

半固态加工制浆技术的研究进展

张小立^{1,2}, 李廷举², 谢水生³, 王同敏², 曹志强², 金俊泽²

(1. 江苏科技大学, 江苏 镇江 212003)

(2. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

(3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 概述了半固态金属加工制浆工艺的发展以及研究现状, 介绍了具有代表性的几种半固态加工技术及其相应的制浆技术, 总结了强制对流条件下非枝晶组织的形成机制。流程简洁、成本低廉的流变成形工艺路线成为当前的发展方向, 形成具有高密度晶核的半固态浆料是获取高质量半固态加工部件的必要条件。

关键词: 半固态金属加工; 制浆技术; 半固态浆料; 流变成形

中图分类号: TG146.2; TG249

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1495-06

材料的微观结构是材料科学和工程的核心内容, 是材料加工和材料行为之间的关键纽带。因此对材料在成形过程中微观结构的有效控制成为材料工作者孜孜追求的目标^[1]。对于大多数材料来说, 尤其是金属材料, 凝固是最重要的成形途径。在过去数十年中, 凝固过程中微观结构的形成这一领域的基础科学理论和实践均取得了重大进展^[1~3]。材料微观组织形貌的形成依赖于生长前沿液固相界面的形状和条件, 以及在固态冷却时的相变过程。在熔体中固相生长前沿是一个自由边界层问题, 因此液固界面形状在凝固过程中的演化十分复杂^[2,3]。科研工作者就凝固过程中的外在因素, 诸如微重力场、电磁场、超声场等对微观组织的影响进行了广泛深入的研究。其中由外场引起的强制对流对凝固组织的影响成为材料科学的基础研究领域之一^[3~5], 而强制对流在金属熔体凝固过程中对微观组织及其流变性能的影响这一研究同时促进了一门新兴加工技术的发展——半固态金属加工工艺(semi-solid metal processing, SSM)^[6,7]。由于半固态金属成形具有许多独特的优点, 如近(净)成形、产品质量高和性能高、工艺节能等, 被誉为 21 世纪最具前途的金属材料加工技术之一^[6~11]。

半固态金属加工工艺的研究开始于 20 世纪 70 年代初, 麻省理工学院的 D. B. Spencer 博士在 M. C. Flemings 教授的指导下研究合金的热撕裂试验中, 利用 Couette 粘度计测评 Sn-15%Pb (质量分数, 下同)

部分凝固合金的粘度来模拟钢铸件热撕裂性能^[12]。在试验过程中, Spencer 博士发现在对部分凝固合金连续施加剪切作用时, 固相率很高的合金具有机械油一样的流动性, 并表现出触变性流变行为。这一现象有悖于传统铸造工艺中合金在固相率达到 0.2 时就不能流动的结论。敏锐的科学工作者们立刻意识到这一发现对金属加工科学和技术具有突破性的重要意义。深入研究表明, 这种具有触变性和伪塑性流变特性的半固态合金结构特征有别于传统铸造工艺中得到的枝晶结构, 而是球形或非枝晶形态的微观结构。Flemings 把这种建立在球形结构或者说触变性结构上开发出来的新工艺称之为半固态金属加工^[6,7]。半固态加工技术的核心内容就是生产具有球形组织的半固态浆料。

半固态加工的基本工艺路线可分为流变成形(rheofforming)和触变成形(thixoforming)两种: 流变成形是指直接利用已制备好的具有球形组织的半固态浆料进行重力铸造、压铸以及模锻等成形的工艺; 触变成形是把具有非枝晶组织的半固态坯料重新加热至两相温度区间, 再进行压铸、挤压或轧制成形的工艺。合金供给料存在诸多问题, 如合金种类的不同, 产品的有限体积, 生产零件的质量不同^[13]。触变成形虽然工艺流程长, 增加操作工序, 但是易于控制, 能够实现流水线自动化生产, 因而在半固态加工工艺应用初期更受到厂家的青睐。但是, 流变成形工艺以流程短、生产成本低以及废料循环再利用性成为半固态加工的

收到初稿日期: 2008-07-28; 收到修改稿日期: 2009-05-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50374014)

作者简介: 张小立, 男, 1972 年生, 博士, 讲师, 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003, 电话: 0511-84401188, E-mail: houyizh@126.com; 通讯作者: 李廷举, 教授, 博士生导师, 大连理工大学材料科学与工程学院; 电话: 0411-84708940; E-mail: tjuli@dlut.edu.cn

发展方向，而获得理想的半固态供给料(Slurry on demand, SoD)是实现流变成形路线的前提条件^[14]。

1 制浆工艺的发展

随着科技的发展，本着方法有效、流程简洁和成本低廉的商业性原则，30 多年来科研人员相继研发了多种半固态制浆工艺，其中具有代表性的方法包括以下几种：机械搅拌和电磁搅拌制浆法(EMS)；近液相线温度法(sub-liquidus casting, SLC)；以及半固态流变铸造工艺(semisolid rheocasting, SSR)等。机械搅拌或电磁搅拌法是指在金属液体冷却至两相区间温度过程中，采用耐高温材料棒或交变电磁场对熔体进行连续搅拌制取浆料的工艺。此工艺的理论依据是：由搅拌引起的强烈对流熔体中，在凝固开始阶段，形核后以枝晶形态生长的晶粒由于次枝晶臂变形、折断造成了游离晶核数目大增，从而这些数目众多的游离晶核在生长过程中，由于溶质浓度场和温度场耦合的重叠效应，以胞状或球状的方式生长^[7,15,16]。在凝固初始阶段爆发形核使得晶核数量激增成为目标，因此用于高温合金细化晶粒的低温浇注手段发展成了液相线浇注制备半固态坯料工艺^[17]。相应的技术还有化学细化晶粒法，即加入形核剂后低温浇注获得等轴球形晶粒的方法^[18]。然而形核剂的加入通常都是以杂质的形式存在于结构中，改变了合金的性质，并且增加工艺操作程序以及生产成本等^[19]，因此它有效地促进了形核的其他技术相继开发，如冷却斜槽法^[20]，单辊靴挤压法^[21]等等。作为研究半固态加工工艺的先行者，麻省理工学院在 20 世纪 90 年代后期又提出了一项新工艺，即半固态流变铸造工艺(SSR)^[22,23]，这一工艺体现了实践过程中建立理论，通过理论来指导实践的科学行为。图 1 是半固态制浆工艺主要发展路线以及所获得的铝合金凝固组织^[6,23]。

1.1 电磁搅拌制浆工艺

在金属凝固过程中，施加电磁搅拌是改善最终材料组织的有效方法，同时也是工业生产中广泛应用的实际手段^[24~26]。电磁搅拌制备铝合金的半固态铸坯生产工艺如图 2 所示。结晶器中的熔体在通电线圈产生的磁场作用下发生剧烈运动，从而在凝固过程中达到搅拌细化晶粒的效果。电磁搅拌生产工艺的优点在于它的连续性，无接触性，可以实现自动化生产，但是电磁搅拌生产的铸坯组织主要由退化的枝晶组成^[27,28]。

1.2 液相线铸造工艺

液相线铸造工艺源于高温合金的低温浇注细化晶粒方法^[17]，这一工艺经过开发后被用于半连续铸造铝、镁合金工艺中^[29~31]。由于触变成形工艺的成本高、

工艺复杂、废料回收难等问题，液相线浇注工艺被开发应用在流变铸造工艺中^[32~34]，SLC(sub-liquidus casting)工艺如图 3 所示。

1.3 流变铸造工艺

麻省理工学院(MIT) SSR 工艺的制浆原理如图 4 所示^[22,23]。分成 3 个基本步骤：(1) 合金熔体冷却至稍高于液相线温度时，采用一个高速旋转的铜棒(激冷棒)插入熔体中，铜棒表面喷射石墨涂层；(2) 合

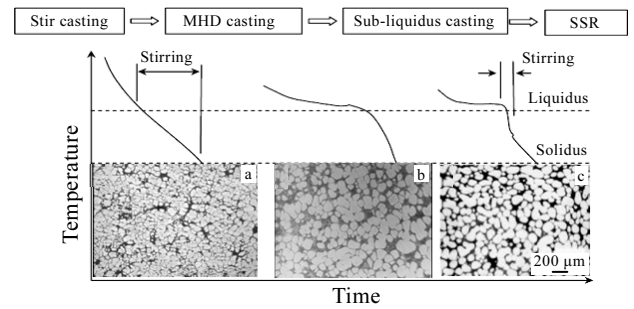


图 1 半固态制浆工艺的发展及相应工艺所制备的铸件组织
Fig.1 Development of semisolid slurry processing methods and corresponding casting microstructures: (a) 1970's EMS, (b) ~1990's SLC, and (c) ~2000's SSR

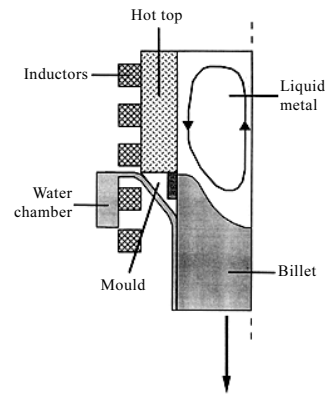


图 2 行波电磁场搅拌连铸生产半固态坯料工艺示意图
Fig.2 Schematic of semisolid billets by traveling EMS^[28]

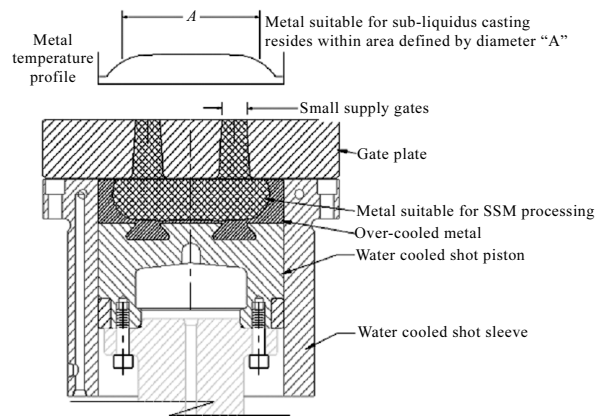


图 3 近液相线铸造工艺示意图
Fig.3 Schematic drawing of sub-liquidus casting process^[32]

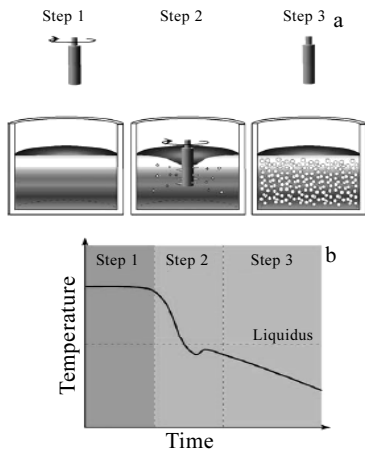


图 4 SSR 制浆工艺简图

Fig.4 Illustration of the steps involved in the SSR process (a) and typical thermal history of SSR-processed slurry (b)^[22,23]

金熔体的热量通过旋转的激冷棒 (cooling finger) 带走, 在熔体温度降至液相线温度以下立即取出激冷棒; (3) 获取的低固相率合金浆料缓慢冷却至所要求的温度。液相线附近的快速冷却能够大大提高形核速率, 同时激冷棒表面是促进异质形核的最佳基体, 而在快速旋转过程中, 这些晶核脱离铜棒表面而分散到处于两相温度区的金属熔体中生存下来, 成为初生相形成的晶核。大量且均匀分散在熔体的晶核在接下来的缓慢冷却过程中演变成非枝晶形态的结构。这种具有细小、球化程度高的初生相颗粒的半固态金属浆料对后续加工提供了良好的供给条件。不仅能提高最终成形铸件组织性能, 而且对简化加工流程也有着重要意义。

2 强制对流影响微观组织形成机制的研究

既然搅拌带来的强烈熔体对流对微观组织的形成有着重大影响, 那么其影响机制就成了研究人员想要揭开的谜底。由于金属熔体的高温、不透明性使得难以直观其凝固过程, 丁二腈、四氯化碳等透明有机材料的水溶液广泛用于模拟金属合金的凝固行为^[35-37]。但是有机材料在凝固过程中由于剧烈搅拌带来的观察模糊^[38]、与金属材料巨大的物性差别^[39]并不一定能够真实反映金属合金的凝固行为。因此, 更多的是直接观察凝固组织的形貌来推测其演化过程。科技的发展提高了材料微观组织演化过程的可视化程度和特征描述, 同时, 建立在计算机强大计算功能和执行手段上的有解模型和模拟技术大大促进了对于晶粒结构和形貌的形成和发展的合理解释理论和预见能力^[1]。

对于搅拌熔体中球形结构的形成原因, Vogel^[15,40]引进了温度和溶质扩散的静止边界层模型来解释搅拌

效果, 在实验基础上提出了枝晶破碎导致晶粒重叠扩散边界层 (溶质和温度) 有利于球形晶粒稳定生长的假设。从而引起人们对形成重叠扩散边界层的高密度形核这一条件的实验观察和求证。Doherty 等人在研究中提出枝晶臂的晶界碎断机制, 如图 5 所示^[40,41]。但是, 流动的熔体在枝晶臂大小范围的空间内能否产生使枝晶臂折断的弯矩是一个疑问。Pilling 和 Hellawell^[42]通过对枝晶间流动熔体对枝晶臂剪切作用的计算后认为, 次枝晶臂和主干的分离主要是由于枝晶臂根部溶质的富集和热溶质的对流引起的^[7], 而流动的熔体促进了这种分离。Spencer^[12], Joly 和 Mehrabian^[43]采用 Couette 流变计对 Sn-Pb 合金搅拌的实验结果表明: 半固态浆料中的固相颗粒呈现出退化的枝晶组织或玫瑰形貌。这种玫瑰晶形貌在其他实验中也能够见到^[36,44]。然而以上学者提出的枝晶臂破碎和熔断机制都不能够解释玫瑰形晶粒的成因。对于玫瑰晶粒的形成, Flemings 认为是在凝固过程中由于连续的剪切作用, 晶粒在生长过程中和其他晶粒发生摩擦、熟化后的结果, 如图 6 所示^[7]。应该说明的是, 这些实验结果都是在金属熔体基本上是以层流方式流动的搅拌情况下得到的, 切变速率相对较低。Mullis^[45]利用晶胞自动生长 (cellular automaton model) 和枝晶自由边界层 (free boundary layer) 的偶合模型模拟流动熔体中晶粒的生长, 认为枝晶臂弯曲能够引起玫瑰晶的形成而无须力学作用。Dragnevski 和 Mullis 等人通过 Cu-3%Sn 合金的实验表明, 在高流速熔体和非常细小枝晶的条件下能够获得机械破坏后形成的变形枝晶组织^[46]。Ji 和 Fan 利用双螺旋流变射铸机研究了紊流效应对 Sn-15%Pb 合金凝固形貌的影响, 认为较高的切变速率可

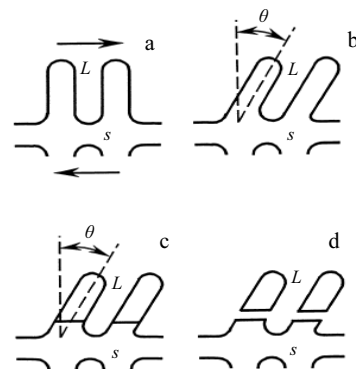


图 5 次枝晶臂碎断机制示意图

Fig.5 Schematic illustration of dendrite arm fragmentation mechanism: (a) undeformed dendrite, (b) after bending, (c) formation of high angle grain boundary by recrystallisation, and (d) fragmentation through wetting of grain boundary by liquid metal^[40]

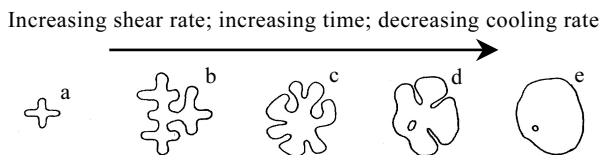


图 6 强烈搅拌条件下晶粒形貌演变示意图

Fig.6 Schematic illustration of structure evolution during solidification with vigorous agitation^[7]: (a) initial dendritic fragment, (b) dendritic growth, (c) rosette, (d) ripened rosette, and (e) spheroid

以暂时维持细小晶粒的较高表面能^[47]。并在采用 Monte Carlo 技术模拟该过程的基础上^[44], 提出了晶粒生长形貌和搅拌强度间的关系, 如图 7 所示。随着研究不断的深入, 人们越来越认为对流熔体中晶粒形貌的演变是一种生长现象。

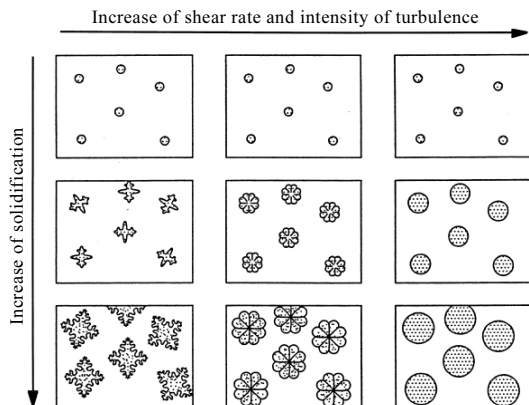


图 7 随切变速率和紊流强度的增大, 晶粒形貌的演变示意图

Fig.7 Schematic illustration of morphological evolution from dendritic to spherical via rosette with increase in shear rate and intensity of turbulence^[44]

3 结 语

半固态金属加工的发展方向是简洁的流变成形路线, 然而在生产中保持高质量半固态金属浆料 (Slurry on demand, SoD) 的供应是实现该路线的前提, 因此流变成形也称之为 SoD 路线^[14]。目前研发的流变成形工艺有 UBE (日本宇部兴产) 的 NRC (new rheocasting process)^[48,49]、MIT (麻省理工学院) 的 SSR (semisolid rheocasting)^[50]、Hitachi (日立集团) 的 new semisolid casting^[51]、JLH Tech.& THT presses (美国 THT 压铸设备有限公司) 的 SLC (sub-liquidus casting)^[32]、AEMP (美铝集团 Alumas) 的 SoD^[14]、WPI (伍斯特理工学院) 的 CRP (continuous rheoconversion process)^[52]、

UCD (都柏林大学) 的 DTM (direct thermal method)^[53]、USQ (澳大利亚南昆士兰大学) 的 CNM (controlled nucleation method)^[54]以及 Alcan (加铝集团) 的 SEED (swirl enthalpy equilibration device)^[55,56]等。流变成形工艺的目标在于降低生产成本和周期, 同时还要保证产品的高质量, 因此在 SoD 工艺中不仅要实现规模化生产, 而且还要求高质量的供给浆料^[14], 这就要求半固态浆料制备的可控性和供给的连续性; 另外实现细晶化、近 (净) 成形的流变成形零件是半固态生产的要求, 也是流变成形工艺的优势所在。

与通常利用电磁搅拌制备半固态坯料不同的是, 在上述工艺中, 强烈搅拌并不是关键因素, 其中大部分工艺基本上是通过控制金属液的温度变化来实现非枝晶组织的形成, 尤其是在液相线附近控制金属液热量瞬间的流失来构建爆发形核的条件 (copious nucleation)。如何促进大爆炸形核 (big-bang^[14] or copious nucleation)、晶核存活以及溶质和温度在液相中均匀分布是这些工艺中的关键。如果在液相中有足够多的晶核存在, 并且温度场和溶质的空间分布较为均匀, 那么在晶粒生长所需的条件如溶质浓度场和温度场的叠加效应下, 单个晶核以非枝晶形态长大, 最终形成细小球形晶粒的半固态金属浆料。

参考文献 References

[1] Boettinger W J, Coriell S R, Greer A L et al. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 43
 [2] Kurz W, Trivedi R. *Acta Metall Mater*[J], 1990, 38(1): 1
 [3] Davis Stephen H. *Theory of Solidification*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001
 [4] Worster M G. *Annual Review of Fluid Mechanics*[J], 1997, 29: 91
 [5] Flemings Merton C. *Solidification Processing*[M]. New York: McGraw-Hill, 1974
 [6] Flemings M C, Riek R G, Young K P. *Materials Science and Engineering*[J], 1976, 25: 103
 [7] Flemings M C. *Metall Trans*[J], 1991, 22A: 957
 [8] Kirkwood D H. *Inter Mater Rev*[J], 1994, 39(5): 173
 [9] Fan Z. *Inter Mater Rev*[J], 2002, 47(2): 49
 [10] Xing Shuming(邢书明), Tan Jianbo(谭建波), Zhang Haiying (张海英) et al. *Special Castings & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2006, 26(3): 161
 [11] Kang Yonglin(康永林), Mao Weimin(毛卫民), Hu Zhuangqi (胡壮麒). *Theories and Techniques of Semisolid Metal Processing*(金属材料半固态加工理论与技术)[M]. Beijing: Science Press, 2004

- [12] Spencer D B, Mehrabian R, Flemings M C. *Metallurgical Transactions*[J], 1972, 3: 1925
- [13] Chiarmetta G. In: Kirkwood D, Kapranos P eds. *4th International Conference on Semisolid Processing of Alloys and Composites*[C]. Sheffield: The University of Sheffield, 1996: 204
- [14] Jorstand J L. *Proceedings of the 8th International Conference on Semisolid Processing of Alloys and Composites*[C]. Cyprus: The University of Cyprus, 2004: 6
- [15] Vogel A, Cantor B. *Journal of Crystal Growth*[J], 1977, 37: 309
- [16] Doherty R D, Ho-in Lee, Feest E A. *Materials Science and Engineering*[J], 1984, 65: 181
- [17] Xia K, Tausig G. *Mater Sci Eng A*[J], 1998, 246: 1
- [18] Ma Qian. *Acta Materialia*[J], 2006, 54: 2241
- [19] Ohno Atsumi. *Solidification—The Separation Theory and Its Practical Applications*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1987
- [20] Haga T, Kapranos P. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2002, 130~131: 594
- [21] Kiuchi M, Sugiyama S. In Kirkwood D, Kapranos P eds. *4th International Conference on Semisolid Processing of Alloys and Composites*[C]. Sheffield: The University of Sheffield, 1996: 197
- [22] Winter J, Dantziz J A, Tyler D E. *US Patent*, 4434837[P]. 1984
- [23] Martinez R A, Flemings M C. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36: 2205
- [24] Johnston W C, Kotler G R, Tiller W A. *Trans Metall Soc AIME*[J], 1965, 233(9): 1856
- [25] Pluchon C, Loue W R, Menet P Y *et al. Proceedings of Sessions TMS Annual Meetings*[C]. Pennsylvania: Light Metals, TMS, 1995: 1233
- [26] Mao Weimin(毛卫民), Li Shusuo(李树索), Zhao Aimin(赵爱民) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(5): 819
- [27] Zoqui E J, Paes M, Es-Sadiqi E. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2002, 120: 365
- [28] Yang Z, Kang C G, Seo P K. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 283
- [29] Dong Jie(董杰), Lu Guimin(路贵民), Ren Qifeng(任栖锋) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(2): 203
- [30] Wang Ping(王平), Lu Guimin(路贵民), Cui Jianzhong(崔建忠). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(4): 389
- [31] Le Qizhi(乐启焱), Ou Peng(欧鹏), Wu Yuedong(吴跃东) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(2): 219
- [32] Gianaries N J, Garfinkle G A, Myers D C *et al. Proceedings of the 8th International Conference on Semisolid Processing of Alloys and Composites*[C]. Cyprus: The University of Cyprus, 2004: 254
- [33] Jorstand J L, Thieman M, Kamm R. *Proceedings of the 8th International Conference on Semisolid Processing of Alloys and Composites*[C]. Cyprus: The University of Cyprus, 2004: 58
- [34] Czerwinski F. *JOM*[J], 2006, 58(6): 17
- [35] Smeulders R J, Mischogofsky F H, Frankena H J. *Journal of Crystal Growth* [J], 1986, 76: 151
- [36] Li Tao, Lin Xin, Huang Weidong. *Acta Materialia*[J], 2006, 54: 4815
- [37] Van Dam J C, Mischogofsky F H. *Journal of Materials Science*[J], 1982, 17: 989
- [38] Mullis A M, Battersby S E, Fletcher H L. *Scripta Materialia* [J], 1998, 39: 147
- [39] Molenaar J M M, Katgerman L, Kool W H *et al. Journal of Materials Science*[J], 1986, 21: 389
- [40] Cantor B, Vogel A. *Journal of Crystal Growth*[J], 1977, 41: 109
- [41] Apaydin N, Prabhakar K V, Doherty R D. *Mater Sci Eng*[J], 1980, 46: 145
- [42] Pilling J, Hellowell A. *Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 1996, 27: 229
- [43] Joly P A, Mehrabian R. *Journal of Materials Science*[J], 1976, 11: 1393
- [44] Das A, Ji S, Fan Z. *Acta Mater*[J], 2002, 50: 4571
- [45] Mullis A M. *Acta Mater*[J], 1999, 47: 1783
- [46] Dragnevski K, Mullis A M, Walker D J *et al. Acta Materialia* [J], 2002, 50: 3743
- [47] Ji S, Fan Z. *Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 2002, 33: 3511
- [48] Torkar M, Breskvar B, Godec M *et al. Materiali in Tehnologije*[J], 2006, 40(2): 73
- [49] Kaufmann H, Uggowitzer P J. *Die Casting Engineering*[J], 2001, 3(12): 963
- [50] Yurko A, Martinez R A, Flemings M C. *Proceedings of the 8th International Conference on Semisolid Processing of Alloys and Composites*[C]. Cyprus: The University of Cyprus, 2004: 195
- [51] Kaneuchi T, Shibata R, Ozawa M. In: Tsutsui Y, Kiuchi M, Ichikawa K eds. *Proc 7th Int Conf on Advanced Semi-Solid*

- Processing of Alloys and Composites*[C]. Tsukuba: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, the Japan Society for Technology of Plasticity, 2002: 145
- [52] Pan Q Y, Apelian D, Hogan P. *Metallurgical Science and Technology*[J], 2006, 24(2): 9
- [53] Browne D J, Hussey M J, Carr A J *et al.* *International Journal of Cast Materials Research*[J], 2003, 16(4): 418
- [54] Yao X, Wang H. *International Journal of Modern Physics B* [J], 2006, 20(25): 4123
- [55] Joseph L, Alain L. *Solid State Phenomena B*[J], 2006, 116(17): 472
- [56] Lashkari O, Ghomashchi R. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 182(1): 229

Research & Development of Semisolid Slurry Processing Technology

Zhang Xiaoli^{1,2}, Li Tingju², Xie Shuisheng³, Wang Tongmin², Cao Zhiqiang², Jin Junze²

(1. Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(2. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(3. Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Research and development of semisolid metal slurry processing technology was outlined; and a few representative SSM (semisolid metal processing) methods and the corresponding slurry processing technologies were presented; moreover, the formation mechanism of non-dendritic microstructure under coerced convection condition was summarized. The rheoforming route, whose process flow was simple and prime cost was low, has become the development direction at present. The necessary condition of manufacturing high-quality semisolid processed parts is that the supplied semisolid slurry has high density of nuclei suspending uniformly in the bulk melt.

Key words: semisolid metal processing; slurry processing technology; semisolid slurry; rheoforming

Biography: Zhang Xiaoli, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, P. R. China, Tel: 0086-511-84401188, E-mail: houyizh@126.com; Corresponding Author: Li Tingju, Professor, Tel: 0086-411-84708940, E-mail: tjuli@dlut.edu.cn