

铁素体不锈钢中铜析出相的长大和晶体结构演化规律研究

尹鸿祥¹, 吴毅¹, 张关震¹, 李翔¹, 张澎湃¹, 赵爱民²

(1. 中国铁道科学研究院集团有限公司, 北京 100081)

(2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 为研究铁素体不锈钢中铜析出相的析出过程和晶体结构演化规律, 采用原子探针层析技术 (APT) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察了铜析出相的长大过程。结果显示: 随着时效时间的延长, 富铜相尺寸增大, 数量密度降低, 析出相形状由最初的球状转化为椭球状, 最后成为杆状。析出相长大曲线可以拟合为 $\bar{r}_v = 2.45t^{1/3} - 4.46$, 符合 Ostwald 熟化规律。

9R 结构与基体的取向关系为 $(\bar{1}\bar{1}4)_{9R} // (011)_{\alpha-Fe}$, $[\bar{1}10]_{9R} // [11\bar{1}]_{\alpha-Fe}$ 。本实验钢含铜析出序列为 $bcc \rightarrow 9R \rightarrow 3R \rightarrow fcc$ 。

关键词: 超纯铁素体不锈钢; 铜析出相; Ostwald 熟化; 晶体结构

中图分类号: TG142.71; TG156.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0658-06

H1N1、埃博拉病毒和新型冠状病毒等引发的公共卫生事件引发全球恐慌。切断传播途径是抑制病菌扩散的重要途径, 而接触传播是病菌感染的主要途径之一。因此, 有必要用抗菌材料制作人们经常使用的工具或物品。低成本铁素体抗菌不锈钢兼具结构材料和抗菌功能材料的双重特点, 可广泛用于卫生洁具和家电厨具等场所^[1-6]。

研究不锈钢中含铜相的析出规律是分析铜抗菌性能的基础。多年来对铜析出过程的认识是随着检测技术的不断进步而逐渐深入的。人们利用各种技术诸如场离子显微镜 (FIM), 高分辨透射电镜 (HRTEM), X 射线吸收技术如 EXAFS 和 XANES 等进行观察研究^[7]。Goodman 等^[8]通过早期原子探针的工作, 表明时效初期沉淀颗粒的成分约为 50% 的含铜量, 析出相的最小颗粒不到 1 nm, 与它的临界形核尺寸 0.7 nm 相差不大。Othen 等^[9]利用高分辨电子显微镜和透射电镜对 Fe-Cu 和 Fe-Cu-Ni 合金等温时效过程中铜析出相随颗粒长大而发生的结构变化进行了研究。Miller 等^[10]和 Glade 等^[11]研究表明, Mn 元素增加富铜相的数量密度, 减小析出相的尺寸。Jiao 等^[12]设计了一种 NiAl 和 Cu 复合析出强化钢。通过 APT 分析技术研究了高 Ni/Cu、Al/Cu 比钢中 AlNi 和 Cu 的复合析出机制。Maruyama 等^[13]利用 DSC 分析和 TEM 观察发现, 在稳定的 fcc 铜相形成以前, 有铜偏聚区、bcc 结构和 9R 结构存在。

最近一些研究者的研究^[14,15]也表明: 含铜钢中 Cu 的析出过程中不仅会有体心立方结构的偏聚区、面心立方结构 ϵ -Cu, 以及 3R 和 9R 结构, 而且中间还会出现 2H 结构等。铜在过饱和铁素体中的沉淀贯序的研究尚不成熟, 存在不同的观点。有人认为存在固溶体 $\rightarrow$ 9R 结构 $\rightarrow$ 3R 结构 $\rightarrow$ ϵ -Cu。近期的研究表明, 其沉淀贯序为富铜偏聚区的过饱和 α 固溶体 (bcc) $\rightarrow$ 铁素体基体 + 富铜 G.P 区 $\rightarrow$ 铁素体基体 + 过渡相 (类 B2) $\rightarrow$ 铁素体基体 + ϵ -Cu 相。究竟铜在过饱和铁素体中的沉淀贯序如何, 目前还有待更深入研究。而且对超纯高铬不锈钢 ((C+N) 含量 $\leq 150 \mu\text{g/g}$, Cr 质量分数 $\geq 19\%$) 中铜 (Cu 质量分数 $\geq 1.0\%$) 的析出行为鲜见报道。因此, 本工作研究了高铜 (约 1.5%) 超纯铁素体不锈钢中铜析出相随退火时间的长大过程和晶体结构演化规律。

1 实验

实验钢采用 25 kg 真空中频感应炉冶炼, 为使钢获得优良的抗菌性能, 添加质量分数 1.5% 左右的铜。为提高耐蚀性, 采用高铬含镍设计。为提高不锈钢的耐蚀性和成形性, 运用铌钛双稳定超纯化设计, 严格控制碳、氮含量。其成分如表 1 所示, (C+N) 含量 $\leq 150 \mu\text{g/g}$ 。经剥皮后, 将铸锭加热到 1100 °C 保温 2 h 后开锻, 终锻温度为 850 °C, 锻坯尺寸 150 mm $\times$ 150 mm $\times$ 40 mm。将锻件加热至 1250 °C 保温 2 h, 开轧温

收稿日期: 2020-03-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0304600)

作者简介: 尹鸿祥, 男, 1986 年生, 博士, 副研究员, 中国铁道科学研究院集团有限公司金属及化学研究所, 北京 100081, 电话: 010-51849354, E-mail: yhxllloy1314920@yeah.net

表1 实验钢化学成分

Table 1 Chemical composition of the experimental steel (wt%)										
C	Si	Mn	Nb	Ti	Cr	Ni	Cu	N	P	S
0.0060	0.49	0.10	0.16	0.13	21.2	0.31	1.52	0.0055	0.016	0.006

度 1100 °C, 经 6 道次从 40 mm 热轧至 4 mm, 900 °C 终轧, 然后水冷至 670 °C, 模拟卷曲。

热轧板经 980 °C 退火 3.5 min, 酸洗打磨后冷轧至 1.2 mm, 线切割后在连续退火模拟机上进行模拟连续退火。以 20 °C/s 速度加热至 970 °C, 固溶保温 5 min, 以 20 °C/s 空冷至室温; 而后再将试样以 20 °C/s 速度加热至 800 °C, 分别保温 10、30、60、180、600 和 2400 s, 随后以 20 °C/s 速度冷却至室温, 如图 1 所示。线切割切取试样分别进行原子探针层析 (APT)、透射电镜 (TEM) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察。

原子探针层析 (atom probe tomography, APT) 分析在 LEAP3000HRTM 设备上完成。视场最大为 150 nm, 空间分辨率横向为 0.2 nm, 深度方向为 0.1 nm。收集到的数据采用 IVAS 3.6.0 软件包进行处理。线切割试样尺寸 0.5 mm×0.5 mm×20 mm, 采用电解抛光的方法制成曲率半径小于 100 nm 的针尖状样品进行测试。采用 Tecnai G2 F30 S-TWIN 型场发射高分辨透射电镜进行铜析出相的观察, 试样采用双喷减薄方法制取。

2 结果与讨论

2.1 APT 分析铜析出相尺寸和分布 (≤60 s)

退火时间较短时, 由于析出相较小, 受透射电镜分辨率限制, 采用 APT 分析技术对析出相的数量密度 N_v 和平均等效半径 R_p 2 个参数进行表征和分析。析出相数量密度 N_v 和平均等效半径 R_p 的计算公式分别为^[16]:

$$N_v = \frac{N_p \zeta}{n_a \Omega} \quad (1)$$

$$R_p = \sqrt[3]{\frac{3n_p \Omega}{4\pi \zeta}} \quad (2)$$

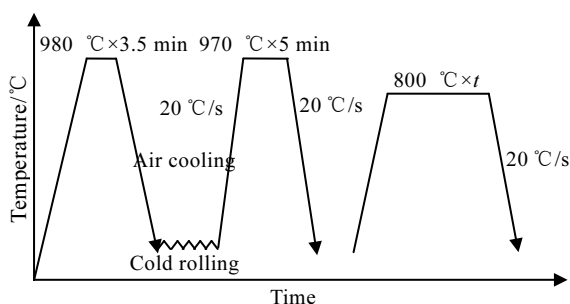


图1 实验钢热处理工艺图

Fig.1 Schematic diagram of heat treatment of the sample

式中, N_p 是分析体积中检测到的富铜相的数量; ζ 是 APT 的探测重构系数, 一般取 0.6; n_a 为分析体积内收集到的原子总数; Ω 为原子的平均体积, 对体心立方结构的 Fe 来说, 此值为 $1.178 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ 。 n_p 为富铜相中包含的原子数; π 为圆周率, 取 3.14。

图 2 为实验钢 800 °C 不同退火时间 ($\leq 60 \text{ s}$) 的铜原子分布图。图 2a 为 800 °C 退火 0 s, 即只进行 970 °C 固溶处理的铜原子分布图。分析体积为 $288 \text{ nm} \times 74 \text{ nm} \times 76 \text{ nm}$, 可以看到基体中铜原子均匀分布, 未检测到富铜相。说明 970 °C 固溶 5 min 时, Cu 原子已经完全固溶于基体, 固溶退火工艺选择是合理的。图 2b 为固溶处理后, 800 °C 退火 10 s 的铜原子分布图。检测到 237 个纳米富铜相, 形貌为球形, 尺寸主要分布于 0.50~0.55 nm。此时纳米富铜相应处于形核初期, 计算所得富铜相的数量密度为 $4.8 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ 。图 2c 为固溶处理后, 800 °C 退火 30 s 的铜原子分布图, 检测到 8 个纳米富铜相, 形貌为球形, 析出相的等效半径在 0.45~7.5 nm 之间, 平均半径为 2.96 nm, 计算所得富铜相的数量密度为 $1.7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 。富铜相已经处于长大粗化阶段。图 2d 为固溶处理后, 800 °C 退火 60 s 的铜原子分布图。检测到 15 个纳米富铜相, 形貌为椭球状, 析出相的等效半径在 5.0~7.5 nm 之间, 平均半径为 6.5 nm, 计算所得富铜相的数量密度为 $1.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 。因此随着时效时间的延长, 富铜相尺寸增大, 数量密度降低, 形状由球形转为椭球状。

2.2 TEM 分析铜析出相尺寸和分布 (60 s < t ≤ 2400 s)

退火时间超过 60 s, 实验钢采用 TEM 对其析出相进行观察。图 3 为实验钢不同连续退火时间 ($60 \text{ s} < t \leq 2400 \text{ s}$) 的 TEM 照片。其中晶粒内部箭头所指黑色

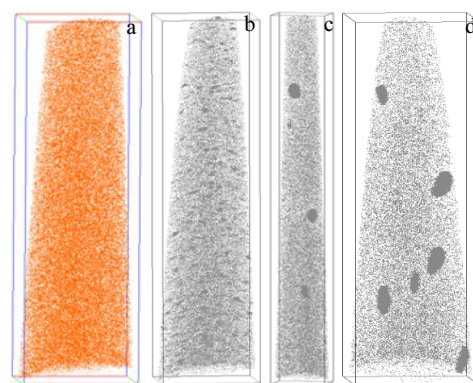


图2 实验钢 800 °C 退火不同时间铜原子分布图

Fig.2 Distribution of copper atoms in experimental steel aged at 800 °C for time of 0 s (a), 10 s (b), 30 s (c), and 60 s (d); the analysis volume: (a) $288 \times 74 \times 76 \text{ nm}^3$, (b) $213 \times 65 \times 67 \text{ nm}^3$, (c) $258 \times 87 \times 89 \text{ nm}^3$, and (d) $408 \times 60 \times 62 \text{ nm}^3$

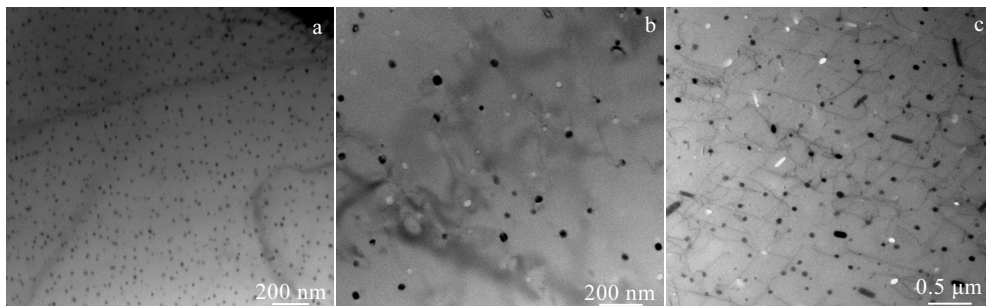


图 3 不同退火时间实验钢的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of experimental steels annealed for different time: (a) 180 s, (b) 600 s, and (c) 2400 s

颗粒为铜析出相，白色颗粒为铜析出相掉落形成的空洞。图 3a 为退火 180 s 的铜析出相照片。析出相为椭球形，分布均匀弥散，大小为 (8.8 ± 0.2) nm，每 $100 \mu\text{m}^2$ 铜析出相数量为 16 069。图 3b 为退火 600 s 的照片。析出相形态仍为椭球形，平均大小为 (15.5 ± 0.3) nm，但分布不均匀，每 $100 \mu\text{m}^2$ 铜析出相数量为 2205。时间继续延长至 2400 s 时，大颗粒析出相吞噬小颗粒长大，析出相平均尺寸继续长大，平均尺寸达到 (28.7 ± 1.1) nm，并出现少量杆状特征，每 $100 \mu\text{m}^2$ 铜析出相数量为 822，如图 3c 所示。需要指出的是不同铁素体晶粒，其铜析出相数量和大小差异很大。这是由于不同的铁素体取向造成，铁素体在不同晶面的析出难易程度不同，其中 $\{110\}$ 为铜析出惯习面。所以，随退火时间的延长，析出相数量不断减少，析出相形态由椭球状向杆状转变。

因此，铁素体不锈钢中的铜析出相形核完成以后，析出相将长大。把不同退火时间析出相尺寸拟合得到图 4 所示曲线。析出相大小可以很好地拟合为关于时间 t 的 $1/3$ 次曲线，即 $\bar{r}_i = 2.45t^{1/3} - 4.46$ ，符合 Ostwald 熟化规律。

2.3 实验钢铜析出相的晶体结构演化过程

为研究含铜相在实验钢中的析出过程，采用高分辨透射电镜对实验钢含铜相的形核过程和晶体结构演化过程进行了系统分析。抗菌相的主要析出惯习面是 $\{110\}_{\alpha\text{-Fe}}$ 密排晶面。采用 HRTEM 观察时，电子束沿 $\alpha\text{-Fe}$ 的 $\langle 111 \rangle$ 方向入射。

图 5a 为 800 °C 退火 10 s 后的 HRTEM 像。HRTEM 像中有明显的衬度差别。图 5b 和图 5c 分别为图 5a 中方形区域的傅里叶变换图 (FFT) 和反傅里叶变换 (IFFT) 图。FFT 图显示此区域为体心立方 (bcc) 结构，但产生一定畸变，晶格畸变产生相位衬度，能谱结果显示此处铜含量高于钢中平衡铜含量。这种共

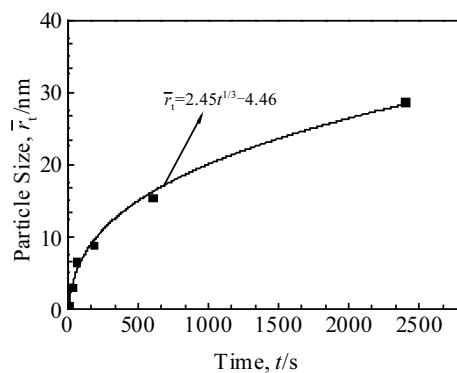


图 4 铜析出相平均尺寸随时间的变化

Fig.4 Change of average particle size of copper precipitate with time

格界面主要是由于异种原子在晶面上发生了偏聚。因此实验钢时效 10 s 后，存在一定数量的铜偏聚区，为 bcc 结构，其符合沉淀析出的成分涨落条件，成为后续时效析出的形核位置。

图 6 为抗菌退火 60 s 的 HRTEM 像和 FFT 图。HRTEM 像呈典型鱼骨状条纹的特点，析出相基本呈球形，半径为 5.1 nm，与 APT 分析结果一致。该析出相具有 ABC/BCA/CAB 堆垛序列，因此判定其为铜析出相的多孪晶 9R 结构^[13]。9R 结构的 (009) 晶面存在每 3 层为周期的衬度变化，每周期的宽度为 0.62 nm，9R 结构富铜相中孪晶面呈阶梯状分布，中部孪晶的宽度大致相等，约为 1.6 nm，(009) 与 $(\bar{1}\bar{1}4)_{9R}$ 晶面角度为 60.5° ，如图 6a 所示。9R 结构相邻孪晶面的对称面为 $(\bar{1}\bar{1}4)_{9R}$ ，其与基体的 $(011)_{\alpha\text{-Fe}}$ 面平行，与基体的取向关系为 $(\bar{1}\bar{1}4)_{9R} // (011)_{\alpha\text{-Fe}}$ ， $[\bar{1}10]_{9R} // [11\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe}}$ ，如图 6b 所示。

图 7 为抗菌退火 180 s 后的 HRTEM 像。也呈鱼骨状条纹的特点，此时效时间下，大部分析出相呈此特征，判定为 9R 结构。析出相近似球形，半径为 7.0 nm，

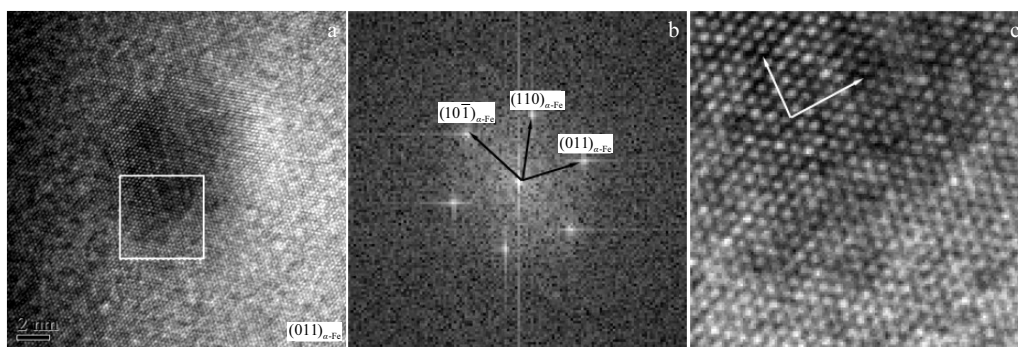


图5 实验钢退火 10 s 后的 HRTEM 像, FFT 图和 IFFT 图

Fig.5 HRTEM image (a), FFT image (b), IFFT image (c) of experimental steel annealed for 10 s

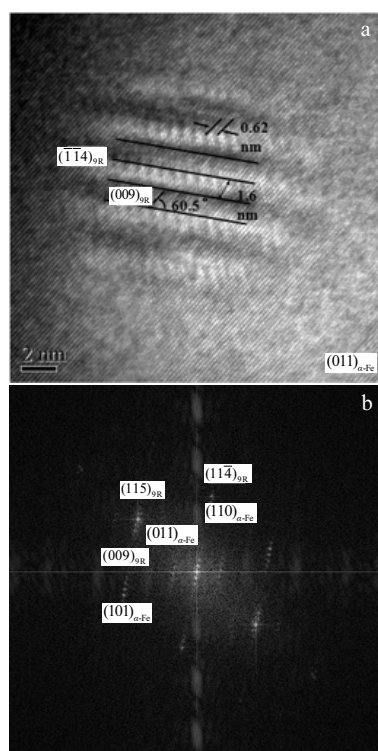


图6 实验钢退火 60 s 后的 HRTEM 像和 FFT 图

Fig.6 TEM image (a) and FFT image (b) of experimental steel annealed for 60 s

但其两侧孪晶片的宽度不等,图7中所示孪晶片宽度分别为1.39、1.89和1.48 nm。这说明随着退火时间的延长,9R结构中孪晶面发生了迁移。(009)与 $(\bar{1}\bar{1}4)_{9R}$ 面的夹角为 63.8° 。说明(009)与 $(\bar{1}\bar{1}4)_{9R}$ 面的夹角也发生变化,由最初的 60.5° 增加到 63.8° 。

图8为9R结构孪晶片长大示意图。纳米富铜相长大至临界尺寸时,孪晶面的位错整体向一个方向滑移,则孪晶面发生迁移,造成孪晶片宽度不等^[9]。这是由

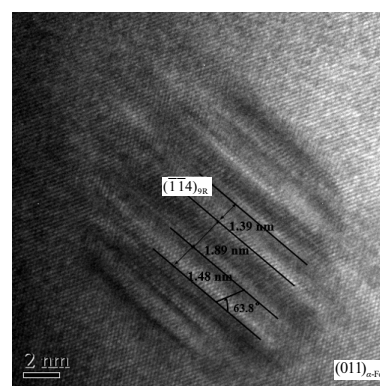


图7 实验钢退火 180 s 的 HRTEM 像

Fig.7 HRTEM image of experimental steel annealed for 180 s

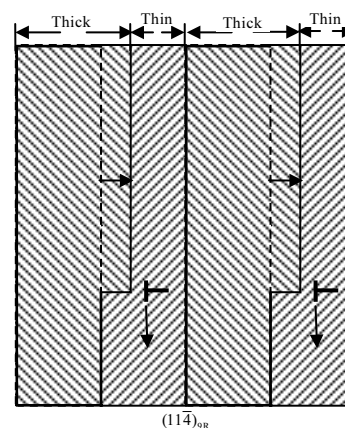


图8 9R 结构孪晶片长大示意图

Fig.8 Schematic diagram of growth of 9R structure twin

于9R结构析出造成的弹性应变能发生弛豫的结果。

图9为抗菌退火180 s的另一析出相的HRTEM像。但并非此时效条件典型特征。析出相近似椭圆形,其半径为6.7 nm。析出相内部排列方式不同,大致可

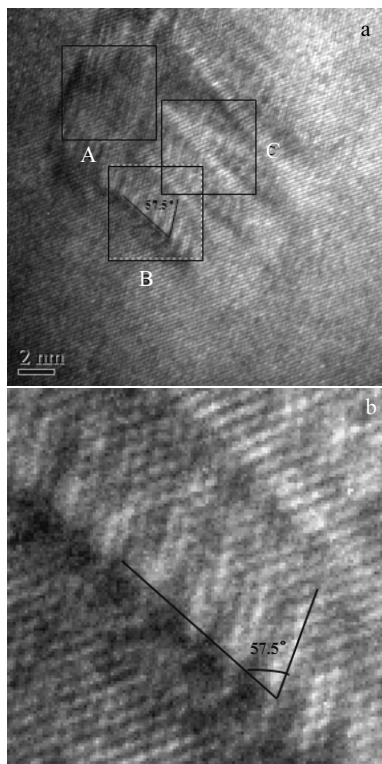


图 9 实验钢退火 180 s 的 HRTEM 像和 B 框区域的 IFFT 图
Fig.9 HRTEM image (a) and IFFT image of B area in Fig.9a (b)
of experimental steel annealed for 180 s

以分为如图 A、B 和 C 3 个区域。B 区域的 IFFT 图如图 9b 所示。密排原子依旧存在每 3 层为周期的衬度变化， (009) 与 $(\bar{1}\bar{1}4)_{9R}$ 面的夹角为 57.5° ，另一侧已失去孪晶特征，发生退孪晶化。C 区域呈 V 型摩尔条纹，应为 3R 结构^[14]。此纳米富铜相应为 9R 结构向 fcc 结构过渡的中间相。

9R 结构属于亚稳态，随着退火时间的延长，多重 9R 结构不稳定，发生退孪晶化，向系统自由能更低的 3R 结构转变^[14]。当 9R 结构超过一定临界尺寸时，就会发生 9R 向 3R 的转变。9R 向 3R 结构转变可以通过把 9R 结构中每 3 层堆垛密排面的周期顺序去掉，即 ABC/BCA/CAB... 的 9R 堆垛结构转变为 ABC/ABC/ABC... 的 3R 堆垛结构。这样 $(009)_{9R}$ 晶面转变成了 $(111)_{3R}$ 晶面，而且在转变过程中保持不变。

图 10 为实验钢抗菌退火 600 s 的 HRTEM 像。析出相为椭球状，短轴为 16 nm，长轴为 22 nm。这是择优扩散长大的结果。其选择平行于最低能量界面的方向长大，与基体关系偏离 K-S 关系一个微小角度。析出相有方向一致的条纹，已不为孪生，显著不同于 9R 结构中条纹的规则性和清晰度，认为是摩尔条纹，也

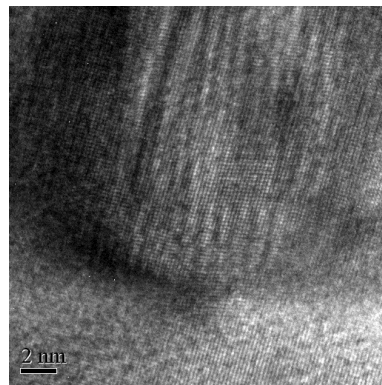


图 10 实验钢退火 600 s 的 HRTEM 像
Fig.10 HRTEM image of experimental steel annealed for 600 s

不同于 fcc 结构，为扭曲的完全 3R 结构。

图 11 为抗菌退火 2400 s 的 HRTEM 像与 FFT 图。随着时间的延长，富铜相不断增大，半径为 25~30 nm。FFT 图显示其为单晶 fcc 结构。与基体遵循 K-S 关系^[17]，即 $(11\bar{1})_{\alpha-Cu} // (\bar{1}10)_{\alpha-Fe}$ ， $[110]_{\alpha-Cu} // [111]_{\alpha-Fe}$ 。因此本实验钢含铜相析出序列为 $bcc \rightarrow 9R \rightarrow 3R \rightarrow fcc$ 。

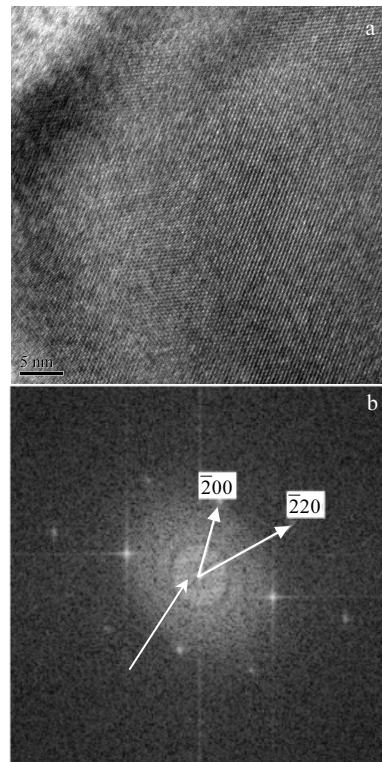


图 11 实验钢退火 2400 s 的 HRTEM 像和 FFT 图
Fig.11 HRTEM image (a) and FFT image (b) of experimental
steel annealed for 2400 s

3 结 论

1) 随着时效时间的延长, 实验钢的富铜相尺寸增大, 数量密度降低, 析出相形状由最初的球状转化为椭球状, 最后成为杆状。析出相大小可以很好地拟合为关于时间 t 的 $1/3$ 次曲线, 即 $\bar{r}_t = 2.45t^{1/3} - 4.46$, 符合 Ostwald 熟化规律。

2) 实验钢退火 60 s 后的基体析出多孪晶的 9R 结构, 具有 ABC/BCA/CAB 堆垛序列, 中间孪晶片宽度基本相等。9R 结构与基体的取向关系为 $(\bar{1}\bar{1}4)_{9R} // (011)_{\alpha-Fe}$, $[\bar{1}10]_{9R} // [11\bar{1}]_{\alpha-Fe}$ 。退火 180 s 后富铜相大多仍为 9R 结构, 但孪晶界发生移动, 其两侧孪晶片的宽度也不等, 甚至出现多重 9R 孪晶结构向 fcc 结构过渡的复杂多元结构。

3) 退火时间为 600 s 时, 多重 9R 结构不稳定, 发生退孪晶化, 9R 向 3R 转变。即 ABC/BCA/CAB... 的 9R 堆垛结构转变为 ABC/ABC/ABC... 的 3R 堆垛结构。退火 2400 s 后, 富铜相尺寸不断增大, 半径为 25~30 nm, 高分辨相显示其为单晶 fcc 结构。本实验钢含铜相析出序列为 $bcc \rightarrow 9R \rightarrow 3R \rightarrow fcc$ 。

参考文献 References

- [1] Casey A L, Adams D, Karpanen T J *et al.* *Journal of Hospital Infection*[J], 2010, 74(1): 72
- [2] Elguindi J, Hao X, Lin Y *et al.* *Applied Microbiology and Biotechnology*[J], 2011, 91(2): 237
- [3] Wang S, Yang C, Ren L *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 129: 88
- [4] Zhang X, Huang X, Jiang L *et al.* *Applied Surface Science*[J],

2011, 258(4): 1399

- [5] Hans M, Támara J C, Mathews S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014, 320: 195
- [6] Jin X, Gao L, Liu E *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2015, 50: 23
- [7] Monzen R, Jenkins M, Sutton A P. *Philosophical Magazine A* [J], 2000, 80(3): 711
- [8] Goodman S R, Brenner S S, Low J R. *Metallurgical Transactions*[J], 1973, 4(10): 2371
- [9] Othen P J, Jenkins M L, Smith G D W. *Philosophical Magazine A*[J], 1994, 70(1): 1
- [10] Miller M K, Wirth B D, Odette G R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 353(1-2): 133
- [11] Glade S C, Wirth B D, Odettes G R *et al.* *Philosophical Magazine A*[J], 2005, 85(4-7): 629
- [12] Jiao Z B, Luan J H, Miller M K *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 97: 58
- [13] Maruyama N, M Sugiyama, Hara T *et al.* *Materials Transactions, JIM*[J], 1999, 40(4): 268
- [14] Heo Y U, Kim Y K, Kim J S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61(2): 519
- [15] Wang W, Zhou B, Xu G *et al.* *Materials Characterization*[J], 2011, 62(4): 438
- [16] Miller M K. *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000: 157
- [17] Monzen M, Iguchi M, Jenkins M L. *Philosophical Magazine Letters*[J], 2010, 80(3): 137

Growth and Crystal Structure Evolution of Copper Precipitate in Ferritic Stainless Steel

Yin Hongxiang¹, Wu Yi¹, Zhang Guanzhen¹, Li Xiang¹, Zhang Pengpai¹, Zhao Aimin²

(1. China Academy of Railway Sciences Co., Ltd, Beijing 100081, China)

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

Abstract: In order to study the precipitation process and crystal structure evolution of copper precipitate in ferritic stainless steel, the growth process of copper precipitate was observed by atomic probe tomography (APT) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). As a result, the size of copper precipitate increases and the quantity density decreases with the prolonging of annealing time. And the shape of the precipitated phase changes from the initial spheroid to ellipsoid, and finally to rod. The growth curve of the copper precipitate can be fitted into a formula $\bar{r}_t = 2.45t^{1/3} - 4.46$, which is consistent with Ostwald ripening rule. The orientation relationship between 9R structure and matrix is $(\bar{1}\bar{1}4)_{9R} // (011)_{\alpha-Fe}$, $[\bar{1}10]_{9R} // [11\bar{1}]_{\alpha-Fe}$. The precipitation sequence of copper precipitate in the ultrapure ferritic stainless steel is $bcc \rightarrow 9R \rightarrow 3R \rightarrow fcc$.

Key words: ultrapure ferritic stainless steel; copper precipitated phase; Ostwald ripening; crystal structure

Corresponding author: Zhang Guanzhen, Ph. D., Associate Research Fellow, Metal and Chemistry Research Institute, China Academy of Railway Sciences Co., Ltd, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-51893372, E-mail: zhangguanzhen0201@163.com