

氧化石墨烯增强 Cu-Nb 复合线材 结构及性能影响研究^{*}

吴艺凡, 王鹏飞, 金利华, 梁明[†]

西北有色金属研究院, 超导材料研究所, 西安 710016

收稿日期: 2022-10-08; 接收日期: 2023-01-20

【摘要】 本文采用粉末套管法成功制备出氧化石墨烯增强的 GO/Cu-Nb 多芯(19² 芯)复合线材及未掺杂氧化石墨烯的 Cu-Nb 多芯(19² 芯)复合线材. 通过金相、SEM 及拉曼光谱等表征不同尺寸下两种复合线材的芯丝组态、界面特征及特征峰. 结果表明, 氧化石墨烯由于良好的自润滑特性较好地协调了芯丝与基体的变形, 其弥散分布有效阻隔了 Nb 颗粒团聚及大尺寸晶粒的产生, 芯丝变形更均匀, 形态更规则. 力学和电学性能测试结果表明, 掺杂氧化石墨烯后, Cu-Nb 复合线材的力学与电学性能均明显提升, 分析认为, 氧化石墨烯的尺寸大小、分散均匀性及热处理是影响线材综合性能提升的主要原因.

关键词: 粉末套管法; 芯丝结构; 分散均匀性; 热处理

PACS: 62.20.-x, 62.20.F-, 62.20.fq, 62.25.Mn

DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.06.006

Influence of Graphene Oxide Doping on the Microstructure and Properties of Cu-Nb Composite Wires^{*}

WU Yifan, WANG Pengfei, JIN Lihua, LIANG Ming[†]

Institute of Superconducting Materials, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016

Received date: 2022-10-08; accepted date: 2023-01-20

【Abstract】 In this paper, GO/Cu-Nb multi-core (19²-cores) composite wires reinforced with Graphene oxide and Cu-Nb multi-core (19²-cores) composite wires undoped with Graphene oxide were successfully prepared by powder in tube method. The filament microstructure, interface topography and the characteristics peaks of the two composite wires under different sizes were analyzed by metallography, SEM and Raman spectroscopy, respectively. The results showed that the deformation of the core wires and the matrix was coordinated owing to the good self-lubricating property of graphene oxide. The dispersed distribution of graphene oxide effectively blocked the agglomeration of Nb particles and the generation of large-sized grains, consequently the deformation of the core wires was more uniform and the shape was more regular. The mechanical and electrical properties of the Cu-Nb composite wires are significantly improved by graphene oxide doping. The analysis indicates that the size, dispersion uniformity of graphene oxide and heat treatment temperature of wires are the main reasons for improving the comprehensive performance of the wires.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:52073233)和陕西省重点研发计划一般项目(批准号:2022GY-376)资助的课题.

[†] mliang@c-nin.com

Keywords: Powder in tube, Core wires microstructure, Uniformity of dispersion, Heat treatment

PACS: 62.20.-x, 62.20.F-, 62.20.fq, 62.25.Mn

DOI: 10.13380/j.ltpl.2022.06.006

Reference method: WU Yifan, WANG Pengfei, JIN Lihua, LIANG Ming, Low. Temp. Phys. Lett. **44**, 0425 (2022)

1 引言

强磁场是现代实验物理研究中最有效的工具之一,为发现新效应、产生新概念提供更多科学机遇^[1]. 提高导线强度是获得高磁场的-一个重要手段,但导线的强度和电导存在倒置关系. 理论研究表明,当导线强度达到 1 GPa 左右时,无法在保证导电率的情况下继续提高强度^[2]. 铜具有优异的导电、导热性能,常用于集成电路引线框架、高铁电接触材料和高强脉冲磁场导体材料,但在工程化应用中往往由于强度不足而失效. Cu-X 合金一直是铜基复合材料的研究重点,其中 X 是体心立方(BCC)或面心立方(FCC)金属,在铜基体中加入 BCC 或 FCC 金属能明显提高材料的强度^[3]. 但其它金属元素的加入会增加复合材料电阻率,严重影响材料的导电性能^[4]. 国内西北有色金属研究院采用集束拉拔法制备的 Cu-Nb 线材性能优异,工艺稳定,被成功应用于国家脉冲磁场中心的磁体导体材料,产生高达 90.6 T 的脉冲磁场强度,成为仅次于美国、德国的世界第三大强磁场. 目前,国家脉冲磁场中心提出冲击 110 T 磁场强度的目标,而目前制备的 Cu-Nb 复合线材受加工硬化影响,其性能已接近理论极限,因此,发掘新型增强相,改善铜基复合材料的综合性能,成为现阶段亟待解决的问题,同时也是铜基复合材料未来发展的必然趋势^[5].

石墨烯具有极高的电导率和热导率,弹性模量高达 1 TPa,抗拉强度高达 130 GPa,常作为复合材料的首选增强体^[6]. 研究表明,石墨烯在基体中的分散程度和界面结合质量决定了复合材料的综合性能,但由于其润湿性差,很难与基体材料形成良好的结合界面,从而限制复合材料性能的进一步提升^[7]. 研究发现,氧化石墨烯(GO)可以有效改善其润湿性^[8]. Hi 等^[9]以 GO 为原料制备的石墨烯/镍复合板材具有较高的比表面积、多孔结构,同时实现了镍粒子在 GO 表面的均匀分散,有效提高了复合材料的力学性能及物理性能. Hwang 等^[10]采用分子极混合和放电等离子烧结工艺制备还原氧化石墨烯(rGO)增强铜基复合材料,与纯铜基体相比,rGO/Cu 复合材料的弹性模量和屈服强度分别提高约 30%与 80%. 分析认为这归因于 rGO 与基体之间形成的良好界面. A. R. Eivani 等^[11]采用球磨与累积叠轧工艺制备出电阻率明显降低的铜-石墨烯纳米复合材料,他们还发现加入 2%的 Cu-G 可以显著

提高材料的机械硬度、延展性和电阻率. 此外,研究人员常对石墨烯进行表面改性处理以改善其在基体中的分散性和湿润性,从而提高材料制备性能. 石墨烯表面改性一般采用 GO 进行共价键和非共价键的修饰,在其表面形成 C-O-X 键,从而提高 GO 表面活性,以改善 GO 的分散性^[12]. Liu 等^[13]采用 CVD 法在石墨烯中掺杂氮元素,由于 NH₃ 为 N 型掺杂,经化学气相沉积生长出的石墨烯具有 N 型半导体的特征. 另外, Tiejun Li 等^[14]通过热挤压和冷拉拔技术制备出一种原位石墨烯增强铜基复合材料,复合材料的抗拉强度达到 595 MPa,相较纯铜提高约 23.4%,导电率为 98% IACS,有效调控了强度与导电之间的矛盾. 因此,实现 GO 在基体中均匀分布并形成良好的结合界面是需要解决的关键问题^[15]. 目前,有关石墨烯增强铜基复合材料的研究有很多,但石墨烯增强 Cu-Nb 复合材料却鲜有报道.

本文采用粉末套管法(Powder in tube, PIT)、结合优化热处理工艺成功制备出 GO/Cu-Nb 以及 Cu-Nb 多芯复合线材,揭示了尺寸效应下石墨烯的形态分布和塑变机理,阐述了 GO 增强 Cu-Nb 复合线材的强化和导电机理,为高强高导多元复合线材的制备提供了新的思路.

2 实验方法

本文将一定质量比的 GO 及纯铌粉末均匀混合后,采用 PIT 法制备出 GO 增强 GO/Cu-Nb 复合线材及未掺杂 GO 的 Cu-Nb 复合线材. 具体实验过程:GO 粉末与铌粉按质量比(GO : Nb=2 g : 50 g)混合,在研钵中手工研磨 30 min;将研磨后的混合粉末缓慢装入到 Cu 管(Φ13 mm,L=500 mm,壁厚 1 mm)中,压实,两端封闭. 通过拉拔加工制备出六方单芯复合线材,截取 19 根六方线材组装后再次装入 Cu 管(Φ15 mm,L=500 mm,壁厚 1.3 mm)中,重复两次,最终获得 GO/Cu-Nb 和 Cu-Nb 的 19² 芯复合线材. 对尺寸效应下线材的微观组织、力学性能及导电性能进行表征和测试. 图 1 为实验工艺流程图.

利用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700F 型号场发射扫描电子显微镜对复合线材的微观结构进行表征;采用 Horiba scientific-LabRAM HR evolution 型设备对复合材料进行拉曼光谱表征;采用 Instron mode 5982 电子拉伸机测定复合线材的应力-应变曲线,拉伸速度为 2 mm/min;采用四引

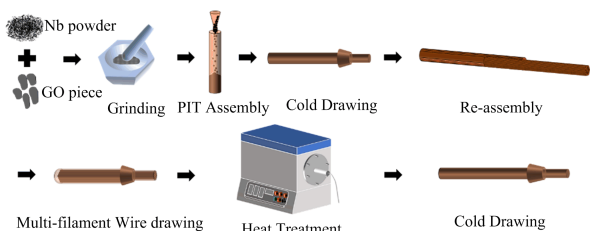


图 1 粉末套管法工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of powder in tube method

线法测试并结合公式计算复合线材在 300 K 的电阻率和导电率。

3 结果与讨论

3.1 宏观表征

对线材宏观形貌及金相组织进行表征,由图 2 (a)可以发现 Cu-Nb 线材表面出节现象明显,而 GO/Cu-Nb 线材表面较为平滑,没有出节现象.分析认为这是由于 Nb 粉末流动性差,芯丝与基体之间的变形不一致而产生的典型“香肠效应”现象.而 GO 具有良好的润滑特性,将其引入复合线材有效协调了芯丝与基体之间的变形,出节现象明显改善.对线材内部结构进一步分析发现随着复合次数的增加,芯丝尺寸细化明显,GO/Cu-Nb 线材中芯丝排列更规则,分布较均匀,可以更清晰地分辨出芯丝数量与结构,但 Cu-Nb 线材芯丝已经严重异形化,尤其经历两次复合后,已无法分辨出芯丝数目与结构,分布极不规则.分析认为,真正对滑移有贡献的是在滑移面上沿滑移方向的分切应力,当分切应力达到临界值时才能开始滑移,在轴向拉伸载荷 F 的作用下 Cu、Nb 的临界分切应力值分别为 0.98 MPa、33.8 MPa,因此,Cu 相较于 Nb 所需的临界分切应力小,更易发生滑移,塑性变形能力较好,从而导致芯丝结构不均匀.而 GO/Cu-Nb 复合线材的芯丝结构较规则的原因是由于 GO 改善了 Nb 粉在基体中的流动性,塑性变形可沿 GO 表面滑移,从而协调了 Nb 芯丝与 Cu 基体之间的塑性变形,提高了芯丝分布的均匀性.

3.2 微观表征

在塑性加工阶段,线材会发生严重的加工硬化,导致线材塑性急剧下降,甚至断裂.因此,需对线材进行中间退火处理以消除线材内部的残余应力,提高变形塑性.图 3 为 $\Phi 5.08$ mm 的 GO/Cu-Nb 线材经不同温度下保温 2.5 h 后的 XRD 图谱.对比发

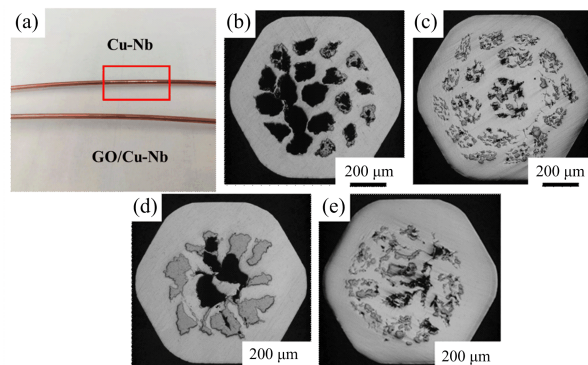


图 2 (a) GO/Cu-Nb、Cu-Nb 线材宏观形貌 ($S = 2.04$ mm), (b) GO/Cu-Nb (19 芯), (c) GO/Cu-Nb (19^2 芯), (d) Cu-Nb (19 芯), (e) Cu-Nb (19^2 芯)

Fig. 2 (a) Macroscopic morphology of GO/Cu-Nb and Cu-Nb wires ($S = 2.04$ mm), (b) GO/Cu-Nb (19 cores), (c) GO/Cu-Nb (19^2 cores), (d) Cu-Nb (19 cores), (e) Cu-Nb (19^2 cores)

现,线材经集束拉拔处理后,Cu、Nb 晶粒的衍射峰发生明显变化,其中 Cu(111)衍射峰最强,而 Nb 晶粒只有微弱的(110)衍射峰.分析认为,在 Cu-Nb 复合材料中,Cu 是面心立方金属,滑移系较多,可以通过位错滑移与交滑移来实现塑性变形.在拉拔变形时,受应力作用使滑移方向转向平行于拉拔轴方向,促使晶粒稳定在与滑移面对称的位置上,最终形成平行于拉拔方向的 Cu(111)晶体取向;而由于 Nb 是体心立方金属,其滑移机制较为复杂,滑移系相对面心立方金属数量有限,因此拉拔加工过程中晶粒需要不断地旋转以协调塑性变形,形成平行于拉拔方向的 Nb(110)取向.而 Nb(110)峰相对 Cu(111)峰较弱的原因是由于在复合线材中 Cu 基体的含量多于芯丝中 Nb 的含量.因此,经拉拔变形后,Cu、Nb 逐渐形成平行于拉拔方向的 Cu(111)与 Nb(110)晶体取向,且由于复合线材中 Cu 含量较高,因此,Cu 衍射峰相对于 Nb 衍射峰更强.对比不同温度处理下的 Cu、Nb 衍射峰发现,经 400 °C 处理后的线材中 Cu(200)衍射峰强度较高,但随着温度逐渐升高其峰强逐渐下降,而 Cu(111)衍射峰随温度上升逐渐增强.这是由于线材在 400 °C 热处理后晶粒发生再结晶长大,Cu(111)、Cu(200)衍射峰增强.

对图 3(b)中 Cu、Nb 衍射峰的半高宽进行分析发现,Nb 的半高宽在 700 °C 处理后 Nb 的半高宽最大,经 750 °C 处理后又减小,由谢乐公式可知此时 Nb 颗粒尺寸最小.而 Cu(111)晶向半高宽随着温度

升高增大,在 700 °C 之后逐渐减小,而 Cu(200)半高宽则在 600 °C 之后逐渐减小. 分析认为,Nb(110)、Cu(111)晶向半高宽减小的原因为 GO 在颗粒界面处起到钉扎位错,起到阻碍晶界迁移的作用,从而抑制了颗粒的再结晶长大及团聚,当温度大于 700 °C 时 GO 会碳化形成团聚,此时 Cu、Nb 颗粒发生再结晶长大,颗粒尺寸增大,表现为半高宽减小.

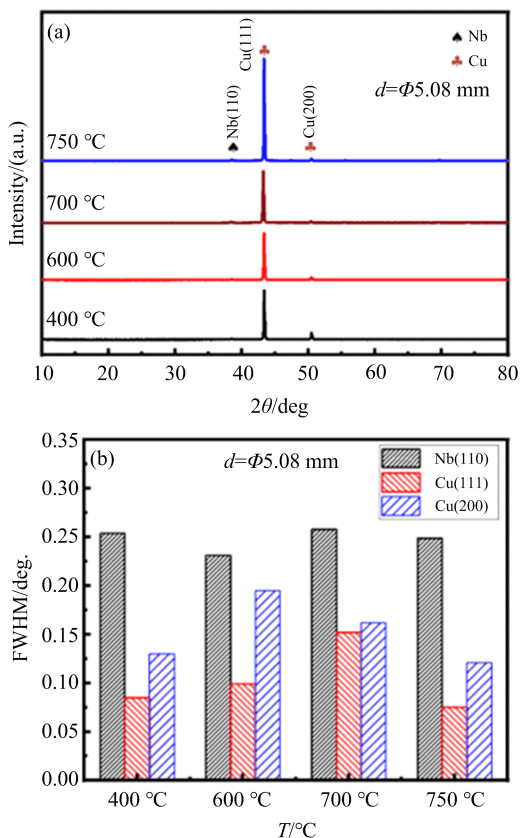


图 3 (a) GO/Nb-Cu 线材在不同温度保温 2.5 h 下的 XRD 图谱, (b) 半高宽变化图

Fig. 3 (a) XRD patterns of GO/Nb-Cu wires held for 2.5 h at different temperatures, (b) FWHM variation

进一步通过 SEM 表征 GO/Cu-Nb 复合线材在不同温度退火处理后的芯丝微观形貌,如图 4 所示. 由图中可以观察到芯丝内部依旧呈粉末状,并没有充分合金化,芯丝与基体之间无法形成良好的结合界面,当复合线材受载荷时芯丝不能有效传递载荷,导致线材强度受限. 同时发现 GO 主要沿 Nb 颗粒界面分布,而不同的退火温度会影响 GO 的分散均匀性. 分析认为,在对复合线材进行热处理时,材料的晶粒主要通过晶界迁移的方式长大,片状 GO 相当于第二相分布在晶界处,产生的有效钉扎作用,减弱晶界迁移速率,从而抑制晶粒的长大. 同时,GO

分布在晶界处也可以有效钉扎位错,阻碍位错运动,起到强化效果,这与洪起虎等人分析结果一致^[16]. 同时由图 4 可知在不同温度下的 GO 都存在一定程度的团聚现象,这是由于 GO 片层之间具有较大范德华力易发生团聚,但经 700 °C 热处理后的 GO 分散相对均匀,芯丝晶粒细化明显,与 XRD 表征结果一致. 随着退火温度进一步提升,位于晶粒界面处的 GO 团聚现象严重. 这主要是因为碳原子在 700 °C 以上温度出现碳沉积,使其易团聚并附着在晶界处,这一现象与文献^[15]报道结果一致.

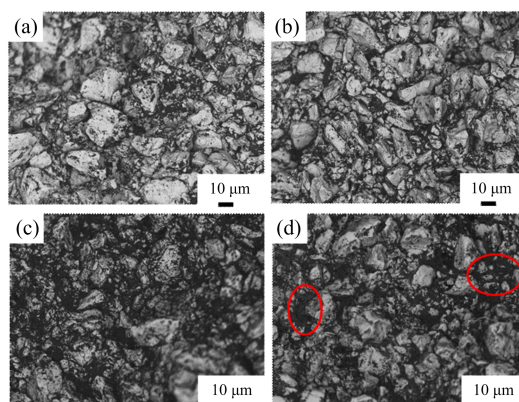


图 4 不同温度下 GO/Cu-Nb 复合线材横截面的 SEM 照片: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C

Fig. 4 SEM images of cross sections of GO/Cu-Nb composite wires at different temperatures:

(a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C

结合 XRD 及 SEM 表征分析发现在 700 °C 时 GO 分散较均匀,同时其沿界面分布可有效细化 Cu、Nb 颗粒尺寸. 因此,选择 700 °C 作为线材加工过程的中间退火温度,以消除线材在大塑性变形后产生的加工硬化现象,从而保证线材的成功制备.

3.3 拉曼光谱

然而在复合线材的 XRD 衍射图谱中检测不到 C 衍射峰,分析认为,只有少量 GO 掺杂时,在 XRD 检测范围内很难检测到;另一方面,可能是 C 峰被 Cu 相和 Nb 相的高强度衍射峰掩盖所致. 因此,为表征 GO 从粉末到复合线材芯丝的结构变化,采用拉曼光谱对其结构缺陷(D 峰)、sp² 碳原子的面内振动(G 峰)、以及碳原子的堆垛方式(2D 峰)进行相关表征,如图 5 所示. 研究发现,GO 中的含氧官能团以及研磨过程中 GO 结构破坏导致其结构缺陷较大,因此拉曼 D 峰较高, I_D/I_G = 0.91. 同时发现线材中的拉曼 D 峰增强,分析认为这是由于在拉拔过程中的轴向剪切力导致 GO 片破裂,结构缺陷增多,

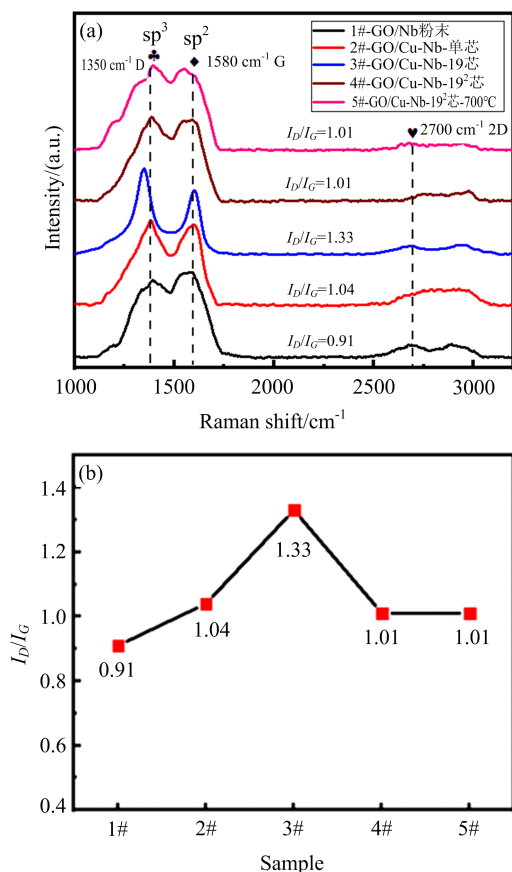


图 5 (a) GO 在不同阶段下拉曼光谱, (b) 不同加工阶段下 GO 的 I_D/I_G 变化图

Fig. 5 (a) Raman spectrum of GO in different stages, (b) I_D/I_G variation diagram of GO in different processing stages

特别是经一次复合后 D 峰明显强化, I_D/I_G 由 1.04 增长为 1.33, GO 缺陷程度进一步加剧. 同时经过两次复合后其 2D 峰强减弱、平滑. 研究表明, 随着复合次数的增加, GO 进一步分散, 其堆垛程度逐渐降低, 表明大塑性变形可有效改善 GO 的团聚. 对比 G 峰与 2D 峰发现: 2D 峰衍射强度小于 G 峰且分裂为多个峰, 这是由于使用的为多层 GO, 从而导致其 2D 峰产生分裂. 对经 700 °C 处理后的 GO 进行表征发现其拉曼特征峰依旧存在, 且 $I_D/I_G = 1.01$. 分析认为, 经热处理后 GO 部分被还原为 Gr, 其含氧官能团减少, 结构缺陷降低, 但前述 SEM 表征表明, 经热处理后 GO 会发生部分碳化团聚, 缺陷增多, 因此其 I_D/I_G 值基本不变.

通过拉曼光谱分析了 GO 在不同状态下的存在状态, 说明通过集束拉拔过程中的轴向剪切力可有效降低石墨烯的层数, 使得 GO 以较小的薄片分布, 在

改善 GO 分散性的同时也会增加 GO 的结构缺陷.

3.4 力学性能

图 6 是线材室温强度与尺寸的关系图. 由图中可以看出, GO 的引入使得复合线材的抗拉强度有一定程度提高, 线材最高抗拉强度由 151 MPa 提高为 171 MPa, 提升约 13%. Tielong Han^[17] 等认为 GNP 可以促进再结晶同时延缓晶界迁移, 阻碍晶粒的生长. 因此, 添加 GNP 有利于细化晶粒, 增加晶界数量, 阻碍位错迁移. 另外, 随着变形程度增大, 晶粒沿径向不断细化, 沿轴向逐渐拉长, 形成较强的 $\langle 111 \rangle_{Cu} // \langle 110 \rangle_{Nb}$ 低能取向关系, 强度和杨氏模量逐渐增大. 然而, 对比发现随着线材尺寸的减小, 线材伸长率也逐渐减小. 分析认为, 这是由于大塑性变形引起的加工硬化导致线材的塑性降低^[11]. 尽管掺杂 GO 后的线材性能有所提升, 但提升幅度不大, 并且当线材加工到 $S = 2.04$ mm 时性能下降. 分析认为, GO 较大的表面活化能使其易团聚, 后续拉拔变形没有充分分散 GO, 以致 GO 在线材中团聚形成缺陷, 降低线材性能. T Yang 等^[18] 研究也有类似情况, 其采用粉末冶金法制备的复合材料的抗拉强度低于烧结纯铜, 研究发现复合材料中存在孔洞和裂纹. 这是由于石墨烯与铜只是机械结合, 受拉伸时 rGO 很容易被拔出, 产生大量的孔洞缺陷, 导致复合线材性能提升不高.

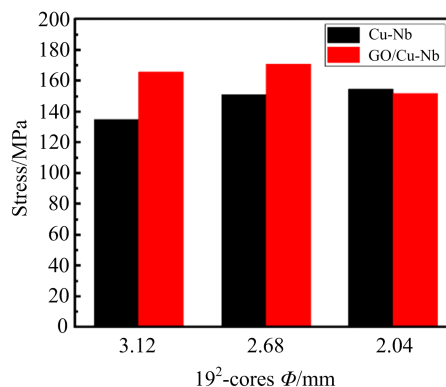


图 6 不同尺寸下 GO/Cu-Nb、Cu-Nb 二次复合线材的抗拉强度

Fig. 6 Tensile strength of GO/Cu-Nb, Cu-Nb secondary composite wires under different sizes

3.5 电学性能

图 7 为室温下 GO/Cu-Nb (19² 芯) 和 Cu-Nb (19² 芯) 线材的导电率与尺寸的关系图. 从图中明显看出, 添加 GO 后复合线材的导电率提升明显, 导电率从 63 % IACS 提高为 75 % IACS, 提升约

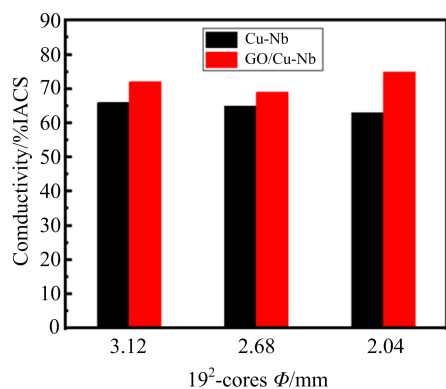


图7 不同尺寸下 GO/Cu-Nb、Cu-Nb 线材的电导率
Fig. 7 Conductivity of GO/Cu-Nb and Cu-Nb wires at different sizes

19%；另外，与 Cu-Nb 复合线材的导电率变化趋势不同，随着线材尺寸的不断减少，GO/Nb-Cu 复合线材的导电率先减小后增大，但仍比 Cu-Nb 线材导电率高。Tiejun Li 等^[19]采用化学气相沉积法结合热压烧结、热挤压及冷拉拔技术制备的铜/石墨烯复合材料也出现了相似的现象，他们发现在拉拔加工过程中纯铜线材的导电率随着变形量的增加而增大，这是因为冷变形后晶粒的伸长降低了轴向晶界的密度，减少了电子散射。相反，复合线材的导电率呈现先减小后增大的趋势。分析认为，复合材料的导电性受铜晶粒尺寸和 GO 结构的影响，拉拔开始时，GO 由于塑性变形而发生破裂，导致其网络结构的完整

性被破坏，随着拉拔的持续进行，GO 和铜晶粒逐渐沿轴向取向，GO 进一步分散，从而提高了复合线材的导电性能。

4 结 论

本文采用粉末套管工艺成功制备出 GO/Cu-Nb 以及 Cu-Nb 两种复合线材(19² 芯)，经线材微观结构分析及性能测试，得出以下结论：

(1)在线材中掺杂 GO 后，其优异的润滑特性协调了 Cu 基体与 Nb 粉末之间的塑性变形，芯丝变形结构较规则、分布较均匀，同时，相较 Cu-Nb 线材，GO/Cu-Nb 线材在加工过程中的断芯现象得到有效改善；

(2)相较于 Cu-Nb 线材，GO/Cu-Nb 线材的强度和导电率均提升，其中，线材最高抗拉强度由 151 MPa 提高为 171 MPa，提升约 13%；而导电率从 63%IACS 提高为 75 %IACS，提升约 19%，改善更为明显。同时线材的塑、韧性也得到明显提高，但由于 GO 存在部分团聚导致在线材内部产生孔洞等缺陷，从而限制了线材抗拉强度的进一步提升；

(3)GO 的引入改善了芯丝内部粉末的流动性，相较于未掺杂 GO 的 Cu-Nb 线材，其粉末芯丝更易随基体金属的塑性变形而流动，GO/Cu-Nb 线材在加工过程中的表面出节现象明显减少，线材表面加工质量得到有效改善。

参 考 文 献

- [1] 彭涛, 辜承林. 核技术, **3**(2003), 185
 [2] 彭涛, 李亮. 物理, **45**(2016), 11
 [3] J. Zou, D. P. Lu, K. M. Liu, *Mater. Trans.*, **56** (2015), 2058
 [4] J. Zou, Q. J. Zhai, F. Y. Liu, *Met. Mater. Int.*, **24** (2018), 1275
 [5] 丁晓飞, 范同祥. 材料导报, **33**(2019), 67
 [6] 赫广雨, 盛晓春, 韩宁乐, 李沐林, 于海泽, 黄会明, 刘克明. 热处理技术与装备, **42**(2021), 53
 [7] P. Hidalgo, X. Z. Lei, R. Y. Xu, M. Y. Zhou, L. A. Kinloch, R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **54**(2019), 12236
 [8] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Langmuir*, **24**(2008), 10560
 [9] C. M. Praveen Kumar, T. V. Venkatesha, Rajashekara Shabadi, *Mater. Res. Bull.*, **48**(2013), 1477
 [10] J. Hwang, T. Yoon, S. H. Jin, J. Lee, T.-S. Kim, S. H. Hong, S. Jeon, *Adv. Mater.*, **25**(2013), 6724
 [11] A. R. Eivani, A. Shojaei, N Park, H. R. Jafarian, *J. Mater. Res. Technol.*, **11**(2021), 650
 [12] 马丹丹, 郭敏, 段庆锋. 上海纺织科技, **46**(2018), 1
 [13] S. Liu, B. Li, H. Kan, H. Liu, B. Xie, X. Zhu, Y. Y. Hu, S. L. Jiang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **28** (2017), 9403
 [14] T. Li, Y. Wang, M. Yang, H. Hou, S. Wu, *J. Alloys Compd.*, **851**(2021), 156703
 [15] Y. Mei, P. Z. Shao, M. Sun, G. Q. Chen, M. Hussain, F. L. Huang, Q. Zhang, X. S. Gao, Y. Y. Pei, S. J. Zhong, G. H. Wu, *Int. J. Min. Met. Mater.*, **27**(2020), 888
 [16] 洪起虎, 燕绍九, 杨程. 材料工程, 2016,
 [17] T. Han, J. Li, N. Zhao, C. He, *Carbon*, **159**(2020), 311
 [18] T. Yang, W. Chen, F. Yan, H. Lv, Y. Q. Fu, *Vacuum*, **183**(2021), 109861
 [19] T. Li, Y. Wang, M. Yang, H. Hou, S. Wu, *Mater. Sci. Eng. A*, **826**(2021), 141983