

强磁场对 Al-Si 合金凝固组织中硅分布的影响^{*}

王春江¹⁾ 王 强^{1)†} 王亚勤²⁾ 黄 剑¹⁾ 赫冀成¹⁾

1) 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室 沈阳 110004)

2) 沈阳铸造研究所 沈阳 110021)

(2005 年 6 月 10 日收到, 2005 年 9 月 22 日收到修改稿)

为了揭示强磁场对金属凝固组织的影响规律, 本文研究了 Al-14.98%Si(质量分数)和 Al-9.2%Si(质量分数)合金在强磁场作用下凝固组织的变化趋势, 分析了强磁场对合金凝固组织中 Si 分布的影响. 研究发现, 均恒磁场和梯度磁场分别通过洛伦兹力和磁化力的作用对合金的凝固组织产生影响. 强磁场可以显著改变初晶硅在合金中的分布状况. 在均恒磁场作用条件下初晶硅在合金中均匀分布; 在梯度磁场条件下, 由于磁化力和浮力的共同作用, 初晶硅在试样的上部或下部聚集. 同时, 磁化力也改变了共晶体在合金中的组织形态, 使试样上部和下部共晶体的层片间距明显不同. 理论和实验分析表明, Al-Si 合金在强磁场中凝固时, 磁场能作用于凝固过程, 使共晶体中的 Al 含量增大, 共晶点向左偏移.

关键词: 强磁场, 凝固过程, 共晶组织, Al-Si 合金

PACC: 0755, 1340, 8130B

1. 引 言

近年来, 材料电磁过程 (electromagnetic processing of materials, EPM) 已成为材料科学和材料制备领域重要的研究方向, 它已从最初的改进传统工艺过程发展成为开发新材料、新工艺的重要源泉. EPM 的研究领域包括液面形状控制、凝固组织控制、在线检测、诱导加热、流体驱动、夹杂物去除以及电磁悬浮等^[1,2]. 20 世纪 80 年代以来, 由于低温超导技术的进步, 超导强磁场的广泛应用逐渐成为可能. 材料工作者开始在整个材料领域探索强磁场作用下的材料特性, 这方面的理论和实验研究迅速增多, 并形成了材料电磁过程研究领域的一个新的分支——强磁场材料科学. 在强磁场作用下, 一方面, 洛伦兹力的作用效果变得更加明显; 另一方面, 磁化力对金属凝固组织的影响也变得不容忽视. 长期以来, 控制凝固过程一直是提高铸件质量、优化材料性能的卓有成效的手段^[3]. 利用强磁场控制凝固过程, 不但能引起凝固组织的改变, 还将有助于价格-效益生产和能量合

理利用. 为了揭示强磁场作用下的凝固机理, 人们对以合金为主的多种金属材料在磁场下的凝固行为进行了广泛的研究. 研究发现, 将强脉冲磁场作用于合金的凝固过程可以使晶粒得到显著细化^[4]. 8T 的强磁场能改善 InGaSb 混晶的质量和提高了 InSb 晶体中 Te 杂质轴向分布的均匀性^[5]. 10T 的强磁场可以促进或抑制晶体的形核过程、控制枝晶的生长方向^[6]. Al-Cu 合金在直流磁场下定向凝固时, 宏观组织(柱状晶组织)的宽度增加, 枝晶的一次臂平均间距减小, 枝晶的取向较为一致^[7]. 在这些实验研究的基础上, 人们对强磁场作用下合金的凝固机理进行了理论分析, 认识到静磁场通过洛伦兹力的作用可以抑制液态金属中的对流运动. 此外, 人们还通过对铁磁性的 MnBi 合金晶体沿磁场方向定向排列和优先长大^[8]的研究认识到磁化力也可以改变凝固组织的结构. 但是迄今为止, 强磁场对金属凝固组织的影响机理还没有明确. 本研究以 Al-Si 合金为研究对象, 综合考察了均恒磁场和梯度磁场对合金凝固组织的影响规律, 并对不同磁场条件下的凝固组织变化进行了分析和对比.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50204004, 50374027)、教育部优秀青年教师资助计划项目(批准号: 2003023)和国家重大基础研究项目(批准号: G1998061510)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangq@mail.neu.edu.cn

2. 实 验

2.1. Al-Si 合金的制备

将按一定的质量百分比配备好的工业高纯铝块(99.9%)和高纯硅块(99.99%)放入 Al_2O_3 坩埚,置于电阻炉中加热到 $900^\circ C$ 熔化,保温 1h,使之充分溶解.然后将熔体降温到 $800^\circ C$,搅拌 5min 使之均匀混合.从加热炉中取出坩埚,将熔体迅速倒入冷石墨坩埚,空冷成型,制备成 Al-14.98% Si(质量分数,下同)和 Al-9.2% Si 的合金铸锭.最后在铸锭中切割出直径为 9mm 的试样供凝固实验用.

2.2. Al-Si 合金凝固试验

Al-Si 合金在磁场中的凝固装置如图 1 所示.强磁场由圆筒形超导磁体产生,加热炉放置在超导磁体空腔内,其与磁体的相对位置可调节.为了保证磁体的安全,磁体和加热炉间装有水冷套,其外壁附有测温热电偶.合金试样的加热和凝固在氧化铝坩埚中进行,试样温度由固定在加热炉内的 R 型热电偶控制,为了避免污染,所有实验都在真空气氛中完成.试样在磁场中的位置分别为磁感应强度最大的中心位置 B_{max} 、磁感应强度和磁场梯度乘积为正最大的位置 $+B(dB/dz)_{max}$ 和磁感应强度和磁场梯度乘积为负最大的位置 $-B(dB/dz)_{max}$.其中,试样在 B_{max} 位置时的磁感应强度分别为 0T 和 12T,在 $+B(dB/dz)_{max}$ 及 $-B(dB/dz)_{max}$ 位置时的磁感应强度为 8.8T 和 0T.将试样在 150min 内以恒速从室温升高到 $750^\circ C$,在 $750^\circ C$ 下保温 10min 后,以 $15^\circ C/min$ 的平均冷却速度冷却至室温.将所得试样沿纵截面剖开、研磨后,观察其微观组织和宏观组织结构.

3. 实验结果及分析

图 2 为不同磁场条件下的 Al-14.98% Si 试样宏观组织图.图中的黑色粒状物是初晶硅,其周围是 $(\alpha + Si)$ 共晶体.图 2(a) 是 B_{max} 位置、没有施加磁场时的照片,从图中可以看出,仅在试样的四周出现了少量的初晶硅.(b) 是 B_{max} 位置、施加了 12T 均恒磁场时的照片,可以清楚地看到,凝固组织中的初晶硅均匀分布在试样中.(c) 是施加了 8.8 T 的磁场、试样位于 $+B(dB/dz)_{max}$ 位置($B(dB/dz) = 564$

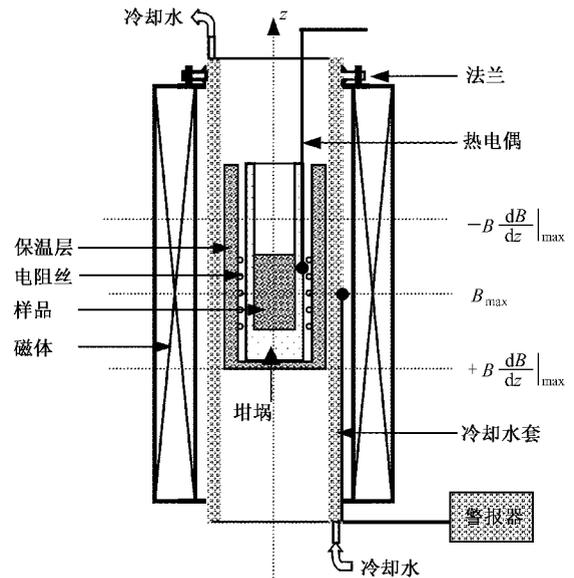


图 1 合金在强磁场中凝固的装置示意图

T^2/m)时的照片,从图中可以明显地看到,初晶 Si 大部分聚集在试样的下部,上部几乎没有.(d) 是施加了 8.8 T 的磁场、试样位于 $-B(dB/dz)_{max}$ 位置($B(dB/dz) = -564 T^2/m$)时的照片,照片中有大量块状和条状的初晶 Si,且大部分集中在试样的上部.(e) 是没有施加磁场、试样位于 $-B(dB/dz)_{max}$ 位置时的照片,初晶 Si 的分布与(a)相似,主要集中在试样的下部和四周.此外,在图 2 中我们还可以发现初晶硅在圆柱试样的外表面形成偏聚层的现象.

在图 2(a)中,初晶硅仅在试样四周析出,是因为试样从四周开始凝固,在这些最大过冷的地方初晶硅开始析出.而图 2(b)中初晶硅均匀分布,这是由于稳恒磁场减缓了液相的对流运动^[9,10],降低了液相的成分均匀性,当从外向内凝固时,液相需要更长的时间冷却到共晶成分,内部的液体会因冷却到凝固点以下而发生先析出初晶硅的现象.另一方面,析出的初晶的迁移行为也因对流减弱而受到了限制.对比图 2(a)和图 2(b),还可以发现缩孔的位置发生了明显的变化,没有施加磁场的试样缩松出现在试样的上部,施加了 12 T 磁场的试样的缩松出现在试样的中间.这是因为试样处于 B_{max} 位置时,凝固从四周向中心进行.没有施加磁场时,底部支撑台的导热较强所以凝固较快,而金属液内部的对流运动也促进了热量的传输,使得试样最后凝固的位置是在试样的上部,于是缩孔也就形成于试样的上部.而施加磁场后,液态金属内部的对流会产生洛伦兹力,抑制了对流,使液态金属稳定下来,凝固结束后缩孔

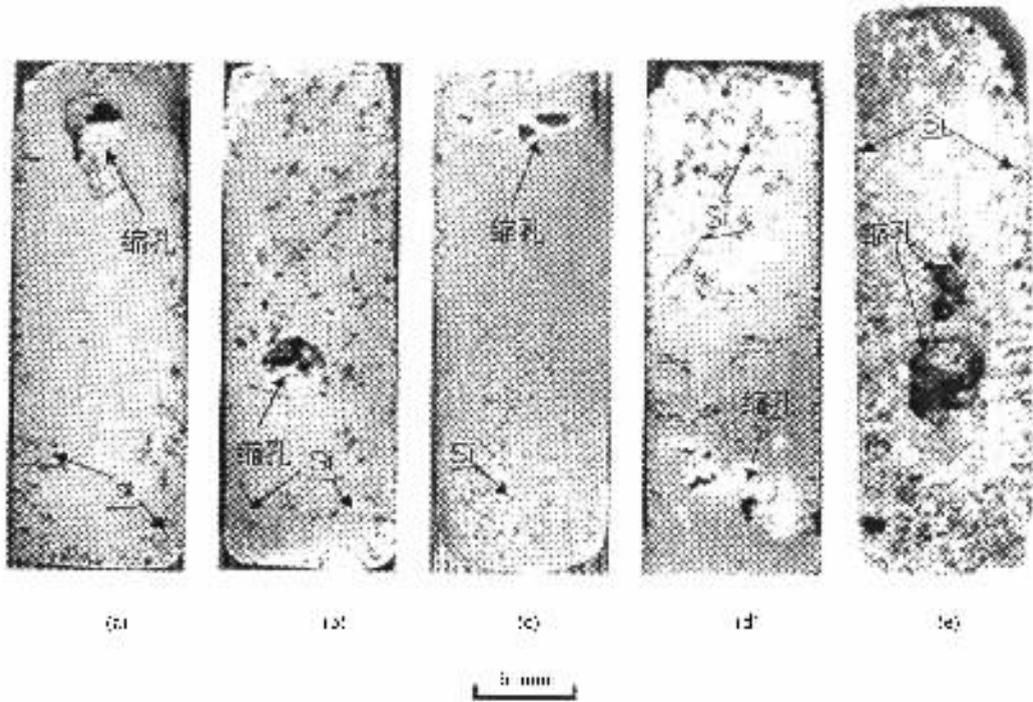


图2 不同磁场条件下 Al-14.98%Si 试样的宏观凝固组织 (a) B_{\max} 位置 0T (b) B_{\max} 位置 12T (c) $+B(dB/dz)_{\max}$ 8.8T (d) $-B(dB/dz)_{\max}$ 8.8T (e) $-B(dB/dz)_{\max}$ 0T

的位置基本在试样的中部。

下面分析图 2(c)(d)(e) 的实验结果。由于设备原因,磁体 $+B(dB/dz)_{\max}$ 位置恰是加热炉中加热线圈中心偏下的位置,所以试样上边温度较高,下边温度较低,而磁体 $-B(dB/dz)_{\max}$ 位置恰是炉子加热线圈中心偏上的位置,故试样下边温度较高,上边温度较低。由于在这两个位置时试样上下存在一定的温差,所以试样处于这两个位置时凝固方向也不同,因而缩孔的形成位置也有变化,如图 2(c)(d)和(e)所示。试样位于 $+B(dB/dz)_{\max}$ 位置时,试样从下向上凝固,缩孔出现在试样上端;试样位于 $-B(dB/dz)_{\max}$ 位置时,试样从上向下凝固,缩孔出现在试样的下部。

在 Si 和 Al 的密度相差不大的情况下,如前所述,初晶 Si 应该在凝固过程中最先凝固的位置析出,所以图 2(c)和(d)中呈现的现象可能是由于凝固方向不同造成的。而(d)和(e)分别是试样在相同位置、有无磁场梯度的宏观组织照片,这两个试样具有相同的位置因而具有相同的凝固方向,如果上述原因是主要的影响因素,则初晶 Si 的分布应基本一样。然而,对比这两个图,可以发现不施加磁场时初晶硅主要集中在试样的下部,而施加了梯度磁场时初晶硅主要集中在试样的上部。(e)的结果和(a)基

本一致,而(d)中初晶硅相对于(e)明显偏上,具有相同凝固方向 and 不同磁场强度时初晶硅的不同分布表明除了凝固方向之外,还有其他的因素影响初晶硅在合金中的分布,显然这个因素就是磁化力,它也是初晶硅在基体中分布的主导因素,下面从理论上分析磁化力的作用原理。当试样被放在梯度磁场时,它将受到磁化力的作用,作用于初晶硅上的重力和磁化力的合力 F_{res} 可由(1)式给出^[11]。

$$F_{\text{res}} = (1/\mu_0) (\chi_k - \chi_m) B(dB/dz) - (\rho_k - \rho_m)g, \quad (1)$$

式中, B 为磁感应强度, g 为重力加速度, μ_0 为真空磁导率, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$; ρ_k , ρ_m 分别是初晶硅和铝熔体的密度, $\rho_k = 2340 \text{ kg/m}^3$, $\rho_m = 2370 \text{ kg/m}^3$; χ_k 和 χ_m 分别为初晶硅的体积磁化率和铝的体积磁化率。硅和铝的质量磁化率($4\pi \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$)分别为^[12]: $\chi_{mk} = -0.31$, $\chi_{mm} = 0.61$ 。

计算结果表明,试样位于 $+B(dB/dz)_{\max}$ 和 $-B(dB/dz)_{\max}$ 位置时,试样中初晶硅受到的力分别约为 -8000 N/m^3 和 15000 N/m^3 ,在此力的作用下,初晶硅开始做加速运动,并且随着运动速度的增加其所受的黏滞阻力逐渐增大,当速度增加到某一临界值 v_{cr} 时,初晶硅受力达到平衡,开始匀速运动。对

于直径为 0.1 mm 的初晶体,计算表明 v_{cr} 约为 2 mm/s. 可见,磁化力的作用效果远大于其他力的作用效果,是影响初晶体分布的主要因素,在其作用下,初晶硅会分别向试样的下部和上部偏聚,这与实验结果是一致的.

另一方面,所有试样表面都出现初晶硅宏观偏聚的现象.通过在显微镜下对表面偏析的观察,发现在不同的条件下宏观偏析的偏析层厚度不同,位于 $+B(dB/dz)_{max}$ 位置和位于 $-B(dB/dz)_{max}$ 位置的试样的偏析层厚度比位于 B_{max} 位置的试样的偏析层厚度大,不施加磁场的试样的偏析层厚度较施加强磁场的试样的偏析层厚度大.王艳^[13]在研究 Al-18% Si 合金在恒定磁场凝固时也发现了 Si 的宏观偏析现象,并认为偏析层厚度随着磁感应强度的增大而增加,当磁感应强度达到一定值时,甚至可发生共晶组织分离现象.在本实验中,没有磁场作用时试样也出现了初晶 Si 的偏析现象,施加磁场时偏聚层厚度与磁感应强度的关系也并非如其所述,即不能找到偏聚层厚度随磁场强度增加而增大的关系,所以偏聚现象还有待进一步研究.

对比图 2(a)(e)和(b)(c)(d),可以发现在磁场作用下的初晶硅的析出量明显多于没有施加磁场时的初晶硅析出量,且初晶 Si 不仅分布于试样的边缘区域,说明磁场促进了 Al-Si 合金中的硅和铝的分离.由于在强磁场中对流受到抑制,所以金属中热量散失速率降低,这样合金冷却过程的延长导致初晶 Si 有充分的时间形核和长大.另一方面,从能量的角度来看,在忽略磁场对吉布斯自由能的影响的前提下,在磁场中形成初晶 Si 和 Al-Si 共晶组织时凝固体系都伴随着磁场能的变化,当形成共晶组织时,共晶铝析出时具有的磁场能为 W_{mag1} ,共晶 Si 析出时具有的磁场能为 W_{mag2} , $W_{mag} = B^2 / (2\mu)$,其中 μ 为材料的绝对磁导率,且 $\mu = (1 + \chi)\mu_0$,其中 χ 为材料的体积磁化率,在这里,假设材料的体积磁化率为定值.则在磁场中发生共晶转变时析出共晶硅和共晶铝的能量差为

$$\begin{aligned} \Delta W_{mag} &= W_{mag2} - W_{mag1} = \frac{B^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_{Si}} - \frac{1}{\mu_{Al}} \right) \\ &= \frac{B^2}{2\mu_{Si}\mu_{Al}} (\mu_{Al} - \mu_{Si}) \\ &= \frac{\mu_0 B^2}{2\mu_{Si}\mu_{Al}} (\chi_m - \chi_k) > 0, \quad (2) \end{aligned}$$

可见,共晶凝固时施加强磁场后析出更多的共晶铝

成分可以使系统的能量更低,相当于合金的共晶点左移.过共晶成分的 Al-Si 合金在强磁场中凝固时,首先会析出初晶 Si.一方面强磁场的作用下凝固过程变缓有利于初晶 Si 的形核和长大,另一方面,当剩余液相成分满足强磁场下共晶反应的成分要求时共晶转变才能发生,上述两方面的原因共同作用使得 Al-Si 合金在磁场中析出更多的初晶 Si.

为了进一步验证强磁场下 Al-Si 合金的共晶点左移的实验结论,针对 Al-9.2% Si 亚共晶合金进行了无磁场和 12T 强磁场下的凝固试验,并利用 SISCIA 软件对试样的微观组织进行分析. Al-9.2% Si 合金试样的凝固组织由初晶 Al 和 Al-Si 共晶体构成,分别测量出合金中的各组成相的体积含量,最后计算出共晶 Al 在 Al-Si 共晶体中所占的体积百分比,其结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,磁场对凝固组织中初晶铝和共晶铝的体积总含量有较大影响,其中对初晶铝含量影响较小,而对共晶 Al 含量影响较大.而且,测量和计算结果表明,施加强磁场后共晶体中 Al 元素含量明显增加.另外,在施加强磁场后初晶铝的含量变化不大和共晶体中 Si 含量的降低的情况下,根据质量守恒定律,必然有初晶 Al 中 Si 含量的增加,即强磁场促进了硅在铝中的固溶.为此,用 EPM-810Q 型电子探针对试样中的初晶铝进行溶质含量定量分析,检测其内部 β_{II} (Si) 相的质量含量,检测结果表明,在强磁场的作用下 β_{II} (Si) 相的质量含量增加了 12%,如图 3 所示.

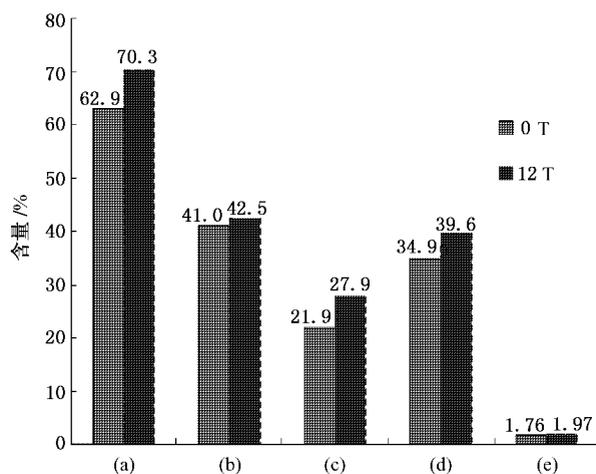


图 3 不同磁场条件下 Al-9.2% Si 试样各相体积百分含量及初晶铝中 β_{II} (Si) 相的质量含量 (a)初晶 Al + 共晶 Al, (b)初晶 Al, (c)共晶 Al, (d)共晶体中共晶 Al, (e)初晶 Al 中 β_{II} (Si) 相的质量含量

强磁场不但可以引起 Al-Si 合金中初晶和共晶体的成分发生改变,还对共晶体的形貌和分布有明显的影响.图 4 和图 5 是 Al-14.98% Si 合金各试样在中轴线的不同位置处典型的微观组织照片,为了能够更清楚地观察共晶体在不同条件下的变化规律,在取点时有意地尽可能地避开初晶硅的干扰而选取共晶体较多的区域.图中的小黑点为缺陷,块状物是初晶硅,面积较大的黑色区域为缩孔,其余为 $(\alpha + \text{Si})$ 共晶体.

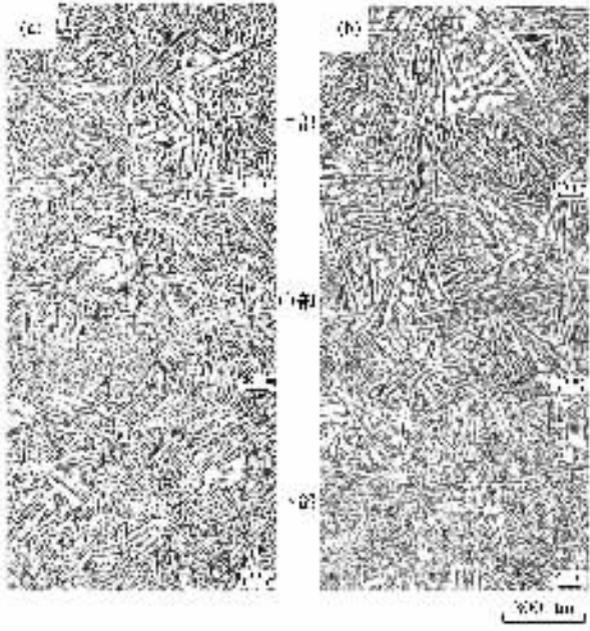


图 4 有或无磁场时 Al-14.98% Si 试样时的凝固组织 (a)0T, (b)12T

图 4 为在 $B(dB/dz)=0$ 的条件下,磁场强度变化时试样的微观组织.对比图 4(a)和(b),可以发现施加 12 T 强磁场后,共晶硅的形状没有发生很明显的变化,仍呈现针条状,但其疏密程度发生了微小的变化,施加了 12 T 磁场的试样中的针条状的共晶 Si 比没有施加磁场的试样的针条状共晶 Si 稀疏,分析认为这是由于以下的原因所致:如前所述,在磁场作用下初晶硅析出量显著增加,导致共晶体中 Si 含量相对减少,从而使微观组织中的共晶 Si 细化;磁场对熔体中对流的抑制提高了流体的稳定性,阻碍了溶质的自由流动,使显微组织的 Si 相间距变宽.

图 5 为磁场梯度不同时试样的微观组织照片.在图 5(a)中,由于硅受到磁化力的作用向试样的下部集中,使试样下部 Si 的含量大于试样上部硅的含

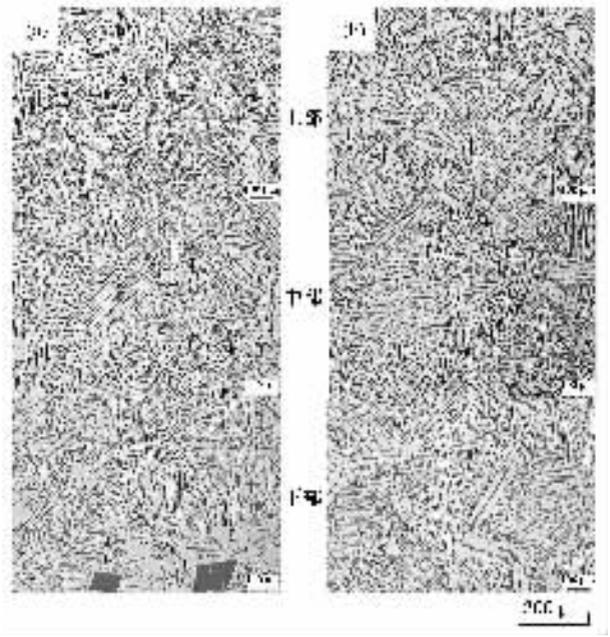


图 5 Al-14.98% Si 试样位于磁场 $+B(dB/dz)_{\max}$ 位置和 $-B(dB/dz)_{\max}$ 位置时的凝固组织 (a) $+B(dB/dz)_{\max}$, (b) $-B(dB/dz)_{\max}$

量,所以可以看到试样下部析出的共晶 Si 比上部析出的共晶 Si 粗大,而在图 5(b)中,针条状的共晶硅从下到上逐渐变得粗大,同样这是由于硅受到磁化力的作用向试样的上部集中,使试样上部 Si 的含量大于试样下部硅的含量.这和初晶硅的分布规律是一致的.

4. 结 论

1) 均恒磁场和磁场梯度对合金凝固组织都有较大影响,但其作用机理不同.二者对凝固组织的影响分别归因于洛伦兹力和磁化力的作用效果.

2) 磁场可以促进初晶硅析出,并改变初晶硅在合金中的分布,在 B_{\max} 位置初晶硅分布均匀,在 $+B(dB/dz)_{\max}$ 位置初晶硅受向下的力,向底部聚集,而在 $-B(dB/dz)_{\max}$ 位置时则相反.

3) 磁场可以改变共晶硅在合金中的分布,在 $B(dB/dz)=0$ 的中心位置,试样中共晶体层片间距较均匀;在 $+B(dB/dz)_{\max}$ 位置时,试样下部共晶体层片间距大,而在 $-B(dB/dz)_{\max}$ 位置时则相反.

4) 磁场促进了共晶铝的析出,使共晶体中的 Al 含量增大,共晶点向左移动.



- [1] Ma W Z , Ji C C , Li J G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2233 (in Chinese)[马伟增、季诚昌、李建国 2002 物理学报 **51** 2233]
- [2] Asai S The 4th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials October , 2003 Lyon , France
- [3] Zhang P , Du Y H , Zeng D B 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 696 (in Chinese)[张 鹏、杜云慧、曾大本 2002 物理学报 **51** 696]
- [4] Zi B T , Ba Q X , Cui J Z *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1010 (in Chinese)[訾炳涛、巴启先、崔建忠等 2000 物理学报 **49** 1010]
- [5] Kang J Y 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 324 (in Chinese) [康俊勇 1996 物理学报 **45** 324]
- [6] Wang Q , Wang C J , Wang E G *et al* 2005 *Acta Metall. Sin.* **41** 128 (in Chinese)[王 强、王春江、王恩刚等 2005 金属学报 **41** 128]
- [7] Shi H F , Gu C L , Liu Q 2003 *Nonferrous Metals* **55** 13 (in Chinese) [时海芳、顾春雷、刘 晴 2003 有色金属 **55** 13]
- [8] Wang H , Ren Z M , Deng K , Xu K D 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 41 (in Chinese)[王 晖、任忠鸣、邓 康、徐匡迪 2002 金属学报 **38** 41]
- [9] Nakada M , Mori K , Nishioka S , Tsutsumi H 1997 *ISIJ Inter.* **37** 358
- [10] Yasuda H , Ohnaka I , Fujimoto S *et al* The 4th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials October , 2003 Lyon , France
- [11] Ikezoe Y , Kaihatsu T , Uetake H 2000 *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **25** 77
- [12] The Chinese Society for Metals Physical , The Nonferrous Metals Society of China 1987 Characteristics and Testing Methods of Metals (Beijing : Metallurgical Industry Press) p504 (in Chinese) [中国金属学会、中国有色金属学会 1987 金属物理性能及测试方法 (北京 : 冶金工业出版社) p504]
- [13] Wang Y , Bian X F , Xu C Y , Liu X F 2000 *Acta Metall. Sin.* **36** 159 (in Chinese)[王 艳、边秀房、徐昌业、刘相法 2000 金属学报 **36** 159]

Effects of high magnetic fields on the distribution of Si in solidified structures of Al-Si alloy^{*}

Wang Chun-Jiang¹⁾ Wang Qiang^{1)†} Wang Ya-Qin²⁾ Huang Jian¹⁾ He Ji-Cheng¹⁾

1 *Key Laboratory of National Education Ministry for Electromagnetic Processing of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, China*

2 *Shenyang Research Institute of Foundry, Shenyang 110021, China*

(Received 10 June 2005; revised manuscript received 22 September 2005)

Abstract

In order to find the effects of high magnetic fields on the solidification processes of metallic materials, the changes of solidified structures of Al-14.98% Si and Al-9.2% Si alloys were examined in this study. The alloys were solidified under different magnetic field conditions, and then the distribution and morphologies of Si element in the solidified structures was analyzed. It is found that uniform magnetic fields and gradient magnetic fields can affect the solidified structures of the alloy by Lorentz force and magnetization force respectively, and the imposed magnetic fields also can change the distribution of primary Si crystals in the alloy remarkably. The primary Si crystals distributed homogeneously under uniform magnetic field conditions, while they congregated at the upside or downside of samples by the combined action of buoyancy and magnetization force under gradient magnetic field conditions. Furthermore, the morphologies of eutectic crystals in the alloy were changed by the magnetic fields and the layer thickness of eutectic crystals were different at the upside and downside under gradient magnetic field. Both theoretical analysis and examinations indicated that magnetic energy also affected the solidifying process, the content of eutectic aluminum in eutectic structure increased and eutectic point left-shifted when Al-Si alloy solidified under high magnetic fields.

Keywords: high magnetic fields, solidification process, eutectic structures, Al-Si alloy

PACC: 0755, 1340, 8130B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50204004, 50374027), the Excellent Young Teachers Program of MOE, China (Grant No. 2003023), and the National Major Fundamental Research Program of China (Grant No. G1998061510).

[†] Corresponding author. E-mail: wangq@mail.neu.edu.cn