

复合加工制备的超细晶工业纯钛室温蠕变行为

杨西荣, 陈小龙, 罗 雷, 刘晓燕, 蔡文华

(西安建筑科技大学 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘 要: 采用工业纯钛 TA1 经等径弯曲通道变形(Equal channel angular pressing, ECAP)+冷轧(Cold Rolling, CR)+旋锻(Swaging)的方法制得晶粒尺寸约为 120 nm 的超细晶工业纯钛, 通过单轴拉伸蠕变实验、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)等方法, 研究室温下超细晶工业纯钛蠕变变形行为及机理。结果表明: 在实验应力范围内, 超细晶工业纯钛存在明显的室温蠕变现象; 随加载应力的升高(640~760 MPa), 蠕变量增加, 稳态蠕变速率增大($2.8 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$); 在相同蠕变应力水平($0.8\sigma_s$)下, 超细晶工业纯钛稳态蠕变速率($2.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)低于粗晶工业纯钛($8.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), 抗蠕变性能优于粗晶工业纯钛; 位错滑移机理是其主要蠕变变形机理, 蠕变断裂机制为韧性断裂。

关键词: 超细晶; 工业纯钛; 蠕变; 应力指数; 位错滑移

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2126-06

纯钛具有耐蚀性好、无磁性、质量轻和良好的生物相容性等特点, 是医用植入物的理想材料^[1-4]。然而, 纯钛较低的强度又限制了它的广泛应用。近年来, 高强度超细晶工业纯钛作为人体植入物的研究已经逐步展开^[5]。等径弯曲通道变形(Equal Channel Angular Pressing, ECAP)是一种通过剧烈塑性变形制备超细晶材料, 从而提高材料力学性能的工艺^[6]。但是 ECAP 工艺强度提升存在极限, 且加工后的材料组织不均匀。研究表明, 对 ECAP 变形后的材料进行冷加工可以改善材料的性能^[7]。V. V. Stolyarov 等^[8]在 723 K 下以 Bc 方式实现纯钛的 12 道次 ECAP 变形, 随后进行变形量高达 73% 的冷轧变形, 获得材料的强度和塑性均有所提高。付文杰等^[9]对工业纯钛进行室温 ECAP 单道次+冷轧复合变形, 发现其抗拉强度从 534 MPa 提升至 805 MPa。周国安等^[10]利用旋锻的方法, 制备出组织均匀且强度高的 93 W 合金。

人体植入物长期在复杂应力环境下服役, 要求其具有良好的抗蠕变性能和疲劳性能, 特别是在服役条件下的蠕变行为, 决定了人体植入物的使用寿命。因此, 研究超细晶工业纯钛室温蠕变性能对其进一步开发和利用具有重要的意义。蠕变是金属材料在一定温度, 一定应力(远低于屈服极限)的作用下, 随时间增长产生缓慢塑性变形的现象。马秋林等^[11]研究了工业纯钛 TA2 常温下蠕变第一阶段的特性, 认为在常温下低于临界应力值时蠕变不会发生。W. R. Kiessel 等^[12]

对冷轧变形后工业纯钛室温蠕变行为的研究表明, 冷轧变形后工业纯钛内部位错密度增加是其蠕变抗力得到改善的原因。目前, 国内外学者对超细晶工业纯钛蠕变行为研究较少。W. Blum 等^[13]研究了超细晶工业纯钛高温(723 K)蠕变行为, 认为位错运动是其主要蠕变机理。为了进一步开发和利用超细晶工业纯钛的优良性能, 本研究采用 ECAP+冷轧+旋锻复合变形工艺制备超细晶工业纯钛, 并研究超细晶工业纯钛室温蠕变行为及机理。

1 实 验

本实验所用材料为工业纯钛(TA1), 其化学成分如表 1 所示。

将工业纯钛经 ECAP+CR+旋锻复合变形后可获得超细晶组织, 粗晶和制备的超细晶工业纯钛的室温力学性能如表 2 所示。

从表中可以看出, 经过 ECAP+CR+旋锻变形后, 超细晶工业纯钛晶粒尺寸降至 0.12 μm , 抗拉强度从 403 MPa 提升至 870 MPa, 增幅 116%, 屈服强度从 254 MPa 增加至 800 MPa, 增幅 215%, 并且仍保持较大的延伸率。

将工业纯钛 TA1 加工成 $\Phi 25 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的 ECAP 试样, 放入两通道夹角 135°, 外圆角 20°的模具, 以 C 方式在室温下进行 4 道次 ECAP 变形, 变形后的试样经 $\Phi 160 \text{ mm} \times 170 \text{ mm}$ 二辊轧机进行冷轧变

收稿日期: 2017-07-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51474170); 陕西省自然科学基金基础研究青年人才项目(2016JQ5026); 陕西省教育厅重点实验室项目(15JS058)

作者简介: 杨西荣, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: lazy_yxr@qq.com

表 1 工业纯钛的化学成分

Table 1 Chemical composition of the CP Ti (ω/%)

O	H	N	C	Fe	Ti
<0.18	<0.015	<0.03	<0.08	<0.2	Balance

表 2 粗晶及超细晶工业纯钛的力学性能

Table 2 Mechanical properties of coarse-grained and ultrafine grained CP Ti

Material	Grain size/μm	σ_s /MPa	σ_b /MPa	δ /%
Coarse-grained CP-Ti	25	254	403	48
Ultrafine-grained CP-Ti	0.12	800	870	15

形，最后在 DH7-4III 型精密旋锻机上旋锻成 $\Phi 10$ mm 的棒材，累积真应变为~3.685。旋锻后的棒材按 GB/T 2039-1997 制成标准蠕变试样，分别以 640 (0.8 σ_s)、680 (0.85 σ_s)、720 (0.9 σ_s)、760 MPa (0.95 σ_s) 作为蠕变应力 σ_{creep} 在 RD-50 电子式蠕变持久试验机上进行室温 (298 K) 蠕变实验，蠕变时间大于 400 h。对获得的超细晶工业纯钛室温蠕变应变量和时间关系曲线进行拟合得到稳态蠕变速率和蠕变应力指数。为了使实验温度保持恒定，在蠕变试验机上添加保温罩，并采用位移传感器测量试样的变形量。在蠕变变形之后的试样中部截取厚度为 1 mm 的薄片，通过不同粒度的砂纸精磨至 40 μm。将磨好的薄片冲成 $\Phi 3$ mm 的圆片，并经电解双喷仪减薄制成透射试样。利用 JEM-3010 型透射电镜(TEM)进行观察，得到其透射电镜照片。双喷电解液为 60% 的甲醇溶液，操作条件为：温度-25 °C，电流 40~50 mA，电压 20~30 V。蠕变断口分析在 Quanta200 扫描电子显微镜下进行。

2 实验结果

2.1 超细晶工业纯钛室温蠕变曲线

图 1 为超细晶工业纯钛室温蠕变曲线。从图中可知，在实验应力作用下，超细晶工业纯钛存在明显室温蠕变现象，蠕变曲线符合典型的蠕变 3 个阶段特征，即减速蠕变阶段、稳态蠕变阶段和加速蠕变阶段。

在蠕变初始阶段，试样在加载应力作用下产生瞬时应变，此时蠕变速率达到最大值。随着蠕变过程的进行，塑性变形产生的加工硬化增加了蠕变变形的阻力，蠕变速率减小。当加工硬化产生的蠕变阻力增加与回复过程产生的蠕变阻力降低达到平衡时，进入稳态蠕变阶段。稳态蠕变阶段后期，蠕变速率迅速增加，进入加速蠕变阶段，试样内部出现“颈缩”现象，从而产生空洞，空洞逐渐长大并聚集使试样发生断裂。

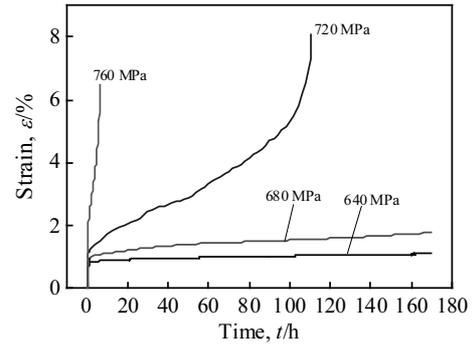


图 1 超细晶工业纯钛不同应力下室温蠕变曲线

Fig.1 Creep curves of the ultra-fine grained CP Ti with different stress at room temperature

应力较低时，蠕变曲线较为平缓，蠕变第 1 阶段和第 2 阶段持续时间较长。随着应力的增大，蠕变曲线斜率变大，第 1 阶段和第 2 阶段持续时间缩短，试样很快进入第 3 阶段。

表 3 为不同应力下超细晶工业纯钛室温蠕变性能。从表中可以看出，当蠕变应力为 640 MPa 时，超细晶工业纯钛稳态蠕变速率为 $2.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ，总变形量为 1.09%，蠕变寿命大于 170 h，具有良好的抗蠕变性能。当蠕变应力为 720 MPa 时，蠕变性能显著恶化，稳态蠕变速率为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ，是 640 MPa 时的 6.4 倍，总应变量为 8.09%，蠕变寿命降为 110 h。由此可知，随着应力水平的升高，超细晶纯钛室温蠕变表现出明显的应力敏感性。在室温下，超细晶纯钛室温蠕变过程主要依靠位错运动，外加应力是位错运动的驱动力，蠕变过程主要由外加应力控制^[14]。外加应力增大，试样内部可动位错数量增加，蠕变速率增大，蠕变变形量增加。

以上的实验结果可利用应力帮助下的热激活理论加以解释说明^[15]。众所周知，纯金属在几乎不产生回复的低温下所发生的位错滑移呈现非粘滞特性，其产生瞬时变形后，位错会因遇到障碍而受阻。在应力帮助的热激活作用下有些短程障碍可克服，使得位错继

表 3 超细晶工业纯钛不同应力下室温蠕变性能

Table 3 Creep properties of the ultra-fine grained CP Ti with different stress at room temperature

Stress, σ /MPa	Strain rate, $\dot{\epsilon}$ /s ⁻¹	Total strain/%	Total time/h
640	2.8×10^{-7}	1.09	170
680	1.7×10^{-6}	1.77	170
720	1.8×10^{-5}	8.09	110
760	1.5×10^{-4}	6.50	6

续滑移，从而在宏观上表现为室温蠕变。Schoeck 认为纯金属中这些障碍主要因穿过滑移面的林位错所引起，并据此给出低温蠕变的本构方程^[15,16]：

$$\dot{\epsilon} = \rho A b v \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (1)$$

式中， $\dot{\epsilon}$ 、 ρ 、 A 、 b 、 v 、 U 、 k 和 T 分别表示室温蠕变速率、位错密度、位错越过一次障碍后扫过的面积、柏氏矢量、位错线的振动频率、应力帮助下位错越过障碍所需的激活能、波尔兹曼常数和实验温度（室温 298 K）。 U 可用无应力时的热激活能（ U_0 ）减去作用在位错线上的有效切应力（ τ_c ）与激活体积（ $V=bdl$ ）的乘积表示，即

$$U = U_0 - \tau_c V = U_0 - \tau_c bdl \quad (2)$$

式中， d 为林位错直径， l 为林位错间距。试验中外加切应力恒定，但由于加工硬化，会使有效切应力随室温蠕变量的增加而减小，即

$$\tau_c = \tau - \theta_c \epsilon_c \quad (3)$$

式中， ϵ_c 为室温蠕变量， θ_c 为加工硬化系数。

综上可知，当蠕变应力增加时，外加切应力 τ 增加，应力作用下的激活能绝对值增加，蠕变应变速率将增加。

稳态蠕变速率是材料抗蠕变性能的重要指标，文献^[17]对粗晶工业纯钛进行了室温蠕变行为研究，其所测得的稳态蠕变速率与本实验测定的超细晶工业纯钛室温稳态蠕变速率见表 4^[17]。

从表中可以看出，超细晶工业纯钛室温稳态蠕变速率低于粗晶工业纯钛，抗蠕变性能优于粗晶工业纯钛。这是由于相对于粗晶工业纯钛，超细晶工业纯钛晶粒更加细小，晶界较多，位错在滑移的过程中容易遇到晶界的阻碍形成位错塞集，使得蠕变过程更加困难，从而使蠕变性能得到改善。

2.2 超细晶工业纯钛室温蠕变特性

超细晶工业纯钛室温稳态蠕变速率可由 Norton 方程表示：

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \quad (4)$$

式中， $\dot{\epsilon}$ 为稳态蠕变速率， σ 为外加应力， A 为与材料有关的常数， n 为蠕变应力指数。对式（4）两边取对数，得：

$$\lg \dot{\epsilon} = \lg A + n \lg \sigma \quad (5)$$

蠕变应力指数 n 表示蠕变速率与应力之间的关系。 n 的大小可以通过计算稳态蠕变速率与蠕变应力双对数曲线的斜率得到。图 2 表示稳态蠕变速率与蠕变应力的双对数曲线，对该曲线拟合得到蠕变应力指数

表 4 超细晶工业纯钛和粗晶工业纯钛的室温蠕变速率

Table 4 Creep rate of ultra-fine grained and coarse-grained CP Ti at room temperature

Material	$\sigma_{\text{creep}}/\sigma_s$	Creep rate/s ⁻¹
Coarse-grained CP-Ti ^[17]	0.8	8.6×10^{-6}
Ultra-fine grained CP-Ti	0.8	2.8×10^{-7}

$n=38$ 。一般常采用 Power-law 法则来判断蠕变变形机理，但本研究所测的超细晶纯钛室温蠕变应力指数 n 远远大于 7，说明 Power-law 法则不再适用。Q Zhao^[18] 等研究了 P92 钢室温蠕变行为，发现在高应力阶段应力指数 $n=19$ ，其蠕变变形机理是位错运动机理。A. Chatterjee 等^[19]通过纳米 Ni 的纳米压痕蠕变实验得出其应力指数 $n=21\sim 36$ ，认为纳米 Ni 内部存在的高密度晶界对蠕变有很重要的影响，晶界和位错的相互作用是其蠕变机理。Y. Liu 等^[20]对纳米高纯铜的室温纳米压痕蠕变实验研究表明，纳米铜合金的室温蠕变应力指数 $n=5\sim 50$ ，主要蠕变机理是位错运动。由于超细晶纯钛室温蠕变具有较高的应力指数，故位错滑移可能是超细晶纯钛室温蠕变的主要变形机理。蠕变变形机理主要有 3 种：位错蠕变机理、扩散蠕变机理和晶界滑动机理。在室温条件下，扩散蠕变和晶界滑动最不可能发生，因此超细晶工业纯钛室温蠕变变形行为主要依靠位错运动^[21]。位错运动有增殖和湮灭 2 种形式，位错增殖率和湮灭率与应力水平相关，在应力水平较低时，位错增殖率较小，位错湮灭占主要地位；当应力增大时，位错增殖率迅速提高，塑形变形产生的加工硬化占主导地位，从而导致较大的应力指数。

2.3 超细晶工业纯钛室温蠕变显微组织

图 3 为实验试样蠕变前后 TEM 形貌。从图 3a 中可以看出，超细晶纯钛蠕变前试样内部主要是位错缠结和位错胞，在晶界交汇处有部分亚晶产生，此时晶粒尺寸约 120 nm。工业纯钛经 ECAP+CR+旋锻变形

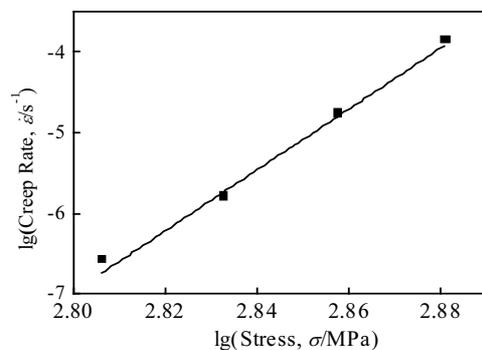


图 2 超细晶工业纯钛稳态蠕变速率与应力的对数关系

Fig.2 $\lg \dot{\epsilon} - \lg \sigma$ curve of ultra-fine grained CP Ti

后, 试样内部发生了剧烈塑性变形, 出现大量位错, 在变形过程中, 胞壁不断吸收位错, 胞壁处的位错密度越来越大, 最终形成取向差很小的亚晶界, 亚晶界逐渐转变成亚晶。图 3b~3e 分别是 720、680 和 640 MPa 蠕变后试样内部显微组织。可以看出, 随着应力增大, 晶粒内部位错密度逐渐增加。材料内部位错密度和流变应力的关系可以用式(6)来表示^[22]:

$$\tau = \alpha \mu b \rho^{1/2} \quad (6)$$

式中, τ 为外加切应力, α 是与材料相关的常数, μ 为剪切模量, b 是柏氏矢量, ρ 为材料内部位错密度。从式(6)中可以看出, 当外加应力增大时, 流变应力增加, 材料内部位错密度 ρ 增大。蠕变初始阶段, 试样内部位错在加载应力作用下开始运动, 并不断增殖, 此时蠕变速率很快, 随着蠕变过程的进行, 可动位错滑移遇到晶界阻碍变成不动位错, 蠕变速率降低。当应力增大时, 不动位错被激活变成可动位错重新开始滑移。宏观表现为蠕变速率增大, 蠕变量增加。

图 3d 和 3f 分别为超细晶纯钛 680、640 MPa 室温蠕变后部分显微组织放大图(如图中圆圈所示), 图 3f 显示晶粒内部位错正在向晶界滑移, 晶界附近的弯曲位错表示位错运动过程中遇到了晶界的阻碍。从图 3d 可以看出随着应力增大, 位错已经形成位错滑移带, 晶界处位错密度明显高于晶内, 表明位错滑移遇到了阻碍, 在晶界处形成位错塞集。通过透射照片观察可以发现, 蠕变后试样内部位错密度增大, 说明位错滑

移在蠕变过程中起重要作用。因此, 超细晶工业纯钛室温蠕变变形机理为位错滑移机理。

2.4 超细晶工业纯钛室温蠕变断口形貌

图 4 为超细晶工业纯钛在 720 和 760 MPa 应力下室温蠕变断口形貌。蠕变的断裂过程主要有微孔形核、长大和聚合 3 个阶段。图 4a 和 4c 是断口宏观形貌。可以看出, 蠕变断裂时试样发生了明显的缩颈, 形成“杯锥”断面, 断口表面为灰色的纤维状, 呈现典型纤维区、放射区、剪切唇特征。蠕变变形后期, 试样内部产生空洞, 空洞附近形成应力集中, 蠕变速率快速上升, 试样开始出现局部颈缩, 并在颈缩区域产生小的分散的孔洞, 这些空洞不断增加和扩大并聚合成微裂纹, 裂纹沿剪切面扩展至试样表面, 剪切面方向与拉伸轴线近似成 45°, 形成典型的“杯锥”断面。图 4b 和 4d 是断口微观形貌。可以看出蠕变断裂后, 断面存在大量等轴韧窝, 韧窝尺寸约为 1 μm , 这是典型的韧性断裂特征。在韧窝底部可以看到部分小孔洞, 这是裂纹的起源位置。分析可知, 位错在外加载荷作用下开始运动, 从而产生弹性形变能。当超细晶工业纯钛内的杂质元素与基体间的作用力低于弹性形变能时, 显微空洞开始形成, 大量的位错在外加载荷作用下向新形成的显微空洞运动, 使得显微空洞不断长大; 同时空洞之间的距离不断缩小, 最后空洞因彼此连接而发生断裂, 形成韧窝。

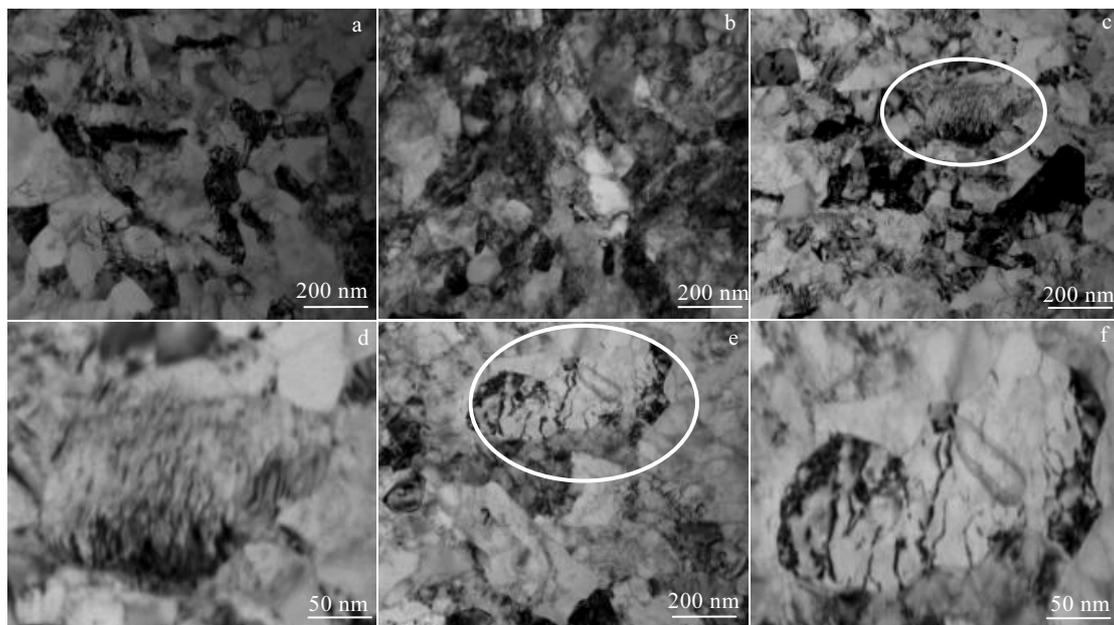


图 3 超细晶工业纯钛室温蠕变前后 TEM 组织形貌

Fig.3 TEM images of the ultra-fine grained CP Ti: (a) before creep; (b) 720 MPa; (c, d) 680 MPa; (e, f) 640 MPa

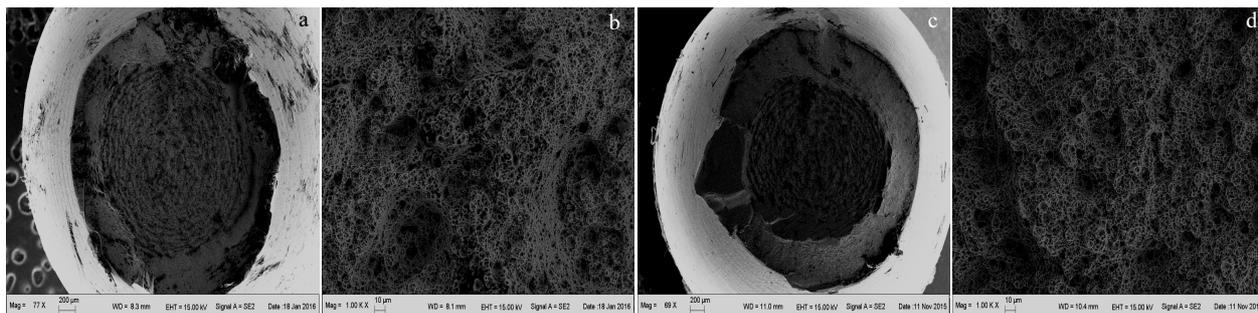


图 4 超细晶工业纯钛室温蠕变断口形貌

Fig.4 Creep fracture morphologies of the ultra-fine grained CP Ti at room temperature: (a, b) 720 MPa and (c, d) 760 MPa

3 结论

1) 在实验应力范围内, 随着应力增加, 超细晶工业纯钛室温稳态蠕变速率增大 ($2.8 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)。在实验条件下, 超细晶工业纯钛蠕变应力指数为 38, 具有良好的抗蠕变性能。

2) 在实验应力范围内, 超细晶工业纯钛室温蠕变变形机理为位错滑移机理。

3) 超细晶工业纯钛室温蠕变断裂形式为韧性断裂。

参考文献 References

- [1] Elias C N, Lima J H C, Valiev R *et al.* *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*[J], 2008, 60(3): 46
- [2] Valiev R Z, Semanova I P, Latysh V V *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(8): B15
- [3] Stolyarov V V, Zhu Y T, Lowe T C *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2001, A303(1-2): 82
- [4] Geetha M, Singh A K, Asokamani R *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2009, 54(3): 397
- [5] Raab G I, Utyashev F Z. *Materials Science Forum*[J], 2010, 667-669: 1159
- [6] Lee B S, Kim M H, Hwang S K *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2007, 448(5341): 1087
- [7] Wang Li(王力). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015
- [8] Stolyarov V V, Zhu Y T, Alexandrov I V *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2003, A343: 43
- [9] Fu Wenjie(付文杰). *Chinese Journal of Material Research* (材料研究学报)[J], 2008, 22(3): 303
- [10] Zhou Guo'an(周国安). *Powder Metallurgy Technology* (粉末冶金技术)[J], 1997(3): 178
- [11] Ma qiulin(马秋林), Zhang Li(张莉), Xu Hong(徐宏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 11
- [12] Kiessel W R, Sinnott M J. *Trans AIME*[J], 1953, 197: 331
- [13] Blum W, Li Y J, Breutinger F *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2007, 462(1-2): 275
- [14] Li Xuexiong(李学雄), Xia Changqing(夏长清), Qi Yanling(戚延龄) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1901
- [15] Feng Duan(冯端). *Metal Physics-Mechanical Properties of Metals*(金属物理学第三卷-金属力学性质)[M]. Beijing: Science Press, 1999: 548
- [16] Shanley F R, Dorn J E. *Mechanical Behavior of Materials at Elevated Temperature*[M]. New York: McGraw-Hill, 1961: 1
- [17] Li Zhanbin(李占斌). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2002
- [18] Zhao Q, Peng X K, Cong X Z *et al.* *Iron & Steel*[J], 2010, 45(9): 82
- [19] Chatterjee A, Srivastava M, Sharma G *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 130: 29
- [20] Liu Y, Huang C, Bei H *et al.* *Materials Letters*[J], 2012, 70: 26
- [21] Liu Xiaoyan(刘晓燕). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014
- [22] Vinogradov A Y, Stolyarov V V, Hashimoto S *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2001, 318: 163

Creep Behavior of Ultra-fine Grained CP Ti Processed by Combined Deformation at Room Temperature

Yang Xirong, Chen Xiaolong, Luo Lei, Liu Xiaoyan, Cai Wenhua

(Shaanxi Engineering Research Center of Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Ultra-fine grained commercially pure (CP) Ti with an average grain size of 120 nm was fabricated by equal channel angular pressing (ECAP) followed by cold rolling (CR) and swaging at room temperature. Uniaxial tensile creep tests, transmission electron microscope and scanning electron microscope were applied to investigate the creep behavior and mechanism of ultra-fine grained CP Ti. The results show that a significant creep deformation at room temperature occurs in the ultra-fine grained CP Ti. The steady creep rate increases ($2.8 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) as the creep stress increases (640~760 MPa). Ultra-fine grained CP Ti has a lower steady creep rate than the coarse-grained CP Ti at the same stress level, which indicates that ultra-fine grained CP Ti has higher creep resistance. The creep mechanism of ultra-fine grained CP Ti is dislocation movement, and the creep fracture morphology of ultra-fine grained CP Ti exhibits ductile fracture with dimples.

Key words: ultra-fine grained; commercially pure Ti; creep; stress exponent; dislocation slip

Corresponding author: Yang Xirong, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: lazy_yxr@qq.com