考虑固相移动的大尺寸钢锭宏观偏析数值模拟*

刘东戎¹²^{*} 桑宝光¹) 康秀红¹) 李殿中¹)

1)(中国科学院金属研究所,沈阳材料科学国家(联合)实验室,沈阳 110016)

2) 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150040)

(2009年3月12日收到2009年4月21日收到修改稿)

以欧拉方法和体积元平均技术为基础,建立考虑固相移动的大尺寸钢锭宏观偏析数学模型,研究了纯自然对流和包含固相移动两种情况下宏观偏析形成的模式,分析了临界固相分数和固相密度变化对宏观偏析形成的影响.计算结果表明 无论是否考虑固相移动,A型偏析形成机理是侧壁形成的固相与底部形成的固相之间形成狭窄的补缩通道,此通道内溶质富集且流动不顺畅,最后形成了高成分区域.增大临界固相分数会导致A型偏析带和底部负偏析的加剧.固相密度的增加会引起底部负偏析和顶部正偏析的偏析程度增大,但A型偏析带的长度不随固相密度的增加而增长.将模拟结果和实验结果进行对照,验证了模型的准确性.

关键词:宏观偏析,固相移动,A型偏析形成,数值模拟 PACC:6125M,0650M

1.引 言

近来 随着我国电力工业、核工业和石油化学工 业的迅猛发展 对大型铸锻件的需求量越来越大 同 时对其品质要求也越来越高.铸造钢锭是大型铸锻 件的先期产品,其质量对提高锻件性能尤为重要.宏 观偏析是大型钢锭生产过程中的一种重要缺陷,一 旦产生很难通过热处理等后续工艺消除,钢锭锻压 后 经常发生 A 型偏析带暴露的现象,导致整个钢 锭报废 造成巨大经济损失 宏观偏析的形成在很大 程度上受液体流动与晶粒运动的影响 :晶粒与熔体 之间存在的质量密度差会引起固相晶粒沉淀,导致 底部负偏析区的形成,由于固、液两相共存体系使计 算变得更加复杂,大多数模拟方程忽略了固相移动 对偏析形成的影响 1-5],只有少数研究者在进行了 一系列假设后计算了包括固相移动的偏析演变 Ni 等^[6]建立了固相移动速度与熔体流动速度之间的关 系 采用该简化公式模拟偏析形成 ;Andreas 等^[7,8]利 用体积平均两相模型模拟了不考虑自然对流时的偏 析形成过程,随后又提出了柱状晶-等轴晶-液相三 相模型计算钢锭中的偏析情况^[9]:王同敏等^[10]建立 了固-液-气三相凝固体系数学模型,研究了合金凝

固时的偏析模式;马长文等¹¹¹采用 Amberg 确定的 临界固相分数,计算了考虑自由等轴晶移动的宏观 偏析演变.上述模拟大都针对小尺寸铸件(除文献 [9 外),且没有解释 A 型偏析带的形成机理.为了 使研究更接近生产实际,本文基于欧拉方法和体积 元平均技术建立固-液两相流模型,对比研究了考虑 固相移动和纯自然对流两种情况下的大尺寸钢锭宏 观偏析的形成过程.详细讨论了临界固相分数及固 相密度变化对偏析形成的影响,解释了 A 型偏析带 形成机理.将模拟结果和实验进行对比,验证了模型 的准确性.

2. 数学模型

基于体积元平均技术及欧拉方法,本文在文献 [7—9]工作的基础上,对其模型进行简化,即直接求 解固液混合物能量守恒方程,质量方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_1\rho_1) + \nabla \cdot (f_1\rho_1\boldsymbol{u}_1) = M_{\rm sl} , \qquad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_{s}\rho_{s}) + \nabla \cdot (f_{s}\rho_{s}\boldsymbol{u}_{s}) = M_{ls} , \qquad (2)$$

式中 $_{\rho_1}$ 和 $_{\rho_s}$ 分别为液相和固相密度 $_{f_1}$ 和 $_{f_s}$ 分别 为液相和固相体积分数 $_{\mu_1}$ 和 $_{u_s}$ 分别为液相和固

^{*} 中国博士后科学基金(批准号: 20080431162)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号: KGCXZ-YW-206)资助的课题.

[†] E-mail:hlgldr@126.com

相运动速度 , M_{s} 和 M_{s} 分别为固液和液固质量交换 率.动量方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} (f_1 \rho_1 \boldsymbol{u}_1) + \nabla \cdot (f_l \rho_l \boldsymbol{u}_1 \otimes \boldsymbol{u}_1)$$

$$= -f_1 \nabla P + \nabla \cdot [f_1 \mu_1 \nabla \cdot \boldsymbol{u}_1 + f_1 \mu_1 (\nabla \cdot \boldsymbol{u}_1)^{\mathrm{T}}]$$

$$+ f_1 \rho_1 [\beta_{\mathrm{T}} (T^{\mathrm{ref}} - T) + \beta_{\mathrm{C}} (c^{\mathrm{ref}} - c_1)] \boldsymbol{g}$$

$$+ U_{\mathrm{sl}} , \qquad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (f_{\mathrm{s}} \rho_{\mathrm{s}} \boldsymbol{u}_{\mathrm{s}}) + \nabla \cdot (f_{\mathrm{s}} \rho_{\mathrm{s}} \boldsymbol{u}_{\mathrm{s}} \otimes \boldsymbol{u}_{\mathrm{s}})$$

$$= -f_{\mathrm{s}} \nabla P + \nabla \cdot [f_{\mathrm{s}} \mu_{\mathrm{s}} \nabla \cdot \boldsymbol{u}_{\mathrm{s}} + f_{\mathrm{s}} \mu_{\mathrm{s}} (\nabla \cdot \boldsymbol{u}_{\mathrm{s}})^{\mathrm{T}}]$$

$$+ f_{\mathrm{s}} (\rho_{\mathrm{s}} - \rho_{\mathrm{l}}) \boldsymbol{g} + U_{\mathrm{ls}} , \qquad (4)$$

式中, P 为压力, μ_1 和 μ_s 分别为液相和固相黏度, g 为重力加速度, $U_{\rm ls}$ 和 $U_{\rm sl}$ 分别为液固和固液动量交 换率, $\beta_{\rm c}$ 和 $\beta_{\rm T}$ 分别为溶质膨胀系数和热膨胀系数, $c^{\rm ref}$ 和 $T^{\rm ref}$ 分别为参考成分和参考温度, c_1 为液相中 碳成分. 溶质方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_1\rho_1c_1) + \nabla \cdot (f_1\rho_1\boldsymbol{u}_1c_1)$$

$$= \nabla \cdot [f_1\rho_1D_1\nabla \cdot c_1] + C_{sl} , \qquad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_s\rho_sc_s) + \nabla \cdot (f_s\rho_s\boldsymbol{u}_sc_s)$$

$$= \nabla \cdot [f_s\rho_sD_s\nabla \cdot c_s] + C_{ls} , \qquad (6)$$

式中, c_s 为固相中碳成分, C_s 和 C_s 分别为液固和固 液溶质交换率, D_1 和 D_s 分别为液相溶质扩散系数 和固相溶质扩散系数.能量方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} [(f_1 \rho_1 + f_s \rho_s) H] + \nabla \cdot [(f_1 \rho_1 c_{heat} \boldsymbol{u}_1 + f_s \rho_s c_{heat} \boldsymbol{u}_s) T + f_1 \rho_1 \boldsymbol{u}_1 \Delta H] = \lambda \nabla \cdot (\nabla \cdot T) , \qquad (7)$$

$$H = \frac{f_{\rm s}\rho_{\rm s}c_{\rm heat}T + f_{\rm 1}\rho_{\rm 1}c_{\rm heat}T + f_{\rm 1}\rho_{\rm 1}\Delta H}{f_{\rm 1}\rho_{\rm 1} + f_{\rm s}\rho_{\rm s}}.$$
 (8)

求解动量方程(3)和(4)时,μ₁设为常数,μ_s可由液 体有效黏度μ_m推出^[9,12]即

$$\mu_{\rm mix} = \mu_1 (1 - f_{\rm s}/f_{\rm s}^{\rm c})^{-2.5f_{\rm s}^{\rm c}} , \qquad (9)$$

$$\mu_{\rm s} = \frac{\mu_{\rm l}}{f_{\rm s}} \left[\left(1 - \frac{f_{\rm s}}{f_{\rm s}^{\rm c}} \right)^{-2.5f_{\rm s}} - (1 - f_{\rm s}) \right] , \quad (10)$$

式中 f_s 为临界固相分数.尽管在模拟过程中没有直接使用方程 9),但该方程说明一个物理现象,即凝固过程中固相分数超过一个临界值 f_s 时,熔体流动变得困难.

计算动量交换率 U_{ls} 和 U_{sl} 时,首先需要计算球 形等轴晶平均晶粒尺寸^[4] d_{s} 和糊状区渗透率^[9]K. d_{s} 和 K可分别表示为

$$d_{\rm s} = \left(\frac{6f_{\rm s}}{n\pi}\right)^{1/3}$$
 , (11)

$$K = -\frac{180f_s^2\mu_1}{d_s^2f_1}.$$
 (12)

这里 n 表示形核密度 ,由下式给出^[9]:

$$\frac{\partial}{\partial t}n + \nabla \cdot (\boldsymbol{u}_{s}n) = N , \qquad (13)$$

式中 N 为形核速率.基于高斯分布的形核速率公式为^[13]

$$N = \frac{\mathrm{d}\Delta T}{\mathrm{d}t} \frac{n_{\max}}{\sqrt{2\pi}\Delta T_{\sigma}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta T - \Delta T_{\max}}{\Delta T_{\sigma}}\right)^{2}\right] ,$$
(14)

式中 ΔT_{σ} 和 ΔT_{max} 分别为方差过冷度和最大形核过 冷度 ΔT 为过冷度 , n_{max} 为最大形核密度.

3. 计算方法

本文在有限差分-控制体积单元的基础上,对方 程(1)--(14)进行耦合求解.认为固相和液相的压力 场相同.利用 SOLA-VOF(solution algorithm-volume of fluid)法解决压力和速度的迭代问题,当质量守恒方 程的残差小于 10⁻⁴时,认为迭代收敛.传输方程中 的对流源项采用上风格式离散,扩散源项采用中心 差分格式离散.

在每一个时间步长内,计算步骤如下:首先计算 流场,然后是温度场、晶粒分布、平均晶粒尺寸、质量 交换率和固相分数的计算,最后计算成分场。

4. 计算结果及讨论

4.1. 边界条件和初始条件

本文模拟 Fe-0.45wt% C 二元合金在一个二维 矩形区域中的凝固过程.该区域的大小为 30 cm × 80 cm,上边界绝热,左边界、右边界和下边界为第三类 换热边界,换热系数为 500 W(m^2 K),环境温度为 298 K,浇注温度为 1796 K(过热 50 K),时间步长不 大于 0.01 s,合金初始状态设为静止.模拟中所使用 的物理参数列于表 1 表 1 中 k 为平衡分配系数, m_1 为液相线斜率, T_m 为合金的熔点 Δx 为网格尺寸.

表1 模拟中所使用的参量取值

参量	取 值
$ ho_1/\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}$	7060.0
$ ho_{ m s}/{ m kg}\cdot{ m m}^{-3}$	7460.0
$c_{\rm heat}/{ m J}\cdot { m kg}^{-1}{ m K}^{-1}$	715.0
$\lambda/W \cdot m^{-1}K^{-1}$	35.0
$\Delta H/\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$	30.9
$\mu_1/Pa \cdot s$	4.2×10^{-3}
$D_1/\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-1}$	2.0×10^{-9}
$D_{\rm s}/{\rm m}^2\cdot{\rm s}^{-1}$	2.0×10^{-10}
$eta_{ m c}$	0.0416
$\beta_{\rm T}/{\rm K}^{-1}$	8.85×10^{-5}
k	0.34
m_1/K	- 78.0
$T_{ m m}/{ m K}$	1781.1
$\Delta x/cm$	0.4
$n_{\rm max}/{\rm cm}^{-3}$	36000.0
$\Delta T_{\rm max}/{ m K}$	5.0
$\Delta T_{\sigma}/\mathrm{K}$	2.0

4.2. 考虑固相移动和纯自然对流的宏观偏析

计算了考虑固相移动和纯自然对流两种情况下 宏观偏析的形成,结果分别示于图1和图2,此时固 相密度选取为7460 kg·m⁻³,临界固相分数为0.637. 对比图1和图2可以看到,偏析模式和偏析程度均

不同.在图 1(a)中,凝固初期钢锭两侧形成的固相 在液体流动作用下沉积在钢锭底部.随着凝固的进 行(图1(b)),两侧形成一层凝壳,底部固相沉积堆 逐渐增大且沉积堆与凝壳之间形成狭窄的补缩通 道,此通道中溶质富集(液相碳成分为0.54),该成 分高于心部液相碳成分(0.5). 凝固结束后(图1 (c))底部负偏析区近似为锥形 顶部正偏析区如碗 状 底部最小负偏析为 0.31 顶部最大正偏析可达 0.81 在 A 型偏析带中选取两点,碳成分分别为 0.7 和 0.78. 在图 2(a) 中, 凝固初期由于没有考虑固相 移动,钢锭两侧和底部均存在固相凝壳.随着凝固的 进行(图 χ b)) 钢锭下方形成的固相(碳成分为0.44) 与侧壁形成的固相(碳成分为0.447)之间所包含液相 的碳成分(0.452) 略高于初始成分(0.45). 凝固结束后 (图 ((c)),底部出现两个负偏析峰,顶部正偏析呈 V 字形 底部最小负偏析为 0.4 顶部最大正偏析为 0.67 且 A 型偏析带中碳成分较均匀(约为 0.46).

考虑固相移动时,偏析程度加剧的主要原因如下 固相密度大于液相密度,固相有向下运动的趋势,当固相下沉占据钢锭底部位置时,底部富集溶质的液体会向上流动.与此同时,液体中碳含量增加后密度变轻,更倾向于停留在铸锭上方,最终导致比较严重的正偏析和负偏析.当凝固完毕后,从成分场分布情况(图1(e)和图2(e))可以看到存在A型偏析带(箭头所指处).通过以上讨论可知,A型偏析带的形成机理是侧壁形成的固相与底部形成的固相之间



图 1 不同时刻下考虑固相移动时的碳成分分布 (a)105 s(b)305 s(c)1055 s

形成狭窄的补缩通道,此通道内溶质富集且流动不

顺畅 最后形成高成分区域.



图 2 不同时刻下纯自然对流时的碳成分分布 (a)105 s(b)305 s(c)1055 s

4.3. 临界固相分数对宏观偏析形成的影响

 $kg \cdot m^{-3}$.

凝固过程中当固相分数达到一个临界值时,结 晶晶粒相互搭接成骨架,晶粒运动停止,熔体流动很 困难.本文研究了当 f^c_s为 0.3 0.637 和 0.8 时,考虑 固相移动情况下的偏析分布,此时固相密度为 7460 如图 3 所示,随着临界固相分数 f_s 的增加,A 型偏析带中的正偏析(碳成分为 0.63 0.70 0.75)和 铸锭底部的负偏析(碳成分为 0.38 0.31 0.29)均 加剧.这可以从两方面进行解释.首先,这是因为临 界固相分数的增加意味着固相处于移动状态的时间



图 3 临界固相分数 f_s^c 变化对碳成分分布的影响 (a) $f_s^c = 0.3$ (b) $f_s^c = 0.637$ (c) $f_s^c = 0.8$

延长,会有更多的低溶质成分的晶粒沉积在铸锭底 部,促使底部富集溶质的液体向上移动.其次,当凝 固到相同固相分数时,提高临界固相分数液体有效 黏度变小(见图4),说明流动性增强,因而偏析程度 会加重.



图 4 不同临界固相分数 f_s^c 时液体有效黏度 μ_{mix} 随固相分数 f_s 的变化

随着临界固相分数的增加,顶部正偏析只是略 有降低.这是由于凝固过程中形成的晶粒可以较长 时间处于运动状态,给狭窄补缩通道的形成提供了 便利条件,导致更多富集溶质的液体不能顺利流向 铸锭上方而是截留在补缩通道内.所以通道偏析程 度大大增加(碳成分为0.630.70.75),而凝固后铸 锭上方的正偏析略有减轻.

4.4. 固相密度变化对宏观偏析形成的影响

图 5 给出了计算得到固相密度为 7200,7460 和 7860 kg·m⁻³时的碳成分分布,此时临界固相分数选 取 0.637.从图 5 可以看到,随着固相密度的增加,顶 部正偏析程度(碳成分为 0.74 0.81 0.82)和正偏析 区面积均增大,底部负偏析严重(碳成分为 0.37, 0.31 0.28).凝固过程中固相密度的增大意味着液 体对固体的拖曳力变小,固体更容易与液体分离以 更快的速度在底部堆积,最终的结果是使底部负偏 析和顶部正偏析的加剧.

从图 5 可以看出 ,最小的固相密度并不对应最 长的 A 型偏析带(由黑色虚线表示),固相密度为 7460 kg·m⁻³时 A 型偏析带最长.图 6 给出了凝固到 355 s时固相分数的分布.从图 6 可以看到,补缩通 道内固相分数较低,但其两侧固相分数较高,当固相 密度最小时形成的补缩通道最长(从 16 cm 处开 始)固相密度最大时形成的补缩通道最短(从40) cm 处开始).这是由于密度小形成的晶粒所受液体 横向拖曳力就大 凝固初期液体流动剧烈 导致固相 更容易向铸锭中心运动 因此很快就形成补缩通道. 相反 随着固相密度的增大 尽管凝固初期液体流动 会产生较大的横向拖曳 但重力仍起主导作用 晶粒 横向移动的趋势被减弱 补缩通道的长度就会减小. 但是补缩通道的增长并不意味着 A 型偏析带长度 就增加 A 型偏析带的形成还与通道内溶质富集有 关.固相密度较小时,底部富集溶质的液体由于固相



图 5 固相密度变化对碳成分分布的影响 (a)固相密度为 7200 kg·m⁻³ (b)固相密度为 7460 kg·m⁻³ (c)固相密度为 7860 kg·m⁻³

沉积而上浮的趋势减弱,通道内液相碳成分(0.47)

仅略高于初始碳成分(0.45).这就是最小的固相密



图 6 不同固相密度条件下凝固到 355 s 时的固相分数场 (a)固相密度为 7200 kg·m⁻³ (b)固相密度为 7460 kg·m⁻³ (c)固相密度 为 7860 kg·m⁻³

度并不对应最长的 A 型偏析带的缘故.

5. 实验验证

为了验证宏观偏析模型的准确性,本文对金属的实际凝固过程展开实验研究,进行了500 kg 钢锭

砂型铸造实验,钢锭的化学成分为 Fe-0.45C-0.2Si-0.51Mn(<0.02)S(<0.02)P.图7(a)为铸造钢锭 中截面的硫印实验低倍照片,图7(b)为固相密度取 7460 kg·m⁻³、临界固相分数取0.637时计算所得碳 成分分布.通过对比图7(a)和(b)可以看到,偏析模 式比较接近.以钢锭左边界为起点,沿着虚线 *a* 和



图 7 实验结果和模拟结果的对比 (a) 钢锭硫印实验的低倍照片 (b) 模拟结果(碳成分分布)

虚线 b 取多个点进行碳成分分析,将实验结果与模 拟结果进行对比(图8).从图8可以看出,总体上模 拟结果与实验结果符合较好,但在钢锭中心区域模 拟结果与实验结果相差较远(实验得到了正偏析,而 模拟得到了负偏析).这主要由于实际的液体流动为 三维,中间截面处的正偏析不仅来自该截面本身,还 来自于周围的截面,而本文仅进行了二维方向的模 拟;其次,实际凝固时形成的柱状晶并不随流运动,



而本文只模拟了等轴晶凝固,即所有形成的固相均 会发生运动,由于忽略了柱状晶形成对成分分布的 影响,所以扩大了底部负偏析区的尺寸.另一方面, 从模拟结果中可看到 A 型偏析的形成,而实验中在 进行成分测试时得到的是直径为1 cm 范围内成分 的平均值,所以没有捕捉到 A 型偏析带,但模拟结 果与文献 14 所述情况相符合,即 A 型偏析带处成 分较高,甚至会达到共晶成分.



图 8 碳成分分布的模拟和实验对比 (a)虚线 a上的碳成分分布 (b)虚线 b上的碳成分分布

6.结 论

以欧拉方法和体积元平均技术为基础,建立考虑固相移动的大尺寸钢锭宏观偏析数学模型,对 Fe-0.45wt%C合金凝固过程偏析形成进行了模拟. 考虑固相移动时得到的正、负偏析均比纯自然对流 情况下严重,但A型偏析带形成机理相同,即侧壁 形成的固相与底部形成的固相之间形成狭窄的补缩 通道,此通道内溶质富集且流动不顺畅,最后形成了 高成分区域.临界固相分数的增加会减小液体有效 黏度以及延长固相运动的时间,最终引起A型偏析 带中的正偏析和钢锭底部负偏析的加剧,但顶部正 偏析略有降低.增大固相密度使得底部负偏析和顶 部正偏析的偏析程度也增大,但最小的固相密度并 不对应最长的A型偏析带.模拟结果与实验结果的 对照表明,尽管模拟扩大了底部负偏析区的尺寸,但 从整体上看两者符合较好.

- [1] Gouttebroze S, Bellet M, Combeau H 2007 C. R. Mecanique 335 269
- [2] Jinho L , Kyunho L , Jinho M 2005 ISIJ Int . 45 1151
- [3] Ahmad N , Combeau H , Desbiolles J L 1998 Metall . Trans . A 29 617
- [4] Reddy A V, Beckermann C 1997 Metall. Trans. B 28 479
- [5] Rousset P , Rappaz M , Hannart B 1995 Metall . Trans . A 26 2349
- [6] Ni J , Inprocera F P 1995 Int . J. Heat Mass Transfer 38 1285
- [7] Andreas L , Wu M H 2002 Metall. Trans. A 33 3673

- [8] Wu M H, Andreas L, Andreas B P 2003 Int. J. Heat Mass Transfer 46 2819
- [9] Wu M H , Andreas L 2006 Metall . Trans . A **37** 1613
- $\left[\ 10 \ \right] \ \ Wang T M$, Yao S , Zhu X G 2006 Acta Metall . Sin . 42 584
- [11] Ma C W , Shen H F 2004 Chin . J. Mater . Res . 18 232
- [12] Ni J , Beckermann C 1991 Metall . Trans . B 22 349
- [13] Gandin C A , Schaefer R J , Rappaz M 1996 Acta Mater . 44 3339
- [14] Rady M A, Satyamurty V V, Mohanty A K 1997 Metall. Trans. B 28 943

Modelling of macrosegregation in large steel ingot with considering solid movement*

Liu Dong-Rong^{1 (2)}[†] Sang Bao-Guang¹) Kang Xiu-Hong¹) Li Dian-Zhong¹)

1) Shenyang National Laboratory for Materials Science , Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China)

2 X School of Materials Science and Engineering , Harbin University of Science and Technology , Harbin 150040 , China)

(Received 12 March 2009; revised manuscript received 21 April 2009)

Abstract

Based on the Eulerian and the volume averaging methods, a mathematical model of macrosegregation formation with considering solid movement during solidification of large steel ingot is developed. The cases with and without solid movement are studied and compared. The result shows that the A segregation band results from a narrow channel that forms around the position where the solidified shell in the horizontal direction meets the one in the vertical direction, which serves as a barrier to the fluid flow, leading to the accumulation of solute. Effects of critical solid fraction and density of solid on evolution of macrosegregation are investigated. The results indicate that both the positive segregation in the A segregation band and the bottom negative segregation become more pronounced with the critical solid fraction increasing. As the density of solid increases, stronger macrosegregations occur at the upper and bottom parts of the ingot. However, the length of A segregation band is not increased with density of solid. Calculated results show good agreement with experimental ones, except a larger bottom negative segregation zone.

Keywords : macrosegregation , solid movement , formation of A segregation , numerical simulation PACC : 6125M , 0650M

^{*} Project supported by the Science Foundation for Postdoctor of China (Grant No. 20080431162) and the Main Direction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KGCXZ-YW-206).

[†] E-mail : hlgldr@126.com