高 Zr 含量 Cu-1.0% Zr-0.15% Y 合金高温变形行为

田 卡^{1,2}, 田保红^{1,2}, 刘 勇^{1,2}, 张 毅^{1,2}, 宋克兴²

(1. 河南科技大学,河南 洛阳 471023)(2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心,河南 洛阳 471023)

摘 要:利用 Gleeble-1500D 热模拟试验机对 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金进行等温热压缩实验。分析了合金变形温度为 550~900 ℃,应变速率为 0.001~10 s⁻¹条件下的真应力-真应变特征、热压缩过程中的组织演变和热变形机制。结果表明:在 550~750 ℃时具有典型的动态回复特征,在 850~900 ℃时具有动态再结晶热变形特征。变形温度和应变速率对 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金有显著影响。在真应力-真应变曲线的基础上,建立等温压缩变形过程中的流变应力与应变速率 和变形温度之间的本构方程,得到合金的热变形激活能 *Q* 为 379.16 kJ/mol,与纯铜相比,高 Zr 含量 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金热变形激活能提高了 81%。添加稀土元素 Y,可以细化 Cu-Zr 合金晶粒,促进动态结晶。

关键词: 高 Zr 含量; Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金; 高温变形; 本构方程; 动态再结晶

中图法分类号: TG146.1⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2018)04-1143-06

铜合金因具有强度高、塑性好以及良好的导电、 导热性能等被广泛应用于电子、电力、机械和国防等 诸多领域^[1-3]。随着高新技术和智能制造的快速发展, 对高性能铜合金的需求急剧增长,已研发出一系列性 能优良的铜合金,如中强高导型 Cu-Fe-P^[4]系合金、高 强中导型 Cu-Ni-Si^[5]系合金及高强高导型 Cu-Cr-Zr^[6] 系合金等,得到了广泛的应用。根据 Cu-Zr 合金二元 相图, Zr 在 Cu 中的最大固溶度为 0.15% (966 ℃), 目 前研究的大部分是 Zr 含量在最大固溶度附近的 Cu-Zr 合金,如解浩峰等^[7]研究的 Cu-Cr-Zr-Sn 合金的时效析 出行为与性能,Zr的含量为0.05%,Abib等^[8]研究的 等径转角挤压 Cu-Cr-Zr 合金的差热分析, Zr 的含量为 0.1%,毕莉明等^[9]研究的合金元素及中间退火对 Cu-Cr 系形变原位复合材料组织和性能的影响,添加的 Zr 含量为 0.24%, 而高 Zr 含量的 Cu-Zr 合金研究相对较 少,本实验所添加的 Zr 含量为 1%,远远超出其最大 固溶度,多余的 Zr 形成过剩相,经固溶时效后,产生 过剩相强化效应,晶体变形时转变为界面强化效应, 从而获得高性能铜合金。高 Zr 含量的 Cu-Zr 合金可以 显著降低合金的晶粒尺寸,有细化晶粒的作用。其主 要应用于在高温条件下工作的传导结构材料,如连铸 机结晶器内衬、燃煤电厂燃烧器喷嘴、点焊电极等。 稀土元素具有净化基体,细化晶粒,改善性能等作用,

在铜合金中广泛应用。周珺^[10]通过在 Cu-Cr 合金中加入适量的稀土元素 Nd 或 Y,得到稀土 Nd 和 Y 能提高合金的硬度,而且 Nd 比 Y 能更好地净化基体。张毅等^[11]通过在 Cu-Cr-Zr 中加入微量的稀土元素 Ce,得到稀土 Ce 能够细化 Cu-Cr-Zr 合金的晶粒,促进动态再结晶,使热变形激活能提高了 21%。Zou 等^[12]通过在 Cu-0.22Fe-0.06P 中加入适量的 B 和 Ce,得到 Ce 比 B 具有更好的净化效果,因而具有更好的耐腐蚀性,而且 Ce 和 B 的加入,没有改变腐蚀产物的成分。本研究在新开发高 Zr 含量的 Cu-1%Zr 合金中加入 0.15%的稀土元素 Y,以提高其综合性能。通过研究高 Zr 含量的 Cu-1%Zr-0.15%Y 合金的高温热变形行为,为其热加工工艺提供参考。

1 实 验

实验所用的材料为纯度 99.95%(质量分数,下同)标准阴极铜 Cu-CATH-2,纯度为 99.5%的块状纯 Zr 和纯度为 99.5%的块状纯 Y,合金在 ZG-0.01-40-4 型 真空中频感应炉中熔炼而成,合金的化学成分 Cu-1.0%Zr-0.15%Y。浇铸锭模采用圆柱状铸铁锭模,尺 寸为 Φ83 mm×200 mm。浇铸前对锭模内表面涂石墨 脱模剂,浇铸后的合金铸锭切除冒口,去皮后在 500 t 的 XJ-500 金属型材挤压机上挤压成直径为 Φ33 mm 的

收稿日期: 2017-04-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51101052); 河南省高校科技创新团队支持计划 (14IRTSTHN007)

作者简介:田 卡,男,1988年生,硕士生,河南科技大学材料科学与工程学院,河南 洛阳 471023,电话: 0379-65627356, E-mail: tianka123@163.com

棒材。挤压棒经过 900 ℃保温 1 h 水淬固溶处理。利 用线切割将试样加工成 Φ8 mm×12 mm 的圆柱试样, 在 Gleeble-1500D 热模拟机进行热压缩实验。热模拟实 验参数为:变形温度分别为 550、650、750、850 和 900 ℃,应变速率分别为 0.001、0.01、0.1、1 和 10 s⁻¹,总 压缩变形量为 55%;升温速率为 10 ℃/s,保温 6 min。 压缩后水冷处理,以便保留其高温下的组织。

2 结果与分析



图 1 为 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金热压缩变形真应 力-真应变实验曲线。从图 1 可以看出,在 550~750 ℃ 之间具有典型的动态回复特征,850~900 ℃具有动态 再结晶热变形特征。在热变形初期,由于真应变的增 加,合金的流变应力急剧增加,随着真应变的继续增 加,流变应力的增速开始放缓,最终趋于某一应力值 或呈缓慢增加或下降趋势,表明该合金具有较复杂的 热变形机制。在热变形初期,由于晶粒变形导致晶格



图 1 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金真应力-真应变曲线

Fig.1 True stress-true strain curves of Cu-1.0ZF 0.15Y alloy: (a) $\dot{\varepsilon} = 0.001 \text{ s}^{-1}$, (b) $\dot{\varepsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$, (c) $\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, (d) $\dot{\varepsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$, and (e) $\dot{\varepsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$



图 2 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金 550 °C时的 TEM 照片(*ċ*=0.1 s⁻¹) Fig.2 TEM micrograph of Cu-1.0%Zr-0.15%Y alloy at 550 °C (*ċ* = 0.1 s⁻¹)

畸变,使晶粒内部的位错密度迅速增加,位错在运动 过程中,相互发生纠缠和堆积,形成网络状的位错缠 绕结构,产生加工硬化现象。在较低温度或较高应变 速率条件下,变形合金内部应力积累到一定程度,发 生动态回复,位错在不断增殖、塞积、重组和湮没过 程中,导致位错分布不均,在不同的位错缠结区逐渐 演化成一个个独立的胞状结构,形成位错胞,位错密 度下降,如图2所示。表现在真应力-真应变曲线会出 现缓慢的上升,如图1d中的550℃。在较高变形温度 或较低应变速率条件下,变形过程伴随动态再结晶晶核 的形成和长大,合金软化速率大于形变硬化速率,表现 在真应力-真应变曲线会出现缓慢的下降,如图1c中的 900℃。当形变硬化速率与动态回复和动态再结晶速率 相当时,真应力-真应变曲线趋于稳态,如图1b中的 650℃。造成上述不同规律的主要原因在于热加工过程 中动态硬化和动态软化同时发生相互竞争的结果。

2.2 流变应力本构方程的建立

金属材料的高温塑性变形为热激活过程,流变应 力取决于变形温度 T和应变速率 $\dot{\epsilon}$ 。Sellars, Bruni等 根据 Arrhenius 关系,提出用双曲正弦形式来描述 σ 、 $\dot{\epsilon}$ 和T的关系^[13-15]:

$$\dot{\varepsilon} = AF(\sigma)\exp\left[-\frac{Q}{RT}\right]$$
 (1)

式(1)中 *F*(*o*)为应力的函数,在不同的条件下有3种不同的形式^[16]:

$$\dot{\varepsilon} = A_1 \sigma^{n_1} \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \left(\alpha \sigma < 0.8\right) \tag{2}$$

$$\dot{\varepsilon} = A_2 \exp(\beta\sigma) \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] (\alpha\sigma > 1.2)$$
(3)

$$\dot{\varepsilon} = A \left[\sinh(\alpha \sigma) \right]^n \exp\left[-\frac{Q}{RT} \right]$$
(4)

式(2)~(4)中, *A*、*A*₁、*A*₂为结构因子; *n*为应力指数; *a* 为应力水平参数; *R* 为气体常数; *Q* 为热变形激活能。

用 Zener-Hollomon 参数的函数来描述金属高温变 形流变应力的数学模型,如下式^[17,18]:

$$Z = A \left[\sinh\left(\alpha\sigma\right) \right]^n \tag{5}$$

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln A_1 - \frac{Q}{RT} + n_1 \ln \sigma \tag{6}$$

$$\ln \dot{\varepsilon} = \ln A_2 - \frac{Q}{RT} + \beta \sigma \tag{7}$$

 $\ln Z = \ln A + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)] \tag{8}$

分别以 ln $\dot{\epsilon}$ 和 ln σ 为坐标轴以及 ln $\dot{\epsilon}$ 和 σ 为坐标 轴绘图,则 n_1 为直线 ln $\dot{\epsilon}$ -ln σ 的斜率, β 为直线 ln $\dot{\epsilon}$ - σ 的斜率,利用最小二乘法线性回归, n_1 取峰值应力最 小的 3 个斜率的平均值,结果如图 3a 所示;取峰值应 力最大的 3 个斜率的平均值,结果如图 3b 所示;则

根据峰值应力和对应的温度、应变速率分别绘制 ln $\dot{\varepsilon}$ -ln[sinh($\alpha\sigma$)] 和 ln[sinh($\alpha\sigma$)]-1/T 曲线,结果如图 3c、3d 所示, ln $\dot{\varepsilon}$ -ln[sinh($\alpha\sigma$)] 5 条斜率的平均值用 *n* 表示, ln[sinh($\alpha\sigma$)]-1/T 5 条斜率的平均值用 *K* 表示, 求得 *n*=8.70, *K*=5.24,所以 *Q*=*nRK*=379.16 kJ/mol。 当 $\dot{\varepsilon}$ 、T 和 *Q*一定时,绘制 ln *Z*-ln[sinh($\alpha\sigma$)],如图 3e 所示,截距为 ln *A*=39.63,所以 *A*=e^{39.63}。将上述参数 代入式(4)得到 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金的高温热变形 流变应力本构方程:

$$\dot{\varepsilon} = e^{39.63} \left[\sinh(0.012\sigma) \right]^{8.70} \exp\left(-\frac{379.16 \times 10^3}{8.314T}\right) (10)$$

热激活能是金属材料发生塑性变形时,金属原子 发生剧烈的热运动需要跨越的一个能量值,它是衡量 塑性变形难易程度的一个重要参数。纯铜的热变形激



图 3 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金峰值应力、变形温度和应变速率之间的关系

Fig.3 Relationship among peak flow stress, deformation temperature and strain rate of Cu-1.0%Zr-0.15%Y alloy: (a) $\ln \dot{\varepsilon} - \ln \sigma$, (b) $\ln \dot{\varepsilon} - \sigma$, (c) $\ln \dot{\varepsilon} - \ln[\sinh(\alpha \sigma)]$, (d) $\ln[\sinh(\alpha \sigma)] - 1/T$, and (e) $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha \sigma)]$ 活能为 209.45 kJ/mol^[19], Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金的热 变形激活能为 379.16 kJ/mol, 比纯铜提高了 81%。和 纯铜的热压缩变形过程相比,高 Zr 含量的 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金, 一方面存在 Zr 的固溶强化作用, 溶质 原子 Zr 与位错及晶界存在着交互作用,使溶质原子倾 向于在位错及晶界处偏聚,阻碍了位错的滑移与攀移 和晶界的迁移。另一方面,Zr在Cu中的最大固溶度 为 0.15% (966 ℃), Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金中存在 较多的细小析出相,如图4所示。经过衍射花样标定, 析出相为 Cu₁₀Zr₇。析出相对位错具有一定的钉扎作 用。此外,Y具有除杂和脱氧的作用,Y可以与铜中 杂质形成难熔化合物,在变形时,基体在难熔化合物 周围产生较大的变形从而提高位错的数量,相同热变 形条件下合金基体储存能升高,动态回复和动态再结 晶驱动力增大,从而有利于合金产生动态回复与动态 再结晶。上述因素综合作用,Cu-1.0%Zr-0.15%Y合金 热压缩变形所需热变形激活能显著增加。

2.3 变形温度对合金热压缩过程中显微组织的影响

图 5 为 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金在应变速率为 0.1 s⁻¹时,不同温度下进行的等温压缩后的显微组织。从 图 5 可以看出,当变形温度为 550 ℃,合金的显微组 织呈沿变形方向被严重拉长的长条状晶粒,这与变形 温度较低,合金仅发生动态回复有关。当温度升高到 750 ℃时,在拉长的晶粒的晶界周围,出现了一些细 小的等轴状晶粒,表明此时合金中有一小部分变形晶



- 图 4 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金在变形温度为 850 ℃和应变速率 为 10 s⁻¹ 时 TEM 照片和选区衍射图
- Fig.4 TEM micrograph (a) and SAED pattern (b) of Cu-1.0%Zr-0.15%Y alloy at 850 $^{\circ}$ C and the strain rate of 10 s⁻¹



- 图 5 应变速率为 0.1 s⁻¹时 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金不同温度下 热压缩后的显微组织
- Fig.5 Microstructures of Cu-1.0%Zr-0.15%Y alloy compressed at different temperatures ($\dot{\varepsilon}$ =0. 1 s⁻¹): (a) 550 °C, (b) 750 °C, and (c) 900 °C

粒发生动态再结晶,在该温度下合金显微组织仍以变 形晶粒为主。随着温度的继续升高,变形晶粒逐渐被新 的动态再结晶晶粒代替。当温度继续升高到 900 ℃时, 动态再结晶晶粒继续长大,合金显微组织以发生动态再 结晶的等轴晶为主。因此,在变形温度升高的过程中, 晶粒内部的变形晶粒逐渐被无畸变等轴晶粒取代,并且 此时晶粒的尺寸有一定的增长,表明应变速率一定时, 变形温度的升高有助于动态再结晶过程的进行。

2.4 应变速率对合金热压缩过程中显微组织的影响

图 6 为 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金在变形温度为 900 ℃时不同应变速率压缩后的显微组织。从图 6 可以看 出,合金的显微组织以拉长的变形晶粒的典型形变组 织为主要特征,只是当应变率较低时,在部分变形晶 粒的界面处形成部分细小的动态再结晶晶粒。当应变 速率较大时,应变时间相应较短,虽然有利于畸变能 的增加,但是由于时间短,原子扩散不够充分,阻碍 了再结晶晶粒的形核和长大,但也能看到一些大角度



- 图 6 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金在 900 ℃时不同应变速率的 显微组织
- Fig.6 Microstructures of Cu-1.0%Zr-0.15%Y alloy compressed at different strain rates at 900 °C: (a) $\dot{\varepsilon} = 0.001 \text{ s}^{-1}$, (b) $\dot{\varepsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, and (c) $\dot{\varepsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$

晶界出现了少量动态再结晶晶粒,如图 6c。随着应变 速率的降低,变形合金有充足的时间进行再结晶,会 出现大量动态再结晶晶粒,如图 6b。随着应变速率的 进一步降低,变形合金发生完全的动态再结晶,并且 再结晶晶粒出现了长大的现象,如图 6a。

2.5 Y对 Cu-1.0%Zr 合金显微组织的影响

图 7 为 Cu-1.0%Zr 与 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金经 过 900 ℃/1 h 固溶处理后的显微组织。微量稀土元素 Y 的加入,起到了细化晶粒的作用。

通过对比图 8 可以看出,在同一温度和应变速率 下,添加稀土 Y 的高 Zr 含量的 Cu-1.0%Zr 合金更容 易发生动态再结晶。一方面,原始晶粒的大小对动态 再结晶有着显著的影响,原始晶粒越细小,阻碍变形 的能力越强,储存的能量越高,单位体积内形成的再 结晶核心的数目就越多,同时晶粒越细小,晶界面积 越多,细晶组织中晶界多可提供形核的位置也增多, 有利于动态再结晶的发生。另一方面,在热变形时,



- 图 7 Cu-1.0%Zr 和 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金经 900 ℃/1 h 固溶 处理的显微组织
- Fig.7 Microstructures of Cu-1.0%Zr (a) and Cu-1.0%Zr-0.15%Y (b) alloys solution treated at 900 $^\circ\!\!C$ for 1 h



- 图 8 Cu-1.0%Zr 和 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金在 850 ℃下热变形 显微组织(*ċ*=0.1 s⁻¹)
- Fig.8 Microstructures of Cu-1.0%Zr (a) and Cu-1.0%Zr-0.15%Y (b) alloy hot deformed at 850 $^{\circ}$ C ($\dot{c} = 0.1 \text{ s}^{-1}$)

Cu-Zr 合金基体在 Y、Zr 元素形成的高熔化合物周围 产生高密度的位错塞积或者位错缠结,使合金基体的 储存能增大,从而有利于动态再结晶的形核。因此, Y 的加入可促进 Cu-Zr 合金动态再结晶的发生。

3 结 论

 1) 实验条件下 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金具有不同的 热变形机制。550~750 ℃具有典型的动态回复特征,850~
 900 ℃具有动态再结晶热变形特征。变形温度和应变速 率对 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金的显微组织有显著影响。

2) 实验条件下 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金的高温热 变形流变应力本构方程为:

$$\dot{\varepsilon} = e^{39.63} [\sinh(0.012\sigma)]^{8.70} \exp\left(-\frac{379.16 \times 10^3}{8.314T}\right), \text{ Arg}$$

形激活能为 379.16 kJ/mol, 与纯铜相比, 高 Zr 含量的 Cu-1.0%Zr-0.15%Y 合金热变形激活能提高了 81%。

3) 微量稀土元素 Y 的加入具有细化晶粒,促进动态再结晶的作用。

参考文献 References

- Salleh M S, Omar M Z. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2015, 25(11): 3523
- [2] Ren Xin(任 欣), Wang Haojun(王浩军), Li Hongping(李红萍) et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处 理学报)[J], 2015, 36(10): 53
- [3] Luo Xianfu(罗先甫), Zheng Ziqiao(郑子樵), Zhong Jifa(钟继 发) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色 金属学报)[J], 2013, 23(7): 1833
- [4] Cao Xingmin(曹兴民), Xiang Chaojian(向朝建), Yang Chunxiu(杨春秀) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀 有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 527
- [5] Liu Ping(刘平), Zhang Yi(张毅), Fan Li(范莉) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 33
- [6] Xi Siguo(慕思国), Zhu Yongbing(朱永兵), Guo Fuan(郭富安)

et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2009, 38(S1): 588

- [7] Xie Haofeng(解浩峰), Mi Xujun(米绪军), Huang Guojie(黄国杰) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1549
- [8] Abib K, Larbi F H, Rabahi L et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2015, 25(3): 838
- [9] Bi Liming(毕莉明), Liu Ping(刘平), Chen Xiaohong(陈小红) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2013, 42(5): 1085
- [10] Zhou Jun(周 珺). Mining and Metallurgical Engineering(矿 冶工程)[J], 2011, 31(6): 113
- [11] Zhang Yi(张 毅), Xu Qianqian(许倩倩), Li Ruiqing(李瑞卿) et al. Journal of the Chinese Society of Rare Earths(中国稀 土学报)[J], 2013, 31(6): 710
- [12] Zou J, Lu L, Lu D P et al. Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2016, 25(3): 1062
- [13] Sellars C M, Mctegart W J. Acta Metall[J], 1966, 14: 1136
- [14] Bruni C, Forcellese A, Gabrielli F. Journal of Materials Processing Technology[J], 2002, 125-126: 242
- [15] Momeni A, Dehghani K. Materials Science and Engineering A[J], 2010, 527(21-22): 5467
- [16] Deng Y, Yin Z M, Huang J W. Materials Science and Engineering A[J], 2011, 528(3): 1780
- [17] Mcqueen H J, Yue S, Ryan N D et al. Journal of Materials Processing Technology[J], 1995, 53(1-2): 293
- [18] Zener C, Hollomon J H. J Appl Phys[J], 1944, 15(1): 22
- [19] Zhao Ruilong(赵瑞龙), Liu Yong(刘勇), Tian Baohong(田保红) et al. Heat Treatment of Metals(金属热处理)[J], 2011, 36(8): 17

Hot Deformation Behavior of Cu-1.0%Zr-0.15%Y Alloy with High Zr Content

Tian Ka^{1,2}, Tian Baohong^{1,2}, Liu Yong^{1,2}, Zhang Yi^{1,2}, Song Kexing² (1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals, Luoyang 471023, China)

Abstract: The isothermal hot compression test of Cu-1.0%Zr-0.15%Y alloy was carried out using a Gleeble-1500D thermal simulation machine. The characteristics of true stress-true strain, microstructure evolution and hot deformation mechanism of the alloy were investigated at elevated temperature of 550~900 °C and at the strain rates of 0.001~10 s⁻¹. The results show that the typical characteristics of dynamic recovery occur at the deformation temperature of 550~750 °C, while the characteristics of dynamic recrystallization occur at the deformation temperature and strain rates have significant effects on the microstructure of Cu-1.0%Zr-0.15%Y alloy. Based on the true stress-strain curves, the constitutive equation of the flow stress and strain rates as well as deformation temperature during isothermal compression deformation is established. The hot deformation activation energy of the Cu-1.0%Zr-0.15%Y alloy is 379.16 kJ/mol, which is increased by 81% compared with that of pure copper. The addition of rare earth element Y not only refines the alloy grains but also promotes the dynamic recrystallization.

Key words: high Zr content; Cu-1.0%Zr-0.15%Y alloy; hot deformation; constitutive equation; dynamic recrystallization

Corresponding author: Tian Baohong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, Tel: 0086-379-65627356, E-mail: bhtian007@163.com