高压对大块 (PrNd)_xAl_{0.6}Nb_{0.5}Cu_{0.15}B_{1.05}Fe_{97.7-x} 合 金微观结构和性能的影响*

唐杰¹⁾²⁾ 杨梨容¹⁾ 王晓军¹⁾²⁾ 张林²⁾ 魏成富^{1)†} 陈擘威¹⁾²⁾ 梅杨¹⁾²⁾

1) (绵阳师范学院化学与化学工程学院,绵阳 621000))

2)(中国工程物理研究院激光聚变研究中心,绵阳 621900))

(2012年6月3日收到; 2012年7月10日收到修改稿)

经配料、熔炼、制粉、成型和烧结后制备了 (PrNd)_xAl_{0.6}Nb_{0.5}Cu_{0.15}B_{1.05}Fe_{97.7-x} (质量百分比) 合金, 将该 合金分别采用 1.5 GPa 和 3.0 GPa 的压强进行压制, 研究了此高压对其显微结构和磁性能的影响. 分析发现, 该块 状合金承受的压强越高, 其外观和微观结构破坏越严重, 抗弯强度也会降低, 但高温抗氧化性能却有一定程度的 提高. 与没有经过高压处理的磁体相比, 经过 1.5 GPa 和 3.0 GPa 高压的样品最大磁能积分别提高了 7.69 kJ·m⁻³ 和 0.94 kJ·m⁻³, 剩余磁通密度分别提高了 0.02 T 和 0.01 T, 内禀矫顽力分别提高了 20.06 kA·m⁻¹ 和 30.33 kA·m⁻¹. 结果表明, 高压对块状 NdFeB 烧结磁体的显微结构和力学性能及磁性能均有一定的影响.

关键词: NdFeB 合金, 高压, 微观结构, 性能

PACS: 07.35.+k, 75.50.-y, 61.72.-y

1引言

稀土是一种非常重要的战略资源,其丰富的理 化特性使得其有着极为广泛的应用,比如稀土发 光材料、稀土永磁材料和稀土催化材料等^[1].采 用了大量稀土 Nd, Pr等元素的烧结 NdFeB 磁体自 从 1983 年被发明以来,其用途日趋扩大,也拓展了 长期单一用于功能材料的范畴,在一定的场合内, 还可能承担起作为结构材料的任务.比如在无刷 直流电机中,该磁体作为转子的主要构件提供强 大的气隙磁密度,其转速高达数千转每分钟,因此 承受的力极大,为此需考虑磁体需要较好的力学性 能^[2-4].在风力发电机^[5]和磁悬浮列车^[6,7]等应 用领域,也可能承受一定压力,而这方面极少见到 有专门的研究报道.为了保证该材料在使用过程中 的稳定性,最大限度的提高所用稀土元素的效率和 确保所用机械结构的可靠性,对其承受压力的研究 是有必要的.

目前常见的高压技术有静高压和动高压两种, 前者采用压机实现,在金刚石压砧装置内部能产生 数 GPa 到 100 GPa 以上的压强^[8],并且可与同步辐 射光源等测试技术相结合^[9,10],对物质在极高压强 条件下的结构和物性行为的变化进行原位观测,在 材料制备方面有着极为广泛的用途.因此,本实验 即采用静高压技术对样品施加了高压后,再测试并 分析其磁学性能和力学性能及微观结构的变化.

2 应力分析

据 Dustan 的分析结果 ^[11], 压机腔体压力与密 封边材料强度及尺寸存在以下的关系:

$$\sigma_{\rm n} = \left[n + 1 + \frac{2(r_0 - r)}{\sqrt{3}h} \right] k,\tag{1}$$

式中的 σ_n 是作用于密封边上的正应力, 在假定高 压腔体内处于准静水压状态, $\sigma_{n(rg)}$ 等同于腔体内

*四川省科技厅科技支撑计划(批准号: 2012JY0045, 2011SZZ029、四川省教育厅科研基金(批准号: 10ZA060, 11ZA161)、绵阳市科技局 科研基金(批准号: 10Y002-4)和绵阳师范学院学科专项基金(批准号: 2011C02)资助的课题.

© 2012 中国物理学会 Chinese Physical Society

http://wulixb.iphy.ac.cn

[†] E-mail: wcf@mail.xhu.edu.cn

压力. k 是密封边材料的屈服强度, n 是常数, r 为 密封边上任意一点距腔体中心的距离, rg 为八面体 压腔内切球与外接球半径的平均值, ro 是密封边外 圆半径, h 为密封边厚度.

令 $D = r_0 - r$,将 (1) 式改写为

$$\sigma_{\rm n} = \left[n + 1 + \frac{2D}{\sqrt{3}h} \right] k. \tag{2}$$

h继续减小, (n+1)可忽略, 即有下式成立:

$$\sigma_{\rm n}(r) = \frac{D}{h}k.$$
 (3)

由 (3) 式可知, 若 k 值确定, r 处正应力 σ_{n(r)} 与 密封边厚度 h 成反比. h 进一步减小, 正应力将急 剧增大, 消耗在密封边上的加载也将急剧增加, 从 而降低成型压制效率, 并且成型压制时可能带来一 定风险. 因此在密封应该选取屈服强度较小的材料, 还应控制形状, 避免密封边厚度 h 值过低. 根据上 述分析, 同时六面顶压机高压腔体仅 58 mm, 且所 得样品不能太小, 因此本实验选用叶腊石作为密封 材料, 其边沿厚度为 14 mm.

3 实验

经粉末冶金工艺制备的 (PrNd)_xAl_{0.6}Nb_{0.5} Cu_{0.15}B_{1.05}Fe_{97.7-x} (质量百分比) 合金加工 成 ϕ 58 mm × 32 mm (轴向为取向方向) 样品,采用 六面顶压机分别进行 1.5 GPa 和 3.0 GPa 轴向压制 后,再分别制备成 ϕ 10 mm×4 mm 和 ϕ 3 mm×3 mm 的样品,分析其微观组织和性能.拍摄样品外观形 貌的相机为佳能 IXUS70,微观结构分析采用型号 为 JSM6360LV 的扫描电子显微镜,磁性能采用型 号为 7410 的振动样品磁强计测试.样品抗氧化性 实验仪器为型号 SDTA851e 的综合热重分析仪,力 学性能测试设备是型号为的 SHS2/WDW-10 万能 材料实验机.

图 1 是本次实验所用六面顶压机腔体组装图.

4 实验结果及讨论

在高压压制时,根据六面顶压机的特点,压力 从六个方向施加,样品受力均匀,样品结构变化各 部位一致,高压对其影响相同,所以文中不再单独 做各部分的应力和影响分析. 4.1 高压对样品外观的影响

图 2 是样品经过高压之后的外观形貌.



图 1 六面顶压机腔体组装图 (1 为钢环; 2 为叶蜡石; 3 为 石墨; 4 为盐环; 5 为样品)



图 2 经高压的大块 NdFeB 合金外观形貌

从图 2 中可以发现, 压强越大, 对其所造成的 破坏就越大. 样品被施加的压强为 1.5 GPa 时, 其上 表面的缺口有一个, 下表面也可以看出有一个较浅 的缺口, 而施加的压强为 3.0 GPa 时, 其上表面即可 见有 3 个缺口, 其中一个还较深, 这些缺口都是因 为极高的压强而破坏掉的, 而没有经过高压的样品, 如图 2 中的左边第一个样品 (0 GPa) 所示, 其外观 是完整的.

4.2 高压对样品微观结构的影响

经高压后,样品的微观结构发生了较大变化,如图 3 所示,从上到下依次是不经高压样品、经 1.5 GPa 和 3.0 GPa 压制后样品的微观组织,放大倍数为 1000 倍.

由图 3 可见,不经高压样品微观结构相对较完整,其孔洞缺陷为该材料的制备工艺造成,是其本

质特征^[12]. 但样品经 1.5 GPa 高压后, 出现了较多 裂纹, 如图中 A 区域所示. 再将压强提高到 3.0 GPa, 也有大量的裂纹, 如图中 B 区域所示, 同时还有裂 纹脱落造成的大片孔洞, 如图中 C 区域所示, 说 明样品经高压后不仅会造成其外观破坏 (如图 2 所示), 还会造成其微观结构的破坏, 压强越高破 坏越大.



图 3 大块 NdFeB 磁体经高压后的微观结构, ×1000

此外,从图 3 还可以观察到,经高压压制后的样品富 Nd 相比没有经过高压压制的样品相对少些, 且成团不成片.根据魏成富等的研究结果^[13],在不 同状态下富 Nd 相的硬度比 Nd₂Fe₁₄B 相低 100 HV 左右,因此高压下样品中韧性较好的富 Nd 相被压 缩成团,有的也被压进了附近的孔洞等,因此显得 较少,但是实际上其数量是不会改变的.

4.3 高压对样品磁性能的影响

表1是样品经不同压强后的磁性能和密度.

从表 1 可见, 样品的密度几乎没有变化, 这是 因为该合金的硬度较高, 压制时压缩困难造成的, 体积几乎没有变化, 因此密度变化不大.

根据剩余磁通密度 Br 的计算公式为

$$B_{\rm r} = A(1 - V_{\rm n}) \frac{d}{d_0} \overline{\cos \theta} J_{\rm s}, \qquad (4)$$

式中, A 为正向畴的体积分数; V_n 为非磁性相体积 分数; d 为磁体的实际密度; d_0 为磁体的理论密度; $\overline{\cos \theta}$ 为磁体的取向度; J_s 为主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 的饱和 磁极化强度.

在本实验中, 压制从六个方向同时进行, 因此 各个方向受力是均匀的. 经高压后, 其实际密度 *d* 以及取向度等不会发生较大的改变. 但是非磁性相 如富 Nd 相富 B 相较软^[13], 在一定程度上被压缩 而使得其整体体积分数 V_n 有所减小, 因此 (1 – V_n) 的值会增大, 根据 (4) 式, 剩余磁通密度的值将增 加. 但是过高的压强会破坏正向磁畴, 因此样品经 过 3.0 GPa 压制之后, 剩余磁通密度的值比 1.5 GPa 压制的磁体低 0.01 T. 最大磁能积总体上是上升的, 虽然这种变化不大, 根据 (4) 式, 其变化趋势与剩余 磁通密度的值类似^[14–16].

$$(BH)_{\max} = \frac{1}{4\mu_0\mu_{\text{rec}}} A^2 (1 - V_{\text{n}})^2 \times \overline{\cos\theta}^2 \left(\frac{d}{d}\right)^2 J_{\text{s}}^2, \qquad (5)$$

式中, μ_{rec} 为回复磁导率; μ_0 为真空磁导率. 压 强达到 3.0 GPa 时, 相对于不经高压的样品, 提高 了 0.94 kJ·m⁻³, 而比 1.5 GPa 压制的样品, 反而降 低了 6.75 kJ·m⁻³, 这种变化也是由于非磁性相 V_n 的体积分数减小, 因为最大磁能积就是退磁曲线上 一个特征点对应的剩余磁通密度和矫顽力乘积的 最大值, 因而影响因素很多, 但最主要是剩余磁通 密度 (如前所述是降低的), 其他的如曲线的方形度, 矫顽力的变化等也会对其造成影响. 而在本实验中, 矫顽力相对较高, 这种影响因素不大, 所以剩余磁 通密度中非磁性相 V_n 的体积分数是关键.

物理学报 Acta Phys. Sin. Vol. 61, No. 24 (2012) 240701

表 1 不同压强样品的磁性能					
样品压强/GPa	$(BH)_{\rm max}/kJ{\cdot}m^{-3}$	$B_{ m r}/{ m T}$	$H_{ m ci}/{ m kA}{ m \cdot}{ m m}^{-1}$	密度 /g·cm ⁻³	
0	252.55	1.25	1060.51	7.6000	
1.5	260.24	1.27	1080.57	7.5999	
3.0	253.49	1.26	1090.84	7.6000	

实验中变化较大的是磁体的内禀矫顽力,其 值随着压强升高而持续上升. 当压强由 0 GPa 提 高到 1.5 GPa 时,提高了 1.89%,而压强进一步提高 到 3.0 GPa 时,又提高了 0.95%.

关于 NdFeB 合金的矫顽力,长期以来有几种理 论解释,如形核机理、钉扎机理、热激发和发动场 理论等,对于烧结合金,支持钉扎机理的较多,其次 是形核机理,至于热激发和发动场,支持者较少.而 研究者普遍较为公认的表述公式如下所示^[17-21]:

$$H_{\rm c} = \alpha H_{\rm k} - N_{\rm eff} M_{\rm s},\tag{6}$$

式中, α 为晶粒结构缺陷对矫顽力的减小因子; N_{eff} 为晶粒自退磁作用和晶粒之间的耦合作用而形成 的有效退磁因子; $H_k = 2K_1/J_s$ 为表示磁矩一致转 动所需各向异性场.由(6)式,晶粒结构缺陷和不同 晶粒之间的相互作用以及同种晶粒之间的相对取 向差异会影响到矫顽力的大小.即如果缺陷较多, 则会使矫顽力减小,因为晶粒结构缺陷对矫顽力的 减小因子会降低,相反,如果将合金中的缺陷数量 减少,则其矫顽力将上升^[22,23].

在高压实验中, 韧性较好的富 Nd 相会受到挤 压而延伸进入合金结构中的孔洞等缺陷, 将其全部 或者部分填充, 整体缺陷数量在一定程度上会有所 减少, 晶体结构相对完整一些 (如图 3 所示), 因而其 矫顽力上升, 但是由于这种变化量较小, 而且高压 也会带来新的裂纹等缺陷, 所以其值增加亦不多.

4.4 高压对样品抗氧化性能的影响

实验中所制备合金的烧结温度是 1100 °C 左 右,回火一般是两段式,温度为 600—900 °C.这些 工序均在真空状态下进行,特别是烧结工序,其真 空度须更高,否则将会严重氧化甚至没有磁性能, 更严重的可能还会破坏产品的形状.两段回火工序 的温度较低,而且合金已经过烧结,致密化较好,不 易于氧化,因此真空度可以稍低一些.但若在空气 气氛中升至高温,也会发生严重的氧化,热重测试 即利用此原理来考察其抗氧化性能.

没有经过高压的样品在加热的情况下,质量先 降低再升高,从表 2 可以看出三种样品质量的变化.

表 2 样品加热前后的质量变化

样品压强/GPa	原始质量/mg	最低质量/mg	最后质量/mg
0	153.635	153.585	157.256
1.5	153.817	153.847	157.520
3.0	153.566	153.616	157.363

样品最初质量有一定区别,为加工控制不当或 者密度差异造成.较高质量是指在热重处理中,先 达到的一个较高点,此后质量下降至最低,再氧化 至最高质量,其趋势从图4中可直观看出.

表 2 中只有不经高压的样品质量先增加后降 低到比最初质量还低, 其他的样品即使降低也是 在较高的基础上降低, 且都高于原始质量. 分析认 为是不经高压的样品中有较多的孔洞等缺陷, 在如 图 3 所示中, 浅层气孔破裂, 处于较为宽松的环境 中的物质如附着的水分和油污等由于高温而部分 排出, 因此其质量降低. 而经高压后, 样品整体虽然 尺寸变化不大, 但是一些韧性较大的富 Nd 相^[13] 等被压缩进入样品缺陷, 在一定程度上阻碍了前述 物质的排出, 从而在加热时不会有太大的变化.

另外一方面, 当样品被加热时, 由于 Nd 元素氧 化所需要的能量远低于 Fe 元素, 因此表面的富 Nd 相等会首先氧化^[24,25], 因此质量上升, 如表 2, 三 种样品分别上升了 0.035%, 0.031%和 0.036%, 比较 接近. 其后夹杂相受热挥发, 质量下降, 三种样品 分别下降了 0.068%, 0.011%和 0.004%, 可见基于上 述原因, 受压的样品缺陷更少. 温度进一步升高, 浅层的 Nd₂Fe₁₄B 基体相和较深层的富 Nd 相都被 氧化, 因此质量急剧上升, 相对于质量最低点, 三 种样品分别升高了 3.671, 3.673 和 3.747 mg, 而相 对于原始质量, 三种样品质量分别提高了 3.621, 3.703 和 3.797 mg. 可见高压由于将富 Nd 相压至 孔洞等缺陷中, 没有位于 Nd₂Fe₁₄B 基体相晶粒之 间, 不会受到保护, 因而易于氧化, 表现出质量增加 较快.

但是从图 4 也可以看出,没有经过高压的样品 在温度达到 1100°C 时,质量有加速上升的迹象,这 是因为作为粉末冶金工艺制备的产品,其结构较为 疏松,缺陷较多,在较高温度下更加易于氧化.



图 4 样品的抗氧化性能

4.5 高压对样品三点弯曲性能的影响

图 5 是样品的三点弯曲实验结果. 抗拉强度 是材料性能的第一指标, 但是脆性材料的抗拉强 度难以测得且数据分散性较大, 故脆性材料如本 实验中的 NdFeB 合金将弯曲强度作为第一力学性 能指标^[26].

本实验中,样品 a, b 和 c 所受压强分别是 0, 1.5 和 3.0 GPa. 可见不经高压的烧结 NdFeB 合金更不 易断裂,虽然其形变不大,而经过了高压强的样品 b 和 c 承受的极限强度较低,但是其断裂前形变较高. 分析其原因为高压强使得合金中的富 Nd 相位置变 化,更紧密地与 Nd₂Fe₁₄B 相结合在一起,因而合金 的韧性较好些,但是高压强又促使其出现了裂纹和 滑移以及孔洞等缺陷,在样品中易于形成应力集中 区,因而更易断裂,承受力较低.

如果将该合金用于需要承受过高压强的工作环境,则可能会造成结构破坏.此外也可发现,在压

强较高时,样品可承受更大的形变,如图中的样品 b 比样品 a 和 c 承受形变都高.其原因与上述解释类 似,即压强使得富 Nd 相与 Nd₂Fe₁₄B 相结合更紧 密,韧性变好,但是压强更大时,缺陷会大量增加, 从而造成样品的脆性更大.



图 5 经高压后样品的形迹 - 强度曲线 (样品 a 为 0 GPa; b 为 1.5 GPa; c 为 3.0 GPa)

5 结 论

1. 烧结 NdFeB 合金外观和微观结构会被高压 破坏,经 1.5 GPa 高压样品微观结构有大量裂纹,而 经 3.0 GPa 高压后的样品不仅有裂纹,还有裂纹脱 落聚集成大片孔洞.

2. 压强上升, 剩余磁通密度和最大磁能积均有一定程度的上升, 但是内禀矫顽力会持续上升, 经 0, 1.5 和 3.0 GPa 压强后样品的最大磁能积分别为 252.55, 260.24 和 253.49 kJ·m⁻³, 剩余磁通密度分别为 1.25, 1.27 和 1.26 T, 内禀矫顽力分别为 1060.51, 1080.57 和 1090.84 kA·m⁻¹.

3. 经高压后样品低温时抗氧化性能会下降,但 高温下会具有较好的抗氧化性能,其缺陷增加,脆 性增大,抗弯强度降低.

感谢四川大学原子分子物理所提供的高压实验帮助. 感谢四川大学的刘颖老师对本文样品的测试的帮助和指导.

- Meng Z H, Li J B, Guo Y Q, Wang Y 2012 Acta Phys. Sin. 61 107101 (in Chinese) [孟振华, 李俊斌, 郭永权, 王义 2012 物理 学报 61 107101]
- [2] Hyo Jun Kim, Dong Hwan Kim, Andrew S Kim, Sang Myun Kim, Chang Seop Koh, Gyu-Hong Kang 2006 J. Iron Steel Research,

International 13 411

- [3] Basak A, Anayi F J 1992 J. Magn. Magn. Mate. 112 426
- [4] Slusarek B, Dudzikowski I 2002 J. Magn. Magn. 239 597
- [5] Li H, Chen Z 2009 Renew Energ 34 1175

[6] Guo F, Tang Y, Ren L, Li J 2010 Physica C: Superconductivity 470

1787

- [7] Zhang L C, Wang J S, He Q Y, Zhang J H, Wang S Y 2007 *Physica* C: *Superconductivity* 459 33
- [8] Singh A K, Liermann H P, Akahama Y, Saxena S K, Menendez-Proupin E 2007 J. Appl. Phys. 101 123526
- [9] Klotz S, Besson J M, Hamel G, Nelmes R J, Loveday J S, MarshallW G, Wilson R M 1995 Appl. Phys. Lett. 66 1735
- [10] Guan J W, He D W, Wang W D, Wang H K, Peng F, Xu C, Wang K X, He K 2012 Acta Phys. Sin. 61 100701 (in Chinese) [管俊伟, 贺端威, 王海阔, 彭放, 许超, 王文丹, 王凯雪, 贺凯 2012 物理学报 61 100701]
- [11] Dunstan D J 1989 Rev. Sci. Instrum. 60 3789
- [12] Grünberger W, Hinz D, Schläfer D, Schultz L 1996 J. Magn. Magn. Mater. 157-158 41
- [13] Wei C F, Tang J, Yang L R, Zhao D W 2011 J. Magn. Mater. Device 42 22 (in Chinese) [魏成富, 唐杰, 张林, 杨梨容, 赵导文 2011 磁性材料及器件 42 20]
- [14] Buschow K H J 1986 Materials Science Reports 1 1
- [15] Gao R W, Zhang D H, Li W, Zhang J C 2000 J. Magn. Magn. Mater. 208 239
- [16] Mendoza-Suárez G, Davies H A, Escalante-Garcíi J I 2000 J.

Magn. Magn. Mater. 218 97

- [17] Kronmüller H, Durst K D, Sagawa M 1998 J. Magn. Magn. Mater. 74 291
- [18] Kronmüller H 2001 Encyclopedia of Materials: Science and Technology 2 1295
- [19] Forkl A, Pastushenkov J, Maki K, Kronmüller H 1991 J. Magn. Magn. Mater. 101 367
- [20] Martinek G, Kronmüller H 1990 J. Magn. Magn. Mater. 86 177
- [21] Blank R 1991 J. Magn. Magn. Mater. 101 317
- [22] Pan M X, Zhang P Y, Li X J, Ge H L, Wu Q Jiao Z W, Liu T T 2010 J. Rare Earth 28 399
- [23] Mo W J, Zhang L T, Liu Q Z, Shan A D, Wu J S, Matahiro Komuro, Shen L P 2008 J. Rare Earth 26 268
- [24] Minowa T, Shimao M, Honshima M 1991 J. Magn. Mater. 97 107
- [25] Yang J P, Pi S H, Kim Y P 1992 J. Magn. Magn. Mater. 110 L261
- [26] Jin Z Z, Bao Y W 1996 Designing and Evaluating on Mechanical Property of Fragile Material (Beijing: China Railway Press) p143 (in Chinese) [金宗哲, 包亦望 1996 脆性材料力学性能设计与评价(北京: 中国铁路出版社)第143页]

Effects of high pressure on microstructure and properties of bulk (PrNd)_xAl_{0.6}Nb_{0.5}Cu_{0.15}B_{1.05}Fe_{97.7-x} alloys*

1) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Mianyang normal university, Mianyang 621000, China)

2) (Research Center of Laser Fusion; CAEP, Mianyang 621900, China)

(Received 3 June 2012; revised manuscript received 10 July 2012)

Abstract

According to nominal composition $(PrNd)_x Al_{0.6} Nb_{0.5} Cu_{0.15} B_{1.05} Fe_{97.7-x}$ (weight percentage), the sintered NdFeB magnets are prepared by melting processing, milling processing, moulding processing and sintering processing. Microstructures and properties of these bulk samples at different high pressures are tested. It is shown that with pressure increasing, appearance and microstructure of samples are destroyed, but their inoxidizability at high temperature is increased, although their flexure strength is badly reduced. On the other hand, there are more excellent magnetic properties of bulk NdFeB samples pressed at high pressures (1.5 GPa and 3.0 GPa) than those of this bulk samples without being pressed. For example, values of their maximum magnetic energy products are increased by 7.69 kJ·m⁻³ and 0.94 kJ·m⁻³ respectively, and values of their remanence are increased by 0.02 T and 0.01 T respectively, in addition, the values of their intrinsic coercive force are increased by 20.06 kA·m⁻¹ and 30.33 kA·m⁻¹ respectively. It is ind that high pressure has some effects on microstructure, mechanical and magnetic property of the bulk NdFeB alloy.

Keywords: NdFeB alloy, high pressure, microstructure, property **PACS:** 07.35.+k, 75.50.-y, 61.72.-y

^{*} Project supported by the Key Technology Research and Development Program of the Department of Science and Technology of Sichuan Province, China (Grant Nos. 2012JY0045, 2011SZZ029), the Scientific Research Fundation of the Education Department of Sichuan Province, China (Grant Nos. 10ZA060, 11ZA161), the Key Project of Science and Technology Bureau of Mianyang Municipal, Sichuan Province, China (Grant No. 10Y002-4), and the Special Project of MianYang Normal University (Grant No. 2011C02).

[†] E-mail: wcf@mail.xhu.edu.cn