

激光增材制造 DD98M 高温合金组织及稳定性研究

庞小通, 程序, 田象军, 汤海波

(北京航空航天大学 大型金属构件增材制造国家工程实验室, 北京 100191)

摘要:采用激光增材制造技术制备了 DD98M 镍基高温合金管状试样, 研究了其沉积态、固溶时效态和长期时效态微观组织变化, 对比分析了沉积态和固溶时效态试样中 γ' 相尺寸分布及在 1000 °C 长期时效时 γ' 相的演化规律。结果表明: 沉积态组织主要由外延生长的微细柱晶组成, 枝晶间无 γ - γ' 共晶组织析出, 试样中 γ' 相体积分数约为 70%。合金中元素微偏析造成了枝晶干和枝晶间 γ' 相尺寸差异, 其中枝晶干处为 210 nm, 枝晶间为 560 nm。经固溶时效处理后, γ' 相(约 370 nm) 均匀分布在 γ 基体上, 其尺寸分布符合 LSW 模型。经 1000 °C 长期时效 500 h 后, 合金组织中无 TCP 相(拓扑密排相)生成, γ' 相仍保持立方形貌, 其尺寸几乎保持不变。固溶时效处理后, 合金显微硬度从沉积态时的 4420 MPa 增加至 4870 MPa, 长期时效能降低合金硬度, 降幅约 5.9%。

关键词: 激光增材制造; 镍基高温合金; 组织; 长期时效; γ' 相的粗化

中图法分类号: TG146.1⁺⁵

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1615-08

DD98M 合金是在 DD98 合金基础上通过调整 Ti、Al 等元素的含量而研制的无 Re 第 2 代单晶高温合金, 该合金具有高强度、低成本的特点, 在高温下具有优异的力学性能, 被广泛用于制造航空发动机中的高压涡轮盘及涡轮叶片^[1]。DD98M 是一种铸造高温合金, 成分中含有相当数量(12%, 质量分数)的难熔合金元素(Ta, W 和 Mo), 其组织主要由 γ 基体相、作为主要强化相的 γ' -Ni₃Al 析出相以及在枝晶间由于难熔元素偏聚造成的 γ - γ' 共晶相组成。低熔点的共晶相不利于 DD98M 高温合金高温性能的提升, 同时由于合金中存在大量难熔元素, 长期热暴露会导致难熔元素偏聚, 析出硬而脆的 TCP 相(拓扑密排相), 限制了合金在高温下的应用^[2]。

激光增材制造技术(laser additive manufacturing, LAM)兼有激光加工技术和快速原型技术的优点, 具有高温度梯度($10^5\sim 10^7$ K/m)和极快的冷却速度($10^3\sim 10^5$ K/s), 适宜制备低元素偏析的镍基高温合金构件^[3-6]。近年来, 国内外对增材制造镍基高温合金的研究有很多, 已经成功制备出多种牌号的铸件和锻件高温合金^[7]; 而对于(Al+Ti)含量超过 4%的镍基单晶高温合金可焊性很差^[8], 激光成形难度大, 目前文献中报道的制备出无裂纹的小尺寸单晶沉积层有 CMSX-4^[9]、SRR99^[10] 和 Mar-M247^[11] 高温合金。DD98M 合金中(Al+Ti)含量为 8%, 大于 CMSX-4、

SRR99 和 Mar-M247 中(Al+Ti)含量, 由于 DD98M 高温合金的这种难焊接性, 激光增材制造 DD98M 高温合金的微观结构和性能的研究还未有报道。

本实验通过激光连续单道熔化沉积制备出管状 DD98M 镍基高温合金, 研究激光沉积态微观组织的演化规律以及组织中 γ' 相析出特征。鉴于激光加工过程的特殊性, 由于本身就可以获得细小均匀致密的组织, DD98M 高温合金在经过热处理后其性能提升主要取决于合金中 γ' 析出相的形貌和尺寸分布, 因此本研究还分析固溶时效处理对沉积态组织中 γ' 相的影响, 通过弄清 1000 °C 下长期时效过程中 γ' 相的演化规律, 探讨 γ' 相的组织稳定性, 为 LAM 制备的 DD98M 镍基高温合金叶片在航空航天领域中的应用提供科学支撑。

1 实验

实验以定向凝固 DD98M 镍基高温合金为基板, 将其切割成尺寸为 200 mm × 100 mm × 15 mm 的合金板条, 基板实验面经 SiC 砂纸打磨后并用丙酮清洗干燥去除污染物。沉积材料选用真空等离子旋转电极雾化方法制备的 DD98M 镍基高温合金粉末, 其名义化学成分为 Ni-16Cr-8Co-4Al-4Ti-2Mo-5W-5Ta(质量分数, %), 粉末粒度为 74~250 μm。采用德国罗芬(Rofin)公司生产的 5 kW CO₂ 激光器进行沉积试验, 气氛为高纯氩气, 腔内气氧含量小于 70 μL/L, 沉积时沿基材表面

收稿日期: 2018-05-10

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划)(2014AA41701); NSFC-辽宁联合基金(U1508231)

作者简介: 庞小通, 男, 1991 年生, 硕士生, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191, 电话: 010-82339691, E-mail: pangxiaotong@buaa.edu.cn

(100) 晶面的[001]方向进行激光连续单道沉积，单层沉积厚度约为 800 μm，其沉积加工示意图和沉积后的管状试样 (50 mm × 50 mm × 10 mm × 80 mm) 如图 1 所示。试验工艺参数为：激光功率 2000 W，激光扫描速度 10 mm/s，激光束斑直径 2 mm，送粉速率 14 g/min。

微观组织表征采用 Lecia 4000 光学显微镜(OM)、JEOL 6010 扫描电子显微镜(SEM)、JEOL 7500 场发射电子显微镜(FEEM) 和 JEOL JXA-8100 电子探针(EPMA)。硬度测试采用 HAZ-1000 半自动维氏硬度仪，测试载荷为 1 kg，保载时间为 10 s，同一试样选取中部 8 个不同位置 (间距为压痕尺寸的 3 倍) 测量并取平均值。选取沉积试样横截面 (T 面) 和纵截面 (L 面) 进行切割，砂纸打磨后经机械抛光、腐蚀 (腐蚀试剂为：5 g 硫酸铜，50 mL 去离子水和 50 mL 盐酸)。试验中选取距离顶部 2, 4, 7, 11, 13, 29, 45, 61, 77 mm 的横截面 (T 面)，每个横截面选取 6 对枝晶干和枝晶间位置进行 EPMA 成分测试。采用 image pro plus 6.0 软件进行 γ' 相尺寸和 γ - γ' 共晶相含量统计，在每个横截面上选 6 个不同位置取平均值。一次枝晶臂间距 (primary dendrites arm spacing, PDAS) λ_1 的公式^[12]：

$$\lambda_1 = \sqrt{A/N_d} \quad (1)$$

其中， A 是试样区域面积， N_d 是枝晶干数目。

对沉积态 DD98M 试样进行固溶时效热处理，选择铸件 DD98M 的标准热处理制度，其中固溶处理制度为：1285 °C/2 h+1290 °C/2 h+1295 °C/4 h/空冷，时效处理制度为：1080 °C/6 h/空冷+870 °C/24 h/空冷。经固溶时效处理后，试样在 1000 °C 条件下进行 20,

100, 300 和 500 h 长期时效处理，最后空冷至室温。

2 结果与分析

2.1 沉积态微观组织

图 2 所示为 DD98M 试样沿沉积方向显微组织。可以看出，试样组织由顶部等轴晶区 (厚度约 0.5 mm) 及沿沉积方向从底部贯穿顶部的微细柱晶组成，柱晶中的树枝晶具有定向生长特征。这是由于熔池中晶体生长择优取向<001>方向与热流方向平行，树枝晶沿沉积方向保持外延生长，同时激光熔池在凝固时冷却速度极快，树枝晶的二次生长臂受到了抑制。激光熔池在凝固过程中，由于熔池顶部的温度梯度小和凝固速度大，有利于等轴晶的竞争生长^[10]，因此在每层沉积时顶部会出现等轴晶区，但是在下一层沉积时被重熔消除，所以等轴晶区只出现在了沉积试样的最顶部区域。

图 3a 所示是沿沉积方向显微组织中枝晶干和枝晶间 γ' 相分布。可以看出， γ' 相形态为不规则的方形，枝晶干处 γ' 相尺寸小 (约为 210 nm)，枝晶间 γ' 相尺寸大 (约为 560 nm)，枝晶间没有 γ - γ' 共晶相。 γ - γ' 共晶相是非平衡凝固组织，其共晶数量与冷却速度有直接关系，激光熔池中高的温度梯度和凝固速度作用下，凝固过程中枝晶间残余液相中溶质富集程度很低， γ - γ' 共晶相被完全抑制^[13]。由图 3b 可知，在沉积态组织中，除了 Ta 和 W 具有明显的偏析以外，其他元素分布较为均匀。在镍基高温合金凝固过程中，Al、Ti、Ta 等元素主要在枝晶间偏聚，W、Cr、Co、Mo 等元素在枝晶间富集^[14]。M. S. A. Karunaratne 等人^[15]通过实验得出了合金元素在纯镍中的内扩散系数随温度的

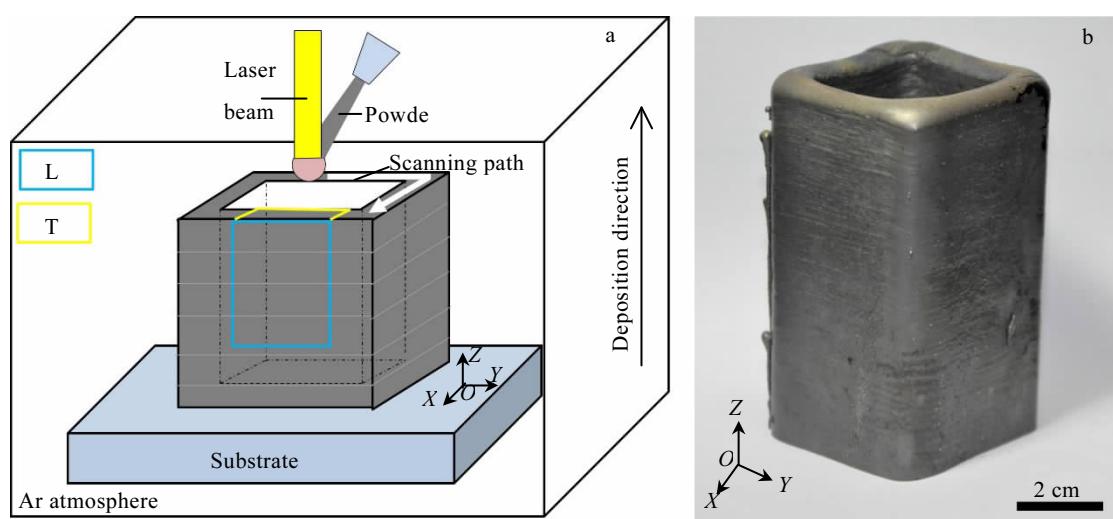


图 1 激光增材制造 DD98M 加工示意图和实物图

Fig.1 Laser additive manufacturing (LAM) DD98M nickel-based superalloy: (a) schematic diagram of LAM process and (b) the bulk sample of DD98M

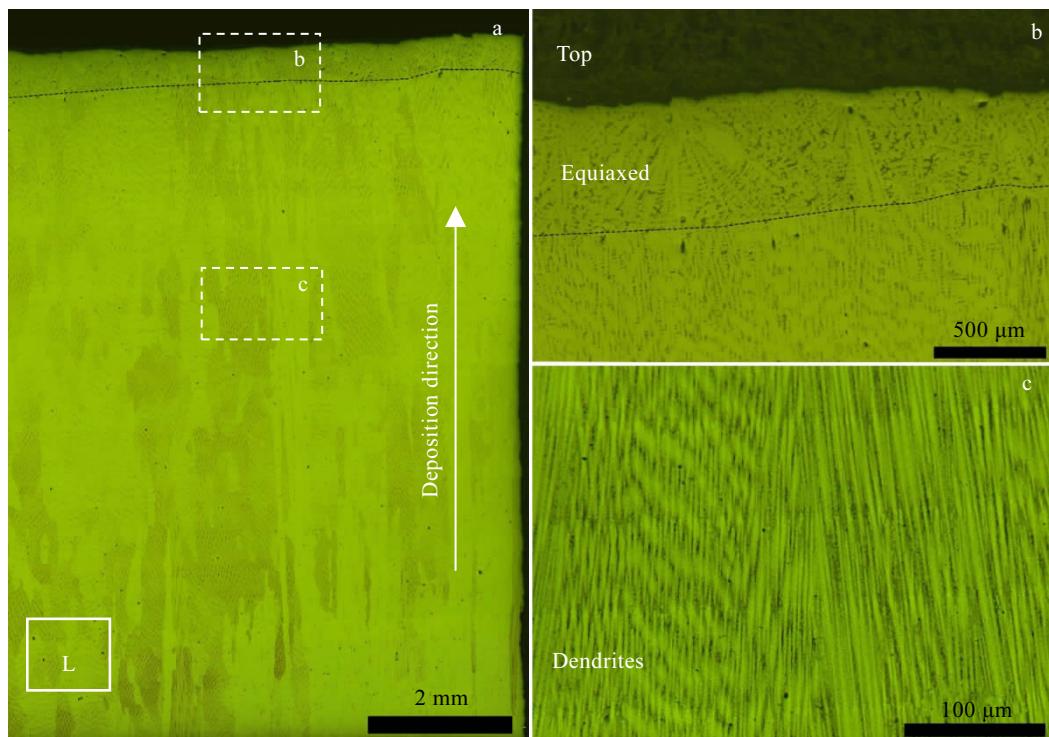


图2 在L面从试样中部至顶部沿沉积方向的显微组织

Fig.2 Microstructures along the deposition direction from the middle to the top (a) and the local magnified microstructures (b, c)

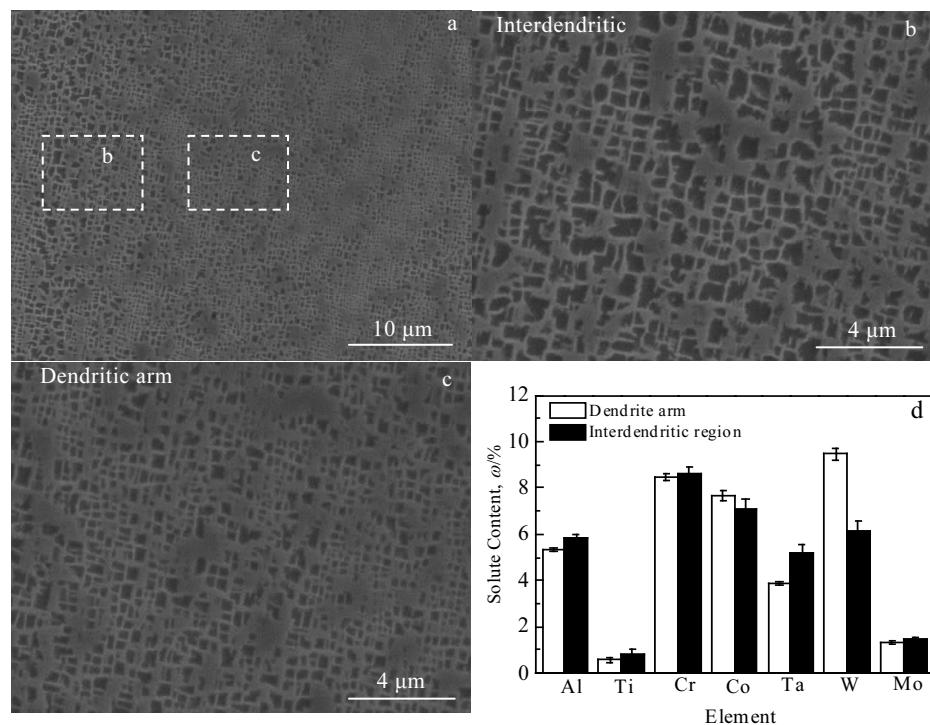


图3 沿沉积方向试样组织中的析出相形貌和成分变化

Fig.3 Precipitates morphologies (a), the local magnification of the marked areas (b, c), and composition variation in the sample along the deposition direction (d)

变化曲线, 其中 Ta 和 W 的扩散系数很小, 因此, 在激光熔池快速凝固过程中, Ta 和 W 的元素偏析很难被完全减弱。枝晶间由于 Al、Ti、Ta 等 γ' 相形成元素的偏析, 枝晶间 γ 固溶体的过饱和度要比枝晶干处 γ 固溶体的过饱和度大, 增加了 γ' 相的形核驱动力, 使枝晶间 γ' 相形核较早, 且枝晶间由于元素偏析, 过冷度增大, 在最后凝固阶段, 冷却速率较小, γ' 相的长大时间较长, 所以枝晶间形成了尺寸相对较大的 γ' 相。

图 4 所示为从沉积层顶部到底部不同沉积高度横截面的显微组织。由图可知树枝晶均呈现出明显的

“十”字状, 随着离顶部距离增加, 一次枝晶间距 (PDAS) 和析出相的体积分数基本不变, 一次枝晶间距约为 38 μm , 析出相体积分数约为 70%。随着沉积层高度的增加, 沉积层组织形貌基本相同, 与传统铸造 DD98M 高温合金的 PDAS 和 γ' 相体积分数相比^[16], 沉积态的 PDAS 要更小和 γ' 相体积分数要更大, 这意味着沉积态通过后续的热处理工艺优化, DD98M 高温合金具有更优异的高温性能。

2.2 热处理态微观组织

图 5 所示为沉积态、固溶态和固溶时效态的 γ' 相

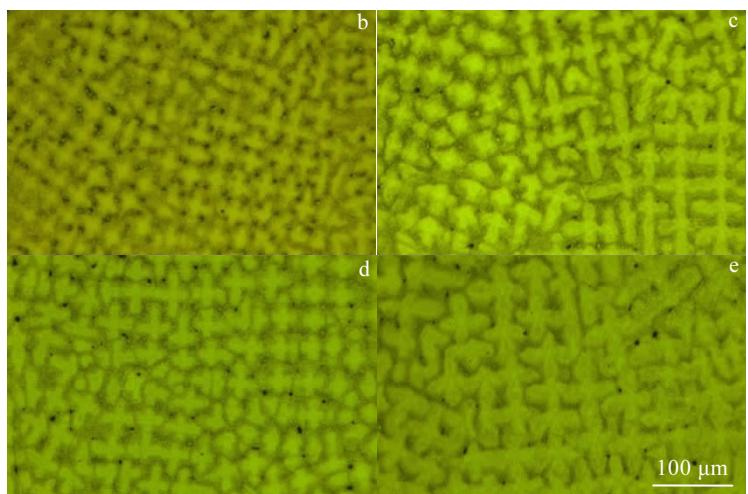
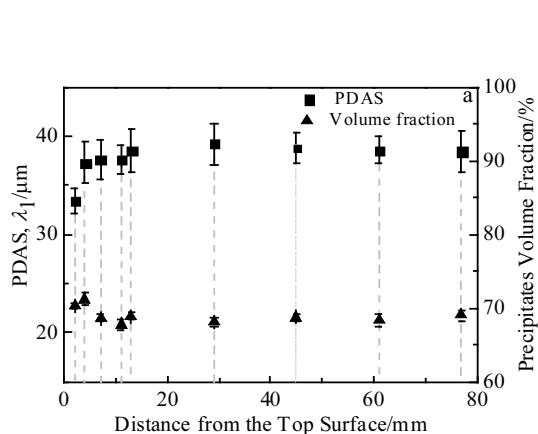


图 4 从顶部到底部不同横截面的一次枝晶间距离、析出相体积分数和枝晶形貌的变化

Fig.4 From top to bottom at different heights of transverse section: (a) the variation of PDAS and precipitation volume fraction; dendritic morphology at different height: (b) 2 mm, (c) 13 mm, (d) 29 mm, (e) 45 mm

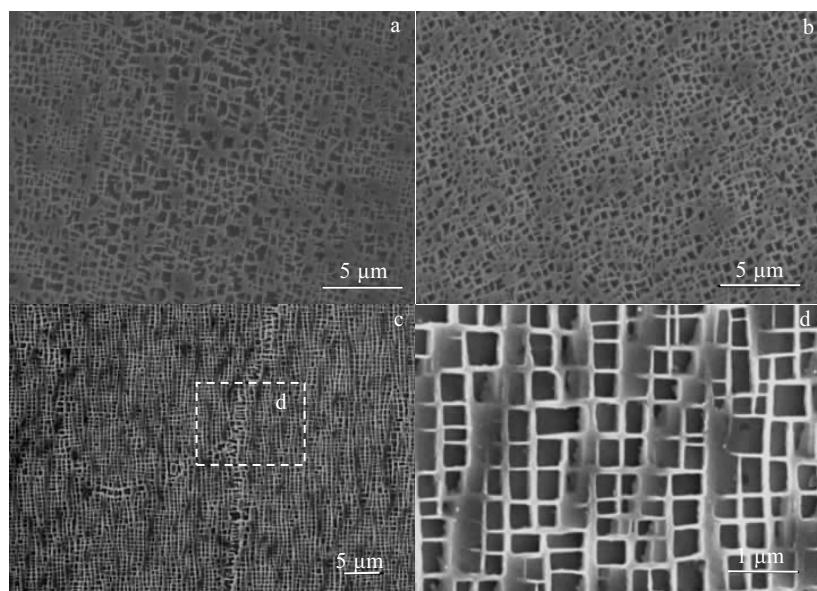


图 5 不同状态下试样组织中的 γ' 相形貌

Fig.5 Microstructures in different states: (a) deposition, (b) solution treatment, and (c, d) solution-aged treatment

形貌。从图中 γ 基体上均匀分布的细小 γ' 相可以看出, 固溶处理可以消除沉积态中由元素偏析导致的 γ' 相分布差异; 固溶时效处理后, γ' 相尺寸 (0.37 μm) 相比于沉积态中枝晶干上 γ' 相尺寸 (0.21 μm) 变大, 同时 γ' 相形状也变得更加规则, 呈立方形貌, 均匀分布在 γ 基体上。此外, 沉积态和固溶时效态中的 γ' 相体积分数都在 70% 左右, 有利于合金性能提升^[17]。

固溶时效处理后的试样在 1000 °C 条件下进行长期时效处理, 合金显微组织如图 6 所示。当增加时效时间, γ' 相不断粗化, 当时效 500 h 后 γ' 相尺寸由

0.37 μm 变为 0.44 μm , 增加时效时间未影响 γ' 相形状, 且 500 h 长期时效过程中没有 TCP 相生成。

2.3 硬度

图 7 所示为合金在不同条件下的硬度值, 合金的硬度值与合金组织中 γ' 析出相的尺寸和体积分数等因素有关。DD98M 合金在沉积态时硬度约为 4420 MPa; 固溶时效处理后, 合金组织中 γ 基体上分布尺寸一致的立方形状的 γ' 析出相, 合金硬度值有了显著的提高, 约为 4870 MPa; 经固溶时效处理后, 长期时效过程中, γ' 相尺寸逐渐增大, 与固溶时效后的硬度值相比, 合金硬度呈现逐渐降低, 降幅约为 5.9%。

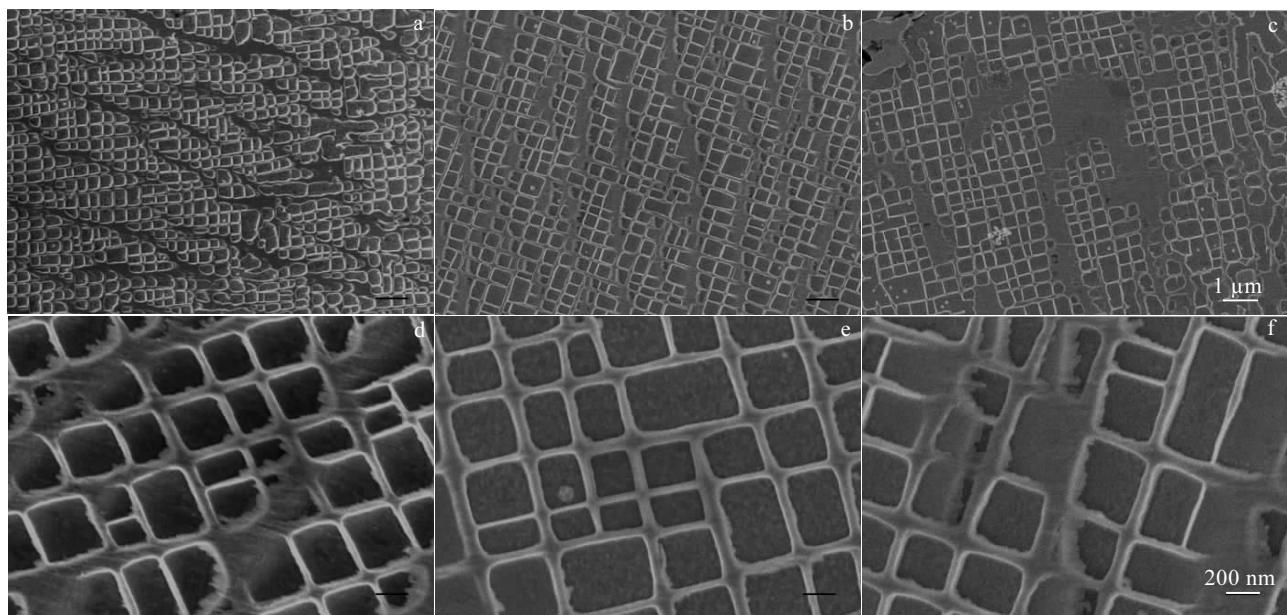


图 6 固溶时效处理后经 1000 °C 长期时效 100, 300 和 500 h 的显微组织

Fig.6 Microstructures of long-term aging at 1000 °C after solution-aging heat treatment: (a, d) 100 h, (b, e) 300 h, and (c, f) 500 h

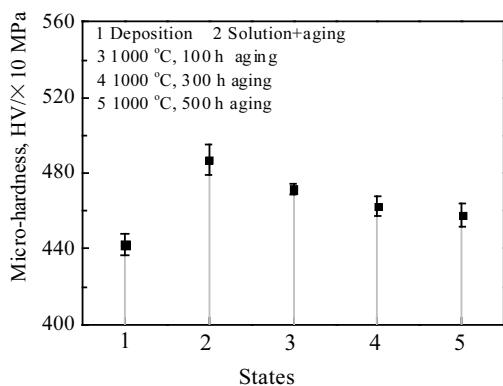


图 7 不同状态下 DD98M 试样的硬度数值

Fig.7 Micro-hardness values of DD98M sample in different conditions

3 讨论

3.1 固溶时效热处理对 γ' 相的影响

由于 γ' 相尺寸和体积分数对于高温合金力学性能影响较大, 经分析激光增材制造 DD98M 镍基高温合金中 γ' 相的体积分数为 70%。Lifshitz, Slyozov 和 Wagner 认为 γ' 相在达到稳态 (热力学能量最低) 后, 其尺寸分布服从 LSW 分布公式^[18], 其概率密度函数 (PDF) 表达式为:

$$f(\phi) = \frac{4}{9} (\phi)^2 \left(\frac{3}{3+\phi} \right)^{\frac{7}{3}} \left(\frac{1.5}{1.5-\phi} \right)^{\frac{11}{3}} \exp\left(-\frac{\phi}{\phi-1.5} \right) \quad (2)$$

式中: ϕ 是名义 γ' 相尺寸, $\phi=(x/\mu)$, x 是 γ' 相的尺寸,

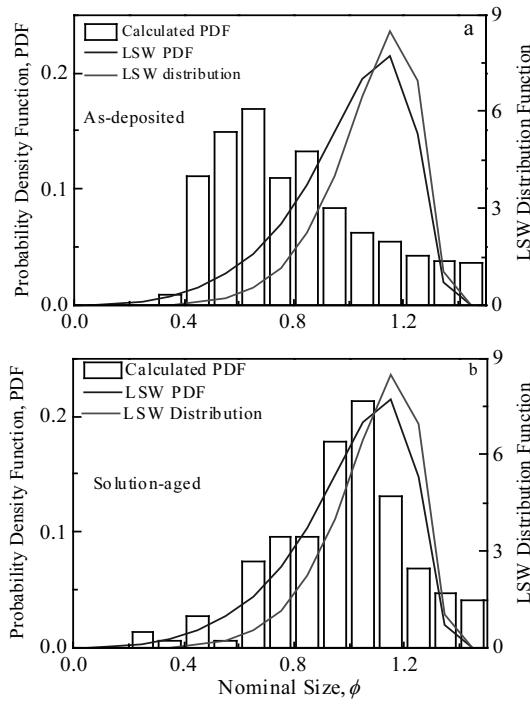
图 8 不同处理状态下试样组织中 γ' 析出相的尺寸分布

Fig.8 Phase size distribution (PSD) for the γ' phase in different sample microstructures: (a) as-deposited and (b) solution-aged

μ 是 γ' 相的平均尺寸。概率密度函数在 $\phi \geq 1.5$ 时为零, LSW 分布函数是概率密度函数(PDF)的积分函数。

因此, 根据公式(2)和测得的 γ' 相尺寸, 图 8 给出了沉积态和固溶时效态下 γ' 相分布。由图 8a 可以看出沉积态的 γ' 相尺寸分布与理论的 LSW 分布差异较大, 这主要是由于元素偏析引起的 γ' 相尺寸分布差异造成。由图 8b 可以看出, 经固溶时效处理后 γ' 相的尺寸分布能够很好符合 LSW 模型。这是由于激光加工快速加热和快速冷却的特征, γ' 相从过饱和固溶体中形核和生长, 细小的 γ' 相分布在 γ 基体上, 界面能增大, 不能满足体系 Gibbs 自由能最低条件。固溶时效处理后, 合金中立方形貌的 γ' 相长大, 界面能降低, 体系能量也降低, γ' 相分布符合 LSW 模型, 合金在高温条件下也能够具有更好的性能。

3.2 长期时效过程中 γ' 相的稳定性

在长期时效过程中, 镍基高温合金的组织稳定性与 γ' 相尺寸和难熔元素偏聚相关, 随着 TCP 相的生成和 γ' 相的粗化, 合金高温稳定性明显降低。固溶时效处理已经消除了沉积态组织中的元素偏析, 因此, 在

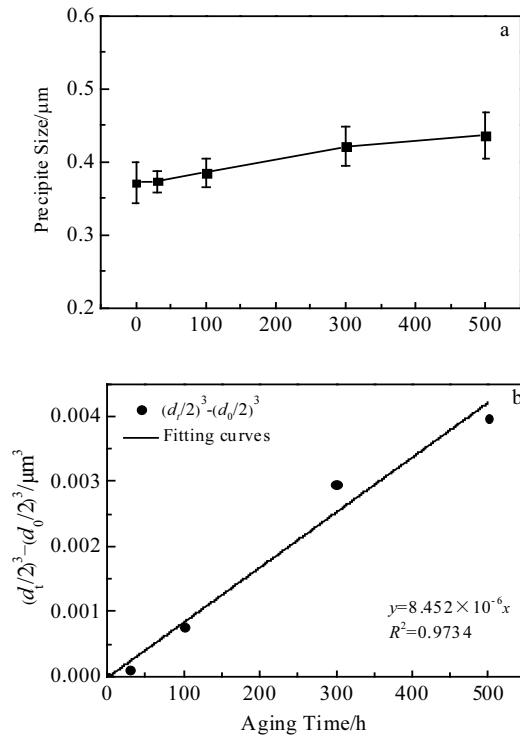


图 9 1000 °C 下析出相的尺寸随长期时效时间的变化

Fig.9 γ' precipitate size variation with different long time aging at 1000 °C: (a) the relationship between γ' precipitates size and aging time and (b) γ' precipitates coarse curve

1000 °C 长期时效中 γ' 相形态和尺寸的变化对于 DD98M 合金在高温条件下的稳定性研究很有必要。

对于镍基高温合金, 在长期时效过程中, 随着时间的增加, γ' 相尺寸增加。 γ' 相粗化遵从下列关系^[19]:

$$\left(\frac{d_t}{2}\right)^3 - \left(\frac{d_0}{2}\right)^3 = kt \quad (3)$$

式中: d_0 是 γ' 相在 $t=0$ 时的平均尺寸; d_t 是 γ' 相在不同时间 t 的平均尺寸; k 是随温度变化的粗化速率常数。

从图 9 可以看出, γ' 相尺寸随时效时间延长少量增加, 通过公式(3)计算在 1000 °C 长期时效的 γ' 相粗化速率常数, 由图 9b 的拟合曲线可得, $k=8.452 \times 10^{-6} \mu\text{m}^3/\text{h}$, 根据析出相的粗化速率常数公式^[20]:

$$k = \frac{8D_{\text{eff}}\sigma N_\alpha(1-N_\alpha)V_m}{9\varphi(N_\beta-N_\alpha)^2RT} \quad (4)$$

式中: D_{eff} 是有效扩散系数, σ 是界面能, N_α 和 N_β 是溶质在基体和析出相中的平衡摩尔分数, V_m 是析出相的摩尔体积, R 是气体常数, T 是绝对温度, φ 是溶质在非理想状态和理想状态下的吉布斯自由能之比, 在多元合金中假设 $\varphi=2$ 。从公式(4)中可以看出, 在一定

温度和合金成分给定条件下, D_{eff} 、 N_{α} 、 N_{β} 、 V_m 、 R 、 T 和 φ 可视为常数, 粗化速率常数 k 与析出相和基体间的界面能 σ 相关, σ 越小, k 越小。与铸态 DD98M 相比, 沉积态组织中元素偏析程度轻, 经固溶时效处理消除了偏析, 合金组织中立方形貌 γ' 相均匀分布在 γ 基体中, 尺寸变大且差异小, 界面能 σ 明显降低。沉积态 DD98M 经固溶时效处理后在 1000 °C 长期时效 500 h, 试样显微组织中 γ' 相粗化速率常数 k 小, 尺寸增大幅度很小, 且组织中无 TCP 相生成, 因此激光增材制造 DD98M 合金经固溶时效处理后在 1000 °C 高温条件下具有很好的组织稳定性。

4 结 论

1) 沉积态 DD98M 合金组织主要由外延生长的微细柱晶组成, 枝晶间无 γ - γ' 共晶组织析出, γ' 相体积分数约为 70%, 在沉积层顶部有约 0.5 mm 厚的等轴晶区, 合金中微量的元素偏析造成了枝晶干和枝晶间 γ' 相尺寸差异, 其中枝晶间处为 560 nm, 枝晶干处为 210 nm。

2) 固溶时效处理后立方形貌的 γ' 相均匀分布在基体, 尺寸约为 370 nm, 且 γ' 相尺寸分布能够很好符合 γ' 相稳态 LSW 分布, 满足能量最低条件。

3) 1000 °C 长期时效 500 h 后, 显微组织中无 TCP 相生成, γ' 相仍保持立方形貌, 其尺寸随时效时间的延长少量增加, 组织稳定性好。

4) 经固溶时效处理后, 合金显微硬度从沉积态时的 4420 MPa 增加至 4870 MPa, 长期时效处理能降低合金硬度, 但降幅较小, 约 5.9%。

参考文献 References

- [1] Han Guoming(韩国明), Zhang Zhenxing(张振兴), Li Jinguo(李金国) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(2): 170
- [2] Huang Qianyao(黄乾尧), Li Hankang(李汉康). *The Superalloys*(高温合金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 67
- [3] Gäumann M, Bezençon C, Canalis P et al. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(6): 1051
- [4] Nishimoto K, Saida K, Fujita Y. *Welding in the World*[J], 2008, 52(5-6): 64
- [5] Huang Weidong(黄卫东), Lin Xin(林鑫). *Materials China(中国材料进展)*[J], 2010, 29(6): 12
- [6] Wang Huaming(王华明), Zhang Lingyun(张凌云), Li An(李安) et al. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*(北京航空航天大学学报)[J], 2004, 30(10): 962
- [7] Gu D D. *Laser Additive Manufacturing of High-performance Materials*[M]. Berlin: Springer, 2015: 32
- [8] Lippold J C, Kiser S D, DuPont J N. *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-base Alloys*[M]. Manhattan: John Wiley & Sons, 2011: 28
- [9] Acharya R, Bansal R, Gambone J J et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2014, 45(6): 2279
- [10] Liang Y J, Wang H M. *Materials & Design*[J], 2016, 102: 297
- [11] Basak A, Das S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 705: 806
- [12] Ramsperger M, Singer R F, Körner C. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47(3): 1469
- [13] Zhang Yawei(张亚伟), Zhang Shuquan(张述泉), Wang Huaming(王华明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 169
- [14] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008: 1
- [15] Karunaratne M S A, Cox D C, Carter P et al. *Superalloys 2000*[C]. Warrendale, PA: TMS, 2000: 263
- [16] Zhang Yang. *Effect of Minor Elements on the Microstructure and Mechanical Properties of a Nickel-Base Single Crystal Superalloy*[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013: 24
- [17] Murakumo T, Kobayashi T, Koizumi Y et al. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(12): 3737
- [18] Tiryakioğlu M, Ökten G, Hudak D et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(6): 1636
- [19] Wu Dan(武丹), Tian Lixi(田礼熙), Ma Chaoli(马朝利). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1345
- [20] Tian Y, Gontcharov A, Gauvin R et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 674: 646

Microstructures and Long-Term Aging Stability of Nickel-Based Superalloy DD98M by Laser Additive Manufacturing

Pang Xiaotong, Cheng Xu, Tian Xiangjun, Tang Haibo

(National Engineering Laboratory of Additive Manufacturing for Large Metallic Components, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The DD98M nickel-based superalloy tube was fabricated by laser additive manufacturing (LAM). The microstructural variations of the as-deposited, solution-aged and long-term aged superalloy were studied. The precipitate distribution of deposited and solution-aged alloys was analyzed combined with the study of γ' precipitates evolution during 1000 °C long-term aging. The results show that the as-deposited microstructure of the alloy mainly consists of epitaxial finer columnar grains with an optimum amount of cubical γ' precipitates around 70 vol%. No γ - γ' eutectic is observed at interdendritic. Rapid solidification during LAM process largely eliminates the segregation of metal elements with an increase of γ' precipitates sizes from 210 nm at dendritic arms to 560 nm at interdendritic regions. After solution-aging treatments, γ' precipitates (about 370 nm) are uniformly distributed in γ matrix with the sizes distribution fitting the LSW model. During the long-term aging of 500 h at 1000 °C, no TCP (topologically close-packed) phase exists and the sizes of cubical precipitates have a slight increase. In addition, the micro-hardness of the as-deposited is 4420 MPa and it will obviously increase to 4870 MPa after solution-aging heat treatment. Long-term aging reduces the maximum micro-hardness by around 5.9%.

Key words: laser additive manufacturing; nickel-based superalloy; microstructure; long-term aging; γ' coarsening

Corresponding author: Cheng Xu, Ph. D., College of Materials and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-82339691, E-mail: chengxu@buaa.edu.cn