

## 晶体取向对定向凝固平界面失稳行为的影响\*

王理林 王贤斌 王红艳 林鑫<sup>†</sup> 黄卫东

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2011年11月9日收到; 2011年12月22日收到修改稿)

采用丁二腈-丙酮透明模型合金研究了不同晶体取向的晶粒在定向凝固条件下的平界面失稳过程. 实验选择了三个界面失稳后具有不同生长形态的典型晶粒作为研究对象, 分别为择优生长枝晶、倾斜枝晶和海藻晶. 结果表明可发展为择优生长枝晶的晶粒的平界面失稳孕育时间和初始扰动波长最小, 海藻晶次之, 倾斜枝晶最大, 这与以往的解析结果和相场模拟结果一致. 同时, 实验观察发现可发展为择优生长枝晶和倾斜枝晶的晶粒的界面非稳态演化过程与海藻晶显著不同, 这表明平界面失稳的非稳态演化过程与晶体取向相关.

**关键词:** 定向凝固, 平界面失稳, 晶体取向

**PACS:** 81.30.Fb, 47.20.Hw, 81.10.Aj

## 1 引言

在定向凝固条件下, 单相合金界面随着抽拉速度的不断提高都会经历一个从平界面到胞晶、枝晶的界面形态转变<sup>[1]</sup>. 关于这种界面形态转变的本源分析, 较为全面的当属 Mullins 和 Sekerka 发展的界面稳定性理论 (MS 理论)<sup>[2]</sup>. MS 理论发现正温度梯度和界面能有利于界面稳定, 而界面前沿的溶质扩散场则不利于界面稳定. 然而 MS 理论的分析是建立在界面前沿稳态溶质扩散场的基础上, 无法描述平界面失稳的时间相关特性. 黄卫东和周尧和<sup>[3]</sup>采用丁二腈-乙醇透明模型合金细致研究了平界面稳定性的时间相关性, 并给出了平界面失稳孕育时间和抽拉速度的经验公式. 随后, Warren 和 Langer<sup>[4]</sup>于 1993 年首次给出了一个描述平界面前沿初始溶质扩散场非稳态演化过程的半解析数值模型, 并由此对平界面稳定性问题进行了时间相关的半解析数值分析, 在理论上揭示了界面稳定性的时间相关特性. Losert 等<sup>[5,6]</sup>则采用以具有荧光特性的 C152 作为溶质的丁二腈透明模型合

金, 通过测量界面前沿的动态溶质分布, 细致地研究了平界面失稳的非稳态演化过程. 他们的实验结果与 Warren-Langer 理论分析取得了很好的一致. 2004 年, 林鑫等<sup>[7,8]</sup>在对纯扩散和存在对流情况下的非稳态溶质扩散场进行系统分析的基础上, 对凝固界面形态稳定性进行了统一的时间相关非稳态分析.

需要指出的是, 除了热质传输场和界面能对平界面稳定性具有重要的影响外, 界面能各向异性对定向凝固过程中的平界面稳定性也存在重要影响. 界面能各向异性实际上是影响晶体生长形态选择和演化的一个非常重要的参数, 如定向凝固条件下, 不同的晶体取向在平界面失稳后会呈现枝晶、退化枝晶、海藻晶等不同的生长形态<sup>[9,10]</sup>, 也会对胞晶的界面稳定性及其一次间距产生影响<sup>[11]</sup>. Coriell 和 Sekerka<sup>[12]</sup>首先采用线性稳定性分析研究了界面能和界面动力学各向异性对二元合金定向凝固下的平界面形态稳定性的影响, 发现界面能各向异性导致毛细效应项依赖于生长方向, 而界面动力学各向异性会导致界面出现行波不稳定. Hoyle 等<sup>[13]</sup>采用非线性分析研究了界面能各向异

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB610402)、国家自然科学基金 (批准号: 50971102, 50901061) 和凝固技术国家重点实验室自主研究项目 (批准号: 02-TZ-2008, 36-TP-2009) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xlin@nwpu.edu.cn

性对定向凝固中形态选择的影响,发现界面能各向异性在失稳初期就产生作用,并引起随后的形态选择及形态稳定性判据的变化. Golovin 和 Davis<sup>[14]</sup>采用弱非线性法分析了界面能和界面动力学各向异性对深过冷熔体生长过程中的形态演化行为的影响,获得了类似的结果. 这些理论研究都是基于稳态的分析. 最近,王志军等<sup>[15-17]</sup>采用渐进分析法和相场法研究了包含界面能各向异性的时间相关的界面稳定性,发现界面能各向异性对平界面初始失稳的孕育时间和扰动波长的选择具有重要的影响. Chen 等<sup>[18,19]</sup>采用多变量展开法研究界面能各向异性对平界面稳定性的影响,发现随着各向异性的增加,界面扰动发展速度增加,界面更容易趋向失稳.

关于定向凝固中平界面失稳的实验研究已经取得了很多重要的研究成果,然而这些研究几乎都是选择晶体的{001}晶面与试样盒平面平行,且以<100>晶向与热流方向平行的择优取向晶粒作为研究对象<sup>[20-22]</sup>,没有对比研究不同取向晶粒的平界面失稳过程. 最近, Fornaro 和 Palacio<sup>[23]</sup>研究了 Zn-Cd 合金中具有不同晶体取向的晶粒在定向凝固条件下的平界面失稳过程,发现平界面的临界失稳速度和扰动波长都与晶体取向有关,但他们的实验数据比较少,只获得了一个大致的定性结论,同时由于金属的不透明性,也没有观察到平界面失稳的非稳态演化过程. 总体来说,到目前为止,关于晶体取向对定向凝固条件下平界面失稳影响的实验研究仍然很少,且缺少系统的研究.

针对以上问题,本文采用丁二腈-丙酮(SCN-ACE)透明模型合金选取了具有不同晶体取向的三个晶粒,观察这些晶粒在二维定向凝固条件下的平界面失稳过程,研究晶体取向对失稳孕育时间和初始扰动波长以及失稳扰动的非稳态演化过程的影响.

## 2 实验装置和实验过程

实验采用丁二腈-丙酮透明模型合金,配置的最终合金成分由再辉法测得的合金液相线温度确定. 合金配置过程中丁二腈由购买的商用原料经过六次精馏提纯得到,其纯度大于 99.99%,丙酮为分析纯. 丁二腈-丙酮合金系已被证明在凝固行为上与金属具有很好的相似性,经常被用于凝固方面

的实验研究以检验相关凝固理论分析的正确性,且该合金系的物性参数也被准确地测量过. 试样盒为矩形毛细玻璃管(Vitrocom 公司,型号: RT5015),其内径尺寸为 2 mm×0.1 mm. 将合金配制好后,在红外加热箱中,利用毛细作用将合金充入毛细试样盒中,然后用环氧树脂胶将试样盒的两端密封. 定向凝固装置为传统的 Jackson-Hunt 温度平台,如图 1 所示. 温度平台的冷端和热端温度分别由两台恒温水浴控制,恒温水浴的温度波动为  $\pm 0.02$  °C. 试样盒的移动由永磁式直流力矩测速机组经谐波减速器和滚珠丝杠进行牵引驱动. 采用尼康 AZ100 显微镜实时观察固/液界面形态的演变过程,并通过数字 CCD 每隔 5 s 采集一次固/液界面形态.

本文采用三个试样盒,每个试样盒内都为一个单晶,只是每个单晶的晶体取向不同. 每次实验前,将试样盒置于平台的同一位置保温 2 h 进行合金均匀化,以保证实验初始条件的一致性. 均匀化后,考察在固定温度梯度下,三个具有不同晶体取向的单晶在五个不同的抽拉速度下的平界面失稳演化过程.

采用再辉法测得的合金液相线温度为 56.7 °C,由合金的液相线斜率( $-2.16$  K/mol%<sup>[24]</sup>)推算出的合金成分为 SCN-0.63 mol%ACE. 实验中液固界面处的温度梯度为 6.6 K/mm.

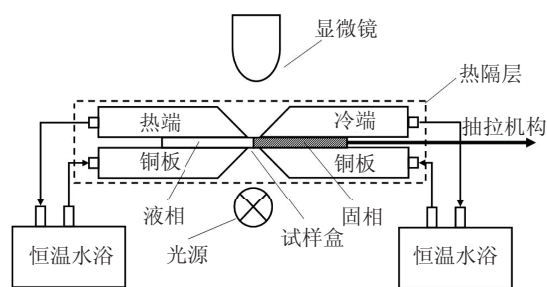


图 1 定向凝固装置示意图

## 3 实验结果和讨论

三个试样盒中的单晶在定向凝固条件下界面失稳后的生长形态如图 2 所示,分别定义为单晶 a,单晶 b 和单晶 c. 对于像丁二腈这样的体心立方晶体而言,枝晶生长选择<100>晶向作为其择优生长方向,而海藻晶则选择出现在界面能几乎为各向同性的{111}晶面内<sup>[10]</sup>. 因此,从晶粒的生长形态上可以大致判断出:单晶 a 的枝晶主干与热流方向

一致, 两边侧枝对称分布, 垂直试样盒方向的分枝处在主干的中心线上, 说明单晶 a 的 $\{001\}$ 晶面与试样盒平面平行且 $\langle 100 \rangle$ 晶向与热流方向一致; 单晶 b 的枝晶主干与热流方向存在约  $25^\circ$  的夹角, 侧枝单边分布, 垂直试样盒方向的分枝略微偏离主干的中心线, 说明单晶 b 的 $\{001\}$ 晶面与试样盒平面大致平行且 $\langle 100 \rangle$ 晶向与热流方向成约  $25^\circ$  的夹角; 单晶 c 为生长尖端不断分叉形成的典型海藻晶, 说明单晶 c 的 $\{111\}$ 晶面与试样盒平面大致平行.

假设晶粒在试样盒平面上的固/液界面能可表示为  $\gamma(\theta) = \gamma_0[1 + \varepsilon \cos(4(\theta - \theta_0))]$ , 其中  $\gamma_0$  为界面能的平均值,  $\varepsilon$  为与试样盒平面平行的晶面内的界面能各向异性参数大小,  $\theta$  为固/液界面法向方向,  $\theta_0$  为晶轴方向和热流方向之间的夹角. 已有实验测得丁二腈的固/液界面能各向异性值约为  $0.5\%$ <sup>[25]</sup>. 因此, 根据晶粒的生长形态, 可得出:  $\varepsilon_a \approx \varepsilon_b \approx 0.5\%$ ,  $\varepsilon_c \approx 0$ ,  $\theta_{0a} \approx 0$  和  $\theta_{0b} \approx 25^\circ$ , 其中下标 a, b 和 c 代表与图 2 对应的相关晶粒.

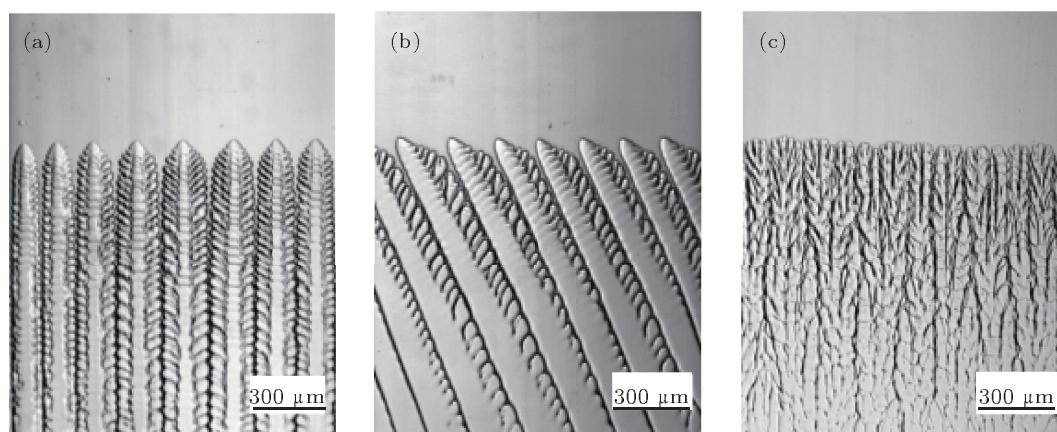


图 2 SCN-0.63 mol%ACE 合金定向凝固条件下的晶粒生长形态 (a) 单晶 a; (b) 单晶 b; (c) 单晶 c

这三个不同取向的晶粒在五个不同抽拉速度下的失稳孕育时间和初始扰动波长如图 3 所示. 失稳孕育时间以开始抽拉的时间作为计时起点, 将整个界面都出现失稳扰动、且扰动的振幅和波长相当的时间作为计时终点. 初始扰动波长由整个试样宽度除以总扰动波数得到. 从图中可以看出, 三个晶粒的失稳孕育时间都是随抽拉速度的增大而减少. 单晶 b 和单晶 c 的初始扰动波长随着抽拉速度的增大存在降低的趋势, 但不是完全地单调降低; 而单晶 a 的初始扰动波长变化趋势不太明显. 尽管初始扰动波长的选择本身就存在一个范围, 会受一些随机因素的影响, 但初始扰动波长在统计意义上还是随抽拉速度的增大而降低. 这些结果与以往的实验和理论分析<sup>[26,27]</sup>是一致的.

界面能各向异性对平界面失稳的影响也体现在失稳孕育时间和初始扰动波长随晶体取向的变化. 从图 3 可以看出, 在相同的抽拉速度下, 单晶 a 的平界面失稳孕育时间最短, 单晶 c 次之, 单晶 b 最长. 单晶 a 的初始扰动波长在本实验所选的抽

拉速度范围内变化不大, 且基本上比单晶 b 和 c 的初始扰动波长都要小. 孕育时间长意味着平界面的稳定性更好. 实验结果表明在相同实验条件下, 单晶 b 和单晶 c 的平界面比单晶 a 更稳定. 结合上述对三个晶粒的晶体取向分析可以得出, 各向异性的减少和晶轴方向与热流方向之间夹角的增加都有利于平界面稳定. Chen 等<sup>[18]</sup>和王志军等<sup>[16]</sup>的解析结果表明在假定晶轴方向与热流方向一致 ( $\theta_0 = 0$ ) 时, 随着界面能各向异性的增加, 平界面稳定区域减少, 即意味着平界面稳定性变差. 单晶 a 的晶轴方向与热流方向一致且界面能各向异性约为  $0.5\%$ , 远大于界面能趋向各向同性的单晶 c. 结果显示单晶 c 的平界面比单晶 a 更稳定, 这与他们的解析结果是一致的. 值得注意的是, 单晶 b 的界面能各向异性也比单晶 c 大, 但单晶 b 的平界面稳定性反而比单晶 c 好, 这说明晶轴方向与热流方向之间的夹角  $\theta_0$  对平界面稳定性的影响也很显著. Wang 等<sup>[15]</sup>的相场模拟同时考虑这两个因素. 现将实验结果与其模拟结果进

行对比, 相场结果表明平界面失稳孕育时间和初始扰动波长随着界面能各向异性项  $-\varepsilon \cos(4\theta_0)$  的增大而增大. 本实验选择的三个单晶的界面能各向异性项可通过上述的取向分析估计为  $-\varepsilon_a \cos(4\theta_{0a}) \approx -0.5\%$ ,  $-\varepsilon_b \cos(4\theta_{0b}) \approx 0.09\%$  和  $-\varepsilon_c \cos(4\theta_{0c}) \approx 0$ . 显然, 三个晶粒各向异性

项的大小关系为  $-\varepsilon_a \cos(4\theta_{0a}) < -\varepsilon_c \cos(4\theta_{0c}) < -\varepsilon_b \cos(4\theta_{0b})$ , 即单晶 a 最小, 单晶 c 次之, 单晶 b 最大. 因此, 丁二腈-丙酮合金在定向凝固条件下的平界面失稳孕育时间和初始扰动波长随着界面能各向异性项  $-\varepsilon \cos(4\theta_{0a})$  的增大而增大, 这与相场模拟结果是一致的.

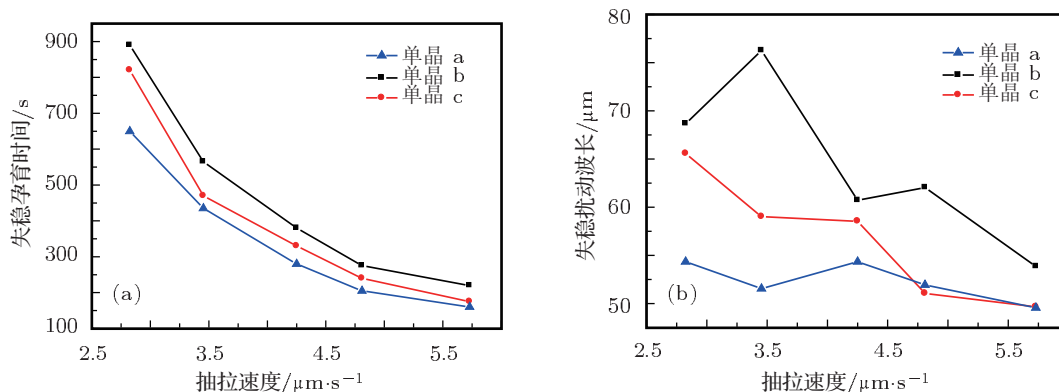


图3 SCN-0.63 mol%ACE 合金不同取向晶粒在定向凝固不同抽拉速度下的失稳孕育时间和初始扰动波长  $G = 6.6 \text{ K/mm}$ ; (a) 失稳孕育时间; (b) 失稳扰动波长

三个晶粒的平界面失稳的非稳态演化过程如图4所示. 对于单晶 a 和单晶 b, 失稳扰动首先在几个位置上单独出现, 并不断发展长大, 随后界面的其他位置同时出现失稳, 至此整个平界面都出现失稳扰动. 在这个非稳态演化过程中, 早期扰动的振幅显著领先于其他位置后来出现扰动的振幅发展, 如图4(a)和(b)所示. 而对于单晶 c, 初始扰动在整个平界面几乎同时出现, 但其波长并不是完全均匀的, 然后这些初始扰动共同沿热流方向竞争生长, 如图4(c)所示. 尽管图4只给出了抽拉速度为  $4.25 \mu\text{m/s}$  时的平界面失稳扰动的非稳态演化过程, 但上述与晶粒晶体取向相关的演化规律在本实验考察的五个不同抽拉速度上都是一致的.

单晶 a 和单晶 b 的平界面失稳的非稳态演化过程与单晶 c 有显著差别. 在单晶 a 和单晶 b 中, 扰动首先出现在某几个特定的位置, 这些特定位置在不同抽拉速度下是保持不变的, 因此这些位置很可能就是晶粒的晶体缺陷处. Bottin-Rousseau 等<sup>[28]</sup>在透明系的二维定向凝固中也发现了类似位错积聚导致的界面变形失稳. 本文的观察还发现, 初始扰动产生一段时间后, 界面的其他位置几乎同时出现失稳扰动, 且并没有观察到从早期形成的扰动沿界

面横向传播, 扩展至整个界面的失稳过程. 本文认为这种整体失稳扰动是背景热起伏被选择性放大而造成的界面扰动, 即 Warren-Langer 理论<sup>[4]</sup>所提出的平界面失稳机制. 而在单晶 c 中, 则不存在某些先出现扰动的特定位置, 而是在极短时间内整个界面同时出现失稳扰动. 分析认为单晶 c 也存在晶体缺陷, 因为在现实情况下完美晶体是不太可能存在的, 只可能是单晶 c 的界面失稳对晶体缺陷不敏感, 而主要由背景热起伏导致. 这可能是因为晶体缺陷的能量与晶体取向有关, 处在  $\{111\}$  晶面的单晶 c 的晶体缺陷的能量比处在  $\{001\}$  晶面的单晶 a 和单晶 b 要低, 因此在单晶 a 和单晶 b 中, 晶体缺陷先导致界面提前出现扰动, 然后才是背景热起伏引起的界面失稳; 而在单晶 c 中, 晶体缺陷无法驱动界面提前出现扰动, 而是直接由背景热起伏导致整个界面同时失稳.

根据相关理论<sup>[29,30]</sup>, 背景热起伏的振幅可表示为  $|A(k)|^2 = \frac{k_B T}{(\gamma + \gamma'')k^2} = \frac{k_B T}{\gamma_0(1 - 15\varepsilon \cos 4\theta_0)k^2}$ , 其中  $k_B$  是波尔兹曼常数,  $T$  是固/液界面平衡温度,  $k$  是背景热起伏频率. 从式中可以看出, 背景热起伏的振幅与  $-\varepsilon \cos(4\theta_0)$  相关. 根据前述的晶体取向分析结果, 三个单晶的



背景热起伏振幅大小关系为:  $|A(k)|_a > |A(k)|_c > |A(k)|_b$ , 即单晶 a 的背景热起伏振幅最大, 单晶 c 次之, 单晶 b 最小. 一般认为, 背景热起伏振幅越大, 由此引起的界面失稳扰动出现的时间就越短. 从图 4 可以看出, 三个单晶中的背景热起伏被选

择性地充分放大到宏观可见的时间大致为: 单晶 a 为 4.7 min, 单晶 b 为 6.0 min, 单晶 c 为 5.0 min. 实验结果与理论分析是一致的, 这也从另一方面证实界面极短时间内出现的整体失稳扰动确实由背景热起伏引起.

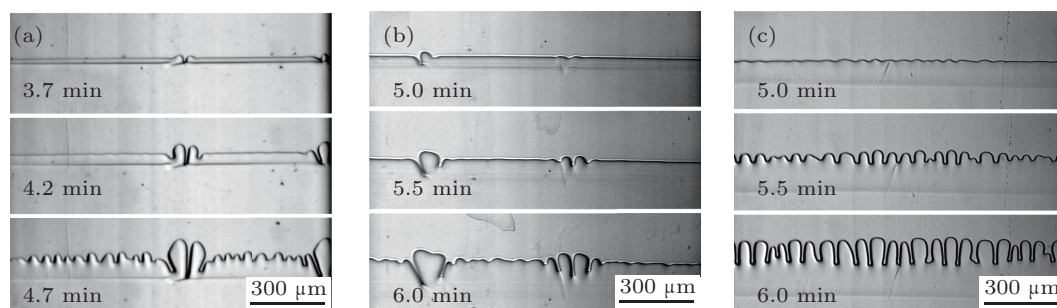


图 4 SCN-0.63 mol%ACE 合金不同取向晶粒定向凝固平界面失稳扰动发展  $G = 6.6 \text{ K/mm}$ ,  $V = 4.25 \text{ } \mu\text{m/s}$  (图中时间都以开始抽拉作为起点); (a) 单晶 a; (b) 单晶 b; (c) 单晶 c

## 4 结论

(1) 定向凝固条件下, 单相合金平界面失稳的孕育时间和初始扰动波长与晶体取向有关, 失稳孕育时间和初始扰动波长随着固/液界面能各向异性项  $-\varepsilon \cos(4\theta_0)$  增大而增大, 这与以往的相场模拟结果是一致的.

(2) 平界面失稳的非稳态演化过程与晶体取向

相关. 对于 $\{001\}$ 晶面与试样盒平面平行的单晶 a 和单晶 b, 晶体缺陷会驱使平界面首先在某几个位置出现失稳扰动, 然后进一步由不同频率的背景热起伏被选择性地放大导致整个界面失稳; 而对于 $\{111\}$ 晶面与试样盒平面平行的单晶 c, 平界面失稳对晶体缺陷不敏感, 直接由不同频率的背景热起伏被选择性地放大造成整个界面同时失稳.

- [1] Trivedi R, Somboonsuk K 1985 *Acta Metall.* **33** 1061
- [2] Mullins W W, Sekerka R F 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 444
- [3] Huang W D, Zhou Y H 1991 *Acta Metall. Sin.* **27** A86 (in Chinese) [黄卫东, 周尧和 1991 金属学报 **27** A86]
- [4] Warren J A, Langer J S 1993 *Phys. Rev. E* **47** 2702
- [5] Losert W, Shi B Q, Cummins H Z 1998 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **95** 431
- [6] Losert W, Shi B Q, Cummins H Z 1998 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **95** 439
- [7] Lin X, Li T, Wang L L, Su Y P, Huang W D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3971 (in Chinese) [林鑫, 李涛, 王琳琳, 苏云鹏, 黄卫东 2004 物理学报 **53** 3971]
- [8] Huang W D, Lin X, Li T, Wang L L, Inatomi Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3978 (in Chinese) [黄卫东, 林鑫, 李涛, 王琳琳, Inatomi Y 2004 物理学报 **53** 3978]
- [9] Pocheau A, Deschamps J, Georgelin M 2007 *JOM* **59** 71
- [10] Utter B, Bodenschatz E 2002 *Phys. Rev. E* **66** 051604
- [11] Zhao X B, Liu L, Yang C B, Li Y F, Zhang J, Li Y L, Fu H Z 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 9645
- [12] Coriell S R, Sekerka R F 1976 *J. Cryst. Growth* **34** 157
- [13] Hoyle R B, McFadden G B, Davis S H 1996 *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **354** 2915
- [14] Golovin A A, Davis S H 1998 *Physica D* **116** 363
- [15] Wang Z J, Wang J C, Yang G C 2009 *Phys. Rev. E* **80** 052603
- [16] Wang Z J, Wang J C, Yang G C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1246 (in Chinese) [王志军, 王锦程, 杨根仓 2008 物理学报 **57** 1246]
- [17] Wang Z J, Wang J C, Yang G C 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017305
- [18] Chen M W, Lan M, Yuan L, Wang Y Y, Wang Z D, Xu J J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1691
- [19] Chen M W, Wang X F, Wang Y L, Wang Z D 2012 *Adv. Mater. Res.* **365** 130
- [20] Eshelman M A, Trivedi R 1987 *Acta Metall.* **35** 2443
- [21] De Cheveign S, Guthmann C, Lebrun M M 1985 *J. Cryst. Growth* **73** 242
- [22] Liu L X, Kirkaldy J S 1994 *J. Cryst. Growth* **144** 335
- [23] Fornaro O, Palacio H A 2006 *Scripta Mater.* **54** 2149
- [24] Lipton J, Glicksman M, Kurz W 1987 *Metall. Mater. Trans. A* **18** 341
- [25] Muschol M, Liu D, Cummins H Z 1992 *Phys. Rev. A* **46** 1038
- [26] Huang W D, Ding G L, Zhou Y H 1995 *Chin. J. Mater. Res.* **9** 193 (in Chinese) [黄卫东, 丁国陆, 周尧和 1995 材料研究学报 **9** 193]

- [27] Ding G L, Lin X, Huang W D, Zhou Y H 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1243 (in Chinese) [丁国陆, 林鑫, 黄卫东, 周尧和 1997 物理学报 **46** 1243]  
[28] Bottin-Rousseau S, Akamatsu S, Faivre G 2002 *Phys. Rev. B* **66**

- 054102  
[29] Karma A 1993 *Phys. Rev. E* **48** 3441  
[30] Hoyt J J, Trautt Z T, Upmanyu M 2010 *Math. Comput. Simulat.* **80** 1382

# Effect of crystallographic orientation on instability behavior of planar interface in directional solidification\*

Wang Li-Lin Wang Xian-Bin Wang Hong-Yan Lin Xin<sup>†</sup> Huang Wei-Dong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 9 November 2011; revised manuscript received 22 December 2011)

## Abstract

The instability process of planar interface in directional solidification with respect to the crystallographic orientation is studied using a transparent model alloy — succinonitrile-acetone. Three typical crystal grains which have preferred dendrite, tilted dendrite and seaweed patterns at rapid pulling velocity respectively are chosen in our experiment. The experimental results show that the preferred dendrite grain has the shortest incubation time and the smallest initial perturbation wavelength of planar interface instability, the tilted dendrite grain has the largest ones and the seaweed grain has median ones. These results accord qualitatively with previous analytical results and phase-field simulation results. It is also found that the interfacial non-steady-state evolution behaviors of the preferred dendrite grain and the tilted dendrite grain are significantly different from that of the seaweed grain, suggesting that the non-steady-state evolution behavior of planar interface instability is closely related to the crystallographic orientation.

**Keywords:** directional solidification, planar interface instability, crystallographic orientation

**PACS:** 81.30.Fb, 47.20.Hw, 81.10.Aj

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB610402), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50971102, 50901061), and the Fund of the State Key Laboratory of Solidification Processing in NWPU, China (Grant Nos. 02-TZ-2008, 36-TP-2009).

<sup>†</sup> E-mail: xlin@nwpu.edu.cn