

ZK60 及 ZK60 (0.9Y) 镁合金高温变形行为的热模拟研究

王 斌, 易丹青, 方西亚, 刘会群, 吴春萍

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用 Gleeble-1500 热模拟试验机进行压缩试验, 研究 ZK60 和 ZK60(0.9Y) 镁合金在变形温度为 473~723 K、应变速率为 0.001~1 s⁻¹ 范围内的变形行为, 计算了应力指数和变形激活能, 并采用 Zener-Hollomon 参数法构建了合金高温塑性变形的本构关系。结果表明: 在试验变形条件范围内, 合金的真应力-真应变曲线为动态再结晶型; 在 573~723 K 范围内, 应力指数随着变形温度的升高而增加, 变形激活能随着变形温度和应变速率的改变而变化。对比 ZK60 合金, ZK60(0.9Y) 合金的变形激活能降低了 30%, 且材料常数 n 和 A 值均降低。

关键词: 塑性变形; 热模拟; 动态再结晶; 镁合金

中图法分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0106-06

镁合金是目前工业上可应用的最轻金属结构材料, 具有高的比强度、比刚度、优良的减震性、电磁屏蔽性和易回收性, 被誉为“21 世纪的绿色工程金属材料”^[1,2]。但由于镁合金晶体结构的特殊性导致其难于在室温下进行塑性变形, 这使得镁合金, 特别是变形镁合金的发展受到极大限制。

镁及其合金层错能较低^[3], 其滑移面上的扩展位错较宽, 难于从节点和位错网中解脱出来, 也难于通过交滑移和攀移而与异号位错相互抵消, 动态回复过程进行得很慢, 亚组织中位错密度较高, 剩余的储能足以引起再结晶^[4], 因此动态再结晶可能成为改善镁合金塑性及细化组织的途径之一, 有必要探讨热加工工艺参数对镁合金组织变化的影响, 特别是对动态再结晶行为的作用。ZK60(Mg-5.3Zn-0.8Zr)合金是一种有前途的变形镁合金^[5], 由于其具有较高的强度、良好的工艺塑性及可热处理强化等优点使其成为高强韧镁合金的研究热点之一。文献[6-8]对该合金的报道主要侧重于合金的超塑性变形能力, 对合金在不同变形条件下, 特别在较高应变速率条件下变形行为的研究很少。余琨等^[9]对 Mg-5.6Zn-0.7Zr-0.8Nd 合金高温塑性变形进行了热模拟研究, 发现在热变形过程中不同温度下流变应力呈现不同形式, 合金变形激活能随应变速率增加而增加; 郭强^[10]等对 AZ31 镁合金高温压缩性能进行了研究, 发现材料流变应力和纤维组织强

烈受到变形温度的影响。当变形温度低于 350 K 时, 流变应力呈现幂指数关系; 高于 350 K 时, 流变应力呈现指数关系。刘志义^[11]等人对 ZK31+0.3Yb 镁合金的流变应力和组织演变进行研究, 认为 663 K, 0.1 s⁻¹ 是该合金最佳的变形条件, 但以上研究都未涉及稀土元素对 ZK60 合金热变形规律的影响, 对该合金在高温下变形行为未开展研究。A.Galiyev 等人^[12]对比纯镁和 ZK60 镁合金的塑性变形机制时发现, 该合金在高温区 (473~523 K) 随着温度的升高, 应变硬化和软化效应明显减弱, 并计算了 ZK60 镁合金在 573 K 下的硬化指数, 但其研究未对添加稀土元素高温下的变形激活能 Q 进行讨论。因此, 本研究以 ZK60 为研究对象, 研究添加 0.9%Y (质量分数, 下同) 后, 合金在不同变形速率下的高温变形行为, 变形过程中的应力应变指数 n , 变形激活能 Q 等与温度等参数的关系, 为制定合理的热加工工艺提供指导, 同时也将为开展高强韧镁合金加工过程的数值模拟研究提供必要的实验基础。

1 实 验

试验用镁合金名义成分 (质量分数%, 下同) 为 Mg-5.3Zn-0.8Zr 和 Mg-5.3Zn-0.8Zr-0.9Y。采用电阻炉熔炼, 熔剂保护, 金属模浇注成型。铸锭经均匀化处理后, 机械加工成尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的圆柱形压

收稿日期: 2009-01-05

基金项目: 湖南省科技攻关项目 (04GK1008-2)

作者简介: 王 斌, 男, 1971 年生, 博士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8830263, E-mail: wangbin325@263.net

缩试样。热压缩试验在 Gleeble-1500 热模拟机上进行。变形温度为 473~723 K, 应变速率为 0.001、0.01、0.1、0.5 和 1 s^{-1} , 预设最大变形程度为 60%。压缩前升温速度为 2 °C/s , 保温 5 min, 变形结束后立即水淬。为减小压缩时试样两端面的摩擦力, 在压缩试样两端开浅凹槽以便加入含石墨的固体润滑剂。

2 结果与分析

2.1 合金的真应力-真应变曲线

图 1 是 ZK60 镁合金在不同应变速率下等温压缩时的真应力-真应变曲线。从图 1 中可以看出, 在所有变形温度和应变速率条件下, 流变应力均是先随着应变增加而增加, 达到峰值后开始下降, 并逐渐趋于稳定。由文献[13,14]可知, 合金的真应力-真应变曲线属于动态再结晶型。

从图 1 中还可看出, 随着变形温度降低或应变速率增大, 峰值流变应力及其所对应的应变均增加, 这表明降低变形温度和增大应变速率都不利于动态再结晶。在相同的温度 (573~723 K) 下, 流变应力随着应变速率增加而增大, 并且峰值应力所对应的应变也随着应变速率的增加而增加, 这可能是随着应变速率的增大, 单位应变的变形时间缩短, 可动位错的数目

增加, 导致再结晶的驱动力和加工硬化作用都增大; 而动态回复和动态再结晶的软化过程却缩短了, 总的结果是加工硬化的速率超过了动态再结晶的软化速率。因此, 动态再结晶软化与加工硬化两者相互平衡时的峰值应力及其所对应的应变均增大。本试验表明, 这种规律在 473 和 523 K 温度下并不明显, 而在 573~723 K 温度范围内表现明显, 并且随着温度的升高而越发显著。这表明与中温 (473~573 K) 变形相比, 合金在高温 (573~723 K) 变形时对应变率更为敏感。

图 2 是 ZK60 (0.9Y) 镁合金在 623 K, 0.1 s^{-1} 条件下变形后不同应变速率下等温压缩时的真应力-真应变曲线。从图 2 中可见, 合金流变应力也是先随着应变增加而增加, 达到峰值后, 开始下降, 并逐渐趋于稳定。这表明合金在热加工过程中同样发生了动态再结晶。但相对于 ZK60 合金, ZK60(0.9Y)合金的峰值流变应力较高, 且真应力-应变曲线更加复杂曲折, 呈现一种周期性的波动, 而且在低变形速率条件下, 合金的真应力-应变曲线锯齿状波动现象增强。这可能是因为在低变形速率或高变形温度下, 往往在第一轮再结晶完成后才开始进行第二轮再结晶, 这些过程重复出现, 应力-应变曲线就出现多峰波动的形状, 即锯齿状。图 1 和图 2 曲线的差异也同时说明在 ZK60

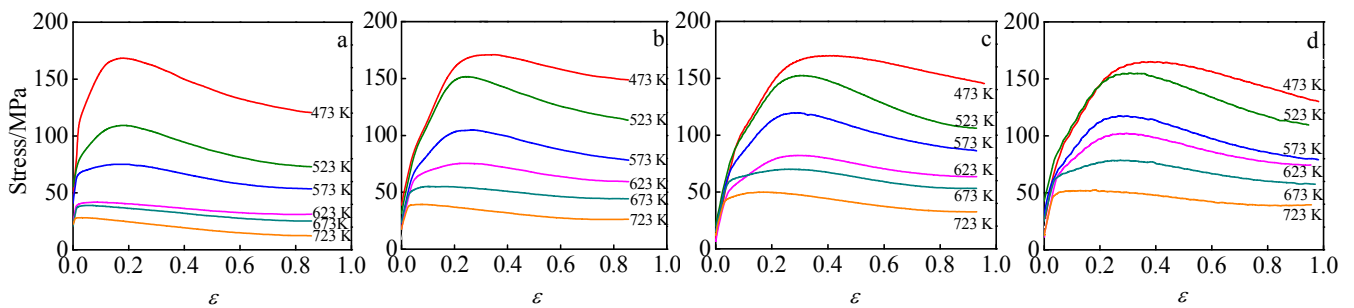


图 1 ZK60 合金在不同应变速率下的真应力-真应变曲线

Fig.1 True stress-strain curves of ZK60 magnesium alloy at various strain rates and different temperatures:

(a) 0.01 s^{-1} , (b) 0.1 s^{-1} , (c) 0.5 s^{-1} , and (d) 1 s^{-1}

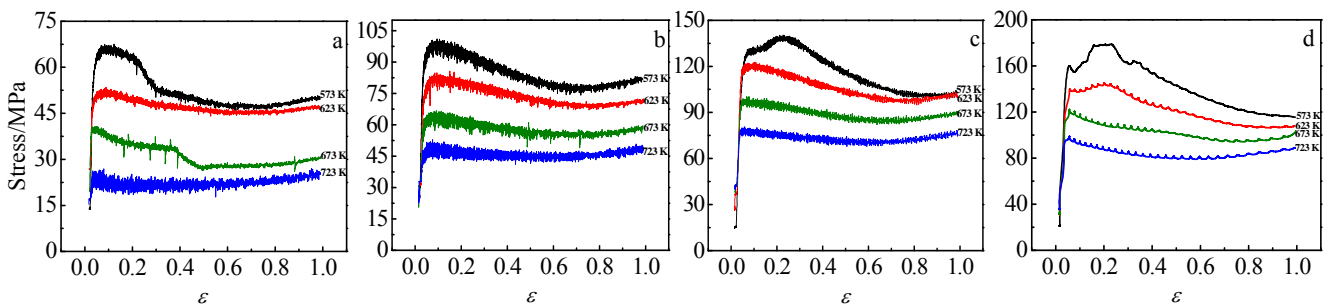


图 2 ZK60(0.9Y)合金在不同应变速率下的真应力-真应变曲线

Fig.2 True stress-strain curves of ZK60(0.9Y) magnesium alloy at various strain rate and different temperatures:

(a) 0.001 s^{-1} , (b) 0.01 s^{-1} , (c) 0.1 s^{-1} , and (d) 1 s^{-1}

(0.9Y) 镁合金在热模拟变形过程中除了发生动态再结晶以外还有其他变形机制参与。

2.2 合金高温 (573~723 K) 塑性变形材料参数及 Zener-Hollomon 本构关系的确定

由试验结果可知,合金的流变应力、应变速率和温度之间存在明显的相互关系,因此有必要明确合金塑性变形行为中各因素之间的相关性,从而掌握合金高温塑性变形行为,并为数值模拟研究提供依据。

材料在高温蠕变时,稳定流变应力 σ 和应变速率 $\dot{\epsilon}$ 服从如下关系:

$$\dot{\epsilon} = A [\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中, A 、 α 和 n 均为材料常数; 气体常数 R 为 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, Q 为变形激活能, 又称动态软化激活能, 它反映高温塑性变形时应变硬化与动态软化过程之间的平衡关系。常数 α 、 β 和 n 之间存在如下关系:

$$\alpha = \beta/n \quad (2)$$

式中, n 和 β 分别是式 (1) 中的幂函数和指数函数中的参数。图 2 中各试验点较好地满足线性关系, 式 (3) 亦可以较好地描述该镁合金的流变行为。其式 (3) 为:

$$\ln \dot{\epsilon} + Q/RT - \ln A = n \cdot \ln[\sinh(\alpha\sigma)] \quad (3)$$

图 3, 图 4 为 ZK60 和 ZK60 (0.9Y) 合金在不同条件下 Zener-Hollomon 本构关系。利用 $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$ 和 $\ln \dot{\epsilon} - \sigma$ 曲线的线性关系, 线性回归求出 n 和 β 值, 并由式 (2) 确定 α 值。可得 ZK60 和 ZK60(0.9Y) 合金 α 值分别为 $\alpha_1=0.01756 \text{ MPa}^{-1}$, $\alpha_2=0.01177 \text{ MPa}^{-1}$, 然后, 由式 (1) 转化成线性关系如式 (3), 即可求出 n 和 Q 值为:

$$n = \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \Big|_T \quad (4)$$

$$Q = R \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \Big|_T \frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial (1/T)} \Big|_{\dot{\epsilon}} \quad (5)$$

式 (4) 中, n 为图 3、图 4c 中 $\ln \dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 直线斜率, 即为应力指数。式 (5) 中的 $\frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial (1/T)} \Big|_{\dot{\epsilon}}$,

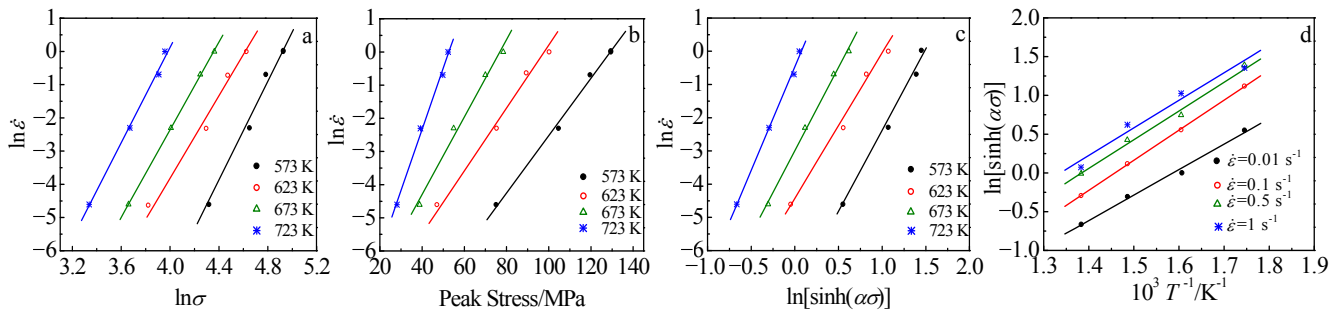


图 3 ZK60 合金在不同温度下高温塑性变形的 Zener-Hollomon 本构关系

Fig.3 Zener-Hollomor constitutive relationship of high-temperature plastic deformation for ZK60 alloy at different temperatures: (a) $\ln \dot{\epsilon}$ as a function of $\ln \sigma$ at different temperatures, (b) $\ln \dot{\epsilon}$ as a function of peak stress σ at different temperatures, (c) $\ln \dot{\epsilon}$ as a function of $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ at different temperatures, and (d) $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ as a function of reciprocal T^{-1} at different $\dot{\epsilon}$

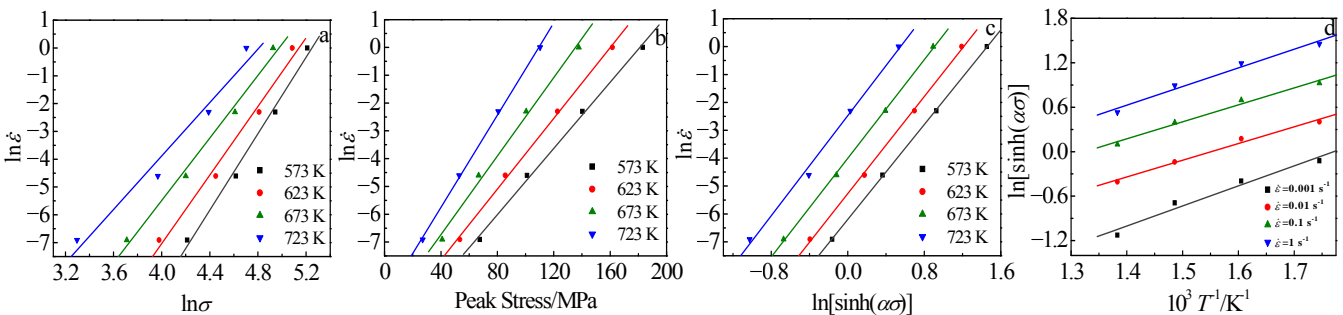


图 4 ZK60 (0.9Y) 合金在不同温度下高温塑性变形的 Zener-Hollomon 本构关系

Fig.4 Zener-Hollomor constitutive relationship of high-temperature plastic deformation for ZK60(0.9Y) alloy at different temperatures: (a) $\ln \dot{\epsilon}$ as a function of $\ln \sigma$ at different temperatures, (b) $\ln \dot{\epsilon}$ as a function of peak stress σ at different temperatures, (c) $\ln \dot{\epsilon}$ as a function of $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ at different temperatures, and (d) $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ as a function of reciprocal T^{-1} at different $\dot{\epsilon}$

可由 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]-1/T$ 直线斜率确定, 如图 3d、图 4d 所示。

图 5 为不同应变速率下 2 种合金变形激活能 Q 与温度 T 的关系。从图 5 可以看出, 合金的变形激活能随着温度的升高而增加, 而且增加的幅度越来越大, 特别是超过 673 K 时, 变形激活能随温度升高而迅速升高, 这可能与动态再结晶对大量位错的消耗有关。动态再结晶的形成和长大需要消耗大量的位错, 随着变形温度的升高, 动态再结晶更加强烈, 位错消耗倾向增强, 应力集中得到松弛, 从而潜在位错源数量减少且启动更为困难, 这将导致变形激活能增大。在超过 673 K 时, 由于位错攀移机制的参与^[8], 使上述过程更为强烈, 所以变形激活能超过 673 K 后迅速升高。

图 5b 中 ZK60 (0.9Y) 合金变形激活能也随着温度升高而增加, 但增加幅度较为平缓, 温度超过 673 K 时未出现斜率变化。当 $\dot{\epsilon}$ 大于 0.01 s^{-1} 时, Q 随着 $\dot{\epsilon}$ 的增大而增大。ZK60 和 ZK60 (0.9Y) 合金的应力指数 n 和变形激活能 Q 的理论计算值均列于表 1 和表 2。可见, n 随着变形温度的升高而增加, 而且增加的幅度逐渐增大; 而且添加了 0.9%Y 后, 合金的应力指数 n 和变形激活能 Q 都有所降低, n 值降低了 10% 左右, Q 值降低了 30% 左右。

ZK60 和 ZK60 (0.9Y) 合金的铸态组织如图 6 所示。可见, ZK60 (0.9Y) 合金的晶粒明显小于 ZK60 合金。晶粒细化对塑性变形的影响可归纳为以下几点: (1) 晶粒细化使位错滑移行程缩短, 变形更分散均匀; (2) 晶粒细化使晶界移动和晶粒转向变得容易, 变形易协调; (3) 晶粒细化能激活镁合金中的棱柱面和锥面等潜在的非基面滑移系。这些原因均导致了 ZK60 (0.9Y) 合金变形激活能的降低。

2.3 合金高温塑性变形 Zener-Hollomon 本构关系的确定

结合式 (1) 引入温度补偿应变速率^[13,15,16], 即 Zener-Hollomon 参数 Z :

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (6)$$

有如下关系:

表 1 采用 Zener-Hollomon 参数法求得的 ZK60 镁合金高温变形材料参数

Table 1 Apparent activation energy Q and stress exponent n of ZK60 alloy

Parameters	Strain rate, $\dot{\epsilon}/\text{s}^{-1}$	Temperatures/K			
		573	623	673	723
n		4.64	4.76	5.02	6.23
$Q/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.01	125.772	129.086	135.996	168.932
	0.1	149.601	153.544	161.763	200.939
	1	137.196	140.812	148.350	184.277

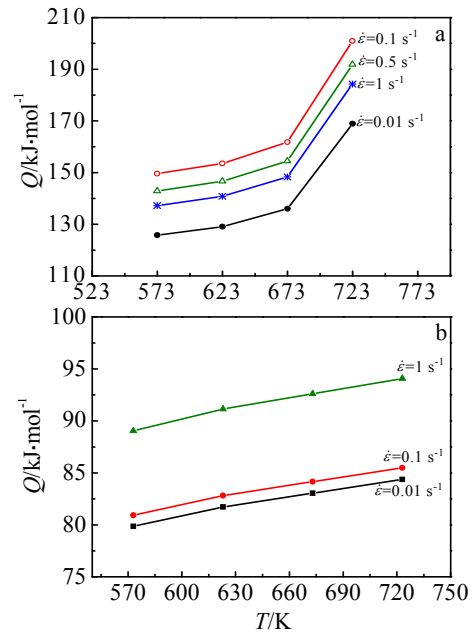


图 5 不同应变速率下变形激活能与温度的关系

Fig.5 Apparent activation energy of alloys as a function of temperature at different strain rates: (a) ZK60 and (b) ZK60 (0.9Y)

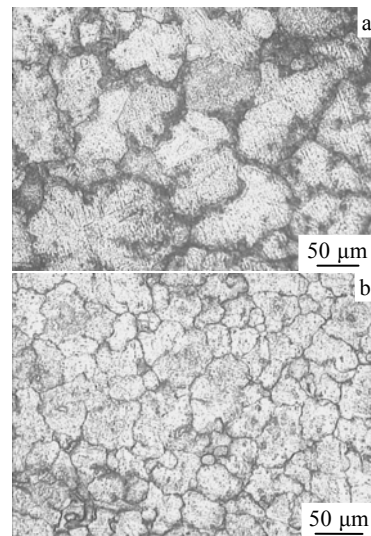


图 6 2 种合金铸态金相组织

Fig.6 Optical micrographs of alloys as-cast: (a) ZK60 and (b) ZK60 (0.9Y)

表 2 采用 Zener-Hollomon 参数法求得的 ZK60 (Y) 镁合金高温变形材料参数
Table 2 Apparent activation energy Q and stress exponent n of ZK60 (Y) alloy

Parameters	Strain rate, $\dot{\epsilon}/s^{-1}$	Temperatures/K			
		573	623	673	723
n		4.25	4.35	4.42	4.49
$Q/kJ \cdot mol^{-1}$	0.01	80.215	81.283	82.789	84.595
	0.1	81.745	82.864	84.879	85.764
	1	89.214	91.432	92.531	93.780

$$Z = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (7)$$

做图 3c 的 $\ln \dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 线性回归, 可知直线截距即为 $Q/RT - \ln A$ 的值, 将 Q 、 R 和 T 值代入即可得到 A 值 (A_1 为 ZK60 合金, A_2 为 ZK60(0.9Y) 合金):

$$A_1 = 4.66367 \times 10^{12} s^{-1}$$

$$A_2 = 8.08772 \times 10^9 s^{-1}$$

据文献[17], 材料常数 A 的物理意义指位错在应力作用下移到障碍点位置时扫过的面积。图 7 为合金热模拟后的微观 TEM 形貌。由图 7 可见, ZK60(0.9Y) 合金的亚晶明显小于 ZK60 合金, 且弥散分布着长棒状第二相颗粒。这些亚晶界和第二相都是阻碍位错运动的障碍, 且相互距离较短, 这也验证了 ZK60(0.9Y) 合金的常数 A 小于 ZK60 合金的 A 值。

根据正弦双曲线反函数定义, 可获得如下 σ 与 Z 之间的关系式:

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ \left(\frac{Z}{A} \right)^{\frac{1}{n}} + \left[\left(\frac{Z}{A} \right)^{\frac{2}{n}} + 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (8)$$

将 Q 的平均值代入式 (7) 可得热加工参数 Z 的近似表达式 (Z_1 为 ZK60 合金, Z_2 为 ZK60(0.9Y) 合金):

$$Z_1 = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{154506}{RT}\right) \quad (9)$$

$$Z_2 = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{85827}{RT}\right) \quad (10)$$

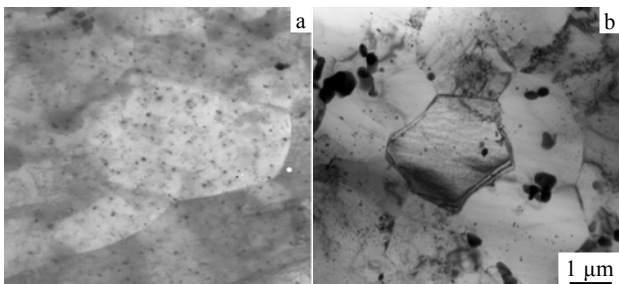


图 7 在 673 K, 应变为 60% 合金热模拟压缩后的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of alloys after thermal simulation on compression: (a) ZK60 and (b) ZK60(0.9Y)

高温稳态流变应力对应变不敏感, 因此, 忽略应变的影响, 将 α 值和 n 的平均值代入式 (8) 可得用 Z 参数表示的峰值应力 σ 的本构关系式:

$$\sigma = \frac{1}{0.017561} \ln \left\{ \left(\frac{Z}{4.66367 \times 10^{12}} \right)^{\frac{1}{5.16}} + \left[\left(\frac{Z}{4.66367 \times 10^{12}} \right)^{\frac{2}{5.16}} + 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (11)$$

$$\sigma = \frac{1}{0.01177} \ln \left\{ \left(\frac{Z}{8.08772 \times 10^9} \right)^{\frac{1}{4.38}} + \left[\left(\frac{Z}{8.08772 \times 10^9} \right)^{\frac{2}{4.38}} + 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (12)$$

因为本关系式是基于 ZK60 镁合金在高温区的应力-应变的数值进行数学模拟, 对其在高温变形过程中的发热现象及样品两端面摩擦问题, 本研究均未深入讨论, 而在实际的变形过程, 由于存在模具形状限制和摩擦发热, 该合金的变形材料参数会有所差别。

3 结 论

1) 在本实验条件范围内, ZK60 和 ZK60(0.9Y) 镁合金在热加工过程中的真应力-真应变曲线均为动态再结晶型, 并且随着变形速率减小或变形温度升高, 峰值流变应力及其所对应的应变值均降低。

2) ZK60(0.9Y) 镁合金的真应力-应变曲线中出现多峰波动的形状, 且在低变速率条件下, 合金的真应力-应变曲线波动增强。

3) 在温度为 573~723 K、应变速率为 0.01~1 s^{-1} 范围内, 两合金的变形激活能 Q 均随温度和应变速率的改变而发生变化, 但 ZK60(0.9Y) 合金的 Q 值比 ZK60 合金降低了 30%, 材料常数 A 与 n 值均降低。

4) 采用 Zener-Hollomon 参数法可构建 ZK60 和 ZK60(0.9Y) 镁合金高温塑性变形峰值应力 σ 、应变速率 $\dot{\epsilon}$ 和温度 T 之间的本构关系。

参考文献 References

- [1] Decker R F. *Advanced Mater & Proc*[J], 1998, 18(9): 31
- [2] Froes F H, Eliezer D, Aghion E. *JOM*[J], 1998, 20(9): 30
- [3] Ion S E, Hunphreys F J. *Acta Mater*[J], 1982, 30(12): 1909
- [4] Tang Renzheng(唐仁政). *Physical Metallurgy Foundation(物理冶金基础)*[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1997: 89
- [5] Liu Zheng(刘正), Zhang Kui(张奎), Zeng Xiaoqi(曾小勤). *Theoretical Basis and Application of Magnesium-base Lightweight Alloy(镁基轻质合金的原理及应用)*[M]. Beijing: Machine Industry Press, 2002: 145
- [6] Mukai T, Yamanoi M, Watanabe H. *Materials Transactions*[J], 2001, 10(42): 1177
- [7] Watanabe H, Toshi Ji Mukai, Mamoru Mabuchi. *Scripta Materialia*[J], 1999, 21(41): 209
- [8] Galiyev A, Kaibyshev R. *Acta Mater*[J], 2001, 23(49): 1199
- [9] Yu Kun(余琨). *Effects of Rare Earth on Microstructure and Mechanical Properties of Wrought Magnesium Alloy(稀土元素对变形镁合金组织和性能的影响)*[D]. Changsha: Central South University, 2002
- [10] Guo Qiang(郭强), Yan Hongge(严红革), Cheng Zhenhua(陈振华) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2005, 6(15): 900
- [11] Liu Zhiyi, Ye Chengwu, Zhang Kun et al. *Journal of Central South University*[J], 2005, 36(6): 933
- [12] Galiyev A, Sitidikov O, Kaibyshev R. *Materials Transactions*[J], 2003, 44(4): 426
- [13] Bussiba A, Ben Artzy A, Shtechman A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 302: 56
- [14] Mao Weiming(毛为民), Zao Xinbin(赵新斌). *Recrystallization and Grain Growth of Metal(金属再结晶及晶粒长大)*[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1994: 46
- [15] Poirier J P. Translated by Guan Delin(关德林). *Crystal Plastic Deformation at Elevated Temperatures(晶体的高温塑性变形)*[M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1989: 45
- [16] Takuda H. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1998, 8(18): 513
- [17] Guan Delin(关德林). *High Temperature Plastic Deformation of Crystal(金属的高温塑性变形)*[M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1989: 69

Thermal Simulation on Hot Deformation Behavior of ZK60 and ZK60 (0.9Y) Magnesium Alloys

Wang Bin, Yi Danqing, Fang Xiya, Liu Huiqun, Wu Chunping
(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The hot deformation behavior of ZK60 and ZK60(0.9Y) magnesium alloys was investigated by hot compressive tests on Gleeble-1500 thermal simulation test machine in temperature range from 473 to 723 K and strain rate from 0.001 to $1s^{-1}$. The stress exponent and the deformation activation energy were calculated. The constitutive equation of the plastic deformation of ZK60 alloy was obtained by introducing Zener-Hollomon parameter. The results show that the true stress-strain curves of the alloys have dynamic recrystallization character under the present deformation conditions; within the temperature range from 573 to 723 K, the stress exponent increases with the increase of deformation temperature and the increment increases gradually. The deformation activation energy changes with the deformation temperature and strain rate. Compared with the ZK60 alloy, the deformation activation energy of the ZK60(0.9Y) alloy decreases by 30% and the materials constant (n and A) also decrease.

Key words: plastic deformation; thermal simulation; dynamic recrystallization; magnesium alloy

Corresponding author: Wang Bin, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8830263, E-mail: wangbin325@263.net