激光冲击 AZ31 镁合金抗腐蚀性能研究

李兴成1,2 张永康3 卢雅琳2 陈菊芳2 周金宇2

¹ 江苏大学机械工程学院,江苏 镇江 212000
 ² 江苏理工学院机械工程学院,江苏 常州 213000
 ³ 东南大学机械工程学院,江苏 南京 210000

摘要 利用钕玻璃脉冲激光对 AZ31 镁合金表面进行激光冲击处理,金相显微镜(OM)和透射电子显微镜(TEM) 微观组织表明激光冲击波导致镁合金表面层(强化层约 0.8 mm)产生超高应变速率的塑性变形,晶粒内部存在大 量位错和孪晶,高密度位错相互缠结,并与孪晶相互交叉导致晶粒细化。镁合金冲击表层硬度比基体提高约58%, 表面残余压应力达120 MPa。在质量分数为3.5% NaCl 溶液中,采用动电位扫描技术和慢应变速率拉伸应力腐蚀 试验研究其冲击后的腐蚀行为,结果表明激光冲击后自腐蚀电位提高,腐蚀电流增大,抗腐蚀性有所降低,但激光 冲击后镁合金抗应力腐蚀性能提高。

关键词 镁合金;激光冲击;微观组织;应力腐蚀 中图分类号 TN249: TG156.99 文献标识码 doi: 10.3788/CJL201441.0403002 А

Research of Corrosion Resistance for AZ31 Magnesium Allov by Laser Shock Processing

Zhang Yongkang³ Lu Yalin² Chen Jüfang² Li Xingcheng^{1,2} Zhou Iinvu²

¹School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212000, China

² School of Mechanical Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou, Jiangsu 213000, China ³ School of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210000, China

Abstract AZ31 magnesium alloy is processed by Nd: glass laser with the wavelength of 1064 nm and pulse width of 23 ns. Optical microscope (OM) and transmission electron microscope (TEM) show that ultrahigh strain rate plastic deformation induced by laser shock wave takes place at the surface layer and results in extensive formation of dislocations and twins. High density dislocations tangle and intersect with twins lead to the refinement of grains. The micro-hardness of surface layer induced by laser shock processing increases by up to 58 % and the compressive residual stress on the surface of laser shocked area reaches up to 120 MPa. The corrosion behavior of AZ31 in 3.5% NaCl solution is investigated using potentiodynamic scanning technique and the slow strain rate test (strain rate up to 1×10^{-6}). The experimental results show that the corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy by laser shock processing reduces due to the rise of the corrosion potential and the increment of corrosion current. However, the stress corrosion resistance of magnesium alloy after laser shock is improved greatly.

Key words magnesium alloy; laser shocking processing; microstructure; stress corrosion OCIS codes 160.3900; 140.3580; 240.6700

1 引

镁合金具有密度低、比强度和比刚度高、阻尼减

震性好、电磁屏蔽效果好、机械加工性能优良、零件 尺寸稳定、易于回收利用和具有环保特性等优点,已

收稿日期: 2013-10-08; 收到修改稿日期: 2013-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(51275221)和江苏理工学院基础基金(KYY11054)

作者简介: 李兴成(1968-),男,博士研究生,副教授,主要从事激光先进制造与检测技术等方面的研究。

E-mail: sgylxc@163.com

言

导师简介:张永康(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事激光先进制造与检测技术等方面的研究。 E-mail: ykzhang@ujs.edu.cn

成为重要的商用轻质结构材料,被誉为"21世纪重 要的绿色工程金属结构材料",在航空、航天、汽车和 电子等领域具有广泛的应用前景^[1-3]。但镁合金在 腐蚀性溶液中承受拉应力,在远低于其屈服强度的 情况下会发生应力腐蚀断裂,其抗腐蚀及抗应力腐 蚀性能差已成为制约镁合金发挥其结构性能优势的 瓶颈问题。因此镁合金作为结构材料使用时必须进 行适当的表面处理,常用的表面处理方式主要有化 学镀、热喷涂、微弧氧化、溶胶-凝胶工艺、液相气相 沉积、涂装、离子注入和激光熔覆等。这些表面处理 各有优点,但也存在缺点,因此,开发和研究"绿色环 保"的表面处理工艺具有重要意义。

激光冲击处理(LSP)是一种新型表面改性强化 技术,它利用激光器产生超高功率密度 (≥10⁹ W/cm²),脉冲宽度(ns级)的强激光束辐照有 涂层和约束层保护的金属靶材表面,涂层材料迅速电 离汽化后形成等离子体,等离子体在约束层和靶材之 间形成峰值压力达 GPa 级的高强度冲击波冲击靶材 表面,导致局部发生超高应变速率的塑性变形,形成 高密度位错缠结,并在靶材表面形成数百兆帕的残余 压应力,使其强度,硬度提高以达到强化目的。

目前,国内外研究激光冲击镁合金的文献并不 多,张永康等^[4]进行了 AM50 的激光冲击强化研 究,研究表明激光冲击后靶材表面存在高达 145.9 MPa残余压应力;裴旭等^[5]研究了 AZ91 镁 合金激光冲击强化后的力学性能;Zhang 等^[6]研究 了 AZ31 镁合金在氢氧化钠溶液中的应力腐蚀行 为,结果表明激光冲击可提高镁合金的耐腐蚀性,所 产生的残余压应力可抵消部分外载荷,阻止裂纹形 核和扩展,有效提高其腐蚀和应力腐蚀性能。目前, 研究激光冲击强化 AZ31 镁合金的耐腐蚀性鲜有报 道。本文采用钕玻璃脉冲激光器对 AZ31 进行激光 冲击处理,研究和探讨了激光冲击对镁合金微观组 织演化机制,采用 CHI660 电化学工作站测定其电 化学极化曲线,并在 WDML-3 型慢应变速率拉伸试 验机上测定其应力腐蚀敏感性,以探讨其耐腐蚀性。

2 试验材料及方法

实验材料采用商用 AZ31 镁合金,其化学成分为(质量分数%): 3Al-1Zn-0.3Mn,其余为 Mg。将试样加工成 40 mm×40 mm×8 mm 的板材,用砂 纸逐级打磨后,用丙酮超声清洗,在冲击面上贴上铝 箔,然后进行激光冲击。

激光冲击处理后去除试样表面铝箔,用酒精清

洗表面,沿横截面切割金相试样、磨平、抛光,用腐蚀 液(1.5g苦味酸+25ml乙醇+5ml乙酸+10ml 水)侵蚀5~10s,采用金相显微镜(OM)观察垂直 激光冲击方向横截面冲击区与基体微观组织。在试 样表面处切割厚度为0.4mm的冲击区,手工减薄 至0.1~0.15mm,然后在质量分数为10%的高氯 酸酒精溶液中进行电解双喷减薄,双喷电压为 60V,采用JEM-2100型透射电子显微镜观察激光 冲击处理冲击区的微观组织结构,以分析激光冲击 处理对AZ31镁合金微观组织的影响。

电化学腐蚀试样锯切成 10 mm×10 mm× 5 mm的试样,试样除留下 1 cm² 的待腐蚀面不打磨 以外,在待测面对面粘贴导线,其余面 704 胶密封, 待其固化。电化学实验采用三电极体系,辅助电极 为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。利用 CHI660 电化学工作站测定试样在质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中的塔菲尔曲线,以分析激光冲 击对镁合金耐腐蚀性的影响。

沿轧制方向线切割慢应变速率拉伸试验 (SSRT)试样,试样工作段标距长25mm、宽8mm、 厚2.5mm,慢应变速率为1×10⁻⁶s⁻¹,在3.5% NaCl溶液中进行拉伸以测试其抗应力腐蚀性能。

3 激光冲击工艺参数选择

为了达到较好的激光冲击效果,激光冲击波的 压力必须大于冲击材料的动态屈服强度,拉伸试验 测得所用材料 AZ31 轧制态镁合金的静态屈服强度 为126 MPa,按照文献^[7-10]的相关理论设定激光冲 击工艺参数,选用 Nd:YAG 激光器,频率为 0.5 Hz,波长为 1064 nm,脉冲持续半峰全宽为 10 ns,光斑直径 6 mm,水约束层厚度为 3 mm,相应 能量为 7 J。激光冲击试验装置如图 1 所示。



图 1 激光冲击试验装置 Fig. 1 Schematic of laser shock process

4 实验结果与分析

4.1 微观组织分析

图 2 为激光冲击 AZ31 镁合金板材后横截面的 金相照片。其左侧为激光冲击区表层,右侧为基体 材料。从图中可以发现冲击区微观组织结构明显不 同于基体材料,冲击区晶界明显增多,晶粒细化明 显,晶粒细化层厚度约 0.2 mm,晶粒尺寸约 10 μm, 而基体材料晶粒尺寸约 30 μm。AZ31 镁合金的微 观组织主要由α相、骨骼状的β相组成。其中β相 为 Mg₁₇Al₁₂金属间化合物,弥散地分布于晶界。



图 2 激光冲击 AZ31 镁合金板材后横截面金相组织 Fig. 2 Microstructure of AZ31 alloy sheet in the cross-section after LSP

图 3 为激光冲击 AZ31 镁合金后冲击区表层的 透射电子显微镜(TEM)像。由图可见,表层区域发

生剧烈塑性变形导致大量位错并伴有孪晶产生。根 据金属塑性变形理论可知,材料的变形方式主要取 决于层错能和滑移系数目两个因素,材料的塑性变 形机制主要有位错滑移、孪晶和晶界滑动三种机制。 镁合金层错能为 60~78 mJ/m²,属于中等层错能, 且具有密排六方结构,仅有一个滑移面(0001)和三 个滑移方向「1120]、「2110]和「1210]。因其塑性变 形能力较差,在外力作用下不易产生宏观屈服目容 易在晶界处产生大的应力集中,且其滑移系数目较 少,因此其塑性变形方式依赖于孪生和滑移的协同 作用,并受制于孪生[11-12]。其主要的孪晶系为拉伸 孪晶{1012}和压缩孪晶{1011},其中发生{1012}孪 晶变形的剪切应力最小,所以一般以{1012}孪晶变 形为主,如图 3(a)所示,孪晶(MT)不断调整晶体取 向以有利于滑移的发生。图 3(b)为图 3(a)方框区 域的放大图。由于激光冲击波持续时间较短(ns 级),因此 AZ31 所发生的塑性变形为高应变速率塑 性变形,金属滑移的本质是位错的运动,孪晶和位错 运动最终导致塑性变形发生。从图 3(b)中可以看 出激光冲击后发生高应变率塑性变形,导致晶粒内 部出现高密度位错线 (Dls)、孪晶以及堆 垛层错(SFs),堆垛层错垂直于孪晶界(TB)。图3(c)



图 3 镁合金激光冲击区表层的 TEM 照片。(a) 孪晶;(b) 图(a)方框区域的放大图;(c) 位错缠结; (d) 位错胞与孪晶交叉

Fig. 3 TEM micrographs of AZ31 alloy at the surface layer after LSP. (a) Mechanical twins; (b) magnification of zone marked by square in Fig. (a); (c) dislocation and dislocation tangles (DTs); (d) intersection between dislocation walls and twins

为在高应变速率和高应力作用下 AZ31 镁合金激光 冲击后的微观组织结构。可以发现 AZ31 镁合金在 激光冲击后产生高密度位错,位错相互缠结,平均位 错间距大约在 30~60 nm 之间,位错缠结(DTs)逐 渐演变为位错胞(DCs),如图 3(d)所示,在晶粒内部 位错胞与孪晶交叉并演变为亚晶界,高密度位错和 孪晶导致晶格畸变能增加,从而发生动态再结晶,以 达到细化晶粒的目的^[13-14]。 激光冲击产生高达 GPa 的冲击波,冲击波引起 表层金属产生高应变速率的塑性变形,导致材料内 产生高密度位错和孪晶,引起表面强度和硬度提高, AZ31 镁合金强化层厚度约 0.8 mm。维氏硬度测 试数据如表 1 所示,结果表明激光冲击后,AZ31 镁 合金表面硬度从原来的 HV43 增加到 HV68,表层 硬度比基体提高约 58%,距离表层越远,硬度逐渐 下降并接近基体硬度。

表 1 AZ31 镁合金冲击层深度方向维氏硬度(HV_{0.2}) Table 1 Micro-hardness along the depth of laser shocked zone

Distance from the	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
surface /mm										
Micro-hardness ($HV_{0.2}$)	68.1	63.6	61.0	52.6	51.2	48.5	45.5	46.2	43.0	43.1

激光冲击时,冲击波区域的金属向未冲击区域 产生移动,由于未冲击区的约束和弹性恢复,容易在 表面产生残余压应力。采用 X 射线残余应力测试 仪测定表层残余压应力约为 120 MPa,与硬度类似, 且距离表层越远,残余应力也逐渐下降。

4.2 电化学特性分析

图 4 为 LSP 前后试样的极化曲线。曲线 1 为 未处理试样的极化曲线,曲线 2、3、4 分别为激光冲 击 1 次、2 次和 4 次后试样的极化曲线。从图中可 以看出,自腐蚀电位由未处理试样的一1.56 V 分别 提高到处理试样的一1.293 V(1 次)、一1.356 V (2 次)、一1.295 V(4 次),自腐蚀电位分别正移了 267 mV(1 次)、204 mV(2 次)、265 mV(4 次),腐蚀 电流则由 8.29 e^{-7} A 提高到 4.699 e^{-6} A(1 次)、 4.194 e^{-6} A(2 次)、4.92 e^{-6} A(4 次)。激光冲击 1 次、2 次和 4 次后试样的极化曲线没有明显的变 化,说明激光冲击次数对耐腐蚀性影响并不明显。



图 4 AZ31 不同冲击次数下的极化曲线 Fig. 4 Polarization curves of AZ31 alloy treated by different LSP times

虽然激光冲击后自腐蚀电位有所提高,但腐蚀电流 也有所增大,表面激光冲击后未能提高镁合金的耐 腐蚀性,这一结论和文献[15]一致。其原因在于:激 光冲击后晶粒细化,晶界增多,晶界β相作为腐蚀阴 极,α-Mg为腐蚀阳极,易发生电偶腐蚀,晶界的增多 并没有起到防护作用,在高应变速率下发生的塑性 变形导致原子排列不规则,晶格畸变能增大,表面活 性更高,且表面存在激光冲击产生的残余压应力,在 不承受外载荷时会导致应力腐蚀,从而降低了试样 的耐腐蚀性能。

4.3 应力腐蚀试验

将 AZ31 镁合金母材和激光冲击试样分别在空 气和质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中进行满应变 速率拉伸(SSRT)试验,拉伸曲线如图 5 所示,拉伸 试验结果如表 2 所示。从图 5 和表 2 中可以看出, 试样在溶液中的延伸率、抗拉强度和断裂时间均有 不同程度的降低。这表明在 SSRT 试验中,无论是 否激光冲击, AZ31 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中均 具有应力腐蚀敏感性,但激光冲击后 AZ31 镁合金 的抗应力腐蚀敏感性明显提高。究其原因在于激光 冲击后镁合金近表层约1mm处产生残余压应力, 这种残余压应力可抵消外载荷,使得材料内实际所 产生的拉应力减小,较小的应力导致裂纹尖端产生 较小的应变,一般来说,裂纹瞬间出现时大量位错沿 滑移面滑移到裂纹尖端处,但激光冲击产生的高密 度位错相互缠结,滑移阻力较大,激光冲击后获得的 表层高密度位错、孪晶和亚晶等微结构阻止了裂纹 的产生和扩展,因此在相同外载荷下激光冲击后的 材料抗应力腐蚀敏感性明显提高。



图 5 AZ31 镁合金慢应变速率拉伸试验曲线。(a) 空气中;(b) 3.5% NaCl 溶液中

Fig. 5 Stress-strain curves of base material and LSP AZ31 alloy by SSRT tests in. (a) Air and in; (b) NaCl solution 表 2 AZ31 镁合金慢应变速率拉伸试验结果

Table 2 Results	of SSRT te	ests in ai	ir and NaCl	solution at	strain rate o	f 10 ⁻⁶ s ⁻	- 1
-----------------	------------	------------	-------------	-------------	---------------	-----------------------------------	-----

Treatment+environment	Elongation	Ultimate tensile	Failure	Susceptibility indices of		
	δ / $\%$	strength /MPa	time /h	stress corrosion cracking		
Un-LSP+air	16.37	189.3	48.5			
LSP+air	20.54	228.5	55.5			
Un-LSP+NaCl solution	1.4	42.8	4.0	0.69 (Un-LSP)		
LSP+NaCl solution	4.12	81.95	15.0	0.803 (LSP)		

5 结 论

 AZ31 镁合金在强激光、高应变速率冲击后, 近表层微观组织产生孪晶和高密度位错缠结、位错 胞等微结构,表层晶粒明显得到细化。

2)极化曲线表明激光冲击后镁合金的自腐蚀
 电位提高,但腐蚀电流增大,耐腐蚀性并未提高。

3) AZ31 镁合金慢应变速率拉伸试验结果表明 激光冲击后在表层产生残余压应力,这种残余压应 力可抵消外载荷,从而提高 AZ31 镁合金 NaCl 溶液 中的抗应力腐蚀敏感性。

参考文献

- Yun Kun, Li Wenxian, Wang Richu, et al.. Research, development and application of wrought magnesium alloys[J]. Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 277-287.
 余 琨,黎文献,王日初,等.变形镁合金研究、进展及应用[J].
- 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 277-287. 2 Nicholas N, Atrens A, Song G, *et al.*. A critical review of the

stress corrosion crack (SCC) of magnesium alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(8): 659-693.

- 3 Winzera N, Atrensa A, Dietzel W. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 466(1-2): 18-31.
- 4 Zhang Yongkang, Chen Jüfang, Xu Renjun. Experimental research of laser shock strengthening AM50 magnesium alloy[J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(7): 1068-1072. 张永康,陈菊芳,许仁军. AM50 镁合金激光冲击强化实验研究 [J]. 中国激光, 2008, 35(7): 1068-1072.
- 5 Pei Xu, Ren Aiguo, Gu Yongyu, *et al.*. Effects of laser shock processing on mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J].

Laser Technology, 2010, 34(4): 552-556.

表 旭,任爱国,顾永玉,等. AZ91 镁合金激光冲击强化力学性 能研究[J]. 激光技术, 2010, 34(4): 552-556.

- 6 Y K Zhang, J You, J Z Lu, *et al.*. Effect of laser shock processing on stress corrosion cracking susceptibility of AZ31B magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204 (24): 3947-3953.
- 7 Ge Maozhong, Zhang Yongkang, Xiang Jianyun. Research on laser shock strengthening and stress corrosion cracking resistance of AZ31B magnesium alloy[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(11): 2925-2930.

葛茂忠,张永康,项建云. AZ31B 镁合金激光冲击强化及抗应力腐蚀研究[J]. 中国激光,2010,37(11):2925-2930.

8 Nie Guifeng, Feng Aixin, Ren Xudong, *et al.*. Effect of laser shock processing parameters on residual principal stresses and its directions of 2024 aluminum alloy[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39 (1): 0103006.

聂贵锋,冯爱新,任旭东,等.激光冲击参数对2024 铝合金冲击 区域的主应力及其方向的影响[J].中国激光,2012,39(1): 0103006.

9 Yu Tianyu, Dai Fengzei, Zhang Yongkang, et al.. Simulation and experiment study on residual stress field of 2024 aluminum alloy induced by flat-top laser beam[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(10): 1003006.

余天宇, 戴峰泽, 张永康, 等. 平顶光束激光冲击 2024 铝合金诱导残余应力场的模拟与实验[J]. 中国激光, 2012, 39(10): 1003006.

- 10 Zhong Junwei, Lu Jingzhong, Luo Kaiyu, *et al.*. Tribological behaviors of laser shock processing ANSI 8620 steel[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(1): 0103001.
 钟俊伟,鲁金忠,罗开玉,等. ANSI 8620 合金钢激光冲击强化 层摩擦学特性[J]. 中国激光, 2012, 39(1): 0103001.
- 11 H Q Sun, Y N Shi, M X Zhang, *et al.*. Plastic strain-induced grain refinement in the nanometer scale in a Mg alloy[J]. Acta Materialia, 2007, 55(3): 975-982.
- 12 R M Wang, A Eliezer, E Gutman. Microstructures and dislocations in the stressed AZ91D magnesium alloys [J].

Materials Science and Engineering A, 2002, 344(1-2): 279-287

- 13 J Z Lu, K Y Luo, Y K Zhang, *et al.*. Grain refinement mechanism of multiple laser shock processing impacts on ANSI 304 stainless steel[J]. Acta Materialia, 2010, 58(16): 5354-5362.
- 14 K Y Luo, J Z Lu, L F Zhang, *et al.*. The microstructural mechanism for mechanical property of LY2 aluminum alloy after

laser shock processing[J]. Materials and Design, 2010, 31(5): 2599-2603.

15 Liu baosheng. Microstructure and Grain Refinement Mechanism of Surface Nanostructure Magnesium Alloys [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Techology, 2007. 37-39. 刘宝胜. 镁合金表面纳米化显微结构和晶粒细化机理研究[D].

太原:太原理工大学,2007.37-39.

栏目编辑:李志兰

流延成型 YAG/Yb: YAG/YAG 多层复合陶瓷激光器

透明激光陶瓷比单晶材料在生产成本、坯体尺 寸、掺杂浓度、工艺难度等方面具有明显优势,成为 新型激光材料的研究热点。陶瓷激光器有望获得高 功率输出,但陶瓷激光介质的热效应仍是制约输出 功率的主要瓶颈。已有实验发现,采用复合结构的 激光陶瓷,可实现热传导性能及材料内热布局的优 化控制,改善输出激光性能并提升其功率。非水基 流延工艺是制备复合陶瓷膜的常见技术,有机溶剂 表面张力低,有利于提高浆料稳定性,获得均匀性更 好、致密度更高的流延膜;有机溶剂容易蒸发,有利 于加快浆料干燥速度,缩短陶瓷制备周期。

最近,采用非水基流延成型方法,成功研制多层 复合结构的 YAG/Yb:YAG/YAG 透明陶瓷,实现 了高性能输出。制备的陶瓷在 400~1000 nm 波段 具有高透射率,显微镜下观测 YAG 和 Yb:YAG 晶 粒排列紧密,界面清晰干净,无晶界相。样品经光学 抛光,加工成 5 mm×5 mm×4 mm 尺寸供激光测 试使用。

实验采用半导体抽运的平平腔结构,以光纤耦合的半导体激光器作为抽运源,其输出波长为 974 nm,最大功率为 30 W,光纤芯径为 100 μm,数 值孔径为 0.22。抽运光经过 1:1的透镜组聚焦在陶 瓷表面。在抽运功率为 2.43 W 时,观测到连续激 光输出,中心波长为 1031 nm。实验测试了不同输 出透射率(T=2%,5%,10%)条件下,YAG/Yb: YAG/YAG 陶瓷的激光性能,如图 1 所示。当输出 透射率为 10%,抽运功率为 20.3 W 时,获得 2.12 W输出功率,光-光转换效率为 10.4%,对应的 斜率效率为 12.5%。实验所采用的陶瓷端面尚未 采用抽运光及激光波段的增透镀膜、通过优化镀膜, 改善陶瓷制造工艺以及复合陶瓷结构设计,有望获 得更高功率或超短脉冲复合结构陶瓷激光。



图 1 YAG/Yb:YAG/YAG 多层复合陶瓷激光性能 Fig. 1 Multi-layered composite ceramic YAG/Yb:YAG/YAG laser performance

杨祥辉¹ 李文雪¹ 杨康文¹ 巴学巍² 李 江² 潘裕柏² 曾和平¹ (¹华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室,上海 200062 ²中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050 "E-mail: hpzeng@phy. ecnu. edu. cn 收稿日期: 2014-03-25; 收到修改稿日期: 2014-03-27