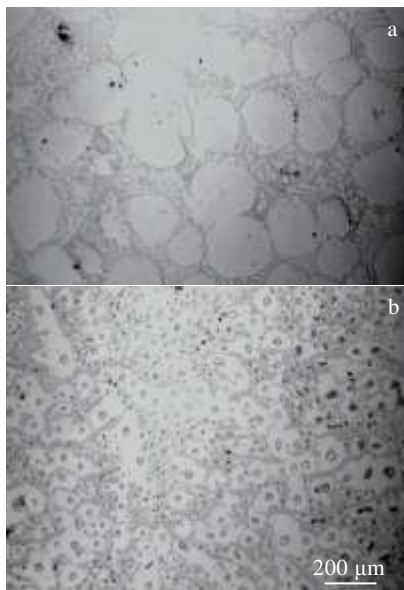


图 1 合金腐蚀前的显微组织

Fig.1 Microstructures of the Co-based alloys before corrosion: (a) without Te and (b) with 1.6% Te

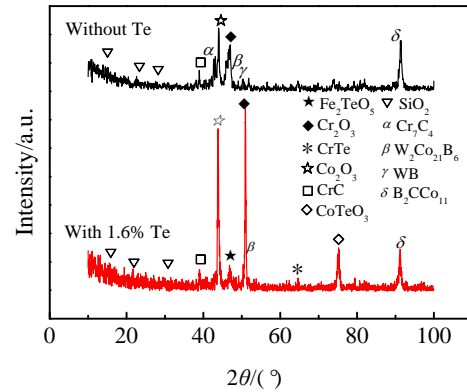


图 2 合金腐蚀前的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the alloys before corrosion

同 Te 含量的钴基合金在 800±5 °C 下 75%Na₂SO₄+25%NaCl 高温熔盐中分别腐蚀 10、20 h 后，合金单位面积质量变化量及其腐蚀速率。

$$\Delta W = \frac{W' - W_0}{S} \quad (1)$$

$$V = \frac{\Delta W}{H} \quad (2)$$

其中，W'为腐蚀一段时间后(10、20 h)的质量，mg；W₀为未腐蚀前的质量，mg；S 是指为腐蚀前试样表面积，cm²；ΔW 为腐蚀前后单位面积质量变化，mg/cm²；H 表示腐蚀时间，h；V 表示腐蚀速率，mg/(cm² h)。

图 3 是根据计算结果，按照随含 Te 质量分数增加，绘制的钴基合金单位面积质量及其平方变化热腐蚀动力学曲线。由图 3 可知，腐蚀 10 h 后，未添加 Te 元素的 1#试样，氧化质量增加，平均腐蚀速率达到 4.0483 mg/(cm² h)；添加 Te 元素的试样，高温耐腐蚀性能增强，随着含 Te 量的增加，试样平均腐蚀速率先变小后变大，当添加 Te 质量分数在 1.6% 左右时，试样平均腐蚀速率仅为 0.216 mg/(cm² h)。腐蚀 20 h 后，1#试样比腐蚀 10 h 后氧化质量增重量降低，这是由于随着腐蚀时间的延长，试样腐蚀层表皮部分脱落的结果(见图 4)；经清洗过 2#、3#和 5#试样的腐蚀层部分表皮亦有轻微脱落痕迹；而 4#试样则未见有腐蚀层表皮脱落痕迹。

上述表明适量 Te 元素的加入，有效延缓了钴基合

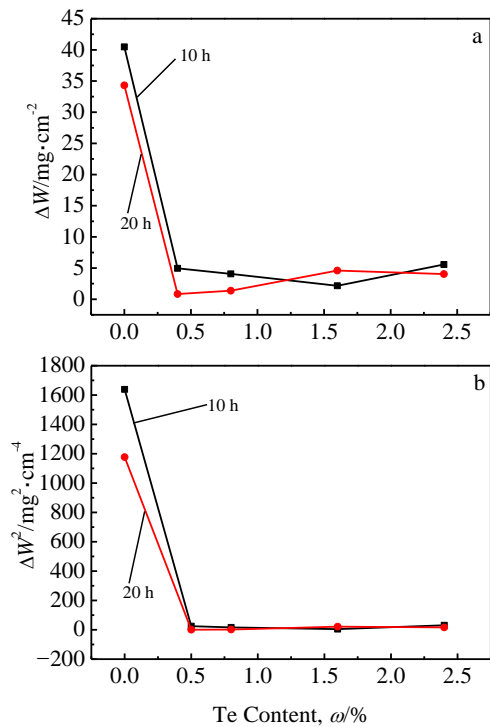


图 3 不同 Te 含量钴基合金腐蚀前后的质量及其平方变化
Fig.3 Mass (a) and its square (b) variation of cobalt based alloys with different Te contents before and after corrosion



图 4 1#试样宏观腐蚀形貌图
Fig.4 Macro corrosion morphology of sample 1#

金的腐蚀速率。图 3 试样单位面积质量平方变化曲线能更清晰直观地表明 Te 元素的加入，提高了钴基合金在 800 °C 下 75%Na₂SO₄+25%NaCl 高温熔盐中的耐腐蚀性能。

2.3 腐蚀产物分析

为探究腐蚀物相，对 800±5 °C 下 75% Na₂SO₄+25% NaCl 高温熔盐下腐蚀 20 h 后的 1#和 4#试样做 XRD 实验（由于 2#和 3#试样含 Te 量较少，不易检测，故采用 4#试样进行 XRD 扫描实验），衍射图谱如图 5 所示。从图谱中可以看出，腐蚀产物主要是硫化物、氧化物，

如(Cr, Fe)₂O₃、CoO、CrWO₄、CoCrO₄、Co₃S₄、CoSO₄和 Cr₆S₇等；腐蚀产物中以 Co 的硫化物为主，从衍射峰上可以看出，Cr 的硫化物衍射峰较低，因此在腐蚀过程中 Co 的氧化物遭到破坏。在 4#试样中还检测到 Fe₂TeO₅、CoTeO₃、CrTe 化合物，这些含 Te 化合物的存在，稳定了合金表面的氧化物不被破坏剥落，从而减缓了合金的深度腐蚀。

2.4 腐蚀形貌

将高温熔盐腐蚀 20 h 后，含 Te 质量分数不同的钴基合金试样的腐蚀形貌照片如图 6 所示。1#试样微观表面呈现出严重凹凸不平，沟壑状腐蚀沿晶界分布，局部出现较深的腐蚀坑和孔洞及蜂窝蓬松状鼓包状的氧化现象，并且伴有氧化产物脱落的痕迹；随着添加 Te 元素质量分数的增加，2#、3#和 4#试样微观表面晶界处的沟壑逐渐变浅；当添加 Te 的质量分数在 1.6% 左右时，微观表面较为平整，沿晶界未呈现较深的沟壑，局部有轻微点蚀，腐蚀产物极少，组织致密、晶粒牢固，极少的氧化物稳定地钉扎在合金表面，抑制了氧化向晶界的深入扩散，降低了腐蚀表面的裂纹倾向性，阻止熔盐深度腐蚀；5#试样微观腐蚀形貌与 4#试样相比，并未得到改善，局部又出现较深腐蚀坑、腐蚀孔及蜂窝状、鼓包状的氧化皮（见图 6e）。这是因为过剩的 Te 在合金粉末烧结过程中被氧化而产生的气（针）孔所致。

2.5 横截面腐蚀形貌

图 7 是含有不同质量分数 Te 的钴基合金试样在 800±5 °C 下 75%Na₂SO₄+25%NaCl 高温熔盐中腐蚀 20 h 后，用 Quanta450FEG 型场发射扫描电子显微镜拍摄的腐蚀横截面形貌及其 EDS 线扫描图。从图 7 可以看出，腐蚀膜分为 3 层：表层、过渡层和内层^[7]，1#试样表层呈蜂窝形式的蓬松状，富含 Cr、Co、O、S 元

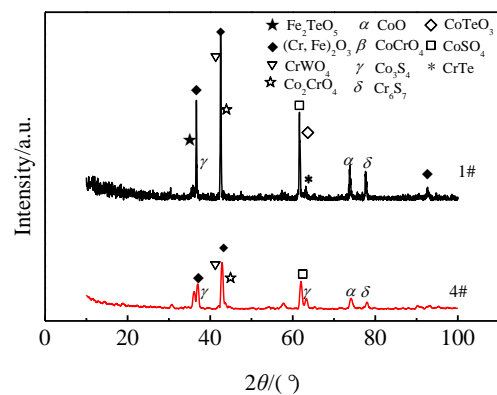


图 5 1#和 4#试样高温熔盐腐蚀 20 h 后的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of samples 1# and 4# after corrosion for 20 h in high temperature molten salt

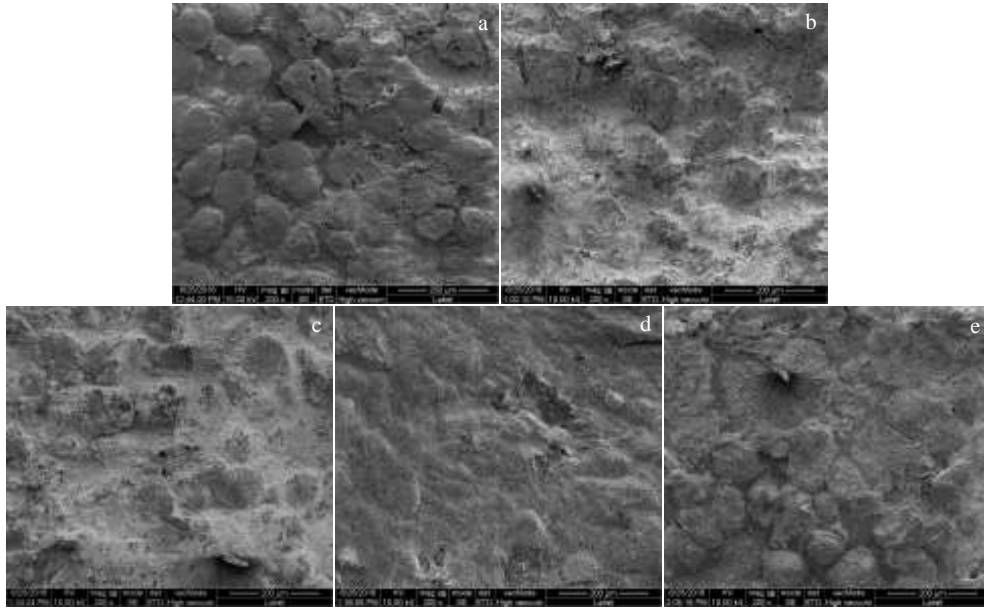


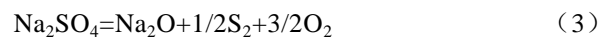
图 6 不同 Te 含量钴基合金在高温熔盐中腐蚀 20 h 后的腐蚀形貌

Fig.6 Corrosion morphologies of cobalt based alloys with different Te contents after corrosion for 20 h in high temperature molten salt: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, and (e) 5#

素, Co 元素总体含量下降, Cr 元素含量有所上升, O 元素曲线与 Cr 元素曲线分布呈正相关性, Co、S 元素分布曲线则与 Cr、O 元素呈负相关性, 在 Cr、O 含量高的区域, Co、S 元素含量较低, 在 Cr 元素含量低的区域, Co、S 元素含量较高, 且 Co、Cr、O、S 元素分布曲线跳动都很大, 其他 Si、W、Fe 等元素的含量都不同程度地降低; 过渡层较为致密, 有内表层之间原子的扩散和组织间的相变现象, O、S 元素含量略低于表层腐蚀膜, 其余元素含量略比表层高; 内层与基体表面相互渗透, O、S 含量明显较低, Si、W、Fe 等元素含量与基体基本相同。值得注意的是 3 层之间并不是由一条清晰的分界线隔开, 而是一个微小的过渡区, 且内腐蚀膜很薄小, 与基体和腐蚀过渡层难以区分。从添加 Te 元素的线扫描图中可知, Te 的添加量较少, 曲线处于底部, 波动幅度很小, 其他元素曲线分布规律大致与未添加 Te 元素的 1# 试样类同。但从试样腐蚀横截面形貌图中可见, 随着添加 Te 元素质量分数的增加腐蚀层厚度变薄, 腐蚀产物致密; 当钴基合金中添加 Te 的质量分数为 1.6% 左右时, 腐蚀层最薄, 腐蚀产物紧贴合金基体, 见图 7g。

2.6 分析与讨论

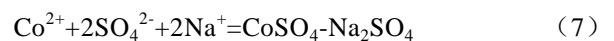
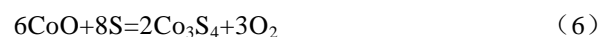
根据以上实验研究表明: 高温熔盐热腐蚀过程大致可以分为 2 个阶段, 孕育阶段和加速阶段。在孕育阶段, 根据热腐蚀机制^[13], 在高温下, Na_2SO_4 发生部分熔融, 进行分解反应, 即:



因此, 基体-熔盐界面富集大量的 Na_2O 、 O_2 及 S_2 , 由于 O_2 的活度高于 S_2 , 优先与扩散到晶界的 Cr、Co 化合生成 Cr_2O_3 、 CoO 等氧化物 (反应式 (4)、(5)), 形成致密的氧化膜^[14], 因此钴基合金在高温熔盐中腐蚀 10 h 后氧化质量增加。



加速初期阶段, 在晶界成网格状分布的富 Si、W 相贫 Cr, 不能形成 Cr_2O_3 氧化膜保护膜, 虽然可能存在耐高温腐蚀性能优异的 SiO_2 氧化膜, 但由于 Si 的含量较少, 不能形成均匀完整的 SiO_2 氧化膜覆盖在晶界表面, 因此晶内 Co 原子向贫 Cr、Si 的晶界处扩散形成 CoO 、 Co_2O_3 氧化保护膜。随着高温熔盐腐蚀时间的延长, 基体-熔盐界面氧含量降低, 硫的活度增强, 由于 Cr_2O_3 比 CoO 稳定致密, 因此高活度硫优先与 CoO 作用, 破坏钴的氧化致密膜, 形成低熔点的钴硫化物 (如 Co_3S_4) 及低熔点的共晶物 (如 $\text{CoSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$), 即:



这些低熔点的钴硫化物及共晶化物在熔盐中向表层迁移, 腐蚀表层 Co 元素含量下降; 随着腐蚀的加深, 基体-熔盐界面游离 S 的消耗, O_2 活度增强, 重新与 Co 作用, 形成 Co_3O_4 、 Co_2O_3 等氧化物。持久的

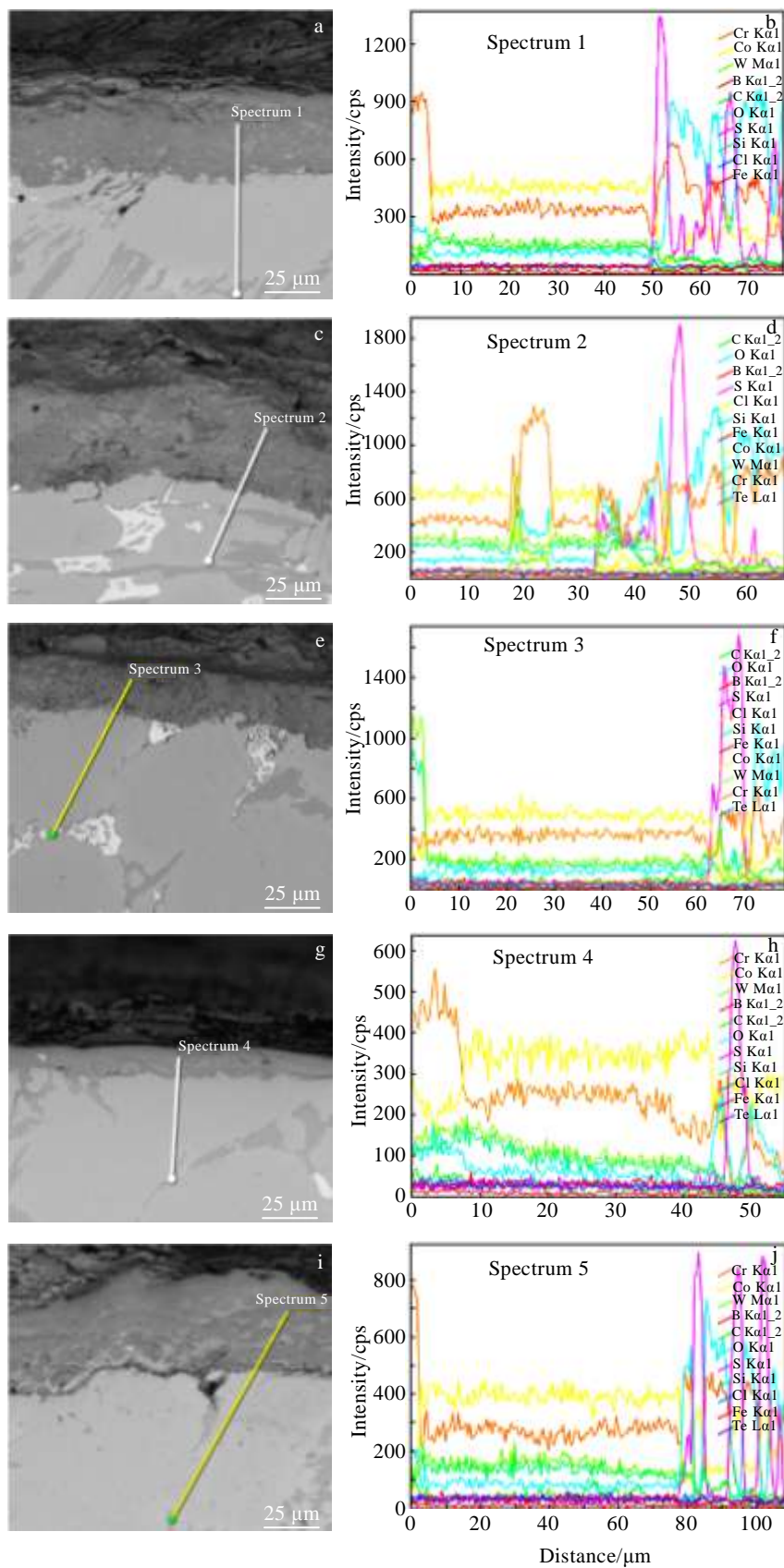
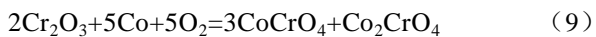


图 7 不同 Te 含量钴基合金在高温熔盐中腐蚀 20 h 后的腐蚀横截面形貌及其 EDS 线扫描

Fig.7 Cross-section morphologies (a, c, e, g, i) and corresponding EDS line scanning analyses (b, d, f, h, j) of cobalt based alloys with different Te contents after corrosion for 20 h in high temperature molten salt: (a, b) 1#, (c, d) 2#, (e, f) 3#, (g, h) 4#, and (i, j) 5#

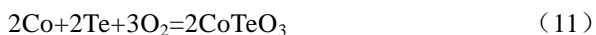
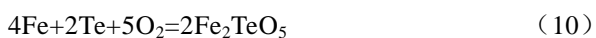
热腐蚀环境不断破坏合金表层晶界的氧化膜,浸蚀钴基合金基体,使得合金表层未能在晶界处及时形成稳定而牢固的致密氧化膜,这种疏松而厚实的氧化膜不能阻止氧化的深度腐蚀,使得热腐蚀进一步向金属基体内部推进,在合金表面腐蚀层鼓包疏松开裂,直至脱落。

在钴基合金中加入适量的 Te 元素后,提高钴基合金粉末的自熔性,吸附杂质,具有排气清渣净化合金的效果,降低杂质在晶界偏聚的倾向,削弱有害元素的不利影响,富铬相在晶界均匀分布,熔盐热腐蚀时,形成均匀完整覆盖在表面的致密 Cr 氧化膜,延缓腐蚀介质向基体腐蚀的速度;随着腐蚀程度的加深, S 通过扩散机制渗透到 Cr₂O₃ 内与 Cr 等元素发生内硫化作用,形成 Cr₆S₇;富集在氧化膜附近的 O 与 Cr₂O₃ 作用,形成 CoCrO₄、Co₂CrO₄^[15],即:



这一过程破坏基体 Cr₂O₃ 保护膜,当晶体内部的 Cr 原子不能及时扩散重新形成 Cr₂O₃ 氧化保护膜时,在此贫 Cr 处发生点蚀。

在钴基合金中加入适量的 Te 元素后,形成 Te 化合物 Fe₂TeO₅、CoTeO₃、CrTe 等第二强化相,即:



这些第二强化相在合金基体中均匀分布,抑制 Co 元素向晶界的扩散氧化,避免形成低熔点的钴硫化物(如 Co₃S₄)及低熔点的共晶物(如 Na₂SO₄-CoSO₄)以及合金元素溶解外迁,因此腐蚀产物致密、牢固,紧密附着在合金基体表面,不易开裂和剥落,从而阻止了腐蚀的深入,提高了合金的抗热腐蚀性能。

但钴基合金中 Te 元素的添加量并不是越多越好,由于 Te 元素熔点较低,添加过量,过剩的 Te 元素在粉末烧结时气化与空气中的氧形成 Te 的氧化物,在 1290 °C 高温时形成过量的含有氧化碲的气体^[16],烧结的试样内部出现微型气(针)孔,在高温熔盐腐蚀时,腐蚀介质填充气(针)孔,腐蚀内部基体,加速钴基合金的腐蚀厚度直至产生裂纹。另外,过量的 Te 元素会急速提高合金强度,增加合金脆性而导致氧化膜开裂,腐蚀深入。

3 结 论

1) 微量 Te 元素提高了钴基合金在静态 800±5 °C 下 75%Na₂SO₄+25%NaCl 高温熔盐抗腐蚀性能,随着钴基合金中 Te 含量增加,合金腐蚀速率逐渐降低,当

Te 的添加量在 1.6% 左右时,合金的腐蚀速率由不含 Te 的 4.0483 mg/(cm² h)降低至 0.216 mg/(cm² h),随后有上升态势。

2) Te 元素加入钴基合金后,富 Cr 相在合金晶界处均匀析出,形成 CoTeO₃、Fe₂TeO₅、CrTe 等新相分布于合金基体。在高温熔盐腐蚀过程中,富 Cr 相形成 Cr₂O₃ 氧化保护膜,同时,含 Te 化合物新相抑制 Co 原子向晶界扩散,避免合金基体 Co 元素溶解,阻止熔盐深度腐蚀,提高合金的耐热腐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Pint B A. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*[J], 2009, 61(7): 42
- [2] Yao Chuansheng(姚传生), Chen Zheng(陈 铮), Wang Yongxin(王永欣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2064
- [3] Wang Yuzhou(王宇宙), Dong Jianxin(董建新). *Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 30(13): 87
- [4] Du Aimin(杜爱民), Lou Guang(娄 光), Tian Yongxiang(田永祥) *et al. Chinese Internal Combustion Engine Engineering* (内燃机学报)[J], 2008, 29(4): 55
- [5] Xu Yangtao(徐仰涛), Xia Tiandong(夏天东), Yan Jianqiang(闫健强). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(1): 110
- [6] Gitanjali, Bala N, Singh H *et al. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*[J], 2015, 51(2): 174
- [7] Shi Shengfeng(史胜凤), Lin Jun(林 军), Zhou Bing(周 炳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 37
- [8] Suzuki A, Denolf G C, Pollock T M. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(5): 385
- [9] Su Yixiang(苏义祥), Zhang Yuanyuan(张媛媛), Bao Yandong(鲍艳东) *et al. Foundry*(铸造)[J], 2012, 61(1): 25
- [10] Su Yixiang(苏义祥), Ding Ding(丁 丁), Men Zhihui(门志慧). *Foundry*(铸造)[J], 2009, 58(9): 947
- [11] Su Yixiang(苏义祥), Lv Songtao(吕松涛), Yang Xiaotian(杨效田) *et al. Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2015, 41(6): 12
- [12] Fu Guangyan, Qi Zeyan, Chen Jingyu *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(5): 1112
- [13] Li Ping(李 萍), Qin Peng(秦 鹏), Zhao Jie(赵 杰) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2016, 44(2): 69
- [14] Guo Wenmin, Wu Yuping, Li Gaiye *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(S1): 453

- [15] Lu Yang, Cheng Bo, Wang Junwei *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(1): 17
乃飞) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2011, 31(6): 462
- [16] Su Yixiang(苏义祥), Bao Yandong(鲍艳东), Liao Naifei(廖

Corrosion Behavior of Cobalt-Based Superalloys with Tellurium in Molten Salt

Su Yixiang^{1,2}, Liu Jiefang², Zhang Zhijian², Shen Nan², Liu Shiduo²

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

(2. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The corrosion behavior in high temperature molten salt of cobalt-based alloy powder with different Te contents that was sintered under non-vacuum environment was investigated in a static 800 ± 5 °C and 75% Na_2SO_4 +25% NaCl. The microstructure, corrosion product morphology and phase composition were investigated by OM, SEM and XRD, respectively. The results show that with the increase of Te mass fraction in cobalt-based alloy, the high-temperature molten salt corrosion rate decreases gradually; when the Te content is about 1.6%, a kind of homogeneous and dense Cr_2O_3 protection oxide film forms on the surface of the alloy substrate and the new phase (CoTeO_3 , Fe_2TeO_5) dispersed in the matrix inhibits Co atoms from diffusing to grain boundaries, which retard alloy matrix element dissolution and improve the hot corrosion performance of the alloy. The corrosion rate of cobalt-based alloy decreases from 4.0483 mg/(cm² h) of the Te-free alloy to 0.216 mg/(cm² h).

Key words: tellurium (Te); cobalt-based alloy; high temperature molten salt corrosion

Corresponding author: Su Yixiang, Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973668, E-mail: syx2757394@163.com