

ARB 工艺对 TA15 板材片层球化的影响规律

韩 栋¹, 赵永庆^{1,2}, 曾卫东¹

(1. 西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 作为剧烈塑性变形方法的一种, 累积叠轧工艺 (accumulative roll bonding, ARB) 是一种可将晶粒细化至亚微米级并大幅度提高板材综合性能的方法。通过研究初始 α 片层组织、道次变形量分配及换向轧制对片层组织球化程度的影响, 可获得 ARB 工艺对 TA15 板材片层球化的影响规律。结果表明: 当初始片层厚度较小及晶界/晶内片层 α 厚度差异较小时, 片层球化更加彻底。道次变形量过大会引起板材温升显著, 进而造成晶界及基体片层球化不均匀, 而道次变形量过小将导致片层球化不完全, 最终影响基体等轴化效果。随着 ARB 成形过程换向道次的增加, 板材各向的均匀程度提升, 板材的晶粒尺寸及极差进一步减小, 室温拉伸性能显著提高。

关键词: TA15; ARB; 片层球化; 轧制轨迹

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4222-08

TA15 是一种近 α 型结构钛合金, 其相近牌号为 BT20。1964 年 TA15 钛合金研制成功, 其兼具 $\alpha+\beta$ 型钛合金的工艺塑性, 又具有 α 型钛合金良好的焊接性能及热强性, 因此广泛用于 500 °C 下使用的飞机结构承力件, 如飞机梁、壁板、焊接承力框、接头、钣金件等^[1-3]。具备超细晶的钛合金板材具有超塑性特征, 可适用于各类复杂构件, 但是传统工艺制备的 TA15 板材各向异性控制难度高、晶粒度极差较差、板材平直度不理想, 难以满足新一代飞行器轻量化、高效率、低成本的要求^[4], 由于对结构件质量、整体性和成本的要求十分苛刻, 因此在确保经济性的前提下大幅度提高 TA15 超细晶板材的综合性能已成为影响其应用水平的难点。

作为剧烈塑性变形方法的一种, 累积叠轧工艺 (ARB) 是一种可将晶粒细化至亚微米级的技术, 也是唯一可以用于连续生产大块薄板类超细晶块体的方法。该技术于 1998 年由日本学者 Saito^[5] 首先提出, 其技术路线为: 板材表面处理、板材叠合处理、焊合板材或包覆板材、多次轧制获得最终需要的晶粒尺度及极差。采用 ARB 工艺制备超细晶 TA15 板材时, 其初始组织、变形程度、叠轧道次、变形量分配、换向轧制顺序均会对其片层组织球化程度及再结晶行为产生一定的影响。

针对此类超细晶板材制备技术, 国内外专家学者

进行了大量的探索研究。Terada^[6] 等人采用 ARB 技术对纯钛进行了 8 个道次的轧制实验, 实验后对微观组织进行观察发现大量穿晶的剪切带, 基体存在片层弯折及再结晶晶粒。随着叠轧道次的增多, 剪切带逐渐增多, 拉长晶减少, 再结晶晶粒增多。变形后纯钛屈服应力及抗拉强度随道次增多而增大, 与 TC4 钛合金强度相当。Jiang^[7] 等人发现纯铝板在晶粒经 ARB 变形后, 晶粒细化程度较高, 室温力学性能高达原始材料的 2 倍。基体存在等轴晶粒, 并且板材沿厚度方向出现了一定的梯度的组织。Pasebani^[8] 等人对铜板进行了 ARB 成形, 结果表明, 单道次成型后板材孪晶占比增大, 多道次轧制后孪晶占比较小, 剪切带出现。Prado^[9] 等人对 AZ 系镁合金进行了 ARB 实验, 结果发现: 对于 hcp 结构的金属而言, 当晶粒达到某种尺寸后, 后续的变形难以继续细化组织, 只能促使组织更加均匀, 组织细化主要存在于第 1 道次, 后续循环对于晶粒细化影响不大。Wang^[10] 等人对 AZ 系镁合金 ARB 叠轧后的高温拉伸进行了相应的测试, 当应变速率为 10^{-2} s^{-1} 时, 其延伸率到达 562%, 当应变速率为 10^{-4} s^{-1} 时, 其延伸率到达 316%, 其镁合金超塑性的主要机制是晶界滑移。由上可知, 当前研究主要集中在 ARB 过程中叠轧道次、轧制方向一致性、不同材料对基体中界面结合程度、板材裂纹扩展、孪晶占比、组织变形均匀性的影响。由研究可以发现, 针对不同原材料的 ARB

收稿日期: 2019-12-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51471136)

作者简介: 韩 栋, 男, 1981 年生, 博士生, 高级工程师, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, E-mail: hand227@163.com

过程, 其组织演变机理存在较大差异, 并且道次对其影响也千差万别。而对于钛合金 ARB 过程中不同工艺对片层球化影响的研究涉及较少。

基于以上研究背景及现状, 本研究将提取 TA15 板材 ARB 成形过程的关键影响因素, 主要包括初始组织对球化程度的影响(初始片层厚度)、ARB 轧制轨迹对球化程度的影响(道次变形量分配)、轧制换向对球化程度的影响(换向轧制方式), 对 TA15 合金片层球化行为进行研究, 采用扫描电镜(SEM)对微观组织典型特征进行分析, 从而获得 ARB 工艺参数对 TA15 板材的片层球化及组织均匀性的影响。

1 实 验

实验用 TA15 钛合金是由西部钛业有限责任公司提供的 $\alpha+\beta$ 两相区经两次热轧后的板材, 板材厚度为 14.5 mm, 宽度 1200 mm, 长度 2200 mm。板材初始组织状态如图 1 所示, 其化学成分(质量分数, %)为: 6.46 Al、2.12 Zr、1.12 Mo、1.21 V 及 Ti 余量, 采用金相法测得相变点为 995 °C。初始片层厚度通过相变点以上 30 °C 保温并采用风冷、油冷、水冷获得。对轧辊咬入角为 8.22°, 中性角为 3.61°, 截面面积 A_0 为 5.90 m², TA15 钛合金变形道次为 4 次, 变形温度均为 915 °C, 变形程度均为 75% 的 ARB 工艺的不同初始状态片层组织的球化行为进行研究。通过对比第 2 道次、第 3 道次的变形量的分配(50%+90%、90%+50%), 研究道次变形量分配对片层组织球化的影响。通过改变轧制方向, 研究换向轧制对 TA15 板材晶粒均匀性的影响。其中片层球化的判定标准为: 当 α 片层的长宽比 ≤ 2 时, 则认为片层完全球化。依据 GB/T228.1-2010 标准取换向轧制板材上圆柱形拉伸试样进行室温拉伸试验, 观察断口形貌。组织观察在奥林巴斯 PMG-3 型金相显微镜上进行, 扫描电镜观察在 TECSAN-VEGA3 钨灯丝

设备上, 透射电镜观察在 FEI Talos F200X 设备上, 室温拉伸在 MTS 万能力学拉伸设备上。

2 结果与分析

2.1 初始 α 片层厚度对 ARB 过程球化行为的影响

通过 1025 °C 加热保温 2 h 后风冷获得粗片层状组织, 其中 α 相厚度为 2 μm 、晶界 α 相厚度为 3 μm (图 2a)。通过 1025 °C 加热保温 2 h 后油冷可得较细片层状组织, 其中晶内次生 α 相交叉析出, α 相厚度为 1.25 μm , 晶界 α 相厚度为 2 μm (图 2b)。通过 1025 °C 加热保温 2 h 水冷可得针状组织, 其中 α 相厚度小于 0.5 μm (图 2c)。

图 3 为 3 种不同初始状态板材经历 4 道次 ARB 变形(变形温度均为 915 °C、变形程度均为 75%)后组织形貌。由图 3a 可知, 经变形后弯曲的晶界 α 相、原晶内片层状 α 相变短, 开始发生扭曲和弯折, 但等轴 α 晶粒较少。原因在于初始 α 片层较厚, 弯曲变形所需能量较高, 而晶内存储变形量低, 不易达到弯折破碎形核所需激活能, 因此球化率较低。由图 3b 可知, 基体弥散分布大量细小等轴 α 晶粒, 平均直径约为 5

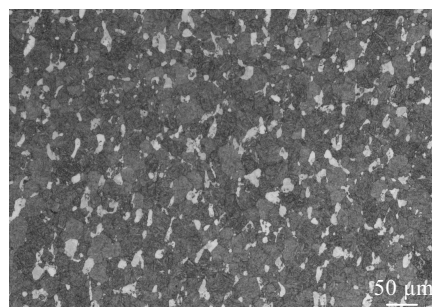


图1 TA15 板材微观组织形貌

Fig.1 Microstructure of TA15 sheet



图2 1025 °C 加热后不同冷却速度下 TA15 板材初始组织状态

Fig.2 Initial microstructures of TA15 sheet with different cooling rates after 1025 °C heating: (a) air cooling, (b) oil cooling, and (c) water cooling

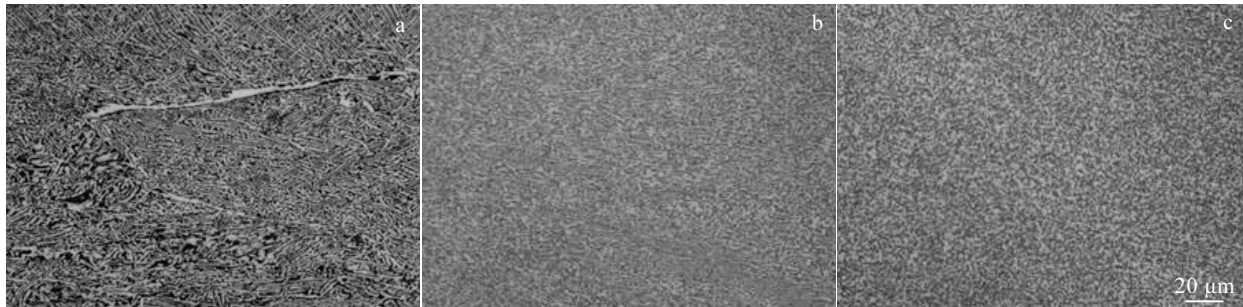


图 3 4 道次 ARB 变形后组织形貌

Fig.3 Microstructures of TA15 sheet after four pass ARB forming: (a) coarse lamella, (b) thin lamella, and (c) acicular lamella

μm , 晶界 α 相完全消失。由此可知, 该初始状态在此工艺参数下, 晶界 α 相与晶内析出 α 相一起发生球化, 形成等轴晶。由于该冷却速率下 α 片层较薄, 稳定性降低, 相同工艺参数下更容易发生片层破碎弯折, 形核球化更加容易进行。此外基体中部分 α 相片层取向趋于一致, 这与变形过程中晶粒受力位置不同有关, 受力较弱的 α 集束在变形下发生转动, 沿与受力方向平行的方向转动, 从而形成长条 α 集束。由图 3c 可知, 基体为典型的细小均匀等轴组织, 晶粒尺寸约 $4 \mu\text{m}$, 在此工艺状态下大部分片层组织发生球化, 其余片层状 α 相较细。

图 4 为由不同初始片层经历 4 道次 ARB 成形组织形貌 SEM 照片, 由图 4a 可知, 原始组织为粗片层的晶界 α 相扭折, 伴随轧制过程中较大的剪切应力, 粗片层状 α 相变短, 开始发生扭曲和弯折, 但是由于初始片层较为粗大, 基体依然保留部分未发生球化的片层组织, 存在大量二次析出的针状 α 相。由图 4b 可知, 原始组织为较细片层, 在经历变形后, 晶界 α 相完全消失, 晶内析出 α 相一起发生球化, 大部分形成等轴晶, 围绕在晶界附近片层 α 相球化更加完全, 未球化

片层组织沿轧制方向有一定的取向, 基体的二次析出的针状 α 相相对较少。由图 4c 可知, 原始组织为细针状片层, 片层组织大部分发生了球化, 且晶粒细小均匀, 晶粒具有一定取向, 基体基本不存在二次析出的针状 α 相。

结合晶界分离模型理论^[11,12]分析可知, 当变形达到一定程度时, 亚晶界首先会在原始 α 相片层组织中产生, 并在剪应力作用下, 促使晶界发生滑移。亚晶界的二面角为 90° , 较不稳定, 在驱动力的作用下部分 β 相嵌入 α/β 相界, 即 β 相楔入 α 相片层, 同时 α/β 相界向相反方向转动, 进而片层组织将转化为球状组织, 达到球化的目的。初始片层越细小, 在相同的变形程度下, 剪切应力作用更强, 亚晶界相对不稳定, 进而片层球化更加彻底。ARB 过程中将使得基体内产生剪切带, 如图 5a 所示, 在剪切带中片层球化更加完全, 畸变能更大, 当遭遇粗大界面 α 片层时, 剪切带遇到阻碍, 因此粗大片层附近的组织更加粗大, 如图 5b 所示, 基体片层球化均匀性较差。

2.2 道次变形量分配对片层组织的球化的影响

采用初始组织状态为针状组织的 TA15 板材进行

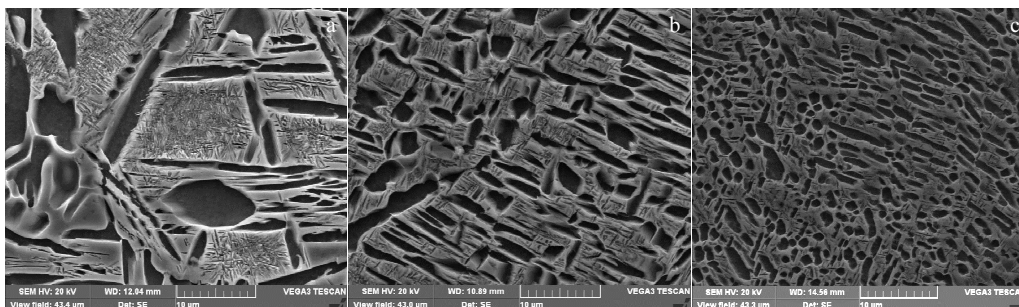


图 4 不同片层球化后的 SEM 照片

Fig.4 SEM microstructures of different lamellae after spheroidization: (a) coarse lamella, (b) thin lamella, and (c) acicular lamella

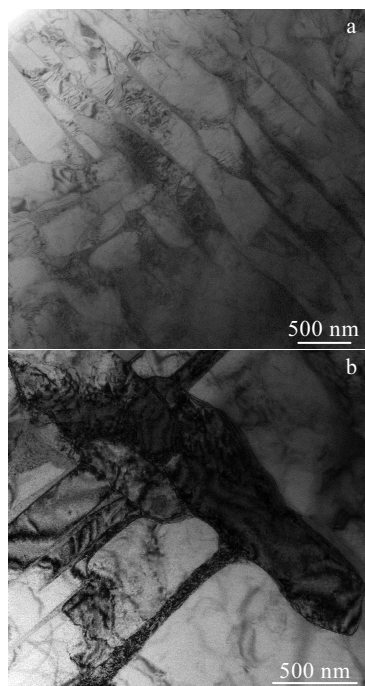


图 5 不同片层球化后的 TEM 照片

Fig.5 TEM microstructures of different lamellae after spheroidization: (a) acicular lamella and (b) coarse lamella

ARB 成形, 变形温度为 915 °C, 第 1 道次及第 4 道次的变形量均为 75%。通过对比第 2 道次、第 3 道次 (75%+50%+90%+75%、75%+90%+50%+75%) 的变形量的分配, 研究道次变形量分配对片层组织球化的影响。

图 6 为第 2 道次变形后 2 类道次分配方式板材显微组织, 在此变形量条件下, 大部分片层 α 相发生弯曲, 且原始晶界 α 相与晶内 α 相比较, 片层明显较粗, 晶内、晶界 α 相弯曲程度相似, 部分晶内 α 相因沿轧制方向变形, 呈现出整齐平行的集束状, 都发生在晶内 α 相, 形成等轴组织。原始组织中针状 α 相的扭曲及断裂程度与微区应力水平有关, 受力较大区域首先在 α 片层中产生剪应力, 位错将沿剪切线产生, 并在这一过程中使相邻的处于不利位向的 α 转动, 受力更大区域则使大量滑移系的位错源启动, 产生相应滑移, 大量长条 α 相“破碎”球化。对比不同道次变形量后的显微组织可知, 由于道次变形程度较小, 当第 2 道次变形量较小时, 仅有 10%~15%片层发生球化, 如图 6a 所示。当第 2 道次变形量较大时, 基体片层的球化率达到 60%以上, 如图 6b 所示。

图 7 为第 3 道次变形后 2 类道次分配方式板材显微组织, 由图 7a 可知, 基体片层已经全部球化, 晶粒

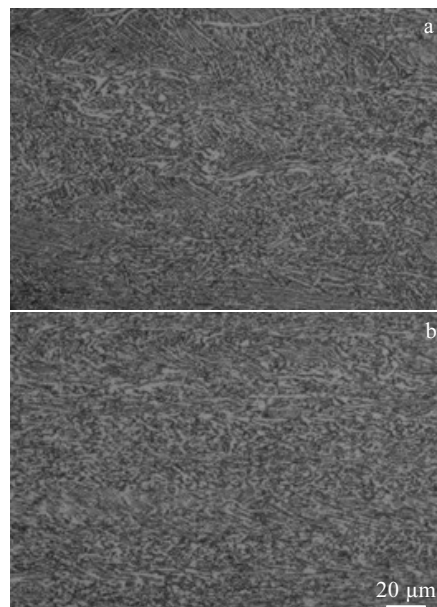


图 6 第 2 道次变形后针状组织 TA15 板材的微观组织形貌

Fig.6 Microstructures of acicular lamella TA15 sheet after 50% (a) and 90% (b) deformation degree of the second pass

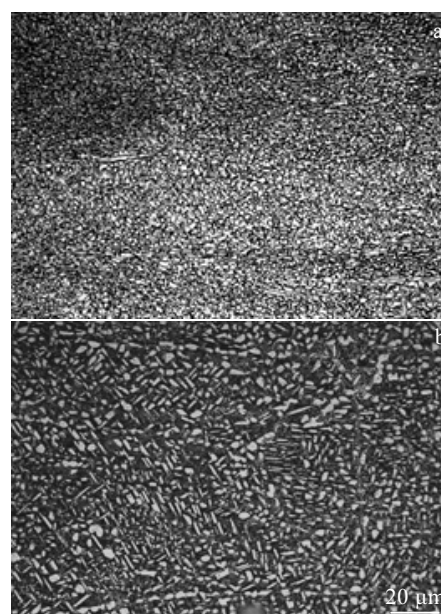


图 7 第 3 道次变形后针状组织 TA15 板材的微观组织形貌

Fig.7 Microstructures of acicular lamella TA15 sheet after 90% (a) and 50% (b) deformation degree of the third pass

细小均匀。可见随变形量增加, 球化程度明显。组织中原有的扭曲 α 边界完全消失, 未观察到明显的晶界 α 相。由图 7b 可知, 由于第 3 道次变形量较小时, 基

体内的片层组织完全打碎，但球化后的 α 相尺寸要大于图 6a，并且基体可明显看到部分较粗大球化晶粒。由于晶界 α 相粗大，破碎、球化较难，该变形量时只发生扭曲、弯折，明显区别于晶内较细小 α 片层。因此基体较大球化晶粒主要由原始粗大的 α 边界破碎而来，较粗大晶粒中间夹杂着细小等轴晶，主要来源于部分原细针状 α 相球化。

图 8 为不同道次变形量分配 ARB 成形后组织形貌 SEM 照片。由图 8a 可知，当第 2 道次变形量小，第 3 道次变形量较大时，基体片层大部分球化，微区存在部分取向一致的二次 α 相析出，二次析出相弥散分布于基体。由图 8b 可知，当第 2 道次变形量大，第 3 道次变形量较小时，基体片层分布不均，二次析出针状片层密度高于图 8a。长条 α 相球化过程开始于集束边界，逐步向 α 相集束内部扩展，这与集束边界部分 α 相变形过程中缺陷较多，存储的畸变能较大，再结晶和晶界分离更易发生有关。在此变形量下集束内部未达到新晶粒形核所需激活能，球化不易发生。结合组织形貌分析可知，相对 4 道次均匀分配的 ARB 工艺而言，中间道次变形量过大会引起变形温度升高，基体及界面组织细化不完全，中间道次变形量过小将导致基体及界面片层组织打碎不完全，进而影响整体的球化程度，最终影响等轴化效果。

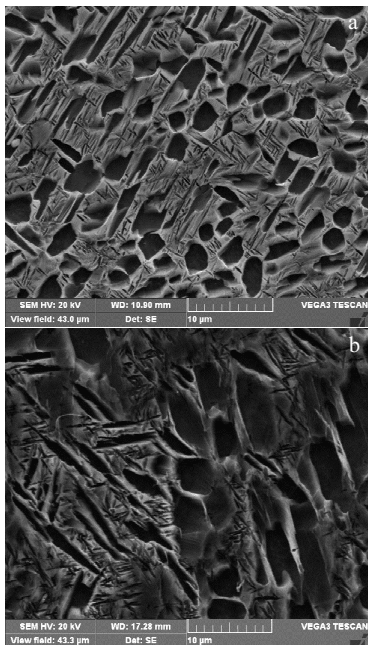


图 8 ARB 变形后不同道次分配的 SEM 照片

Fig.8 SEM microstructures of TA15 sheet after deformation distribution in different passes: (a) 75%+50%+90%+75% and (b) 75%+90%+50%+75%

2.3 轧制换向对组织均匀性及力学性能的影响

为实现单一规格板材轧制成多种规格板材及减轻板材的各项异性，传统轧制过程通常采用换向轧制对成形过程进行处理，从而提高板材的组织均匀性。为保证 ARB 成形过程中的板材均匀性，采用初始组织状态为针状组织的 TA15 板材进行 ARB 成形，变形温度为 915 ℃，4 道次变形量均为 75%，研究变换轧制方向对板材组织均匀性及力学性能的影响，其中换向轧制工艺如表 1 所示。

不同换向轧制后板材的金相组织形貌如图 9 所示。球化程度及晶粒度如表 2 所示。无论是板材的 T 向还是 L 向，换向轧制后片层球化程度及晶粒度明显优于无换向轧制，并且交替换向轧制后的等轴 α 尺寸要明显小于最后 1 道次换向轧制。板材 T 向及 L 向晶粒度差异最小的为交替换向轧制工艺，其次为最后 1 道次换向轧制，无换向轧制组织均匀性最差。产生以上结果的原因主要是：采用单向轧制时，板材在轧制过程中方向不发生变化，晶粒在轧制过程中沿一个方向变形，导致横纵向显微组织差异较大，板材加工流线明显，且经观察，板材表面沿轧制方向会产生“条绒沟”。采用换向轧制工艺，能够显著减小横向和纵向变形量差距，使晶粒得到比较均匀的变形，改善板材因单方向变形量较大轧制形成的织构、加工流线等不利于均匀性的组织缺陷，组织均匀性高。

图 10 为不同换向轧制 ARB 成形后组织形貌 SEM 照片。由图 10a 可知，4 道次 ARB 单向轧制成形后，片层组织大部分球化，基体组织趋于等轴化，但是晶粒存在单一取向。由图 10b 可知，在最后 1 道次采用换向轧制后，基体片层组织完全球化，晶界片层 α 存在球化不完全，基体依然存在部分趋于单一取向的晶粒。由图 10c 可知，采用交替换向轧制后，基体及晶界片层完全球化，基体完全等轴化。因此，采用 ARB 交替换向轧制后可获得片层球化率最完全，基体及晶界等轴程度最高的板材。

对表 1 工艺下 ARB 成形板材的 T 向及 L 向进行室温力学试样取样，拉伸试验在 MTS 设备上进行。对应工艺的室温力学性能如表 3 所示。由表 3 室温拉伸

表 1 换向轧制工艺

Table 1 Reversing rolling process				
Process	1 st pass	2 nd pass	3 rd pass	4 th pass
A	Unidirection	Unidirection	Unidirection	Unidirection
B	Unidirection	Change direction	Unidirection	Change direction
C	Unidirection	Unidirection	Unidirection	Change direction

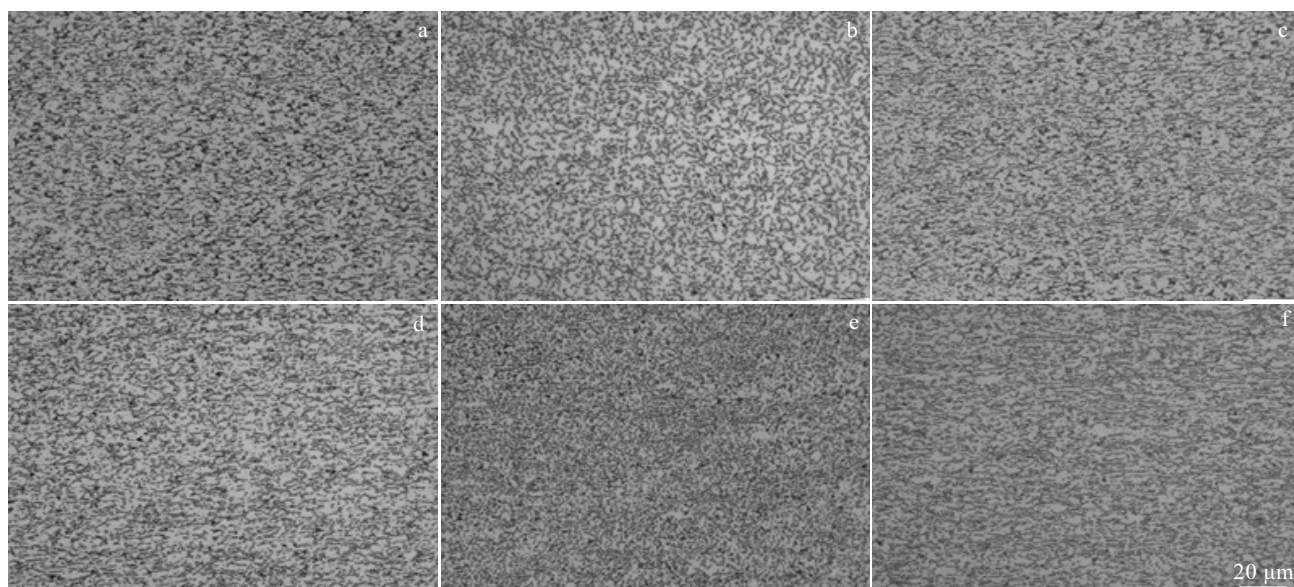


图 9 不同换向轧制组合后针状组织 TA15 板材的组织形貌

Fig.9 Microstructures of acicular lamella TA15 sheet after different commutation rolling combinations: (a) process A along T direction, (b) process A along L direction, (c) process B along T direction, (d) process B along L direction, (e) process C along T direction, and (f) process C along L direction

表 2 换向轧制后球化程度及晶粒尺寸

Table 2 Spheroidization degree and grain size after reversing rolling process

Process	Along T direction		Along L direction	
	Spheroidization degree/%	Grain size/ μm	Spheroidization degree/%	Grain size/ μm
A	92	3.8	85	4.4
B	95	2.7	94	2.9
C	93	3.2	88	4.1

性能可知, 无换向轧制处理 (工艺 A) 板材 L 向抗拉及屈服强度较低, 分别为 1082 及 1067 MPa, 经过换向轧制后, 板材的抗拉及屈服强度最高可提升 4.4% 及 4.7%, 并且随着换向道次增多, 抗拉强度、屈服强度、延伸率逐步增加。

图 11 为不同换向轧制后断口 SEM 形貌。由图可知, 经历 ARB 室温拉伸后断口均匀排布大小不等的韧

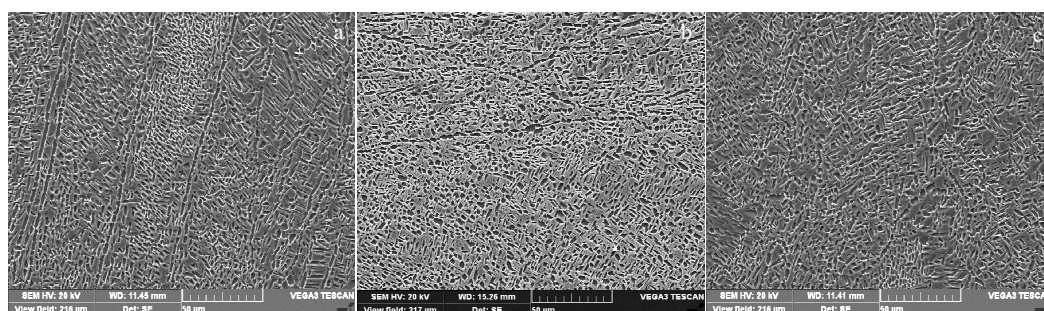


图 10 不同换向轧制后针状组织 TA15 板材的 SEM 照片

Fig.10 SEM microstructures of acicular lamella TA15 sheet after reversing rolling process A (a), B (b) and C (c)

窝, 其中无换向轧制的韧窝尺寸不均匀 (如图 11a), 交替换向轧制后的韧窝尺寸相对较小 (如图 11b), 而最后 1 道次换向轧制的韧窝相对较不均匀 (如图 11c)。

结合表 2、表 3 可知, 采用换向轧制可进一步减小板材的晶粒尺寸及极差, 进而在细晶强化的作用下提高板材的室温力学性能。

表 3 换向轧制后板材室温力学性能

Table 3 Mechanical properties of sheet at room temperature after different reversing rolling processes			
Sampling position	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
Process A along T direction	1102	1092	13.7
Process A along L direction	1082	1067	12.6
Process B along T direction	1130	1117	18.9
Process B along L direction	1123	1112	16.2
Process C along T direction	1112	1102	14.5
Process C along L direction	1098	1087	13.6

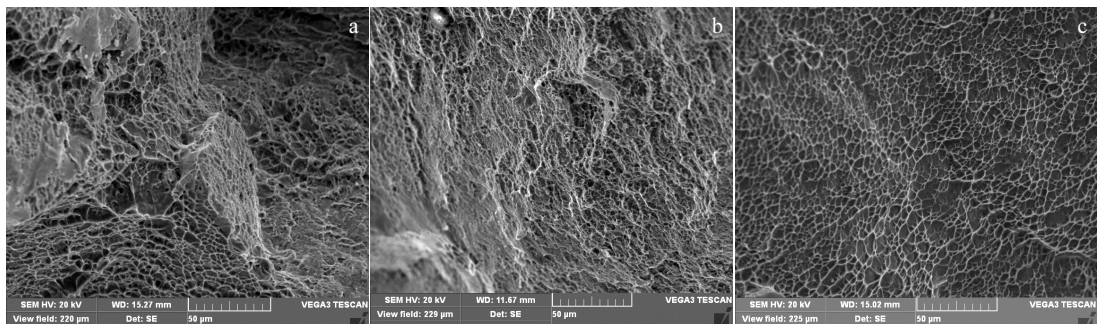


图 11 不同换向轧制后针状组织 TA15 板材断口的 SEM 形貌

Fig.11 SEM fracture morphologies for acicular lamella TA15 sheet after different reversing rolling processes: (a) process A along T direction, (b) process B along T direction, and (c) process C along T direction

3 结 论

- 1) 当初始 α 片层厚度较小及晶界/晶内片层 α 厚度差异较小时, ARB 过程中片层球化更加彻底。
- 2) ARB 过程中道次变形量过大会引起板材温升显著, 进而造成晶界及基体片层球化不均匀, 而道次变形量过小将导致片层球化不完全, 最终影响基体等轴化效果。
- 3) 随着 ARB 成形过程换向道次的增加, 板材各向的组织均匀化程度提升, 板材的晶粒尺寸及极差进一步减小, 室温拉伸性能显著提高。

参考文献 References

[1] Zhao Yongqing(赵永庆), Xi Zhengping(奚正平), Qu Henglei (曲恒磊). *J Aero Mater*(航空材料学报)[J], 2003, 23(S1): 215

[2] Liu Ruimin(刘瑞民), Li Xingwu(李兴无), Sha Aixue(沙爱学). *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2005, 20(4): 23

[3] Zhu Zhishou(朱知寿). *J Aero Mater*(航空材料学报)[J], 2014,

34(4): 44

[4] Yan Liangliang(闫亮亮), Tong Guoquan(童国权), Liu Jianchao(刘剑超) *et al. Aeron Manuf Technol*(航空制造技术)[J], 2016, 59(19): 88

[5] Saito Y, Tsuji N, Utsunomiya H *et al. Scripta Mater*[J], 1998, 39(9): 1221

[6] Terada D, Inoue S, Tsuji N. *J Mater Sci*[J], 2007, 42(5): 1673

[7] Jiang L, Pérez-Prado M T, Gruber P A *et al. Acta Mater*[J], 2008, 56(6): 1228

[8] Pasebani S, Toroghinejad M R. *Mater Sci Eng A*[J], 2010, 527(3): 491

[9] Pérez-Prado M T, del Valle J A, Ruano O A. *Scripta Mater*[J], 2004, 51(11): 1093

[10] Wang Q F, Xiao X P, Chen X J *et al. Mater Sci Forum*[J], 2007, 551-552: 249

[11] Weiss I, Semiatin S L. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 263(2): 243

[12] Semiatin S L, Seetharaman V, Weiss I. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 263(2): 257

Influence of ARB Process on the Lamellar Spheroidization of TA15 Sheet

Han Dong¹, Zhao Yongqing^{1,2}, Zeng Weidong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: As one of the methods of severe plastic deformation, accumulative roll bonding (ARB) can refine the grains to sub-micron level. It is also the only method that can greatly improve the comprehensive performance of TA15 sheet while ensuring cost. By studying the influence of the initial TA15 sheet structure, ARB rolling trajectory and rolling reversion on the spheroidization degree of the lamellar structure, the effect of ARB process on the spheroidization of TA15 sheet can be obtained. The results show that when the initial lamella thickness is small and the difference of thickness between grain boundary and intragranular lamellae is small, the lamellar spheroidization is thorough. If the pass deformation of ARB process is too large, the temperature of the TA15 sheet will rise significantly, leading to the uneven spheroidization of the grain boundary and the matrix of TA15. If the pass deformation is too small, it will lead to the incomplete spheroidization of the sheet, and affect the equiaxiation effect of the matrix of TA15. With the increase of reversing passes in ARB forming process, uniformity of the sheet increases, the grain size and range of the sheet are further reduced, and the room temperature tensile properties are significantly improved.

Key words: TA15; ARB; lamellar spheroidization; rolling trajectory

Corresponding author: Zhao Yongqing, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86266577, E-mail: trc@c-nin.com