

亚 β 固溶对 TB17 钛合金初生 α 相、元素重分布及时效析出的影响

欧阳德来¹, 谢有美¹, 胡圣伟¹, 朱知寿², 王新南², 李明兵², 崔霞¹, 陈焕圳¹

(1. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

(2. 中国航发北京航空材料研究院 先进钛合金航空科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 对 TB17 钛合金进行了亚 β 固溶处理 (固溶温度 800~835 °C, 固溶时间 0.5~9 h), 采用电子探针分析了 Al、Mo、Nb 元素在初生 α 相和 β 基体中的分布, 研究了亚 β 固溶对合金初生 α 相析出、元素重分布规律及时效次生 α 相的影响。结果表明, 合金在亚 β 温度固溶时晶内析出以针状初生 α 相为主, 晶界析出以片层状初生 α 相为主。初生 α 相析出量随亚 β 固溶温度升高而降低, 固溶温度高于 825 °C 时基本不析出 α 相。初生 α 相尺寸随固溶时间延长而增大, 固溶温度 815 °C 时固溶时间超过 2 h 后, 初生 α 相析出量达到稳态。Al 元素倾向于在初生 α 相中富集, Mo 和 Nb 元素则倾向于 β 基体富集。初生 α 相中心部位 Al 元素浓度较高, 边缘部位较低, 而 Mo 和 Nb 元素中心部位则浓度较低, 边缘部位较高。增加初生 α 相析出量, 会使 β 基体 Al 浓度降低, Mo、Nb 元素浓度升高。初生 α 相较少 (2%) 时初生 α 相周围的次生 α 相以针状或片层状形貌为主, 远离初生 α 相区域的次生 α 相以似网篮结构为主, 初生 α 相较多 (10%) 时次生 α 相均以片层状形貌为主。

关键词: TB17 钛合金; 亚 β 固溶; 初生 α 相析出; 元素分布; 时效析出

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0710-09

TB17 钛合金是我国新一代具有自主知识产权的航空用近 β 型超强韧钛合金, 名义成分为 Ti-6.5Mo-2.5Cr-2Nb-1Sn-1Zr-4Al^[1-2], 因具有较好的强度-塑性-韧性匹配, 该合金可用于制造强度要求较高的承力构件^[3-4]。

固溶时效处理是亚稳 β 型钛合金最重要的强化方法之一^[5-6]。亚稳 β 钛合金固溶时效处理过程中析出诸如 ω 相、次生 α 相等第二相粒子, 弥散分布在 β 相基体对位错起到阻碍作用而提高合金的强度^[7-9], 且第二相粒子类型、形状大小与强化效果密切相关^[10-11]。第二相粒子析出除了与时效工艺有关外, 还会受到 β 相基体中 β 稳定元素含量强烈影响。王鹏宇等^[12]在研究固溶温度对新型亚稳 β 钛合金 Ti-4Mo-6Cr-3Al-2Sn 时效析出的影响时, 发现初生 α 相的存在使残余 β 相中 β 稳定元素增多, β 相稳定性提高, 使在时效过程中析出的次生 α 相相变驱动力变小, 次生 α 相比较细小。陈朝阳等^[13]用电子探针分析了 Al 和 Mo 元素在初生 α 相中的分布, 认为 Al 元素倾向于在 α 相中富集, 而 Mo 元素倾向于在 β 相中富集。Zeng 等^[14]也发现 Al

元素会在 Ti-6Al-4V 合金 α 相富集, V 元素会在 β 相富集。因而通过控制合金初生 α 相的含量, 可使 β 相基体的元素重分布^[15-17], 从而可影响亚稳 β 型钛合金第二相粒子时效析出。

TB17 钛合金作为一种重要的亚稳 β 钛合金, 固溶时效处理是其主要强化方法之一。亚 β 固溶时析出的初生 α 相会对合金元素发生重分布, 这将会对后续的时效析出 α 形态及合金力学性能产生重要影响。为明确 TB17 钛合金初生 α 相析出对元素重分布和时效次生 α 相的影响规律, 本实验对 TB17 钛合金进行亚 β 固溶处理, 研究合金亚 β 固溶 (固溶温度、时间) 过程中初生 α 相的析出规律, 并采用电子探针研究初生 α 相析出对 β 相基体元素重分布的影响, 以期对该合金后续时效析出及力学性能的控制提供研究基础。

1 实验

所用 TB17 钛合金材料为北京航空材料研究院提供, 原始组织如图 1a 所示。采用金相法测得其相

收稿日期: 2022-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51761029, 51864035); 江西省自然科学基金 (20161BAB206108, 2020BABL204007)

作者简介: 欧阳德来, 男, 1977 年生, 博士, 副教授, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, E-mail: 27020@nchu.edu.cn

变点约为 845 °C。为避免初始组织对亚 β 固溶过程中初生 α 相析出的干扰, 确保实验结果的一致性, 在亚 β 固溶前将钛合金来料进行一次 β 固溶(880 °C, 0.5 h, 水冷)。全 β 固溶后微观组织如图 1b 所示, 可看出合金微观组织由 β 晶粒组成。之后进行亚 β 固溶处理, 固溶温度为 800~835 °C, 固溶时间为 0.5~9 h。固溶后立即水冷以“冻结”高温组织和防止冷却过程中析出初生 α 相。为对比分析初生 α 相含量对后续时效次生 α 相析出的影响, 对 815 和 830 °C 亚 β 固溶试样(不同初生 α 相含量)进行时效处理, 冷却方式为空冷。

金相组织观察在 XJP-6A 光学显微分析系统上进行。在金相组织中测量初生 α 相面积分数, 也即在金相组织中圈出初生 α 相, 光学显微分析系统自动计算初生 α 相的面积分数。采用初生 α 相面积分数来代表其体积分数。初生 α 相及次生 α 相形貌和能谱成分分析在 QUNTAN-200 型环境扫描电子显微镜上进行。初生 α 相和 β 基体内的元素分布和含量定量分析在 JXA-8230 电子探针上进行。

2 结果与分析

2.1 两类形貌初生 α 相

实验观察到, TB17 钛合金亚 β 温度固溶时 β 基体中会存在 2 种形貌特征的转变产物, 如图 2 所示。图 2a 为实验过程中观察到原始 β 晶界附近的片层状转变产物。片层状转变产物形核于原始 β 晶界, 并向晶内生长。片层之间取向近似相互平行, 与原始 β 晶界呈一定角度。值得注意的是, 尽管片层状转变产物形核于弯曲的原始 β 晶界, 但其取向也可生长成近似相同(见图 2a 箭头处)。片层状转变产物主要出现在原始 β 晶界附近, 而 β 晶内难于观察到, 这意味着原始 β 晶界为片层状转变产物提供了有利形核位置, 但其不会明显影响片层状转变产物的取向生长。图 2b 为实验过程中观察到的针状转变产物。针状转变产物主要分布在原始 β 晶内, 也即形核和生长于原始 β 晶内。针状物之间纵横交错, 从形貌上看其分布方向不存在明显的规律性。

图 3 是含有片层状和针状转变产物的 X 射线衍射(XRD)分析结果。由图 3 可以看出, 在含有片层状

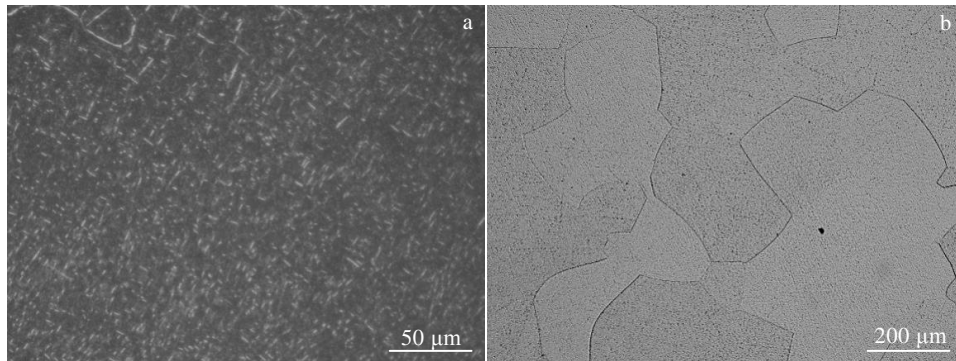


图 1 TB17 钛合金原始组织和 β 固溶后组织

Fig.1 Microstructures of as-received (a) and β solution (b) of TB17 titanium alloy

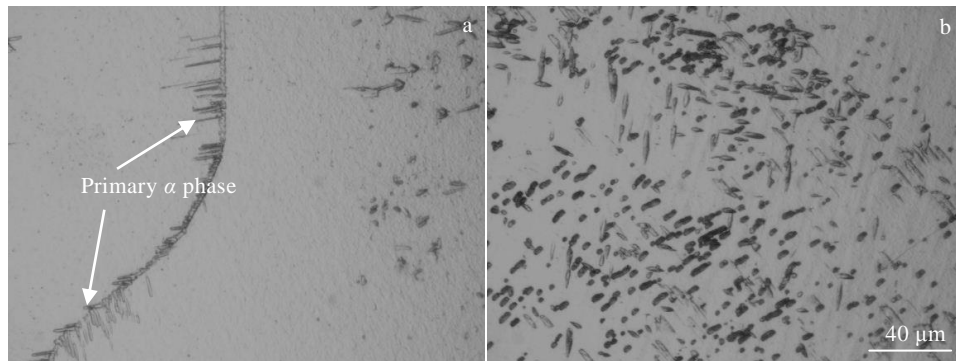


图 2 TB17 钛合金中 2 种形貌类型的初生 α 相

Fig.2 Two typical morphologies of transition structure of TB17 alloy (810 °C, 60 min): (a) lamella-type structure and (b) needle-type structure

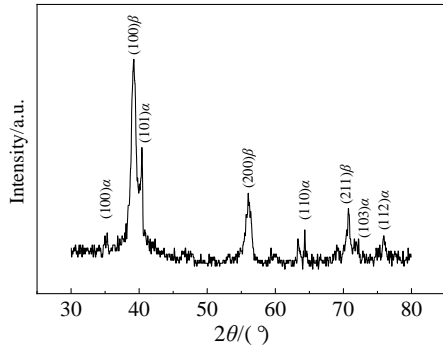


图 3 含有片层状和针状转变产物的 TG17 钛合金 XRD 图谱
Fig.3 X-ray diffraction patterns of transition structure of TB17 alloy with lamella-type structure and needle-type structure

和针状转变产物的 X 射线衍射谱线上除出现了 β 相和 α 相特征衍射峰外, 未出现其它相的特征衍射峰。这

说明 TB17 钛合金亚 β 温度固溶时只存在 α 相和 β 相, 也就是说, TB17 钛合金亚 β 温度固溶时出现的片层状和针状转变产物均为初生 α 相, 初生 α 相在外观上可呈现出 2 种不同形貌特征。

2.2 亚 β 固溶对初生 α 相析出量的影响

图 4 为亚 β 固溶温度对合金初生 α 相析出量的影响。可以看出, 在整个亚 β 固溶温度内, 合金均以晶内析出针状初生 α 相为主, 只出现少量晶界片层状初生 α 相。此外, 亚 β 固溶温度对初生 α 相析出量具有显著影响。随着亚 β 固溶温度升高, 初生 α 相析出量降低。合金在 800 °C 固溶 1 h 时, β 晶粒内部和晶界出现大量初生 α 相, 原始 β 晶界清晰可见, 此时初生 α 相析出体积分数约为 40%; 提高固溶温度至 810 °C 时, 仍能观察到大量的初生 α 相, 但与 800 °C 相比, 析出量减少, 初生 α 相析出体积分数约为 30%; 继续提高固溶温度至 815 °C 时, 与 800 和 810 °C 相比, 初生 α 相

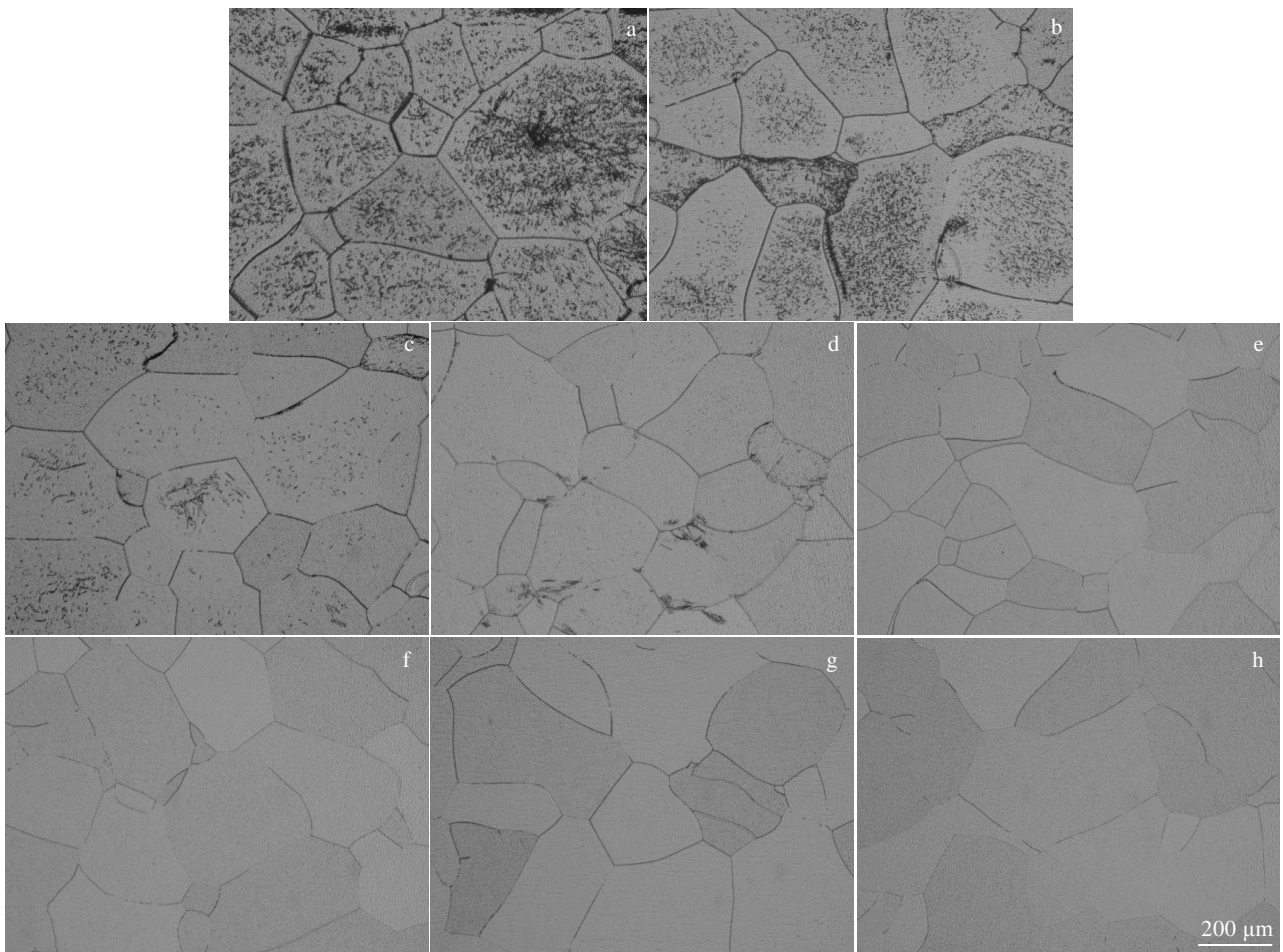


图 4 固溶温度对 TB17 钛合金初生 α 相析出的影响

Fig.4 Effect of solution temperature on the precipitation of primary α phase of TB17 alloy: (1 h, water cooling): (a) 800 °C, (b) 810 °C, (c) 815 °C, (d) 820 °C, (e) 825 °C, (f) 830 °C, (g) 835 °C, and (h) 840 °C

析出量明显减少; 当固溶温度提高至 820 °C 时, 合金初生 α 相析出量已非常少, 只可观察到少量初生 α 相在晶内隐约出现; 而固溶温度高于 825 °C 时, 已几乎观察不到初生 α 相, 合金组织由 β 晶粒组成。

图 5 为亚 β 固溶时间对合金初生 α 相析出量的影响。可以看出, 亚 β 固溶时间对合金初生 α 相析出存在影响。亚 β 固溶时间为 0.5 h 时, 合金初生 α 相析出尺寸较细小, 析出量较低; 延长亚 β 固溶时间为 1 h 时, 初生 α 相无论是析出尺寸还是析出数量均有明显提高; 当亚 β 固溶时间超过 2 h 后, 初生 α 相析出量基本不变, 说明超过 2 h 后, 合金初生 α 相析出已达到稳态阶段。值得注意的是, 尽管亚 β 固溶时间超过 2 h 后, 固溶时间对初生 α 相析出量影响不大, 但会对初生 α 相尺寸具有明显影响, 例如, 固溶时间 9 h 的初生 α 相, 形貌尺寸比固溶时间 2 h 明显要大。

2.3 元素重分布

为分析初生 α 相内部成分分布, 对初生 α 相横截面进行 EDS 能谱成分线扫描, 如图 6 所示。可以看出, 初生 α 相内与 β 基体成分存在明显差异, 其中, Al 元素含量在初生 α 相内明显高于 β 基体内, 而 Mo 和 Nb 元素含量则在初生 α 相内明显低于 β 基体内。Al 元素是 α 相稳定元素, 而 Mo 和 Nb 元素则是 β 相稳定元素, 这意味着 α 相稳定元素会在初生 α 相内偏聚, β 相稳定元素则会从初生 α 相内向 β 基体扩散而降低其含量。此外, 从图 6 还可看出, 在初生 α 相横截面 Al 元素线扫描能谱曲线出现的峰值特征为似正弦曲线特征, 初生 α 相边界能谱强

度低, 中心能谱强度高。这说明在初生 α 相内 Al 元素的分布是不均匀的, 而是出现 Al 元素浓度从边缘向中心延伸, Al 元素浓度逐渐升高, 在中心位置 Al 元素浓度最高。Zeng 等人^[18]对 Ti-6Al-4V 合金 α 相内 Al 元素分布测试, 认为 Al 元素在 α 相分布不均匀, α 相心部 Al 元素的浓度较高, 边缘部位的浓度较低, 这一点与本结果是相一致的。除此之外, Mo 和 Nb 元素在初生 α 相内的成分分布与 Al 元素在初生 α 相内的成分分布是相似的, 只不过 Mo 和 Nb 元素从初生 α 相边缘向中心延伸浓度逐渐降低, 在中心位置 Mo 和 Nb 元素浓度最低。

为进一步分析初生 α 相析出量对 β 基体成分分布的影响, 对经不同固溶温度处理 (形成不同初生 α 相含量) TB17 钛合金进行 Al、Mo、Nb 元素的电子探针 (EPMA) 面分布分析, 图中的颜色由蓝到红代表元素的含量逐渐增加, 如图 7 和图 8 所示。从图 7 可以看出, Al 元素倾向于在初生 α 相中富集, 其元素浓度明显高于 β 基体。Mo 和 Nb 元素则倾向于 β 基体富集, 在初生 α 相中浓度明显低于 β 基体。这与 EDS 分析结果是一致的。对比分析图 7 和图 8 可以看出, 初生 α 相析出会对 β 基体 Al、Mo、Nb 元素分布产生影响。图 8 中 Al 元素分布图中 β 基体区域颜色明显比图 7 中偏红偏黄, 也即在图 8 中 β 基体区域 Al 元素浓度要比图 7 中高。这说明增加初生 α 相析出量, 会使 β 基体 Al 浓度降低。这一点也可从图 7 和图 8 中 Al 浓度值反映出。例如, 图 7 中 2.363% Al 浓度区域占 17.9% (面积分数)、2.252% Al 浓度区域占 29.3%、2.142% Al 浓度区域

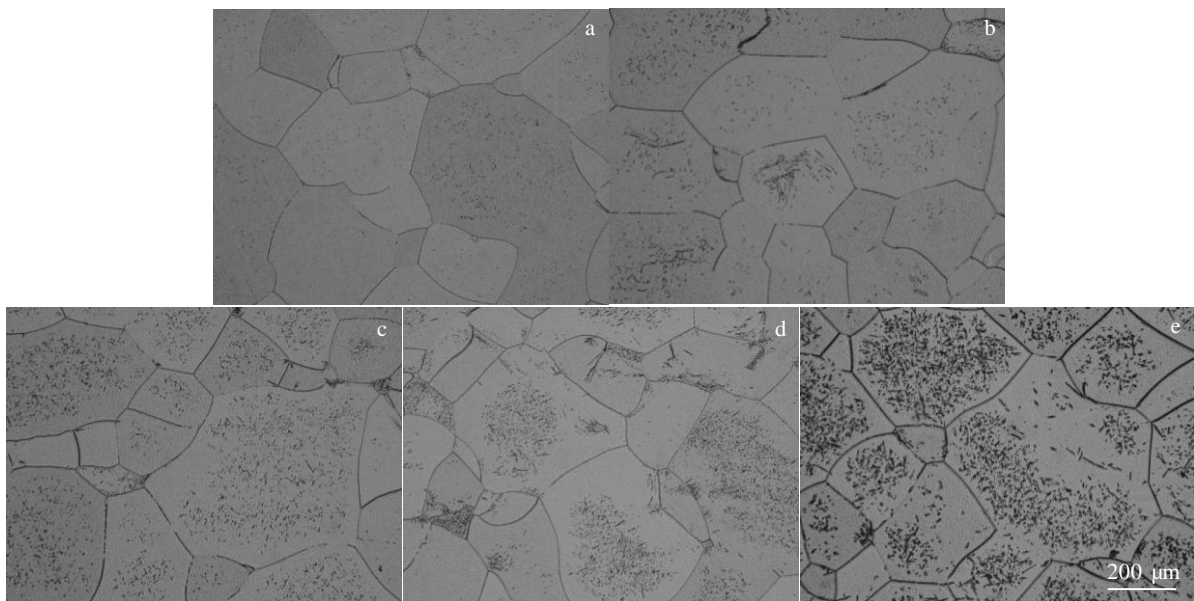


图 5 固溶时间对 TB17 钛合金初生 α 相析出的影响

Fig.5 Effect of solution time on the precipitation of primary α phase of TB17 alloy at the temperature of 815 °C (water cooling): (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 4 h, and (e) 9 h

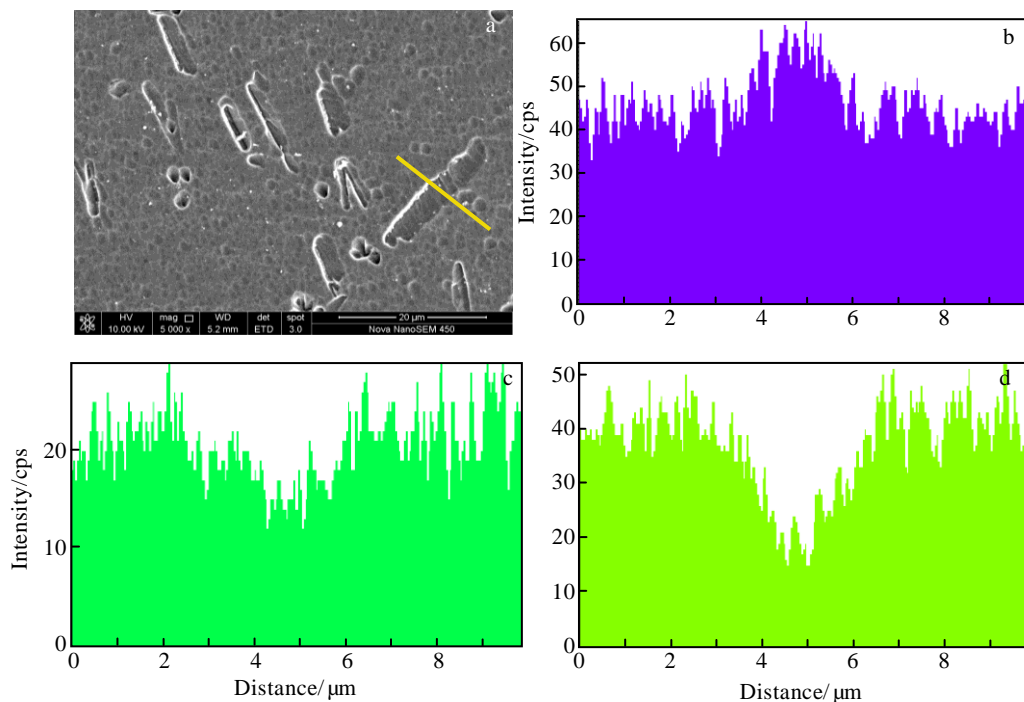


图 6 TB17 钛合金初生 α 相的 SEM 照片及各元素的 ESD 能谱分析

Fig.6 SEM image (a) and EDS analysis of primary α phase of TB17 alloy: (b) Al element, (c) Nb element, and (d) Mo element

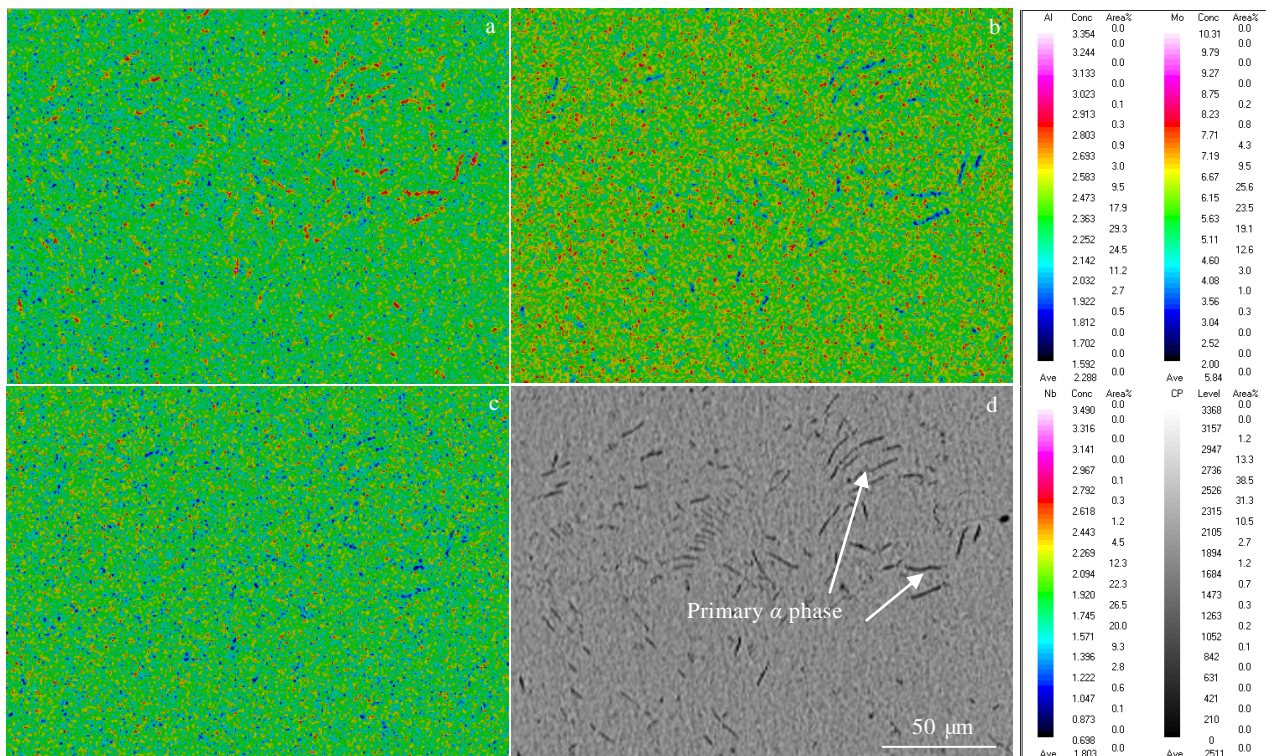


图 7 TB17 钛合金在 815 °C 固溶 1 h (α_p 相体积分数约为 10%) 时 Al、Mo、Nb 元素面分布及初生 α 相形貌

Fig.7 Al (a), Mo (b), Nb (c) element distribution and morphology (d) of TB17 alloy with primary α phase volume fraction of 10% (815 °C \times 1 h)

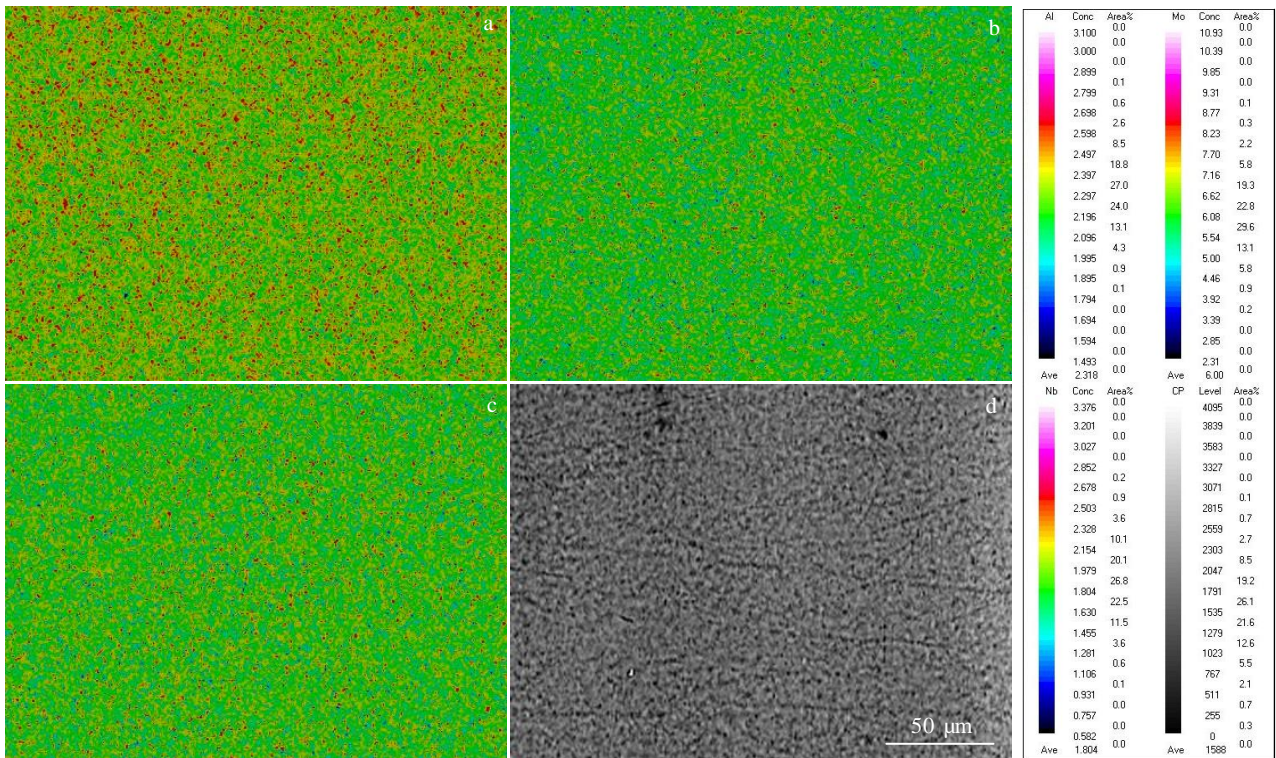


图8 TB17钛合金在830℃固溶1h (α_p 相体积分数为2%)时Al、Mo、Nb元素面分布及初生 α 相形貌

Fig.8 Al (a), Mo (b), Nb (c) element distribution and morphology (d) of TB17 titanium alloy with primary α phase volume fraction of 2% (830℃×1h)

占24.5%，而图8中2.397%Al浓度区域占18.8%、2.297%Al浓度区域占27%、2.196%Al浓度区域占24%。同理，在图8中 β 基体区域Mo和Nb元素浓度要比图7中低。值得注意的是，亚稳 β 钛合金时效过程中二次相析出与 β 基体元素分布是密切相关的。因而通过亚稳 β 固溶控制初生 α 相析出量，实现 β 基体Al、Mo、Nb元素重分布，将会对TB17钛合金时效过程中二次相析出产生影响。

2.4 初生 α 相对时效析出的影响

图9为初生 α 相体积分数约为2%时初生 α 相周围和远离初生 α 相区域的时效次生 α 相形貌特征。可看出，初生 α 相周围次生 α 相与远离初生 α 相区域的时效次生 α 相在尺寸和形貌特征上均存在明显差异。合金初生 α 相周围的次生 α 相微观形貌以针状或片层状形貌为主，而远离初生 α 相区域的次生 α 相则呈现出似网篮结构，也即次生 α 相均匀细小，次生 α 相之间纵横交错。从尺寸上来看，初生 α 相周围的次生 α 相的长度和厚度明显大于远离初生 α 相区域的次生 α 相。根据2.2中对初生 α 相周围元素分布的电子探针分析可知， α 相稳定元素

Al倾向于在初生 α 相中富集，其元素浓度明显高于 β 基体。而 β 相稳定元素Mo和Nb则倾向于 β 基体富集，在初生 α 相中浓度明显低于 β 基体。也就是说，初生 α 相附近区域 β 相稳定元素会高于其它区域，从而在时效过程中抑制次生 α 相形核，降低次生 α 相形核率。尽管初生 α 相与 β 基体之间相界为次生 α 相提供了有利形核位置，但初生 α 相附近形核少，这样 α_p/β 相界形核的次生 α 相将会不断生长，从而最终导致初生 α 相附近的次生 α 相较为粗大。这种现象与对Ti-1300钛合金研究结果是一致的。

图10为初生 α 相体积分数约为10%时初生 α 相周围和远离初生 α 相区域的时效次生 α 相形貌特征。可看出，合金晶内存在大量均匀分散的初生 α 相，晶粒取向随机分布（见图10a）。初生 α 相附近和距离较远处的次生 α 相微观形貌均以针状或片层状为主。进一步高倍下观察次生 α 相形貌特征（见图10b），可明显观察到靠近初生 α 相区域的次生 α 相片层比远离初生 α 相区域的次生 α 相片层较为粗大，片层长度和厚度分别可达1.5和0.1 μm 。对比初生 α 相体积分数为

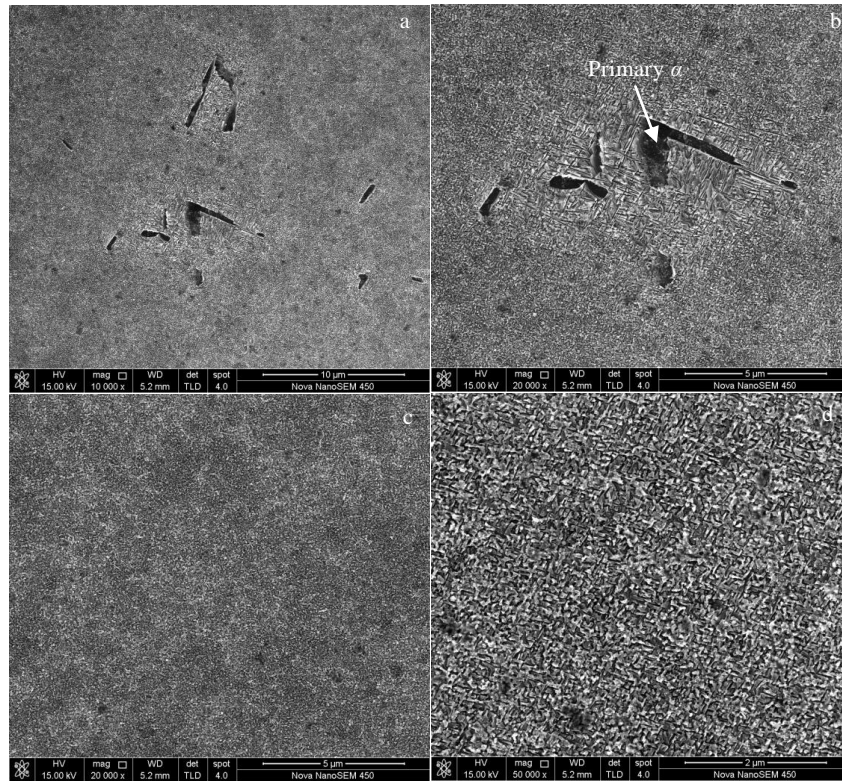


图 9 TB17 合金初生 α 相体积分数为 2% 时靠近和远离初生 α 相处的时效次生 α 相微观形貌

Fig.9 Morphologies of secondary α phase of TB17 alloy with the primary α phase amount of 2%: (a) near the primary α phase, (b) local amplification in Fig.9a, (c) far from the primary α phase, (d) local amplification in Fig.9c

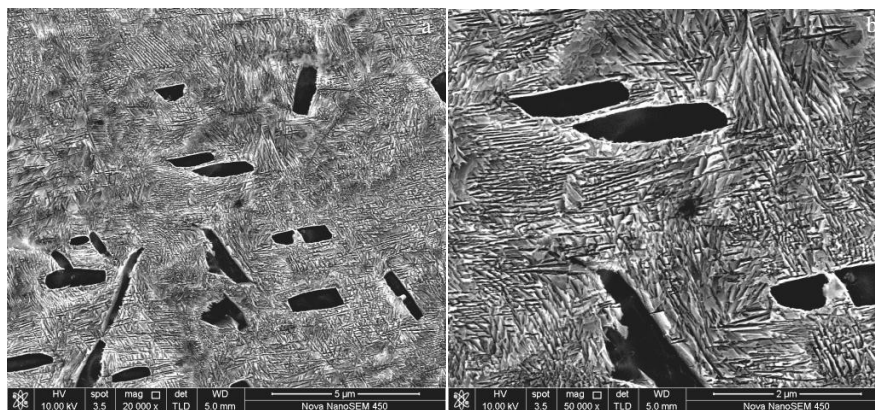


图 10 TB17 合金初生 α 相体积分数为 10% 时时效次生 α 相微观形貌

Fig.10 Morphology (a) and local amplification (b) of secondary α phase of TB17 alloy with the primary α phase amount of 10%

2% 和 10% 时的次生 α 相形貌特征可看出, 增加初生 α 相含量, 次生 α 相类似网篮结构向片层组织转变, 且片层长度和厚度增加。这与初生 α 相析出增加了原始 β 相中 β 相稳定元素, 抑制次生 α 相形核是密切相关的。

3 结 论

1) 亚 β 温度固溶时存在晶界片层状初生 α 相和晶内针状初生 α 相, 初生 α 相析出量随亚 β 固溶温度升

高而降低, 固溶温度高于 825 °C 时基本不析出 α 相。

2) 固溶温度 815 °C 时, 固溶时间超过 2 h, 初生 α 相析出达到稳态, 随固溶时间延长, 析出量基本不变, 但初生 α 相尺寸变大。

3) 初生 α 相中心部位 Al 元素浓度较高, 边缘部位较低, 而 Mo 和 Nb 元素中心部位则浓度较低, 边缘部位较高。

4) Al 元素倾向于在初生 α 相中富集, Mo 和 Nb 元素则倾向于 β 基体富集, 增加初生 α 相析出量, 会使 β 基体 Al 浓度降低, Mo、Nb 元素浓度升高。

5) 初生 α 相较少时初生 α 相周围的次生 α 相以针状或片层状形貌为主, 远离初生 α 相区域的次生 α 相以似网篮结构为主, 初生 α 相较多时次生 α 相均以片层状形貌为主。

参考文献 References

- [1] Xin Yunpeng(信云鹏), Zhu Zhishou(朱知寿), Wang Xinnan(王新南) *et al. Titanium Industry Progress(钛工业进展)*[J], 2020, 37(3): 10
- [2] Zhu Hongchang(朱鸿昌), Luo Junming(罗军明), Zhu Zhishou(朱知寿). *Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2019, 39(3): 44
- [3] Wang Zhe, Wang Xinnan, Zhu Zhishou. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 692: 149
- [4] Liu Hongxiao(刘洪骁), Dong Hongbo(董洪波), Wang Zhixin(王喆鑫) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2019, 29(10): 2306
- [5] Feng Chun, Li Ruizhe, Liu Yonggang *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29(3): 05191
- [6] Vishnu J, Sankar M, Rack H J *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2020, 779: 139 121
- [7] Wang Zhe(王 哲), Wang Xinnan(王新南), Zhu Liwei(祝力伟) *et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2016, 36(5): 1
- [8] Dong Ruifeng, Li Jinshan, Kou Hongchao *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 140: 275
- [9] Song Bo, Xiao Wenlong, Ma Chaoli *et al. Materials Characterization*[J], 2019, 148: 224
- [10] Wu Chuan, Zhan Mei. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(5): 997
- [11] Salvador C A F, Opini V C, Mello M G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 743: 716
- [12] Wang Pengyu(王鹏宇), Zhang Haoyu(张浩宇), Zhang Zhipeng(张志鹏) *et al. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*[J], 2020, 34(6): 473
- [13] Chen Chaoyang(陈朝阳), Chen Zhiyong(陈志勇), Zhu-Shaoxiang(朱绍祥) *et al. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*[J], 2019, 33(10): 794
- [14] Zeng L R, Chen H L, Li X *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(5): 782
- [15] Sahoo R, Jha B B, Sahoo T K. *Materials Science & Technology*[J], 2014, 31(12): 1486
- [16] Ahmed M, Li T, Casillas G *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 629: 260
- [17] Li Chenglin, Mi Xujun, Ye Wenjun *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2013, 578: 103
- [18] Zeng L R, Chen H L, Li X *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(5): 782

Effect of Subcritical β Solution Treatment on the Primary α Phase, Element Partitioning and Aging Precipitation of TB17 Titanium Alloy

Ouyang Delai¹, Xie Youmei¹, Hu Shengwei¹, Zhu Zhishou², Wang Xinnan², Li Mingbing², Cui Xia¹, Chen Huanzhen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Key Laboratory of Advanced Titanium Alloy Aerospace Science and Technology, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Subcritical β solution treatment of TB17 titanium alloy was carried out at the solution temperature range from 800 °C to 835 °C and the solution time range from 0.5 h to 9 h, and the distribution of Al, Mo and Nb elements in the primary α phase, element partitioning and β matrix was studied by electron probe microanalysis (EPMA). Effect of subcritical β solution on precipitation of primary α phase and secondary α phase of the alloy was investigated. The experimental results show that primary α phase presents two typical morphologies of needle-type and lamellae-type structure, which the needle-type α phase is distributed at grain interior and lamellae-type α phase is distributed at grain boundaries. The amount of primary α phase decreases with the increasing of solution temperature. No primary α phase is observed at the solution temperature higher than 825 °C. The amount of primary α phase increases with the decreasing of solution temperature. The precipitation of primary α phase will reach a steady state at the temperature of 815 °C and the solution time higher than 2 h. Al element tends to be enriched in the primary α phase, and Mo and Nb elements tend to be enriched in the β matrix. The Al concentration in the center of the α phase is higher than that in the edge, while the Mo and Nb concentration in the center is lower than that in the edge. Increasing the amount of primary α phase will decrease Al concentration and increase Mo and Nb concentration in the β matrix. When the amount of primary α phase is low, the secondary α phase near primary α phase presents the morphologies of needle-type or lamellae-type structure, and morphology of the basketweave structure for the secondary α phase far from primary α phase. When the amount of primary α phase is high, the secondary α phase presents the morphologies of needle-type or lamellae-type structure.

Key words: TB17 titanium alloy; subcritical β solution treatment; primary α phase; element partitioning; aging precipitation

Corresponding author: Zhu Zhishou, Ph. D., Key Laboratory of Advanced Titanium Alloy Aerospace Science and Technology, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, E-mail: zhuzzs@126.com