

# 金属材料的动态再结晶研究进展

田宇兴<sup>1</sup>, 刘成<sup>1</sup>, 曹海龙<sup>1</sup>, 林海涛<sup>2</sup>, 王正安<sup>2</sup>

(1. 中铝材料应用研究院有限公司, 北京 102209)

(2. 西南铝业(集团)有限责任公司, 重庆 402326)

**摘要:** 动态再结晶是金属材料改变组织状态的一种重要方式。综述了典型金属材料在高温塑性变形中的 3 种动态再结晶机制, 即不连续动态再结晶、连续动态再结晶和几何动态再结晶。描述了不同再结晶机制的组织特征, 包括晶界取向分布、晶内取向积累方式、动态再结晶晶粒尺寸及其与流变应力的关系。基于 Ti-24Ni-4Zr-8Sn 和 Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn 钛合金的热变形组织演变的研究, 提出除了材料本质性能决定了高温塑性变形的再结晶机制外, 温度、应变速率、应变及变形方式等的不同配合可以导致多种再结晶机制发生。

**关键词:** 动态再结晶; 高温变形; 组织; 取向; 晶粒尺寸

**中图分类号:** TG146.23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)11-3764-06

金属材料动态再结晶的研究在国内外已有很长的研究历史。随着全球科技的快速发展, 航空航天、交通运输、海洋工程、建筑建造、电子电器等领域对材料的组织与性能提出了更高的要求, 这就需要材料研究者更加关注材料的微观组织特征及其演变规律, 其中动态再结晶就是材料及构件加工制备中的一个研究热点。

动态再结晶是改变组织状态的一种重要手段, 其形式主要有 3 种, 即不连续动态再结晶 (discontinuous dynamic recrystallization, DDRX)、连续动态再结晶 (continuous dynamic recrystallization, CDRX) 和几何动态再结晶 (geometric dynamic recrystallization, GDRX) [1-4]。对于较低层错能的金属, 一般表现为不连续动态再结晶, 高温塑性变形后产生项链状特征的再结晶晶粒。对于较高层错能的金属, 稳态层错在高温变形中难以产生, 位错的交滑移和攀移导致的动态回复和连续动态再结晶是组织演变的主要机制 [5]。为了获得合理的组织状态, 通过合金元素的添加能够改变合金层错能, 使得材料的动态再结晶机制发生改变; 或者通过微合金化引入弥散细小的第二相粒子, 在材料热变形中抑制再结晶晶粒的长大。近年来, 有研究表明 [6-9] 较高层能的金属材料通过控制高温塑性变形参数如变形温度、应变速率、应变和变形方式等, 也能够使得变形组织表现出多种动态再结晶特征。因此, 除了材料本质性能决定了高温塑性变形的组织演变机制外, 合金化及特定的变形条件同样是获得合理组织的重要手段。

尽管动态再结晶的形核和再结晶组织都有自身的特点, 但是其物理机制在很多方面与静态再结晶相似 [10,11], 很多计算模型也是基于静态再结晶的计算方法 [12,13]。本研究通过分析典型金属材料的高温塑性变形组织演变规律, 归纳总结了 3 种动态再结晶机制, 对再结晶组织特征做了较为详细的描述, 为金属材料高温变形组织演变研究提供参考。同时结合钛合金高温塑性变形, 提出特定的变形条件在一定程度上影响再结晶机制的改变。

## 1 不连续动态再结晶

不连续动态再结晶一般认为是传统形式的动态再结晶, 形核和新晶粒长大都在变形过程中完成, 类似于冷变形后退火过程中发生的组织改变。金属材料在经过冷变形后处于高储能状态, 在随后的退火过程中通过亚晶合并机制形成新晶粒。然而, 在高温塑性变形中合金处于低储能状态, 亚晶合并形核机制不可能起很大作用, 而更多的表现为应变诱导的晶界迁移形核或者其它一些低储能条件下的形核机制。

在 600 °C 对铜多晶体进行压缩变形 [14], 在很小应变 0.02 时不连续动态再结晶已经在三角晶界处优先形核, 如图 1a 所示。三角晶界处的形核数量随着应变的增大而线性增大, 并且超过 80% 的晶核是孪晶, 表明其形核机制是孪晶形核。这种孪晶形核机制包含着晶界滑移、晶粒之间的不协调变形等多重因素。对 Cu-Si 双晶体的高温变形研究表明 [15], 在准静态应变速率  $4 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  条件下, 动态再结晶优先在晶界上形

收稿日期: 2018-11-10

基金项目: 北京市优秀人才培养资助(2017000102592G091); 中国铝业集团科技基金(HX1716)

作者简介: 田宇兴, 男, 1984 年生, 博士, 中国铝业集团中铝材料应用研究院有限公司, 北京 102209, 电话: 010-66600148, E-mail: yxtiannin@163.com

核。在足够大的应变和温度条件下, 晶核演变为典型的项链状动态再结晶晶粒层。与此类似, 图 1b 为 Ni-20%Cr 合金经 700 °C 压缩变形至应变 0.7 后, 在原始晶界上形成项链状不连续动态再结晶晶粒<sup>[16]</sup>。研究表明<sup>[8,9]</sup>, 对于较高层错能的  $\beta$  钛合金, 项链状不连续动态再结晶只有在特定的变形条件下出现。例如, Ti-24Ni-4Zr-8Sn 合金和 Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn 合金分别在高应变速率 70 和 50 s<sup>-1</sup> 下压缩变形 70% 的变形量后, 在原始晶界上出现细小的再结晶组织, 如图 1c 和 1d 所示。这些再结晶晶粒的形成源于原始晶界的弓出。尽管高温变形过程中的位错密度低于冷变形, 然而在较高应变速率下, 快速的应变硬化使得位错密度迅速增加, 为原始晶界的弓出形核提供了驱动力。

另外, 在含有强化相粒子的合金中, 第二相粒子也可以通过加强局部位错密度和晶格畸变促进形核。例如, 铝合金并不容易发不发生不连续动态再结晶, 然而硬质第二相粒子增大了局部位错密度和晶格畸变, 促进了新晶粒的形核<sup>[13,17]</sup>。

## 2 连续动态再结晶

Bricknell 和 Edington<sup>[18]</sup>早在 1979 年提出, 亚晶界的合并可以导致高角度晶界的形成。在随后的研究历程中, 普遍认为连续动态再结晶是通过位错的积累首先形成小角度晶界, 小角度晶界随着应变的增大逐渐转变为高角度晶界, 最终形成完整新晶粒的过程<sup>[19]</sup>。

连续动态再结晶在单纯退火中不会发生, 而是在应变条件下连续产生, 因此也可以称为变形诱导的连续再结晶或者应变诱导的连续再结晶。例如, 在铝和铝合金<sup>[20]</sup>以及铁素体钢<sup>[21]</sup>的研究中, 小应变和中等应变 ( $\varepsilon \leq 1$ ) 变形后的原始晶粒内形成亚晶粒; 而在大应变 ( $\varepsilon \geq 40$ ) 条件下, 变形过程中形成的亚晶界已经完全转变为高角度晶界。大量研究表明, 连续动态再结晶的组织特征主要体现在晶界取向分布和晶内取向

积累。

### 2.1 晶界取向分布

尽管小角度晶界向高角度晶界转变这种机制被人们普遍接受, 但对于其转变过程有不同的观点。有研究表明<sup>[22]</sup>, 超塑性变形中亚晶合并不能足够反映晶体取向差的增大, 即也不能足够反映高角度晶界的形成。而 Hales 等人<sup>[23]</sup>发现, 在材料发生超塑性变形的初期, 位错存在于亚晶粒中, 而且位错调节并且容纳了由晶界滑移引起的应变不协调。晶界在变形过程中吸收位错从而增大了相邻亚晶界之间的取向差。本研究认为, 在超塑性变形中, 连续动态再结晶与动态回复是 2 个相互竞争的过程。由于超塑性变形往往发生在准静态的变形速率, 动态回复的程度甚至大于动态再结晶, 这使得亚晶界在合并中没有表现出向高角度晶界的明显转变。

Gudmundsson 等人<sup>[24]</sup>认为小角度晶界取向的增大与原始高角度晶界的滑移和亚晶粒的转动有关, 即滑移首先沿着原始高角度晶界发生, 导致相邻亚晶粒的转动, 从而引起另外一边的高角度晶界发生滑移。这个过程的重叠发生造成小角度晶界转变为高角度晶界。这种通过晶界滑移解释亚晶取向增大的机制还需要可靠证据来证实。对此, Tsuzaki 等人<sup>[25]</sup>提出了不同的观点, 他们在对  $\alpha+\gamma$  双相不锈钢的研究发现, 在超塑性变形中  $\alpha$  相的亚晶界取向随着应变增大而连续增加, 同时塑性变形通过一般滑移而发生, 而不是晶界滑移。因此, Tsuzaki 等人认为对于连续动态再结晶, 原始晶界的滑移并不是必不可少的; 双相  $\alpha+\gamma$  不锈钢中  $\alpha$  相亚晶界取向的增大可以解释为相邻亚晶之间的塑性应变积累和亚晶界对位错的吸收。

Kaibyshev 等人<sup>[26]</sup>对 7475-0.16%Zr 铝合金在 490 °C 的压缩变形的研究表明, 变形带的数量和晶界取向角随着应变的增大而增加, 在高应变下获得具有高角度晶界的细晶组织。认为这种晶粒的细化确实是来自于连续动态再结晶, 但是亚结构取向的增大与晶



图 1 几种金属材料高温塑性变形中的典型不连续动态再结晶组织<sup>[8, 9, 14, 16]</sup>

Fig.1 Typical DDRX microstructures of several metallic materials after high temperature deformation: (a) copper polycrystals<sup>[14]</sup>, (b) Ni-20%Cr alloy<sup>[16]</sup>, (c) Ti-24Nb-4Zr-8Sn<sup>[9]</sup>, and (d) Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn alloy<sup>[8]</sup>

界滑移有关：晶界滑移导致了局部晶格的扭转和变形带的形成，促进了亚结构的取向的增大。

由于合金种类和变形条件的不同，人们对于小角度晶界向高角度晶界转变过程有不同的观点，但是以小角度晶界向高角度晶界演变为特征的连续动态再结晶已经得到广泛认同，而且组织特征具有相同的晶体取向分布规律。图 2 为 99.99%多晶纯铜<sup>[27]</sup>温变形形成的亚结构的取向随着应变的增大而增大，这种取向的转变不是来自于传统的不连续动态再结晶，而是由于变形诱导的位错亚结构在原始晶界附近随着应变的增大逐渐演化为高角度晶界的过程。

### 2.2 晶内取向积累

在连续动态再结晶中，由于位错的重排导致单个晶粒内晶格发生局部旋转，最终使得晶内取向发生改变。这种取向的改变可以唯象地总结为 3 种取向积累方式，即取向连续积累 (continuous accumulation)、取向多峰分布 (multi-peak distribution) 和取向跳跃或取向带 (orientation jumps or orientation bands)。这些取向的积累方式普遍存在于钛合金<sup>[8,9]</sup>、镁合金<sup>[28]</sup>、铝合金<sup>[26]</sup>和不锈钢<sup>[29]</sup>中。图 3 为 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金高温塑性变形后出现的 3 种取向积累方式<sup>[9]</sup>。

取向连续积累表现为，晶体取向差 (point-to-point) 比较小，但晶体取向相对于初始点 (point-to-origin) 表现为连续增大或连续减小，如图 3a 所示。这表明晶体取向的积累发生在整个晶粒内部，表现为长范围的

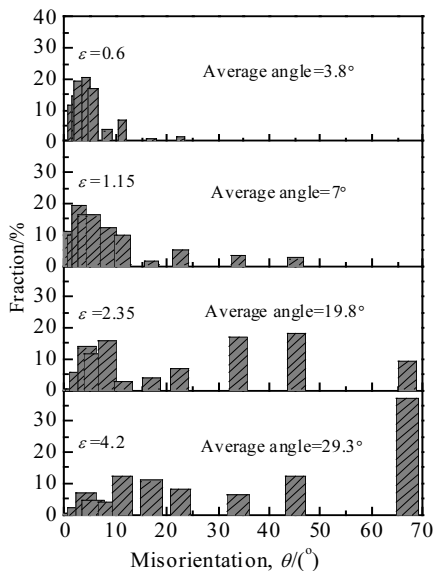


图 2 纯铜在 200 °C 变形至不同应变下的晶体取向分布  
Fig.2 Misorientations distribution of pure copper (99.99%) deformed at 200 °C to different strains<sup>[27]</sup>

晶格旋转，而且在透射电镜下显示为位错胞状亚结构。不同于取向的连续积累，取向跳跃在取向积累曲线上表现为取向的阶梯式递增，在组织中表现为晶粒被亚结构分割成不同的取向带，如图 3b 所示。在轧制或者压缩等单方向的变形方式中，变形晶粒可以形成带状组织，其内部的亚晶界也能表现出这种取向跳跃，因此这种取向跳跃也可以称为取向带。取向多峰分布的特征是取向积累没有连续增长，也没有呈梯度跳跃，而是在所探测的尺度内呈现波动，如图 3c 所示。有研究认为多峰分布是回复过程中亚结构的分解和重排，因此在取向积累上没有表现出规律性<sup>[30]</sup>。

3 种取向积累对应着不同的变形条件：连续取向积累多出现于较小应变或者较低的应变速率，变形组织中应变分布较为均匀，亚结构的晶体取向差较小。

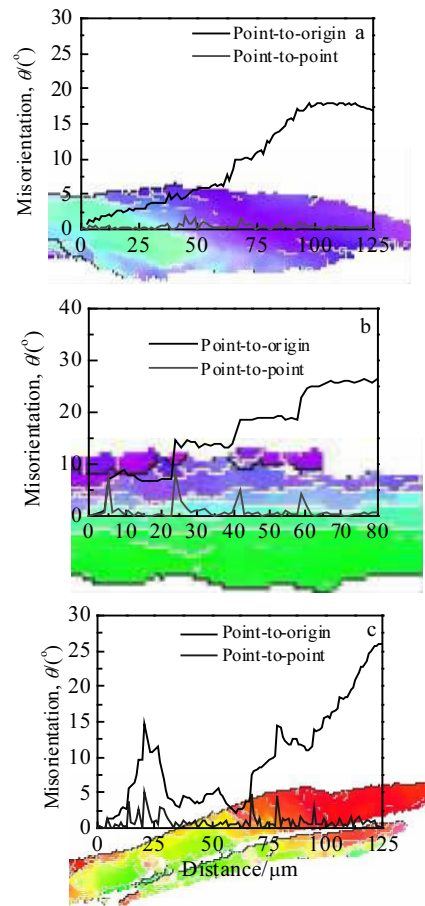


图 3 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 钛合金在高温塑性变形中形成的 3 种取向积累  
Fig.3 Three types of misorientation accumulation of Ti-24Nb-4Zr-8Sn titanium alloy after high temperature deformation<sup>[9]</sup>: (a) continuous accumulation, (b) orientation jumps, and (c) multi-peak orientation distribution

当升高变形温度，动态回复使得亚结构重新多边化，形成完整的亚晶粒，取向积累发展为梯度增长。在高应变速率下，动态回复作用减弱，应变诱导形成亚结构的过程增强，亚结构的取向差多表现为取向多峰分布。

### 3 几何动态再结晶

几何动态再结晶首先在纯铝变形达到大应变时被发现，随后在 Al-5Mg 合金<sup>[31]</sup>中也被观察到，McQueen 等<sup>[32]</sup>最早描述了这种热变形过程中晶粒形状的改变导致的新晶粒形成的组织演变模式，并将其命名为“几何动态再结晶 (geometric dynamic recrystallization, GDRX)”。发生完全几何动态再结晶的一个先决条件是有足够的驱动力使得晶界变成锯齿状，以使得亚晶界和原始晶界发生相互作用，示意过程见图 4<sup>[31]</sup>。当晶粒被拉长变薄到厚度  $d_t$ ，相等于晶界的凸起或者凹陷，即相等于锯齿幅度  $z_t$  的两倍时，晶粒的弓出部分将被剪断而形成新的小尺寸晶粒，这种组织演变机制也是形成细晶组织的一种途径。

本研究发现，在较高合金化的 2A14 铝合金的高温挤压过程中同样观察到原始晶界的弓出导致再结晶晶核的形成，尽管晶界弓出形成的再结晶数量很少。如图 5 所示，拉长的原始晶界演变为锯齿状，表现出晶界弓出趋势，弓出完全的晶界形成细小的再结晶晶粒。几何动态再结晶更侧重于从晶粒形态描述再结晶过程，而原始晶界的弓出形核已经普遍认为是非连续动态再结晶的特征。因此，几何动态再结晶在一定程度上可以理解为不连续动态再结晶。

### 4 动态再结晶晶粒尺寸

热变形完成后，动态再结晶晶粒尺寸与变形参数具有一定的对应关系。大量研究表明<sup>[33,34]</sup>，热变形后的稳态再结晶晶粒大小 ( $d$ ) 与应变速率 ( $\dot{\epsilon}$ ) 有以下反比关系：

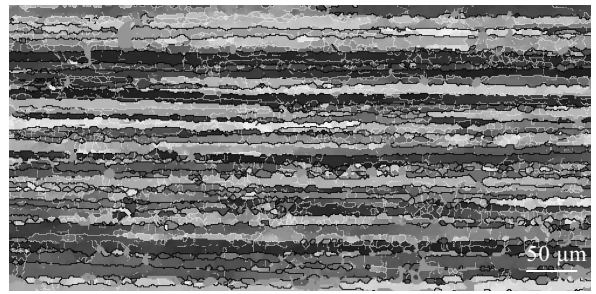


图 5 2A14 铝合金在 450 °C 高温挤压变形后的动态再结晶组织  
Fig.5 DDRDX microstructures of 2A14 aluminum alloy extruded at 450 °C

$$d \propto \frac{1}{\dot{\epsilon}^{1/2}} \tag{1}$$

由式 (1) 表明，随着应变速率得增大，再结晶晶粒尺寸减小。然而，式 (1) 并没有考虑变形温度对晶粒尺寸的影响。由于参数  $Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT)$  是温度补偿的变形速率因子，一般情况下  $Z$  值与再结晶晶粒尺寸成反比。在流变过程中， $Z$  参数的综合作用通过流变应力反映出来。因此，再结晶晶粒尺寸可以与流变应力建立关系。研究表明<sup>[35]</sup>，稳态晶粒尺寸  $D_s$  与稳态流变应力  $\sigma_s$  呈指数函数关系：

$$\sigma_s = k D_s^{-q} \tag{2}$$

式中， $k$  和  $q$  是实验所得常数。对于大多数单相动态再结晶材料，指数  $q$  在 0.7~0.8 之间；而且大多数材料的  $\sigma_s$ - $D_s$  的对数关系经过线性拟合后几乎都表现出平行的直线关系，与晶体结构和合金成分无关。通过考虑新晶粒形核和已形成的再结晶晶粒长大之间的动态平衡， $\sigma_s$ - $D_s$  关系可表示为：

$$\frac{\sigma}{\mu} \left( \frac{d}{b} \right)^m = k \tag{3}$$

式中： $\mu$  为剪切模量， $b$  为 Burgers 矢量， $k$  是与晶界扩散和晶格扩散有关的常数。当变形机制发生改变时， $k$  值随之改变。相比于式 (2)，其形式相差不大， $\sigma/\mu$ - $d/b$  的关系经过线性拟合后也表现出直线关系<sup>[16,36]</sup>，动态再结晶晶粒尺寸随着应力的增大而减小。然而，如果组织演变机制由于热变形参数而发生改变，动态再结晶晶粒与流变应力的单线性关系将不再存在。如图 6 所示，在较低应力区间发生不连续动态再结晶，而在较高应力区间表现为连续动态再结晶；由于变形条件的改变，组织演变机制也发生转变。因此，流变应力与晶粒尺寸的关系也是呈现出 2 个线性关系。

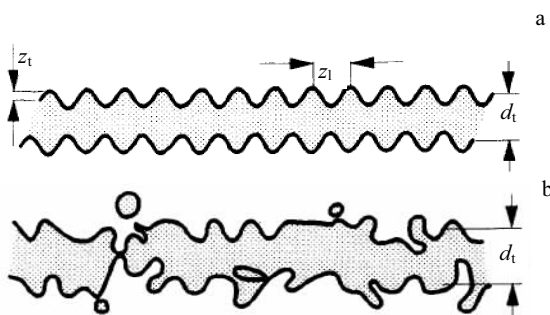


图 4 几何动态再结晶中相邻晶粒的规则晶界和不规则晶界  
Fig.4 Neighbouring grain boundaries in sections with regular (a) and irregular (b) serrations during GDRX<sup>[31]</sup>

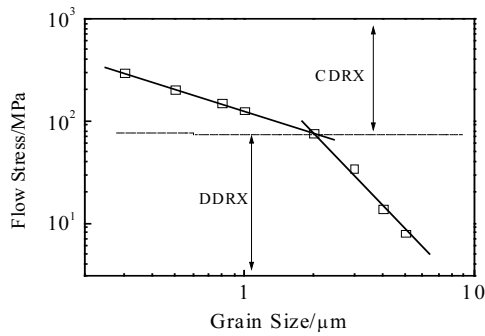


图 6 流变应力与再结晶晶粒尺寸的 2 个线性关系

Fig.6 Two linear relationships between flow stress and DRX grain size

## 5 结 语

对典型金属材料的高温变形组织特征进行了归纳总结, 综述了 3 种动态再结晶的形核机制和组织演变规律, 描述了再结晶形核机制、晶界取向分布、晶内取向积累方式、动态再结晶晶粒尺寸及与流变应力的关系。同时提出在同一种材料中由变形条件引发的多种再结晶机制发生。因此, 可以期望通过热变形条件的优化, 从而实现有利于目标性能的组织状态。

目前, 对于金属材料动态再结晶的研究已经十分成熟。但是随着各应用领域对材料组织性能提出了更高的要求, 如何通过控制热变形工艺、调整合金成分、引入弥散相、采用先进的制备方法等手段控制再结晶含量, 从而精准地实现材料性能调整、各向异性控制、疲劳性能的提高等, 是国内外材料研究者今后更加关注的科学问题。

### 参考文献 References

[1] Li Shujian(李树健), Zhan Lihua(湛利华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2282

[2] Weiss I, Semiatin S L. *Materials Science Engineering A*[J], 1998, 243(1-2): 46

[3] Mcqueen H J, Knustad O, Ryum N *et al. Scripta Metallurgica*[J], 1985, 19(1): 73

[4] Warchomiccka F, Stockinger M, Degischer H P. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2006, 177(1-3): 473

[5] Kent D, Wang G, Yu Z T *et al. Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2011, 4(3): 405

[6] Henshall G A, Kassner M E, Mcqueen H J. *Metallurgical Transaction A*[J], 1992, 23(3): 881

[7] Hallberg H, Wallin M, Ristinmaa M. *Materials Science Engineering A*[J], 2010, 27(4-5): 1126

[8] Wang G, Xu L, Tian Y X *et al. Materials Science Engineering A*[J], 2011, 528(22-23): 6754

[9] Tian Y X, Wang G, Yu S *et al. Journal of Materials Science*[J], 2015, 50(15): 5165

[10] Tian Y X, Hao Y L. *Shape Memory and Superelasticity*[J], 2016, 2(2): 160

[11] Roberts W, Ahlblom B. *Acta Metallurgica*[J], 1978, 26(5): 801

[12] Doherty R D, Hughes D A, Humphreys F J *et al. Materials Science Engineering A*[J], 1997, 238(2): 219

[13] Sandstrom R, Langneborg R. *Acta Metallurgica*[J], 1975, 23(3): 387

[14] Brechet Y, Estrin Y, Reusch F. *Scripta Materialia*[J], 1998, 39(9): 1191

[15] Miura H, Sakai T, Hamaji H *et al. Scripta Materialia*[J], 2004, 50(1): 65

[16] Miura H, Ozama M, Mogawa R *et al. Scripta Materialia*[J], 2003, 48(10): 1501

[17] Dudova N, Belyakov A, Sakai T *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(10): 3624

[18] Bricknell R H, Edington J W. *Metallurgical Transactions A*[J], 1979, 10(9): 1257

[19] Belyakov A, Sakai T, Miura H *et al. Acta Materialia*[J], 2002, 50(6): 1547

[20] Gourdet S, Konopleva E V, Mcqueen H J *et al. Material Science Forum*[J], 1996, 217-222(2): 441

[21] Belyakov A, Kaibyshev R, Sakai T. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29(1): 161

[22] Huang X X, Tsuzaki K, Maki T. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 43(9): 2275

[23] Hales S J, Mcnelley T R. *Acta Metallurgica*[J], 1988, 36(5): 1229

[24] Gudmundsson H, Brooks D, Wert J A. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1991, 39(1): 19

[25] Tsuzaki K, Xiaoxu H, Maki T. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(11): 4491

[26] Kaibyshev R, Sitdikov O, Goloborodko A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 344(1-2): 348

[27] Belyakov A, Gao W, Miura H *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29(12): 2957

[28] Beer A G, Barnett M R. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2007, 38(8): 1856

[29] Sakai T, Belyakov A, Miura H. *Metallurgical and Materials*

- Transactions A*[J], 2008, 39: 2206 879
- [30] Badiola D J, Mendia A I, Gutiérrez I. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 394(1-2): 445 [34] Chokshi A H, Meyers M A. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1990, 24(4): 605
- [31] Blum W, Zhu Q, Merke R *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 205(1-2): 23 [35] Sakai T. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1995, 53(1-2): 349
- [32] Solberg J K, McQueen H J, Ryum N *et al.* *Philosophical Magazine A*[J], 1989, 60(4): 447 [36] Andrade U, Meyers M A, Vecchio K S *et al.* *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 42(9): 3183
- [33] Derby B, Ashby M F. *Scripta Metallurgica*[J], 1987, 21(6):

## Research Progress of Dynamic Recrystallization in Metallic Materials

Tian Yuxing<sup>1</sup>, Liu Cheng<sup>1</sup>, Cao Hailong<sup>1</sup>, Lin Haitao<sup>2</sup>, Wang Zheng'an<sup>2</sup>

(1. Chinalco Material Applications Research Institute Co. Ltd, Beijing 102209, China)

(2. Southwest Aluminum (Group) Co, Ltd, Chongqing 402326, China)

**Abstract:** Dynamic recrystallization is considered as an important process for microstructure optimization of metallic materials. In this paper, three different mechanisms of dynamic recrystallization (DRX), including discontinuous DRX (DDRX), continuous DRX (CDRX) and geometric DRX (GDRX), are summarized by illustrating typical metallic materials. Microstructure characteristics, including misorientation distributions, misorientation accumulation patterns, grain size and its relationship to flow stress, are described in detail. Based on the microstructure evolution of two types of titanium alloys, Ti-24Ni-4Zr-8Sn alloy and Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn, the author suggest that, besides the essential properties playing a decisive role in DRX mechanism and microstructure evolution, the special deformation condition namely a certain matching of temperature, strain rate and strain, also result in multiple dynamic recrystallizations.

**Key words:** dynamic recrystallization; thermal mechanical deformation; microstructure; misorientation; grain size

---

Corresponding author: Tian Yuxing, Ph. D., Chinalco Material Applications Research Institute Co. Ltd, Beijing 102209, P. R. China, Tel: 0086-10-66600148, E-mail: yxtiannin@163.com