复合添加 Mn、B 对铝硅合金富铁相特征的影响

宋东福,周 楠,徐 静,王顺成,郑开宏

(广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650)

摘 要:在含 1.0%Fe 的铝硅合金中复合加入一定量的 Mn 和不同量的 B,采用 OM、SEM、EDS 及 DSC 等手段研究了 B 含量对铸态组织、富铁相比例及形貌的影响,并探讨了复合添加 Mn/B 的影响机制。结果表明:适量的 B 对 Al-Si 合 金晶粒度、富铁相都具有明显的细化作用;添加 3%Al-3B 时,富铁相体积分数和平均颗粒尺寸分别从 6.73%和 11.2 μm 降至 4.13%和 7.5 μm;在 3%之内添加 Al-3B 可抑制粗大初生铁相的形成,促进富铁相由粗大星状初生铁相、大尺寸树 枝状、网状共生富铁相向小尺寸致密度高的树枝状、汉字状和粒状富铁相状变;过量的 Al-3B 易导致多边形初生铁相 的出现,但合金组织和共生铁相得到进一步的细化。

关键词: Mn/B; 复合添加; 铝硅合金; 富铁相

中图法分类号: TG146.2+1

文献标识码:A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2133-06

Fe 元素是铝合金中最为常见的杂质元素, 但铁在 铝中的固溶度很低,常温下仅为 0.05wt%,在铝合金 中常以第二相的形式存在,简称富铁相。按照富铁化 合物形态大致可以分为 α -Fe 相和 β -Fe 相。其中 β -Fe 相主要以狭长针状形态分布在晶界中,对基体产生严重 的割裂作用,影响合金力学性能,尤其是合金塑性^[1,2]。 而 α-Fe 相呈汉字状,割裂效应显著减缓,可作为基体 的强化相、高温相等^[3]。因此,改善富铁相形态是减 缓或消除 Fe 元素不利影响的重要方法之一。目前,改 变富铁相形态的方法主要分为两种,即改变合金成分 或熔铸工艺,前者在合金加入一些其它化学元素,通 过形成新的化合物或者充当变质剂,改善富铁相形态, 如加 Mn、Cr、Be、Sr、B、Sc、稀土元素等等^[4-10]; 后者通过改善铝熔体的受热经历和铸造条件,从而调 整富铁相的形态,如过热保温处理、提高冷却速度和 改变熔铸方法等等^[11-14]。其中加 Mn 是一种最为简单、 能有效改变富铁相形态的方法,但 Mn/Fe 比值对富铁 相形态影响较为敏感,不易控制,至今还没有得到公 认的 Mn 含量加入范围^[15-17]。因此,通过复合添加合 金元素,研究 Mn 与其它元素共同影响富铁相形态成 为本领域研究热点之一,如重庆大学范超[18,19]等人研 究了复合加 Mn、Ce 及 Mn、KBF₄ 对富铁相形态的影 响,认为 Ce 和 KBF₄的加入可促进初生 α -Fe 的形成 和长大,并沉降至炉底。本实验将通过复合添加

1.2%Mn及Al-3B,对比研究Mn、B复合添加及B添加量对含铁铝硅合金组织、富铁相形态、化学成分以及富铁相体积分数的影响规律,探讨Mn、B复合添加对含铁铝硅合金凝固过程的影响及影响机制。

1 实 验

铸造铝合金采用纯铝、速溶硅、Al-20Fe 及 Al-10Mn 中间合金按 Al7.0%Si1.0%Fe1.2%Mn 比例配 制。为了避免增铁现象,熔炼均采用钛合金工具,使 用先在 250 ℃炉子中烘烤 30 min。先将石墨坩埚升温 至 400 ℃,然后将 250 ℃烘烤过的铸铝放入坩埚,升 温至 730 ℃。待铝合金完全熔化后,加入 0%~5%的 Al-3B 中间合金,并用钛制棒搅拌熔体。设定精炼温 度为 720 ℃,保温 30 min,经扒渣后浇入经 150 ℃预 热的铁质契形模具中,空冷。

在中间偏下的相同位置截取试样制备金相,经粗磨、细磨、抛光后,用 0.5%HF 水溶液腐蚀 30~60 s,在 Leica DM IRM 光学显微镜(OM)下观察与分析其显微组织;利用 SPECTRO-MAX 直读光谱仪测试合金的成分,实测成分见表 1;采用 JEOL JXA-8100 型扫描电子显微镜(SEM)及配备的能谱仪、光谱仪观察合金第二相形态特征、成分及 B 元素的分布;采用示差扫描量热法(DSC)测试合金的凝固特征;采用 ImagePro Plus 图像分析软件分析第二相的形态特征。

收稿日期: 2015-08-17

基金项目:广东省金属强韧化技术与应用重点实验室建设项目(2014B030301012);广东省金属材料与加工专业镇联合创新公共平台建 设项目(2013B091602002);广州市先进金属结构材料重点实验室建设项目(201509010003),广东省科技厅科技计划项目 (2015B090926013)

作者简介: 宋东福, 男, 1984年生, 硕士, 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650, 电话: 020-37238039, E-mail: 375462908@qq.com

实验结果 2

表1 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys (ω/γ_0)									
Alloy No.	Si	Fe	Mn	Mg	В	Al			
0#	6.65	0.904	1.10	0.120	0.0046	Bal.			
1#	6.41	0.935	0.991	0.143	0.0252	Bal.			
2#	6.54	0.919	1.03	0.162	0.0523	Bal.			
3#	6.46	0.883	0.943	0.215	0.0810	Bal.			
4#	6.42	0.981	1.06	0.0839	0.109	Bal.			
5#	6.45	0.940	1.18	0.0986	0.1335	Bal.			

2.1 合金组织

图 1 是不同 B 含量下合金的低倍组织形貌。由图 看出,未加B的合金组织主要以发达的树枝状晶出现, 多数树枝状晶的长度都在 500 µm 以上,晶枝间距约 为 25 µm,树枝状晶之间平行或交叉的形式存在,同 时也存在有少量的等轴晶粒, 富铁相基本位于等轴晶 内,树枝状基体组织中很少,见图 1a。

加入1%的Al-3B后,基体组织中还是以发达的树 枝状晶为主,但面积稍有减少,晶枝间距有所增大, 达到 34 µm。等轴晶粒尺寸增大,数量增多,见图 1b。

Al-3B 添加含量增至 2%,树枝状晶粒尺寸大幅减 小,发达程度较1%时小,等轴晶数量增多。此时可以 清晰看到富铁相主要分布在等轴晶内,尤其是粗大的 等轴晶内, 富铁相集聚度较高, 见图 1c。

当 Al-3B 加入量增至 3%时,树枝状晶粒的数量和

尺寸进一步减少,等轴晶增多,但无论是等轴晶还是 树枝晶,其晶粒尺寸都显著减小,组织细化明显,见 图 1d。

当 Al-3B 加入量为 4%时,合金中的树枝状组织基 本消失,几乎都是等轴晶粒的形态存在,等轴晶粒尺 寸较为均匀,呈球状或者花瓣状,富铁相的分布也较 为均匀,见图 1e。

Al-3B 加入量增加至 5%时,基体组织以等轴晶为 主,且等轴晶粒较4%时更为均匀,更为细小,但也存 在少量的超长的晶体存在,晶内发现有狭长的富铁相 分布,长度可达 500 µm 以上。

因此, B 的加入能有效细化基体组织形态, 促使 基体组织由树枝状晶向等轴晶转变,大幅细化基体组 织,并随着 Al-3B 含量的增加,基体组织细化效果更 为显著。

2.2 富铁相形态

图 2 是不同 B 含量时富铁相的形态特征图。由图 看出, 富铁相的形态随着 B 的添加量的增加而呈现出 不同的特征。

单独加 Mn 时,合金组织中出现粗大的初生铁相, 但数量较少,形态呈星状,晶枝长度达到1mm以上, 外围出现一定区域范围的贫铁区。其余富铁相以局部 连续网状、粒状及汉字状组成,见图 2a。

加入 1%的 Al-3B 后,初生富铁相基本消失,富铁 相形态以发达树枝状、细网状为主,并发现有少量的 致密度较高的粒状和汉字状富铁相。尺寸较小的树枝 状富铁相由大量短棒状铁相以一定规则连接组成,长



图1 合金组织形貌

Fig.1 Alloy morphology with different B contents: (a) 0%Al-3B, (b) 1%Al-3B, (c) 2%Al-3B, (d) 3%Al-3B, (e) 4%Al-3B, and (f) 5%Al-3B



图 2 富铁相形态

Fig.2 SEM micrographs of iron rich phase: (a) 0%Al-3B, (b) 1%Al-3B, (c) 3%Al-3B, and (d) 5%Al-3B

度和轴向尺寸较为均匀;尺寸较大的树枝状铁相的树 干部分由大量的尺寸均匀的粒状富铁相组成,晶枝从 附近向外围伸展,见图 2b。

当 Al-3B 量为 3%时,富铁相形态主要以树枝状、 汉字状为主。与 1% Al-3B 时富铁相形态特征相比,树 枝状富铁相的尺寸显著减小,直径宽/长比增大,枝晶 间距减小,紧密度和致密度增加,致密度高的汉字状 和粒状富铁相比例增大,见图 2c。

当 Al-3B 的添加量增加超过 4%时,富铁相中又出现了大尺寸、规则、完整的初生铁相,主要呈多边形,但数量较少。富铁相还是以树枝状和汉字状形态为主, 在树枝状的枝干部分均为弥散分布、细密的颗粒状富铁相,尺寸为 1~2 μm,见图 2d。

综上所述, B 的加入对富铁相形态的改善作用非 常显著,随着 B 含量的增加,主要富铁相形态的演变 过程为:星形+网状+粒状→树枝状(细长)+网状→ 树枝状(小、致密)+汉字状→多边形状+树枝状(弥 散)+汉字状。因此,B的加入不仅对富铁相形态类型, 即初生铁相与共生铁相之间的转变,同时对汉字状、 网状及树枝状等形态之间的转变也有重要影响。

2.3 富铁相化学成分

表 2 是图 2 中典型富铁相形态的化学成分及 (Fe,Mn)/Si、Mn/Fe 原子比。由表中数据分析,尽 管 0#和 5#中初生铁相的形态不同,但其化学成分较为 接近,其(Mn,Fe)/Si 原子比值均较其余形态高,达到 1.85~2.0;而汉字状及粒状富铁相的(Mn,Fe)/Si 原子比 约为 1.60,而树枝状或者网状的富铁相(Mn,Fe)/Si 原 子比值约为 1.40。同时通过分析发现初生铁相的 Mn/Fe 原子比也较其余形态富铁相高,达到1.29~1.36, 而其余形态的比值均在 1.23 以下。此外,采用波普仪 发现在多边形富铁相的 B 含量达到 0.05%~0.10%,而 其它形态的富铁相中未发现。因此,富铁相的形态与 成分之间具有较强的相关性,B 元素的加入能够改变 富铁相形态,从而影响富铁相的化学组成。

Table	2	Chemical	composition	of	different	iron-rich
morpholog			gies			

No.	Morphology	Al	Si	Mn	Fe	В	(Fe,Mn)/ Si	/ Mn/ Fe
0	Starlike	55.89	9.06	20.24	14.81	/	1.87	1.36
	Netlike	67.27	8.52	13.15	11.07	/	1.42	1.19
1	Dendritic	67.79	8.71	11.96	11.54	/	1.35	1.04
	Chinese script	57.39	9.79	17.91	14.91	/	1.68	1.20
3	Dendritic	63.04	9.67	14.36	12.94	/	1.41	1.11
	Chinese script	59.47	9.74	16.97	13.82	/	1.58	1.23
5	Chinese script	57.55	9.96	17.14	15.36	/	1.63	1.16
	Dendritic	67.10	8.74	12.70	11.46	/	1.38	1.11
	Polygonal	55.56	8.90	20.02	15.43	0.083	1.99	1.29

2.4 富铁相体积分数及尺寸

图 3 是添加不同含量 Al-3B 后合金中富铁相的体积 分数和平均颗粒尺寸。由图得出,Al-3B 的加入有利于 富铁相体积分数的减少,并随 Al-3B 添加量的增加呈现 先降低后缓慢增加的趋势。单独加 Mn,合金中的富铁 相体积分数、富铁相平均等效颗粒直径分别为 6.73%、 11.2 μm,当 Al-3B 添加量达到 1%~4%时,富铁相体 积分数较为接近,降至 4.20±0.1%,约为单独加 Mn 时 的 61.5%。Al-3B 为 5%时,其体积分数增至为 5.18%, 约为未添加的 77.0%。在富铁相平均等效颗粒尺寸方 面,Al-3B 的添加量为 3%最小,为 7.5 μm,约为单独 加 Mn 时的 67.0%。因此,B 的加入有利于富铁相体积 分数的降低及对富铁相具有显著的细化作用。

2.5 差热分析

图 4 是单独加 Mn 和复合加 Mn/B 的合金的凝固 过程的 DSC 图谱。由图分析,加 Mn 后合金的放热峰 值分别为 565.8、606.4、610.4 和 646.7 ℃,其中 646.7 ℃ 的峰值点比较微弱。对比合金的金相组织,4 个放



图 3 不同 Al-3B 添加量时富铁相体积分数和平均颗粒尺寸 Fig.3 Volume fraction and average grain size of iron rich phase with different Al-3B contents

热峰对应的组织分别为: Al-Si 共晶、 α -Al、共生 α -Fe 相和初生 α -Fe相。复合加 Mn/B 后,合金的主要放热 峰改变为 3 个,分别为 567.6、613.3、627.3 ℃,其中 627.3 ℃的放热峰较弱,推测为小尺寸多边形富铁相, 而其余共生 α -Fe相与 α -Al 重合。与单独加 Mn 相比, 添加 3%Al-3B 元素后,初生富铁相已基本消除,取而 代之的是较低温度形成的致密度高的汉字状;在共生 α -Fe 相与 α -Al 的放热峰值方面,加 B 后,两相的放 热重叠程度提高,峰值温度高于单独加 Mn,但放热 强度较低。此外,加 B 后的吸热曲线下降较为平缓, 共晶吸热温度约高 2 ℃,放热强度明显高于单独加 Mn。因此,加 B 后能小幅提高合金的凝固温度,降低 共生 α -Fe 相与 α -Al 凝固的温度差,有利于减少粗大 初生铁相、大尺寸树枝状或网状富铁相的形成。



图 4 合金熔化过程 DSC 图谱

Fig.4 DSC curves of alloy melting process

3 分析与讨论

通过对比观察单独加 Mn 和复合添加 Mn 和 B 的 合金组织、富铁相形态特征及凝固过程 DSC,结果表 明,加入适量的 B 后,无论对 Al-Si 合金组织,还是 富铁相颗粒都具有明显的细化作用,同时能够抑制粗 大初生铁相的形成,促进富铁相由危害较大的初生铁 相、大尺寸树枝状、网状富铁相向小尺寸致密度高的 树枝状、汉字状和粒状富铁相状变。但加入过量的 B 后,初生富铁相重新以多边形的形态出现,共生铁相 得到进一步的细化。

关于通过加 B 来除铁最早出现于美国的专利,美 国陶氏化学公司的 Hillis 等^[20]发现含硼化合物的熔剂 能有效降低镁熔体中铁的含量。基于该专利的启发, 国内外研究者将 B 用于铝熔体中,对铝熔体中 Fe 与 B 的作用机制已有相关的研究,并取得了一定的成果。 上海交通大学的Gao等^[21]人通过热力学计算及实验相 结合的办法,认为 B 与 Fe 在一定条件下可形成高熔 点、高密度质点 Fe₂B,并沉降于炉底底部从而达到降 铁的目的:重庆大学的杨怀德等^[18]人通过复合添加 KBF₄和 Mn 的方法去铁,认为 B 的加入有利于降低 Mn 在铝熔体中的溶解度,促进了初生铁相的形成, 最后通过自然沉降达到降铁的目的。本课题组的谭喜 平等^[8]在含铁铝硅合金中单独添加 Al-3B 中间合金, 可一定程度上降低铁的含量,并改善富铁相的形态, 认为 B 的主要作用在于 B 为表面活性元素, 吸附在富 铁相表面阻碍富铁相的生长,从而达到细化富铁相的 目的。

本实验中单独加 Mn 时,其造渣因子 SF=1%Fe+ 2%Mn+3%Cr=3.6,远高于形成初生铁相(又称为渣相) 的下限值^[22](2.18),在满足热力学温度条件下形成了 粗大初生铁相,见图 2a。加 Al-3B 后, B 作为表面活 性元素,将吸附在先前形成的高温质点表面,这些质 点包括: Al₃Fe、Al-Fe-Mn-Si、Mg₂Si, 阻断了高温质 点与熔体中元素的交换通道。高温质点的生长和生长 速度受到抑制,同时高温质点的长大优势方向也趋于 平衡,抑制了粗大初生铁相的出现。当熔体温度进一 步降低,包括 Al-Fe-Mn-Si 的高温质点的结晶过冷度 进一步增大, 富铁相高温质点长大驱动力增大, B 的 阻碍作用相对减弱, 富铁相以缓慢的速度较为均匀地 向四周长大,最终获得尺寸较小的多边形富铁相。根 据 5#富铁相中发现有较高含量的 B, 推测认为当 B 的 添加量超过一定值后, B 与富铁相形成化合物, 大幅 降低了 B 的活性,在过冷度的驱使作用下,形成尺寸 较大的多边形富铁相。由于高温质点长大受到抑制,

当熔体温度降至 α-Al 相的凝固温度范围,共生 α-Fe 相的结晶温度也趋于 α-Al 相,两相凝固温度区间趋于 一致,由于熔体中 Mn 含量及其原子迁移速度受到限 制,新形成或长大的富铁相无法满足多边形富铁相的 合金成分要求,进而形成高致密度的汉字状富铁相, 随着温度的降低及 Mn 元素逐渐消耗,富铁相将逐渐 由致密性高的树枝状向致密性较低的树枝状、细网状 富铁相转变。此时,α-Al 相与共生α-Fe 相竞相生长, 但生长速度和方向还是受到表面活性元素 B 的影响, α-Al 相与共生α-Fe 相的尺寸显著减小,细化晶粒,放 热效应减弱,见图 4。剩余熔体中 Al 的含量较单独加 Mn 时多,共晶反应时单位熔体质量的放热效应增强。

因此,影响富铁相形态的因素主要有合金成分、 熔体温度,B的加入改变了合金的化学成分,抑制了 粗大粗生铁相的形成,并将更多的Fe、Mn元素留至 共生温度区间,小幅提高了共生温度,同时B也抑制 了共生富铁相及 *a*-Al 相长大速度及改变了其长大方 向,受熔体中 Mn元素的限制,主要形成致密性较高 的汉字状,并随着熔体温度的降低,富铁相形态逐渐 向致密性较低的富铁相转变,富铁相尺寸和 *a*-Al 的尺 寸大幅减小,组织得到细化,并随B含量的增加,细 化效果更为显著。当B含量超过一定量后,B与富铁 相可能形成化合物,减弱了B的活性,致使出现较大 尺寸的多边形富铁相。

4 结 论

1) B 对 Al-Si 合金晶粒细化效果明显,并随着 B 含量的增加而细化效果更佳。

2) B 的加入不仅对富铁相形态类型,即初生铁相与共生铁相之间的转变,同时对汉字状、网状及树枝状等形态之间的转变也有重要影响。随着 B 含量的增加,主要富铁相形态转变过程为:星形+网状+粒状→树枝状(细长)+网状→树枝状(小、致密)+汉字状→多边形状+树枝状(弥散)+汉字状。

3) 适量的 B 对富铁相的细化作用非常显著,其体积分数和平均颗粒尺寸分别降至 4.13%和 7.5 μm,降低幅度分别达到 38%、33%;但过量的 B 将导致初生富铁相重新以多边形的形态出现,而共生铁相得到进一步的细化。

4) 加 B 后可小幅提高合金的凝固温度,降低共生 α-Fe 相与 α-Al 凝固的温度差,有利于减少粗大初生铁 相、大尺寸树枝状或网状富铁相的形成。

参考文献 References

[1] Dinnis Cameron M, Taylor Jone A, Dahle Arne K. Scripta

Materialia[J], 2005, 53(8): 955

- [2] Taylor Jone A. Procedia Materials Science[J], 2012: 1(16):19
- [3] Yin Fei(印 飞), Yang Jiangbo(杨江波), Sun Baode(孙宝德).
 Journal of Shanghai Jiaotong University(上海交通大学学报)[J], 2002, 01:43
- [4] Shabestari S G. Materials Science and Engineering A[J], 2004, 383: 289
- [5] Gustafsson G, Thorvaldsson T, Metallurgical Transactions A[J], 1986, 17A(1): 45
- [6] Murali S, Raman K S, Murthy K S S. Materials Science and Engineering A[J], 1995, 190: 165
- [7] Samuel A M, Samuel F H, Dotty H W. J Materials Science [J], 1996, 31: 5529
- [8] Tan Xiping(谭喜平), Zheng Kaihong(郑开宏), Song Dongfu(宋东福) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2014(06): 1401
- [9] Fan Chao(范 超), Long Siyuan(龙思远), Wu Mingfang(吴明 放) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3073
- [10] Tzeng Yuchih, Wu Chihting, Bor Huiyun et al. Materials Science & Engineering A[J], 2014, 593: 103
- [11] Liu Xiangfa(刘相法), Bian Xiufang(边秀房), Liu Yuxian(刘 玉先) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 1997, 10: 1062
- [12] Zhang Lei(张 磊), Jiao Wanli(焦万丽), Yu Haijun(尉海军) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金 属学报)[J], 2005, 03: 368
- [13] Salem Seifeddine, Sten Johansson, Ingvar L. Materials Science and Engineering A[J], 2008, 490: 385
- [14] Tan Xiping(谭喜平), Song Dongfu(宋东福), Zheng Kaihong(郑开宏) et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有 金属)[J], 2014(02): 185
- [15] Ji Shouxun, Yang Wenchao, Gao Feng et al. Materials Science and Engineering A[J], 2013, 564: 130
- [16] Ceschini L, Boromei I, Morria A et al. Materials and Design[J], 2012, 36: 522
- [17] Song Dongfu(宋东福), Wang Shuncheng(王顺成), Zheng Kaihong(郑开宏). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(7): 1832
- [18] Yang Huaide(杨怀德), Long Siyuan, Wu Mingfang et al.
 Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)
 [J], 2015, 44(3): 621
- [19] Fan Chao(范超), Long Siyuan(龙思远), Yang Huaide(杨怀德) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材)

料与工程)[J], 2014, 43(3): 660

[20] Hillis J E, Green W G. Method for Removing Iron Contamination from Magnesium[P]. USA. 4773930, 1988 [22] Cao X, Campbell J. Metallurgical & Materials Transactions A[J], 2004, 35(5): 1425

[21] Gao J W, Shu D, Wang J et al. Scripta Materialia[J], 2007,

Effect of B Addition on the Morphology of Iron-Rich Phases in Al-Si Alloy

57: 197

Song Dongfu, Zhou Nan, Xu Jing, Wang Shuncheng, Zheng Kaihong (Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The effect of B addition on the morphology of iron-rich phase in Al-Si alloy with ~1.0% Fe and ~1.0% Mn was investigated with optical microscopy, SEM, EDS and DSC. The results show that an appropriate amount of B addition results in an obvious refinement not only on Al-Si alloy grain, but also on the morphology, size and volume fraction of the iron-rich phases. With 3% Al-3B addition, the volume fraction and mean size of the iron-rich phases are reduced to 4.13% and 7.5 μ m, respectively. With the increase of Al-3B addition within 3%, the formation of coarse primary iron-rich phase is suppressed, and the primary coarse iron phase, large size dendritic iron-rich phase and netlike iron-rich phase are transformed into small-sized and high-density dendritic, Chinese script shaped and granular iron-rich phase. However, excessive Al-3B addition forms polygon primary iron rich phase, but refines grain size and iron-rich phase. **Key words:** Mn/B; composite addition; Al-Si alloy; iron-rich phase

Corresponding author: Song Dongfu, Master, Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, P. R. China, Tel: 0086-20-37238039, E-mail: 375462908@qq.com