

V-4Cr-4Ti/Ti 扩散连接的初步研究

张高伟, 韩文妥, 崔丽娟, 万发荣

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 利用锻造加工进行了 V-4Cr-4Ti/Ti 两种材料的扩散连接, 并通过 OM, SEM, EDS, 剪切实验等手段初步分析和研究了扩散接头的微观结构及其结合强度。微观结构分析结果表明, 扩散接头平滑无缺陷, 其总宽度约为 100 μm , 并明显地分为 I、II 两部分: 靠近 Ti 基体侧的 I 区较宽, 由致密的针状魏氏组织组成; 靠近 V-4Cr-4Ti 合金一侧的 II 区是宽度均匀的 β -Ti 带状组织, 其宽度只有 I 区的一半左右。根据材料基体和扩散接头的硬度分布规律, 可以将它们进一步分为 A~F 6 个区域, 其中 C 区的硬度最高, 其与钛基体交界区域的最大硬度高达 3320 MPa, 远高于基体材料的硬度 (钛基体的平均硬度为 1900 MPa, 钒合金基体为 2580 MPa), 而 E 区的硬度较低, 最低仅为 1820 MPa。剪切实验结果表明, 扩散接头的抗剪切强度大于 165.2 MPa, 且断裂发生在靠近扩散接头的钛基边界区域, 这里同时也是硬度最大的区域, 可能是钛基体在冷却过程中发生相变而导致局部区域应力集中所造成的。

关键词: V-4Cr-4Ti/Ti 扩散连接; 锻造加工; 断面形貌; 剪切强度

中图分类号: TG316.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1537-06

钒基合金-液态锂自冷包层 (简称 V-Li 包层) 是一种很有吸引力的液态氦增殖包层, 具有服役温度高, 中子辐照活化性低, 抗辐照肿胀, 结构简单, 氦提取系统可以设置在反应堆堆外等显著优点^[1-6]。然而, V-Li 包层中存在的磁流体动力学压降 (Magnetohydrodynamics pressure drop, 简称 MHD 压降) 仍然是一个亟待解决的问题^[7]。MHD 压降是指液态金属在导体管道内流动时因与反应堆中的强磁场发生作用而在导体管壁和液态金属之间产生感应电流回路, 进而产生一个与液态金属流动方向相反的安培阻力。MHD 压降的存在不仅会大大降低聚变堆的运行效率, 改变液态金属的流速而影响到热的传导^[7,8], 还会使结构材料存在强度问题^[9]。目前, 解决 MHD 压降的常用方法就是在液态金属流通的管道内表面制备一稳定的绝缘涂层^[10,11]。同时, 绝缘覆层的存在还可以解决液态锂在高温下对结构材料的腐蚀问题。

AlN 与液态锂有很好的相容性, 是一种很有潜力的候选绝缘材料^[12-15]; 还有研究表明, AlN 也有较好的阻氦能力^[16]。但研究中也发现^[14,15], 当钒基合金与 AlN 在液态锂中共存时, 其稳定性在 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上会显著降低; 而当液态锂中没有钒基合金存在时, AlN 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下还能表现出优异的稳定性。分析认为^[15], 钒基合金与液态锂共存时会吸收并降低液态锂

中 N^{3+} 的浓度, 这会破坏 AlN 的电离平衡, 从而造成 AlN 涂层的分解, 且温度越高影响越明显。对于单层 AlN 涂层, 无论在制备还是服役的过程中都很容易产生空洞、裂纹等缺陷^[17], 而这些位置也最易受到腐蚀, 一旦液态锂会通过这些缺陷与钒合金基体接触, 就会引起 AlN 的分解, 因此, 复合绝缘涂层的研究工作显得十分必要, 目前已有多起相关报道^[18,19]。研究者制备出了将绝缘材料 (如 AlN, Er_2O_3 等) 作为中间层, 纯金属材料 (如 Cr, V 等) 作为表层的双层绝缘涂层。这种 “V-alloy/insulator/metal” 结构的复合涂层材料表现出了较好的稳定性和足够的电阻率, 但也存在制备困难、无法实现原位制备及原位修复等缺点。为避免以上问题, 本作者提出了 “V-alloy/Ti/AlN” 结构的复合绝缘涂层。具体就是在钒合金表面制备 “Ti+AlN” 复合绝缘涂层, 其中表层的 AlN 层起绝缘作用, 而中间 Ti 层将钒合金和 AlN 层隔离开来。选择金属钛作为中间层, 主要基于以下几方面的原因: (1) Ti 层在高温条件下会与 AlN 发生反应生成 TiN, 而 TiN 在液态锂中要比 AlN 更为稳定^[20], 因此, 即使 AlN 层出现破损时, TiN 层可以作为隔离层以避免液态锂与钒合金的直接接触; (2) 采用表面渗铝、氮化等手段可以在钛层表面实现 AlN 涂层的原位制备及原位修复^[21,22]; (3) V-Ti 相图表明^[23], 钒、钛 2 种金属在高温下可以无限

收稿日期: 2017-05-20

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展专项资助 (2014GB120000)

作者简介: 张高伟, 男, 1987 年生, 博士生, 北京科技大学材料科学与工程学院材料物理与化学系, 北京 100083, E-mail: gaoweizh508@163.com

固溶,且冷却过程中也不会形成脆性的金属间化合物,即钒合金和金属钛在理论上具有很好的扩散连接性;

(4) 钛的热膨胀系数介于钒合金和 AlN,可以降低复合层的内应力^[24,25]。

作为中间过渡层,钛金属层与钒合金基体需要满足一定的连接强度,而目前并未看到相关报道。本实验以 V-4Cr-4Ti 合金铸锭及纯钛棒材为原材料,采用锻造加工工艺初步研究这两种材料的连接特性。

1 实 验

实验所用的钒合金铸锭经非自耗真空电弧炉熔炼而得,其名义化学成分为 V-4Cr-4Ti (质量分数, %),使用的纯钛则是购买的成品棒材,牌号为 TA2,其纯度大于 99.5%。一般地,为了避免钒合金在加工过程中发生剧烈的氧化行为,会将加工试样密封在金属(如不锈钢等)制作的包套内^[26]。由于本实验研究钒合金与钛的可连接性,因此,本研究中将金属钛加工为相应的包套。试样制备及加工的具体步骤如下:将钒合金铸锭车削加工为表面光洁的棒材,将钛棒材加工为内径比钒合金棒外径稍大的管材(使二者装配时不会过于困难,且内部间隙也不会过大),作为包套使用,其壁厚为 8 mm。钛包套和钒合金棒材经丙酮、乙醇超声波清洗、干燥处理;然后,将二者组装,并对包套的两端用钛板进行真空密封焊接。根据扩散焊接理论^[27,28],扩散温度一般设定为 $0.6\sim 0.8) T_m$ 。本实验中设定的锻造温度区间为 1150~950 °C。试样锻造前在保温炉(炉温保持为 1150 °C)中保温 2 h,然后使用不同内径的模具经多次锻造加工而成,具体而言,试样的直径由最初的 $\Phi=45$ mm 依次经内径为 42, 39, 36, 33, 29 的锻造模具锻造加工,每次锻造(对应一个模具)时间都在 4~5 min 左右(防止试样温降过大),然后再回炉升温,每次回炉时间在 10 min 左右,锻造之后将样品在 820 °C 保温 1 h,然后空冷至室温。试样的锻造加工示意图如图 1 所示。事实上,纯钛的线性膨胀系数较钒合金稍小,如它们在 100~700 °C 范围内的膨胀系数分别为:8.7~10.0 (钛^[24])和 9.3~11.4 (以 V-5Cr-5Ti 合金为例^[29])。这表明,在锻造温度区间(1150~950 °C),位于试样内部的钒合金会有比钛包套更大的膨胀性,使得试样内部扩散界面间的空隙变得更小。当然,试样主要依靠锻造加工使得接触界面达到原子级别的接触,满足界面处原子大规模扩散的条件。第 1 次锻造加工就使得钒合金/钛接触界面在理论上达到原子级别,此后的试样无论在锻造还是保温过程中始终处于很高的温度,即钒合金/钛接触界面拥有较为充足的时间进行扩散。随后,将锻造加工好

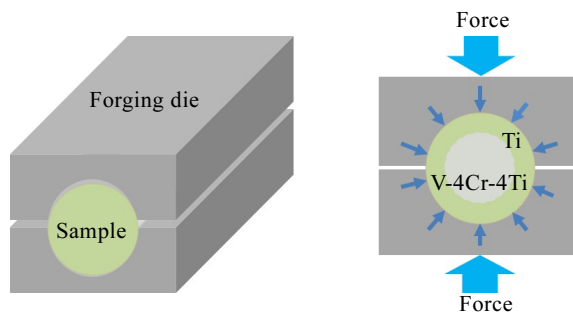


图 1 锻造加工示意图

Fig.1 Schematic diagram of hot forging process

的钛包钒试样(以下简称为试样)线切割为 5 mm 厚的圆形截面样品(以下简称为样品)。所有样品在观察和分析之前分别进行砂纸打磨,抛光,丙酮超声波清洗,干燥。为了更好地了解扩散接头的组织结构,对试样的部分区域的扩散界面进行了金相腐蚀,腐蚀液的成分及配比(体积比)为 $\text{HNO}:\text{HF}:\text{CHCOOH}=1:1:3$,腐蚀时间约为 10 s。在未经腐蚀的扩散界面区进行了显微硬度的测试。为了尽可能获得准确和可信的实验结果,所选区域均干净、平滑无缺陷,具有典型性。

金相组织的观察使用(OLIMPUS BX51M)金相显微镜。扩散接头的微观形貌、剪切断口的形貌以及相应的元素分析均由聚焦离子束场发射扫描电子显微镜(型号:Zeiss Auriga)及其配置的能谱仪来完成。扩散接头的显微硬度测定在硬度仪(型号:沃伯特 430-SVD)上进行,载荷为 1.96 N,加载时间为 15 s。剪切实验在微电子万能试验机(型号:WDW-200D, 200 kN)上进行,剪切速率为 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 扩散界面的微观结构

图 2 是腐蚀得到的典型的 V-4Cr-4Ti/Ti 扩散界面。扩散区左侧是纯钛基体(简称为钛基),右侧是钒合金基体(简称为钒基)。易知,扩散界面的总宽度为 100~110 μm ,并分为明显的左右两部分,分别称为 I 区和 II 区。扩散过渡区 I、II 各有特点:I 区宽度为 60~70 μm ,由细长而密集的针状组织组成,其靠近钛基体一侧的边界参差不齐,邻近 II 区的边界则较为平直;而 II 区似乎并未受到腐蚀的影响,呈宽度均匀的浅色带状区域,其宽度约为 I 区的一半。该扩散界面形貌与纯钛(或钛合金)/不锈钢的扩散界面十分相似^[30,31]。类似地,作者认为这是由于 V-4Cr-4Ti 合金中 β 相稳定元素 V、Cr 等向钛基体的扩散以及后来的

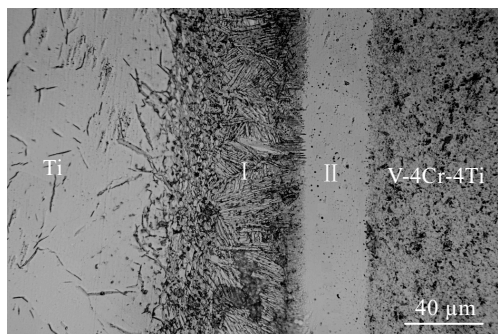


图2 扩散接头的金相组织

Fig.2 Metallographic microstructure of the diffusion joint

空冷处理^[30-33],使得扩散界面形成了包含针状 α -Ti和 β -Ti的魏氏组织区(I区),以及V含量更高(因靠近钒合金基体)的耐腐蚀的 β -Ti带状区(II区)。

利用扫描电子显微镜分析了扩散接头及其附近的元素分布情况,如图3所示。线扫描结果表明,扩散区的左侧是钛基,右侧是钒基;扩散区也可较为明显地分为左右两部分,左侧I区颜色同样较右侧II区要深一些;主要合金元素的含量变化曲线开始变化的位置便是扩散区域的边界,可知扩散区的总宽度为100 μm 左右,且扩散区左右两区的宽度及边界特征均与金相组织结果一致,比如元素变化曲线均在靠近钒基的某一位置发生了突变,该位置就是金相侵蚀得到的扩散接头靠近钒基一侧的扩散边界,如图3所示。扩散接头区域内元素过渡平滑,并未看到空洞、裂纹等缺陷存在。

2.2 扩散界面的显微硬度

V-4Cr-4Ti/Ti接头的形成是2种材料中的原子相互扩散的结果,因此,扩散区域处的元素分布也会不同于基体材料,相应也就会表现出不同的硬度特征。作者测试了材料基体及扩散接头区域硬度的分布情况,认为可以将其分为A, B, C, D, E, F 6个区域,

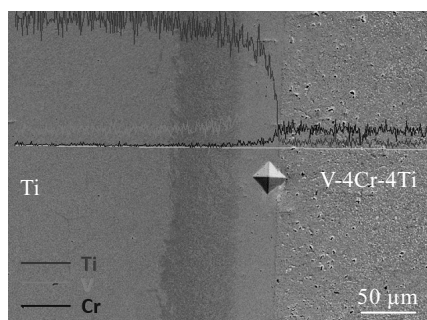


图3 扩散接头的SEM线扫描结果

Fig.3 SEM-EDS line scanning analysis across the diffusion joint

如图4所示,其中A区代表钛基体,C区是扩散接头的I区,D区是扩散接头的II区,F区代表钒合金基体,B、E区分别为中间过渡区域。测试结果表明,A区(钛基体)、F区(钒合金基体)的平均硬度分别为1900和2580 MPa;C区(I区)靠近钛基体边界区域的硬度最大,平均值高达3320 MPa;B区的平均硬度介于A区和C区;D区(II区)的硬度最高约为2500 MPa;E区的平均硬度较低,其最低硬度仅为1820 MPa。

2.3 扩散接头的结合强度

复合材料的结合强度与材料的使用寿命息息相关。在相同的工作环境下,接头的质量越好,越能延缓界面的分离,从而也就拥有更长的服役寿命,所以,评价和表征复合材料界面结合性就显得尤为重要。评价复合材料结合强度的方法有很多^[34],定性的方法包括冲击试验、弯曲试验等,定量的方法包括剪切试验、剥离试验等;此外,还有无损检测等手段。

考虑到试样的截面形状,作者采用推剪实验来定量分析扩散接头的结合强度^[31,32],剪切装置如图5所示。其工作原理为:装置的下半部分是中空的柱体,其内径略大于剪切试样心部钒合金的直径,起到支撑

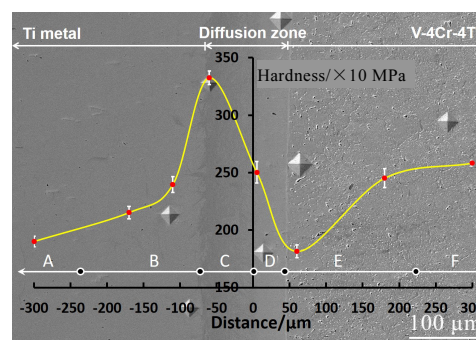


图4 扩散接头区域的硬度分布

Fig.4 Vickers hardness distribution of diffusion joint

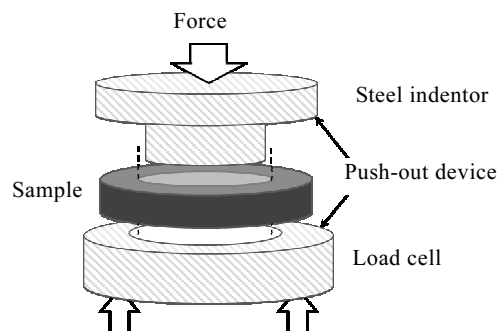


图5 剪切样品及剪切装置示意图

Fig.5 Samples and schematic diagram of shear test^[35,36]

试样的作用；装置的上半部有一圆形截面压头，其直径略小于试样心部钒合金的直径，起施加压力的作用；实验过程中，剪切装置可以将外部施加的压力转化为剪切力，并作用到剪切试样心部，由于剪切试样外部的钛包套受到了支撑作用而无法移动，当外力达到一定值，试样心部的钒合金就会在巨大的剪切力作用下与外侧的金属钛发生分离；由于施加的外力与剪切界面平行，因此，可以根据试样在剪切实验过程中的受力情况及剪切断面面积求得扩散接头的抗剪切强度（结合强度），即有：

$$\tau = \frac{P}{A} = \frac{P}{\pi D h} \quad (1)$$

式中： τ 是抗剪切强度（MPa）； P 是最大载荷（N）； A 为样品的剪切面面积（mm²）， h 为样品厚度（mm）， D 为样品心部钒合金棒材的直径（mm）。

剪切实验过程中，1# 样品部分扩散界面发生断裂时实验结束，而 2# 样品则是因样品心部的钒合金截面心部发生了破裂而导致实验终止，扩散界面处并未发生断裂，如图 6 中白色箭头所示。根据公式(1)可以计算得到 1#、2# 2 个试样的抗剪切强度分别为 141.8 和 165.2 MPa。考虑到剪切试样的开裂位置，可以断定 2#试样的实际抗剪切强度应该大于 165.2 MPa。

2.4 剪切实验结果分析

剪切试验后，对试样的断裂位置及剪切断面进行了观察和分析。可知，试样的断裂位置位于扩散接头靠近钛基的边界附近，如图 7 所示。再结合硬度的分布规律可知，断裂带所处的位置正是最大硬度所在的

区域。低倍下的剪切断面形貌显得较为平整，如图 8a、8b 所示，能谱分析结果表明，钒合金一侧断面的钛含量几乎达到了百分之百，即断裂发生在靠近扩散区的钛基体侧。作者认为，由于试样的加工温度区间（1150 ~950 °C）高于纯钛的相变温度（882 °C）；在样品的锻造加工过程中，作为包套的金属钛是以体心立方的晶体结构存在，与钒合金有相同的晶体结构；锻造之后，金属钛（包套）在冷却过程中发生了相变，其晶体结构由体心立方结构转变为密排六方结构，钛原子也因相变而发生了重新排列。因晶体结构的转变，使得钛基与扩散界面的过渡区域产生了较大的应力集中，而塑性显著降低，并以很高的硬度表现出来，因此该处最易发生断裂。在更高倍下可以发现，断裂截

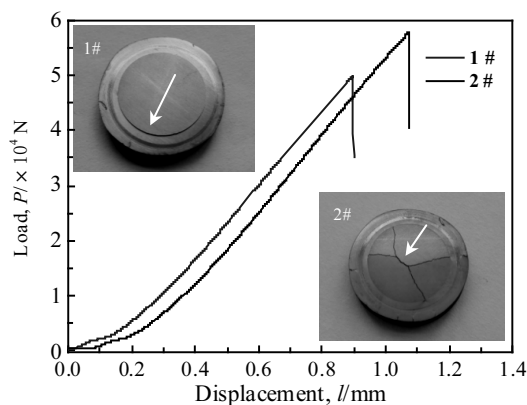


图 6 剪切样品的应力-位移曲线及断裂情况

Fig.6 Load-displacement curves of the samples for shear test

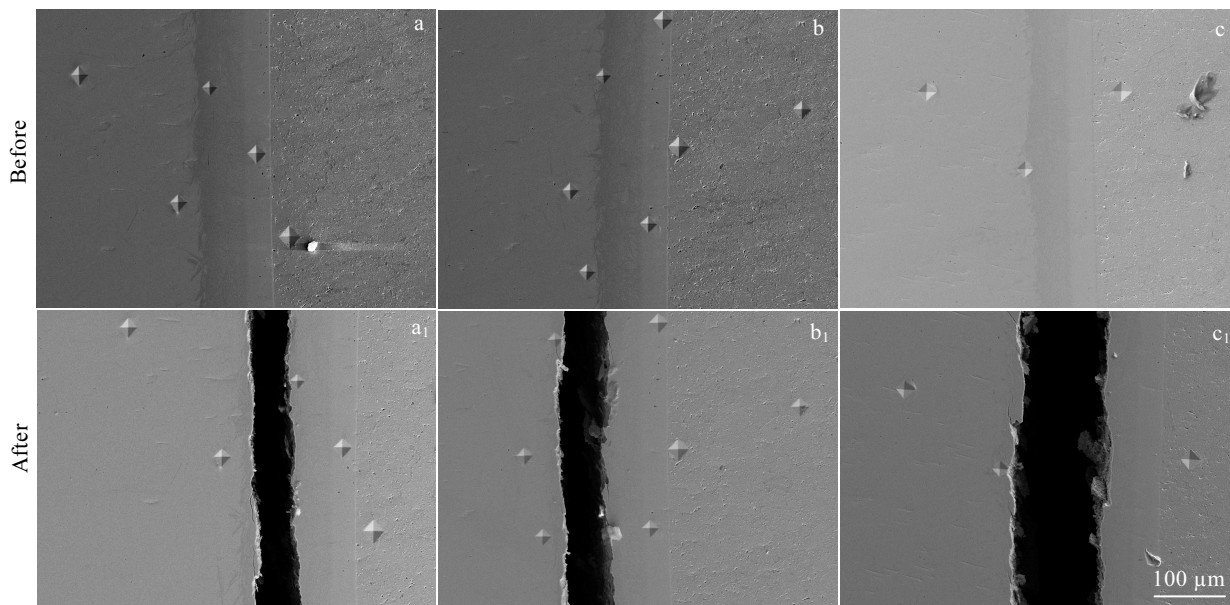
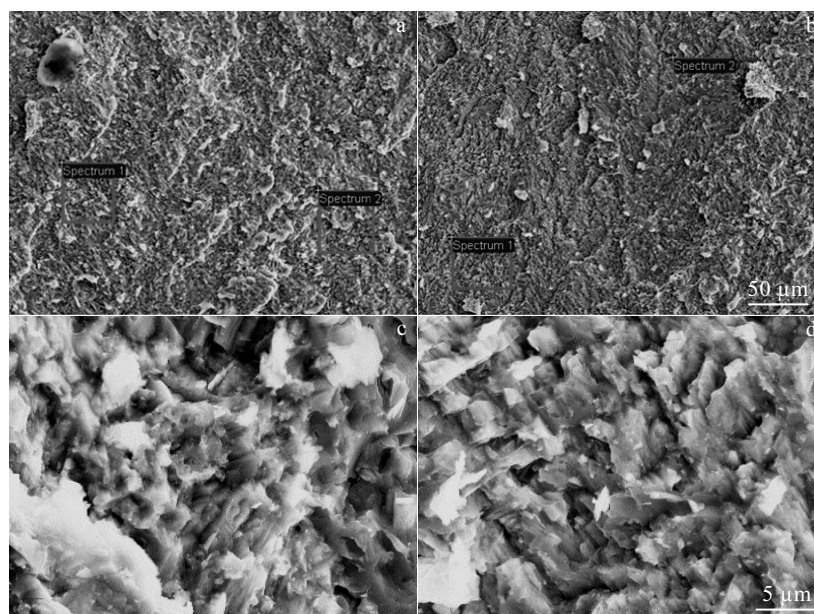


图 7 扩散接头的断裂位置

Fig.7 Fracture positions of bonding joint before (a~c) and after (a1~c1) shear test



Element content	Fig.8a		Fig.8b	
	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 1	Spectrum 2
Ti content, $\omega/\%$	100	100	96.76	97.00
V content, $\omega/\%$	0	0	3.24	3.00
Cr content, $\omega/\%$	0	0	0	0
Totals, $\omega/\%$	100	100	100	100

图8 钒基一侧断面的表面形貌及能谱分析

Fig.8 Morphologies and EDS analysis of fracture surface on the side of V-4Cr-4Ti alloy: (a, b) low magnification, (c, d) high magnification

面的表面组织发生了一定的塑性变形，并不是典型的脆性断裂，如图 8c, 8d 所示。

3 结 论

1) 锻造加工得到的 V-4Cr-4Ti/Ti 扩散接头平滑无缺陷；扩散界面的总宽度达到了 100 μm 左右，并可以分为两部分，即由针状魏氏组织组成的 I 区，以及较窄的由 β -Ti 相组成的 II 区，且 I 区宽度约为 II 区的 2 倍。

2) 扩散接头及附近区域按照硬度的分布规律可以进一步分为 A~F 6 个区域，其中 C 区硬度的平均值最大 (3320 MPa)，E 区的最小 (1820 MPa)；钒合金基体的平均硬度为 2580 MPa，钛基体为 1900 MPa。

3) 剪切实验结果表明，扩散接头的抗剪切强度大于 165.2 MPa，断裂发生在靠近扩散接头的钛基边界区域，且该位置同时也是硬度值最大的区域，分析认为这是由于钛基在冷却过程中发生相变导致过渡界面应力集中所造成的；另外，剪切断面的组织在断裂前发生了一定的塑性变形，即该断裂方式并不是典型的脆性断裂。

参考文献 References

- [1] Mattas R F, Smith D L, Reed C B *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 1998, 39-40: 659
- [2] Gohar Y, Majumdar S, Smith D L. *Fusion Engineering and Design*[J], 2000, 49-50: 551
- [3] Smith D L, Billone M C, Natesan K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2000, 18: 213
- [4] Jones R H, Heinisch H L, McCarthy K A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 271-272: 518
- [5] Kirillov I R, Danilov I V, Sidorenkov S I *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 1998, 39-40: 669
- [6] Malong S, Mattas R. *Fusion Engineering and Design*[J], 1995, 27: 399
- [7] Barleon L, Casal V, Lenhart L. *Fusion Engineering and Design*[J], 1991, 14: 401
- [8] Miyazaki K, Inoue H, Kimoto T *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 1986, 23: 582
- [9] Xu Fu(徐 复). *Advances In Mechanics(力学进展)*[J], 1994, 24(3): 301

- [10] Singh R N. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1976, 59: 112
- [11] Liu Y Y, Smith D L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1986, 141-143: 38
- [12] Natesan K, Reed C B, Rink D L *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 258-263: 488
- [13] Vertkov A V, Evtikhin V A, Lyublinski I E. *Fusion Engineering and Design*[J], 2001, 58-59: 731
- [14] Suzuki A, Muroga T, Pint B A *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2003, 69: 397
- [15] Pint B A, DeVan J H, DiStefano J R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 1344
- [16] Wang J, Li Q, Xiang Q Y *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2016, 102: 94
- [17] Pint B A, Tortorelli P F, Jankowski A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329-333: 119
- [18] Vitkovsky I V, Gorunov A V, Engelko V I *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2002, 61-62: 739
- [19] Pint B A, Moser J L, Jankowski A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370: 1165
- [20] Muroga T, Pint B A. *Fusion Engineering and Design*[J], 2010, 85: 1301
- [21] Khoshhal R, Soltanieh M, Mirjalili M. *Iran J Materials Science and Engineering*[J], 2010, 7(1): 24
- [22] Okumiya M, Tsunekawa Y, Sugiyama H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 200(1-4): 35
- [23] Murray J L. *Bulletin of Alloy Phase Diagram*[J], 1981, 2: 48
- [24] Yaggee F L, Gilbert E R, Styles J W. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1969, 19: 39
- [25] Yim W M, Paff R J. *Journal of Applied Physics*[J], 1974, 45: 1456
- [26] Potapenko M M, Drobishev V A, Filkin V Y *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 233-237: 438
- [27] Казаков H X. Translated by He Kangsheng(何康生), Sun Guojun(孙国俊). *Material Diffusion Welding*(材料的扩散焊接) [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1982
- [28] Fang Hongyuan(方洪渊), Feng Jicai(冯吉才). *Interface Behavior Materials in the Process of Connection*(材料连接过程中的界面行为) [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005
- [29] Zinkle S J. *Prog Report for Period Ending*, DOE/ER-0313/23[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Lab, 1997
- [30] Bhanumurthy K, Kale G B. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1993, 12(23): 1879
- [31] Ghosh M, Chatterjee S. *Materials Characterization*[J], 2002, 48(5): 393
- [32] Gil F J, Ginebra M P, Manero J M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 329: 142
- [33] Wu Chengjian(吴承建), Chen Guoliang(陈国良), Qiang Wenjiang(强文江) *et al.* *Metal Material Science*(金属材料学第二版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 232
- [34] Li Long(李 龙), Zhang Xinjin(张心金), Liu Huiyun(刘慧云) *et al.* *Journal of Wuhan University of Science and Technology* (武汉科技大学学报)[J], 2013, 36(3): 195
- [35] Dezellus O, Milani L, Bosselet F *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2008, 43: 1749
- [36] Liu J C, Hu J, Nie X Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 635: 70

Preliminary Study on Diffusion Bonding of V-4Cr-4Ti/Ti by Hot Forging Process

Zhang Gaowei, Han Wentuo, Cui Lijuan, Wan Farong

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The diffusion bonding of V-4Cr-4Ti alloy and commercially pure titanium was performed by a hot forging process. The interface microstructure and bonding strength of the diffusion joint were analyzed by OM, SEM, EDS, and shear test. According to OM and SEM analysis, the diffusion joint is about 100 μm wide in total. It presents a smooth diffusion interface without any defects, and can be divided into two zones with different widths and microstructures: zone I is the needlelike Widmanstätten α - β structure consisting of β -Ti and α -Ti, while zone II is a solid solution of V and Cr in Ti, which is caused by the interdiffusion of the strong β -stabilizers V and Cr in the V-4Cr-4Ti alloy into the Ti matrix. According to the Vickers hardness distribution of the substrates and the diffusion joint, it can be divided into six regions (A, B, C, D, E and F). The region C near the boundary of Ti substrate has the highest hardness of 3320 MPa, and the region E close to the region D has the lowest hardness (1820 MPa), while the average hardness of the Ti substrate and V-4Cr-4Ti alloy is 1900 MPa and 2580 MPa, respectively. The shear test result shows that the actual shear strength of diffusion joints is higher than 165.2 MPa, and the fracture occurs at the transitional interface between the titanium substrate and the diffusion joint, which is mainly ascribed to the stress concentration caused by the phase transition of the Ti substrate in the cooling process.

Key words: V-4Cr-4Ti/Ti diffusion bonding; hot forging process; fracture surface microstructure; shear strength

Corresponding author: Wan Farong, Professor, Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333724, E-mail: wanfr@mater.ustb.edu.cn