

# AgCuNiLi 钎焊 TiC 金属陶瓷与 GH3128 界面结构及接头性能

张丽霞, 雷敏, 杨智焯, 冯吉才

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 采用 AgCuNiLi 钎料对 TiC 金属陶瓷与 GH3128 镍基高温合金进行钎焊。结果表明: 当钎焊温度为 840 °C, 保温 10 min 时, 接头典型界面结构可以表示为: TiC 金属陶瓷/(Cu, Ni)/Ag(s.s)+Cu(s.s)/(Cu, Ni)/GH3128。随着钎焊温度的升高或保温时间的延长, TiC 金属陶瓷附近的(Cu, Ni)固溶体层厚度增大, 且向钎料内部呈树枝状长大, 钎料内部的 Ag-Cu 共晶组织逐渐减少。界面机理分析表明: 钎料中 Li 的加入能促进界面上(Cu, Ni)固溶体的形成; 但(Cu, Ni)固溶体的继续长大则受钎料中 Cu 元素的扩散程度控制。当加热温度由 810 °C 升高到 960 °C, 接头抗剪强度呈现先增大, 然后缓慢减小的变化趋势。当加热温度为 880 °C、保温时间为 10 min 时, 接头抗剪强度达到最大值 204 MPa。

**关键词:** AgCuNiLi; 金属陶瓷; 镍基高温合金; 钎焊

**中图分类号:** TG454

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)11-3410-06

采用自蔓延高温合成及准热等静压方法 (SHS/PHIP) 制备的 TiC 金属陶瓷不但具有传统陶瓷材料耐腐蚀、耐高温、较高的硬度和耐磨等性能, 还具有较好的塑性<sup>[1,2]</sup>。因此, 实现这种陶瓷与其它合金 (如镍基高温合金) 的连接, 在航空、航天以及汽车等领域具有广阔的应用前景<sup>[3,4]</sup>。

目前陶瓷和金属的连接广泛采用钎焊、扩散焊、瞬时液相连接等方法, 其中钎焊是最普遍的连接方法<sup>[3-5]</sup>。TiC 金属陶瓷中金属 Ni 为基体相, 而 TiC 为惰性增强相。由于 TiC 不易被 Ag、Cu 润湿<sup>[6]</sup>, 且金属陶瓷中 TiC 含量较高, 使得钎焊中常用到的 AgCu 钎料对 TiC 金属陶瓷的润湿性较差<sup>[7]</sup>。为了提高 AgCu 钎料的润湿性, 考虑在钎料中添加一些元素, 如 Ti、Zn 等。然而, AgCuTi 钎料中的活性元素 Ti 与 Ni 极易反应生成大量 Ni-Ti 化合物, 易使接头变脆<sup>[8-10]</sup>, 同时会导致 Ti 的活性大幅下降, 不利于钎料与 TiC 陶瓷颗粒的反应。此外采用 AgCuZn 进行钎焊时, 虽然钎料在 TiC 金属陶瓷表面润湿性良好<sup>[7,11]</sup>, 并可获得 TiC 金属陶瓷与金属的高质量连接接头<sup>[12]</sup>。但是, Zn 是一种高蒸气压元素<sup>[13]</sup>, 钎料中 Zn 含量过高, 会在钎缝中形成大量的孔洞, 不利于接头性能的提高<sup>[14]</sup>。

为此, 本研究采用商用 AgCuNiLi 钎料对 TiC 金属陶瓷与 GH3128 进行钎焊, 研究 AgCuNiLi/TiC 金属陶

瓷界面反应层的形成机制。此外, 还研究了钎焊温度对 TiC 金属陶瓷与 GH3128 连接接头力学性能的影响。

## 1 实验

试验所用母材为 TiC 金属陶瓷和 GH3128 合金 (为方便, 记为 GH3128); 钎料为商用 Ag-27Cu-1Ni-0.5Li (质量分数, %) (简称为 AgCuNiLi) 箔状钎料, 这是一种以 Ag-Cu 共晶为基体的钎料。TiC 金属陶瓷由 60% 的 TiC 颗粒和 40% 的 Ni 组成, 表 1 为 GH3128 的化学成分。图 1 为 TiC 金属陶瓷的微观组织, 图中灰色基体为 Ni, 弥散其中的黑色颗粒为 TiC。

试验前用电火花线切割设备将 TiC 金属陶瓷和 GH3128 加工成 10 mm×10 mm×1 mm 和 6 mm×6 mm×2 mm 的基板。将钎料和母材表面用 80#~1500# 水砂纸逐级磨光去除母材表面的氧化膜, 再用超声波清洗 10~15 min。将试件装配后放入电阻辐射加热炉中, 当真空度为  $2 \times 10^{-3}$  Pa 时, 以 30 °C/min 的速度加

表 1 GH3128 化学成分

Table 1 Chemical composition of GH3128 (wt%)

Cr	Al	Ti	W, Mo	Fe	Ni
19~22	0.4~0.8	0.4~0.8	7.5~9	≤2	Bal.

收稿日期: 2016-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51522404, U1537206)

作者简介: 张丽霞, 女, 1977 年生, 博士, 教授, 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418146, E-mail: hitzhanglixia@163.com

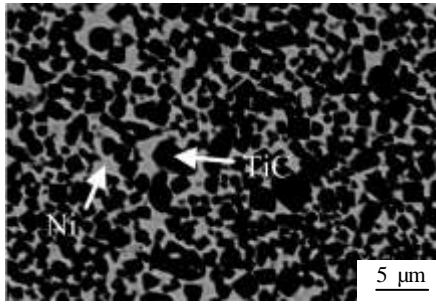


图 1 TiC 金属陶瓷显微组织  
Fig.1 Microstructure of TiC cermet

热到钎焊温度保温 5~25 min, 保温结束后以 20 °C/min 的速度降温到 400 °C 后炉冷到室温。此外, 为了研究 TiC 金属陶瓷侧界面结构形成机制, 采用 Ag-27.1Cu-1Ni(质量分数, %) (以下简称为 AgCuNi) 合金在 840 °C 保温 10 min 条件下对 TiC 金属陶瓷表面进行润湿试验。应注意的是, 此 AgCuNi 合金中各元素含量与 AgCuNiLi 合金中 Li 元素完全挥发后剩余各元素含量相同。试验后用扫描电镜 (SEM) 观察接头界面反应产物的形态及分布, 用能谱 (EDS) 仪对接头界面各区域成分进行测定。接头抗剪强度采用电子万能试

验机 (Instron-1186) 进行测试, 测试结果取 3 个试样抗剪强度平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi/GH3128 接头界面结构

图 2 为钎焊温度 840 °C, 保温 10 min 时, AgCuNiLi 钎料钎焊 TiC 金属陶瓷与 GH3128 的接头界面组织。由图可知, 在 TiC 金属陶瓷侧和 GH3128 侧界面处均形成了深灰色反应层。而钎缝区是由浅灰色基体相和深灰色相组成的亚共晶组织。对浅灰色基体相进行放大, 可以发现其中弥散分布着一些细小的深灰色颗粒相。

对上述区域进行能谱分析, 如表 2 所示。结合 Ag-Cu-Ni 三元相图<sup>[15,16]</sup>可知, 靠近 TiC 金属陶瓷和 GH3128 侧的反应层均为(Cu, Ni)固溶体 (用(Cu, Ni)表示), 此(Cu, Ni)层分别是由 TiC 金属陶瓷中 Ni 基体和 GH3128 向钎料中溶解后形成的。钎缝中深灰色相为 Cu 基固溶体 (用 Cu(s.s)表示), 而浅灰色基体相主要含有 Ag 和 Cu, 其中 Cu 元素的含量超过 Ag-Cu 二元相图中 Cu 在 Ag 中的极限固溶度 14%(原子分数)。因此, 推测该浅灰色基体相应该为 Ag 基固溶体 (用 Ag(s.s)表示), 同时基体相中析出了少量细小的 Cu(s.s)颗粒。

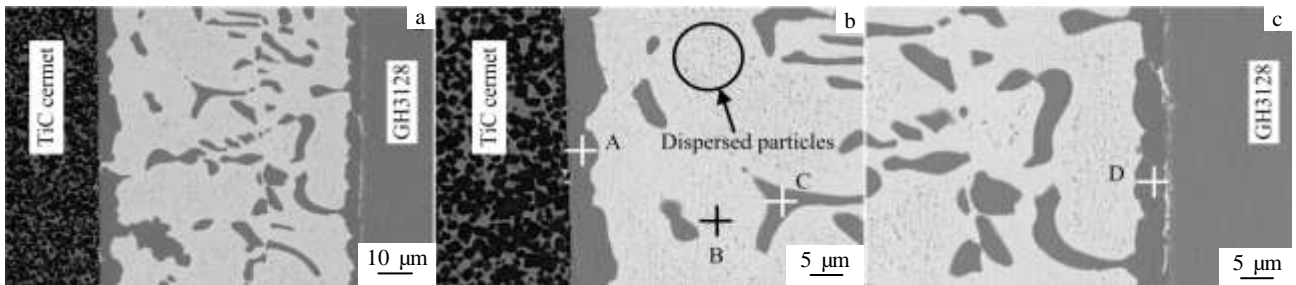


图 2 TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi/GH3128 840 °C 保温 10 min 接头界面组织  
Fig.2 Interfacial microstructures of the joint brazed at 840 °C for 10 min: (a) the whole interface, (b) TiC cermet side, and (c) GH3128 side

表 2 图 2 中界面处各反应产物 EDS 能谱分析  
Table 2 EDS results of each spot in Fig.2 (at%)

Position	Ag	Cu	Ni	Cr	W	Mo	Phase
A	1.9	71.1	21.8	5.2	-	-	(Cu, Ni)
B	75.4	22.2	1.2	1.2	-	-	Ag(s.s)+Cu(s.s)
C	4.6	93.3	1.5	0.6	-	-	Cu(s.s)
D	2.2	76.0	18.4	1.4	1.0	1.0	(Cu, Ni)

### 2.2 钎焊温度对接头界面组织的影响

在 TiC 金属陶瓷与 GH3128 的连接中, 钎料与 TiC 金属陶瓷的结合部位是接头薄弱环节, 因此重点研究工艺参数对 TiC 金属陶瓷侧界面结构的影响。图 3 为保温时间 10 min 时, 不同钎焊温度下 TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi 界面的微观组织。

当钎焊温度较低时, TiC 金属陶瓷侧形成的 (Cu, Ni) 较薄; 钎料中保留较多的 Ag-Cu 共晶组织。随着钎焊温度由 810 °C 逐步升高至 960 °C, TiC 金属陶瓷侧形成的(Cu, Ni)层厚度逐渐增加; 此外反应层中的

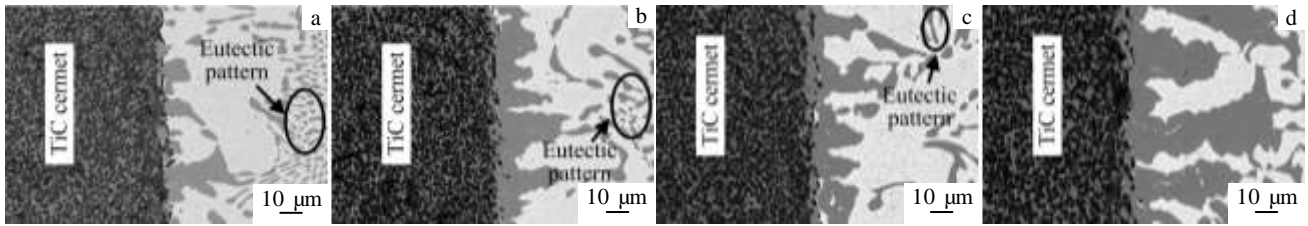


图 3 不同钎焊温度下保温 10 min 时 TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi 界面微观组织

Fig.3 Interfacial microstructures of TiC cermet/AgCuNiLi at different brazing temperatures for 10 min: (a) 810 °C, (b) 880 °C, (c) 910 °C, and (d) 960 °C

(Cu, Ni)的形貌由锯齿状转变为树枝状向钎料中生长。由于(Cu, Ni)的大量形成,钎料中 Cu 含量减少,使得钎料内部的 Ag-Cu 共晶组织逐渐减少。综上,钎焊温度对界面微观组织的影响说明钎焊温度的升高有利于 TiC 金属陶瓷中的 Ni 向钎料中溶解和扩散,从而使得 (Cu, Ni)层变厚。

### 2.3 保温时间对接头界面组织的影响

图 4 为钎焊温度 840 °C 时不同保温时间下 TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi 界面的微观组织。从图中可以看出保温时间对界面组织的影响与钎焊温度对其影响类似。当保温时间为 5 min 时, TiC 金属陶瓷侧(Cu, Ni)反应层出现局部不连续状态。随着保温时间的延长, TiC 金属陶瓷侧(Cu, Ni)层由不连续逐渐变为连续,并呈树枝状向钎料内部生长,钎料内部的 Ag-Cu 共晶组织逐渐减少。但即使保温时间升至 25 min 时,钎料中也能观察到明显的共晶组织。这说明,保温时间的延长也有利于 TiC 金属陶瓷中 Ni 向钎料中溶解和扩散,促进(Cu, Ni)生成,但不如钎焊温度的影响显著。因此,钎料内部还会有 Ag-Cu 共晶组织生成。

### 2.4 AgCuNiLi 与 TiC 金属陶瓷界面形成机制

为了对比 AgCuNiLi 钎料中 Li 元素对界面组织的影响,图 5 给出了 840 °C 保温 10 min 时 AgCuNi 合金与 TiC 金属陶瓷界面组织。可以发现, AgCuNi 合金

对 TiC 金属陶瓷仅有微弱溶解,界面上仅有少量(Cu, Ni)形成。由于界面结合力弱,在 AgCuNi 合金与 TiC 金属陶瓷界面形成了裂纹。

Štěpánek 经计算表明,复合材料中大量难溶相的存在,会导致液体对易溶相的溶解速率降低<sup>[17]</sup>。其认为这是由于复合材料中难溶相的大量存在会降低液体与易溶相接触的界面面积,从而会降低液体对易溶相的溶解速率。特别是,难溶相和易溶相向液体中的溶解度差异越大,其作用越显著。由此推测 TiC 金属陶瓷中高含量的 TiC 的存在(其体积分数为 73%),使得 AgCuNi 液体对 TiC 金属陶瓷中 Ni 仅有微量溶解。

但 AgCuNiLi 钎料中 Li 的添加大大促进 TiC 金属陶瓷中 Ni 向钎料中的溶解,并促进 AgCuNiLi/TiC 金属陶瓷界面处(Cu, Ni)层的形成。TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi 界面上(Cu, Ni)层的形成机制可进行如下推断:即使在真空环境下, TiC 陶瓷表面也存在微量氧污染, N. Froumin 等发现微量氧污染会抑制 TiC 陶瓷和非活性合金液体的相互作用,使合金在陶瓷表面润湿性变差<sup>[18]</sup>。而 Li 极易与氧结合<sup>[19]</sup>,使其能去除 TiC 陶瓷表面的微量氧污染,有利于提高钎料在 TiC 增强相表面的润湿性,在微观尺度上有利于增加钎料与 TiC 金属陶瓷的界面面积,从而可促进母材中 Ni 向钎料中的溶解。此外,作为一种低熔点金属, Li 的加入可降低

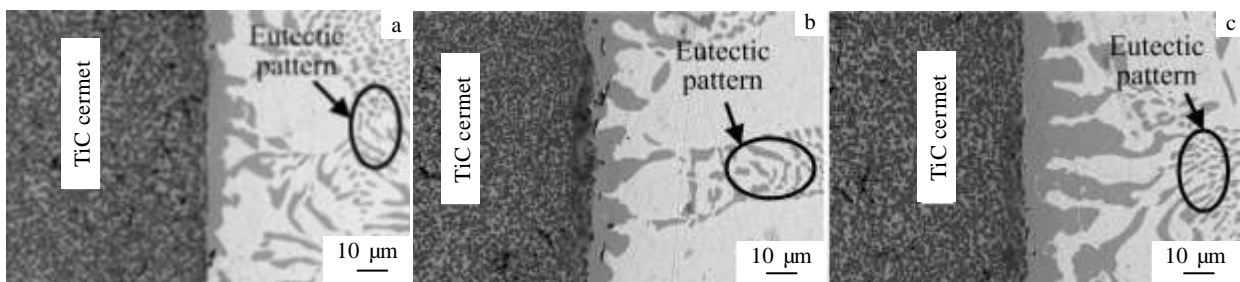


图 4 840 °C 不同保温时间下 TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi 界面组织

Fig.4 Interfacial microstructures of TiC cermet/AgCuNiLi at 840 °C for different time: (a) 5 min, (b) 15 min, and (c) 25 min

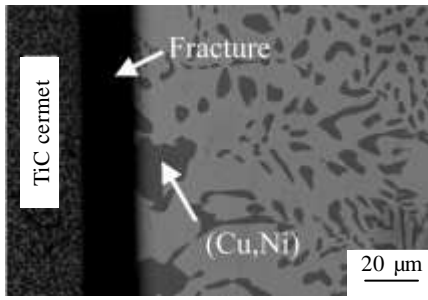


图 5 840 °C 保温 10 min 时 TiC 金属陶瓷/AgCuNi 界面组织  
Fig.5 Interfacial microstructure of TiC cermet/AgCuNi at 840 °C for 10 min

AgCu 系合金的熔点<sup>[20]</sup>。结合 Ag-Cu-Ni 三元相图<sup>[15,16]</sup>可知,在相同加热温度下,AgCuNiLi 合金溶液中 Ni 的饱和浓度较高。而 Li 挥发使钎料中 Li 含量下降,降低了合金液体对 Ni 的饱和溶解度,液体合金中过量的 Ni 以(Cu, Ni)的形式在 TiC 金属陶瓷与钎料界面上析出。

随着温度的升高,保温时间延长, TiC 金属陶瓷与 AgCuNiLi 界面上形成的(Cu, Ni)倾向于以树枝状向钎料中生长,(Cu, Ni)层生长的不平衡现象加剧。S. W. Chen 根据固液界面处反应层形貌和元素的扩散动力学的关系<sup>[21]</sup>,解释了 AgCu/Ni 界面上(Cu, Ni)的生长机制<sup>[21]</sup>。其认为,(Cu, Ni)层的生成消耗了大量的 Cu,使得与(Cu, Ni)固溶体接触的合金液体中出现贫 Cu 现象。而树枝晶尖端附近属于富 Cu 合金区域,可优先补充(Cu, Ni)形成所需要的 Cu 元素,因此树枝晶能够以较快速度生长,这加剧了界面反应层的不平衡生长。根据界面反应层形貌推测, TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi 界面上(Cu, Ni)的长大机制与 AgCu/Ni 体系类似,也是受钎料中 Cu 向反应层的扩散程度控制。

2.5 钎焊温度对接头力学性能的影响

图 6 为保温时间为 10 min 时,不同钎焊温度下 AgCuNiLi 钎料钎焊 TiC 金属陶瓷与 GH3128 接头的抗剪强度。可以发现随着钎焊温度的升高,接头抗剪强度先增大后缓慢减小。当钎焊温度为 880 °C,保温 10 min 时,采用 AgCuNiLi 钎料钎焊 TiC 金属陶瓷与 GH3128 接头抗剪强度达到最大值 204 MPa。当保温时间为 10 min,钎焊温度在 840~960 °C 之间时,接头抗剪强度均高于 120 MPa。

图 7 为钎焊温度 880 °C,保温 10 min 时接头的断口形貌。可以发现此时接头部分断裂于钎料区,部分断裂于反应层。对 GH3128 侧断口反应层区 A 处进行放大,可以发现 GH3128 侧断口表面为(Cu, Ni)反应

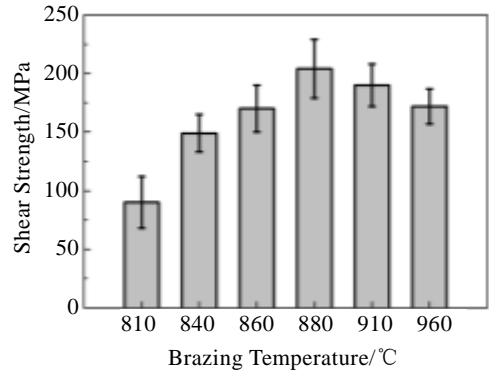


图 6 不同加热温度保温 10 min 时 TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi /GH3128 接头的抗剪强度  
Fig.6 Shear strength of the TiC cermet/AgCuNiLi/GH3128 joint brazed at different temperatures for 10 min

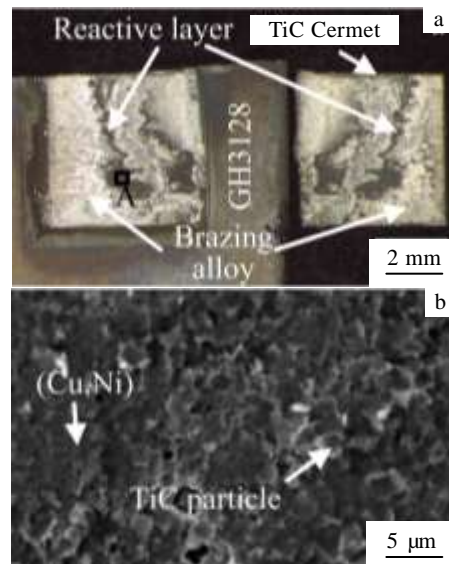


图 7 880 °C 保温 10 min 时 TiC 金属陶瓷/AgCuNiLi/GH3128 接头断口形貌  
Fig.7 Fracture surface of the joint brazed at 880 °C for 10 min: (a) macro photography and (b) magnification of zone A

层与穿晶断裂的 TiC 颗粒的混合区域,这表明接头局部断裂于 TiC 金属陶瓷侧(Cu, Ni)反应层及近反应层的 TiC 金属陶瓷内部。这表明反应形成的(Cu, Ni)与 TiC 金属陶瓷中的 TiC 颗粒结合力强,即当界面形成(Cu, Ni)层时,钎料与两侧母材结合紧密,可获得可靠的接头。

在 AgCuNiLi 与 TiC 金属陶瓷表面形成的(Cu, Ni)层具有良好的塑韧性,相比金属间化合物而言具有更好的综合力学性能。TiC 陶瓷颗粒与钎料的连接是接头的薄弱环节。界面连接强度可以用粘附功  $W_{ad}$  来评

价：粘附功( $W_{ad}$ )用 Young-Dupre 方程来确定。

$$W_{ad} = \sigma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

式中,  $\sigma_{lv}$  表示液体的表面张力,  $\theta$  表示液态金属在 TiC 陶瓷表面的润湿角。不同液态金属润湿角及其与 TiC 陶瓷粘附功如表 3 所示。可以发现 Ag 和 Cu 对 TiC 陶瓷的润湿性明显弱于过渡金属 Ni。通过计算可知, Ag 与 TiC 陶瓷的粘附功明显低于 Cu 或 Ni 与 TiC 陶瓷的粘附功。即当 (Cu, Ni) 反应层形成时, TiC 陶瓷与钎料合金的界面粘附强, 有利于获得可靠的钎焊接头。

表 3 不同液态金属与 TiC 陶瓷粘附功

**Table 3 Work of adhesion of different liquid alloys on TiC ceramic**

Metal	Surface tension/ mN m <sup>-1</sup>	Contact angle/ (°)	$W_{ad}$ / mJ m <sup>-2</sup>
Ag	827 <sup>[22]</sup>	120 <sup>[6]</sup> (1 050 °C)	414
Cu	1 183 <sup>[22]</sup>	88 <sup>[6]</sup> (1 159 °C)	1224
Ni	1 778 <sup>[23]</sup> 1 850 <sup>[24]</sup>	28 <sup>[25]</sup> (1 480 °C)	3240 <sup>[26]</sup> 3416

Note: The surface tension of Ni is the average value

### 3 结 论

1) 加热温度为 840 °C、保温时间为 10 min 时, 采用 AgCuNiLi 钎料钎焊 TiC 金属陶瓷及 GH3128 接头界面结构为: TiC 金属陶瓷/(Cu, Ni)/Ag(s.s)+Cu(s.s)/(Cu, Ni)/GH3128。

2) 随着钎焊温度的升高或保温时间的延长, TiC 金属陶瓷附近的(Cu, Ni)固溶体层厚度增大, 且向钎料内部呈树枝状长大, 钎料内部的 Ag-Cu 共晶组织反而逐渐减少。

3) AgCuNiLi 钎料中 Li 的加入能促进界面上(Cu, Ni) 的形成; 而(Cu, Ni)的继续生长则受钎料中 Cu 元素的扩散程度控制。

4) 随着钎焊温度由 810 °C 升高到 960 °C, 接头抗剪强度先增大, 然后缓慢减小。在加热温度为 880 °C、保温时间为 10 min 时, 接头抗剪强度达到最大值 204 MPa。

#### 参考文献 References

[1] Liu N, Xu Y D, Li H *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2002, 22(13): 2409  
 [2] Zhang X H, Han J C, Du S Y *et al.* *J Mater Sci*[J], 2000, 35(8): 1925  
 [3] Li J, Sheng G, Huang L. *Mater Lett*[J], 2015, 156: 10  
 [4] Cao J, Song X G, Wu L Z *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2012,

520(9): 3528  
 [5] De Portu G, Glaeser A M, Reynolds T B *et al.* *J Mater Sci*[J], 2015, 50(6): 2467  
 [6] Frage N, Froumin N, Aizenshtein M *et al.* *Curr Opin Solid St M*[J], 2005, 9(4): 189  
 [7] Lei Min(雷 敏), Zhang Lixia(张丽霞), Li Hongwei(李宏伟) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2012, 33 (6): 19  
 [8] Laik A, Mishra P, Bhanumurthy K *et al.* *Acta Mater*[J], 2013, 61(1): 126  
 [9] Valette C, Devismes M F, Voytovych R *et al.* *Scripta Mater*[J], 2005, 52(1): 1  
 [10] Yang Z W, Zhang L X, Chen Y C *et al.* *Mat Sci Eng A-Struct* [J], 2013, 575: 199  
 [11] Lei Min(雷 敏), Zhang Lixia(张丽霞), Li Hongwei(李宏伟), *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2012, 33 (7): 41  
 [12] Zhang L X, Feng J C, He P. *Mat Sci Eng A-Struct*[J], 2006, 428(1): 24  
 [13] Zhao H, DebRoy T. *Metall Mater Trans B*[J], 2001, 32(1): 163  
 [14] Tashi R S, Mousavi S A A A, Atabaki M M. *Mater Design*[J], 2014, 54(2): 161  
 [15] Siewert T A, Heine R W. *Metall Mater Trans A*[J], 1977, 8(3): 515  
 [16] Luo H T, Chen S W. *J Mater Sci*[J], 1996, 31(19): 5059  
 [17] Štěpánek F. *Comp Mater Sci*[J], 2008, 44(1): 145  
 [18] Froumin N, Frage N, Polak M *et al.* *Acta Mater*[J], 2000, 48(7): 1435  
 [19] Gašior W, Winiowski A. *Arch Metall Mater*[J], 2012, 57(4): 1087  
 [20] Lin J C, Schulz K J, Hsieh K C *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1989, 136(10): 3006  
 [21] Chen S W. *Mater Chem Phys*[J], 1993, 33(3-4): 271  
 [22] Aqra F, Ayyad A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(19): 5736  
 [23] Allen B C. *Liquid Metals-Chemistry and Physics*[M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 1972: 161  
 [24] Egry I, Lohöfer G, Sauerland S. *J Non-Cryst Solids*[J], 1993, 156: 830  
 [25] Lin Q L, Sui R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 649: 505  
 [26] Samsonov G V, Panasyuk A D, Kozina G K. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 1968, 7(11): 874

## Interfacial Microstructure and Properties of TiC Cermet and GH3128 Joint Brazed Using AgCuNiLi

Zhang Lixia, Lei Min, Yang Zhiye, Feng Jicai

(State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** TiC cermet and GH3128 nickel-based superalloy were brazed using AgCuNiLi filler alloy. The results show that the interfacial microstructure of the joint brazed at 840 °C for 10 min is TiC cermet/(Cu,Ni)/Ag(s.s)+Cu(s.s)/(Cu,Ni)/GH3128. With the increase of temperature and holding time, the (Cu,Ni) solid solution at the TiC cermet side thickens and grows in the form of dendrite crystal; besides, the eutectic microstructure in the brazing alloy decreases. The analyses on the interfacial microstructure indicate that the addition of Li in the alloy promotes the forming of the (Cu,Ni) solid solution. However, the continuous growth of the (Cu,Ni) solid solution is controlled by diffusion of the Cu element in the brazing alloy. Shear strength of the joint increases gradually and then decreases slowly with the increase of the brazing temperature. The highest shear strength of 204 MPa is obtained when the specimens are brazed at 880 °C for 10 min.

**Key words:** AgCuNiLi; cermet; nickel-based superalloy; brazing

---

Corresponding author: Zhang Lixia, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418146, E-mail: hitzhanglixia@163.com