

铸造高温合金 K417G 深度脱氧脱硫的研究

王慢慢^{1,2}, 杨彦红², 王道红³, 李志海³, 严红彬³, 崔传勇^{2,3}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 江苏飞跃机泵集团有限公司, 江苏 泰州 225300)

摘要: 采用真空感应熔炼的方法研究了金属钙和氧化钙坩埚对铸造高温合金 K417G 深度脱氧和脱硫的影响。结果表明, Ca 能够达到深度脱氧脱硫的效果, 可将氧含量(质量分数, 下同)由 0.0013% 降低到 0.0006%, 硫含量由 0.0007% 降低到 0.0002%, 并且合金中实测的 $\omega_{[Ca]}-\omega_{[S]}$ 平衡关系与热力学计算结果基本一致; 此外, CaO 坩埚的脱氧脱硫效果明显, 氧含量可降至 0.0006%, 硫含量可降至小于 0.0002%, 硫含量的降低与氧化钙坩埚内壁形成了 $mCaO \cdot nAl_2O_3$ 渣有关, 从而实现深度脱硫。

关键词: 铸造高温合金; 脱氧; 脱硫; 钙; 氧化钙坩埚

中图分类号: TF801.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3730-05

铸造高温合金 K417G 具有密度小、塑性好、中温强度高优点, 是制造燃气涡轮叶片、导向叶片及其它高温零部件的重要材料^[1], 由于合金中微量杂质元素 O 和 S 的存在, 不仅影响合金的力学性能, 还会严重降低铸件的合格率。前期研究^[2]发现, 随着合金中 O 含量增加, 950 °C 合金的持久寿命降低, 断裂方式由穿晶断裂为主转变为沿晶断裂为主; 合金中的微量杂质元素(如 O、N、S)等偏聚在晶界及共晶区, 影响合金的初熔温度, 这些微量元素总含量越高, 其合金的初熔温度越低。此外, S 是影响 K417G 合金冷热疲劳性能最严重的元素, 当合金中 S 含量较高时, S、C 及 Ti 元素生长片状的 $Ti_2(SC)$ 相, 最易优先发生氧化开裂^[3]。因此, 降低合金中 O、S 等杂质元素的含量, 可以降低疏松和夹杂含量及改善 K417G 合金力学性能, 从而提高铸件合格率。

目前采用真空感应熔炼的方法可将 K417G 合金中的氧含量控制在 0.0013%~0.0046%, 硫含量控制在 0.0013%~0.0017%, 但远达不到合金超纯净化的要求^[2]。由文献[4]可知, 金属钙处在 Ellingham-Richardson 图的最下方, 非常容易与非金属 O 和 S 发生反应, 而且, Ca 的脱氧产物氧化钙也具有良好的脱硫作用。为了进一步降低 K417G 合金中的氧、硫含量, 本工作主要研究了金属钙和氧化钙坩埚对 K417G 合金中氧和硫元

素的影响, 并对 K417G 合金的深度脱氧和脱硫的机理进行了探讨。

1 实验

采用 ZG-0.01 真空感应熔炼炉, 熔炼过程中用 W-Re 浸入式热电偶测定熔炼温度, 炉子漏气率经校正为 $1.4 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$, 熔炼时真空度为 0.1 Pa。合金的名义成分如表 1 所示, 其中 V 和 B 分别是以 V-Al 合金和 Ni-B 合金的形式加入。

合金液经铝预脱氧以后, 在熔炼末期加入金属钙, 充入氩气保护, 由于钙的密度 (1.54 g/cm^3) 小于 K417G 合金液的密度 (7.85 g/cm^3), 所以钙在加入到合金液的过程中必须用铝箔包覆, 并借助加料装置的机械力尽可能地将其加入到合金液的底部。熔炼结束后, 将合金液浇注成铸锭, 除去表层氧化皮后取屑, 用 ICP-AES 碳硫分析仪测定硫的含量。在铸锭上取样, 加工成 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 试棒, 试棒经表面磨除氧化皮及丙酮超声清洗后, 用美国 LECO 公司生产的

表 1 镍基高温合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of nickel-based superalloy ($\omega/\%$)

C	Cr	Al	Ti	Mo	Co	B	Zr	V	Ni
0.18	9.0	5.32	4.4	3.1	10.00	0.018	0.07	0.76	Bal.

收稿日期: 2017-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51671189, 11332010)

作者简介: 王慢慢, 女, 1990 年生, 硕士, 中国科学院金属研究所高温合金研究部, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-83971083, E-mail: mmwang14s@imr.ac.cn

TCH600 氧氮氢分析仪测定氧含量。在低氧、硫量程 (<0.003%) 范围内, 仪器精确度为±0.0001%。

2 结果与分析

2.1 钙对 K417G 合金氧和硫含量的影响

添加金属钙后, 合金铸锭中杂质元素氧、硫和残余钙含量(质量分数, 下同)如表 2 所示。其中 0#样品代表钙的添加量为零, 1#和 2#分别添加金属钙含量为 0.065%和 0.13%。结果表明, 加入钙的 1#和 2#铸锭中氧和硫的含量分别在 0.0006%~0.0009%, 0.0002%~0.0003%之间, 都明显低于未加钙的 0#铸锭, 并且随着钙含量的增加, 氧和硫的含量都呈下降趋势。此外, 铸锭中残余钙含量在痕量范围之内, 对合金不会造成不利影响。

2.2 钙在 K417G 合金中的脱氧脱硫的热力学分析

在合金液中加入金属钙后与硫反应为^[5]:



反应式(1)中[Ca]为 Ni 合金熔体中溶解的钙, [S]为 Ni 合金熔体中溶解的硫。

反应式(1)的反应自由能为^[6]:

$$\Delta G^0 = -421488 + 123.72T \quad (2)$$

反应式(1)的反应平衡常数:

$$k_1 = \frac{a_{CaS}}{a_{[Ca]} \cdot a_{[S]}} \quad (3)$$

反应自由能和反应平衡常数的关系如下式:

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (4)$$

由式(3)和式(4)可得:

$$\begin{aligned} \log k_1 &= \log \frac{a_{CaS}}{a_{[Ca]} \cdot a_{[S]}} \\ &= -\log f_{[Ca]} - \log \{ \omega_{[Ca]} / \% \} - \log f_{[S]} - \log \{ \omega_{[S]} / \% \} \quad (5) \\ &= \frac{22052.4}{T} - 6.47 \end{aligned}$$

式(5)中的元素活度系数 f_i (i : Ca 或 S)可由下式确定:

$$\log f_i = \sum_j e_{ij}^i [\omega_j] / \% \quad (6)$$

式(5)中溶解钙的活度系数 $f_{[Ca]}$ 以合金液中 1%为标准态, 由文献[7]可得到钙与主要合金元素的相互作用系数 $e_{Ca}^{Al} = -0.072$, $e_{Ca}^{Ca} = 0.002$, $e_{Ca}^{Ni} = -0.043$, $e_{Ca}^{Cr} = 0.014$,

$e_{Ca}^C = -0.34$, 则由式(6)可得 $f_{[Ca]}$ 的表达式为:

$$\begin{aligned} \log f_{[Ca]} &= \sum_j e_{ij}^j [\omega_j] / \% \\ &= e_{Ca}^{Al} [Al] + e_{Ca}^{Ca} [Ca] + e_{Ca}^{Ni} [Ni] + e_{Ca}^{Cr} [Cr] + e_{Ca}^C [C] \quad (7) \end{aligned}$$

式(5)中 $f_{[S]}$ 为溶解硫在镍基合金液中的活度系数, 以合金液中 1%为标准态, 本实验合金铸锭中 $\omega_{[S]}$ 均比较低 (<0.001%), 结合前人对高镍含量铁液中硫活度的研究^[8,9], 本次研究设定 $f_{[S]} = 1$; CaS 的活度 a_{CaS} 为 1, 以纯物质为标准态。

由式(5)得到 K417G 合金液中[Ca]-[S]热力学平衡关系与合金铸锭中实测[Ca]-[S]关系的比较, 如图 1 所示。在 1663~1823 K 下, [Ca]-[S]热力学平衡计算结果表明, 随着 $\omega_{[Ca]}$ 的增加, 合金液中 $\omega_{[S]}$ 不断减少; 当 $\omega_{[Ca]} < 0.001\%$ 时, 合金液中 $\omega_{[S]}$ 具有较大的减小幅度; 当 $\omega_{[Ca]} > 0.001\%$ 时, 合金液中 $\omega_{[S]}$ 的减小幅度减缓。另外, 温度对[Ca]-[S]平衡的影响也非常明显, 随着温度的升高, 当 $\omega_{[Ca]}$ 一定时, 对应的 $\omega_{[S]}$ 不断增加。

图 1 中实测结果表明, 当 $\omega_{[Ca]} = 0.001\%$ 时, 合金液中 $\omega_{[S]}$ 远远小于理论计算结果; 当合金中 $\omega_{[Ca]}$ 增加至 0.004%时, 合金中 $\omega_{[S]}$ 略微减小并高于理论计算值; $\omega_{[Ca]} - \omega_{[S]}$ 明显接近 1663 K 时的[Ca]-[S]热力学平衡线。

以上分析表明, 加钙不但能够有效降低合金中硫含量, 且合金中 $\omega_{[Ca]} - \omega_{[S]}$ 与理论计算平衡关系一致, 接近于 1663 K 下的[Ca]-[S]热力学平衡线。理论计算结果表明, 当温度一定且 $\omega_{[Ca]} > 0.004\%$ 时, 增加合金中 $\omega_{[Ca]}$ 并不能有效降低 $\omega_{[S]}$ 。温度对于[Ca]-[S]平衡影响较大, 合金中 $\omega_{[Ca]}$ 一定时, 降低温度, $\omega_{[S]}$ 降低明显。如果在合金熔炼过程中, 适当降低合金液温度, 则能够在 $\omega_{[Ca]}$ 有限的情况下, 使合金中 $\omega_{[S]}$ 进一步降低。

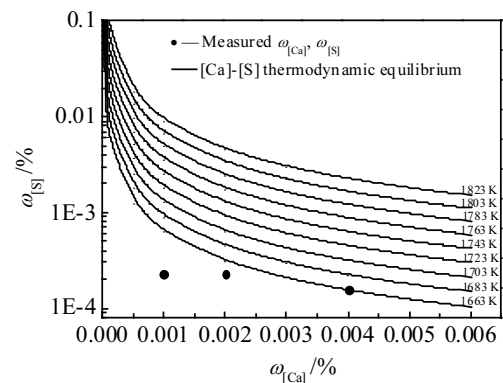


图 1 [Ca]-[S]热力学平衡关系及实测 $\omega_{[Ca]}$ 和 $\omega_{[S]}$

Fig.1 [Ca]-[S] thermodynamic equilibrium relationship and measured $\omega_{[Ca]}$ and $\omega_{[S]}$

表 2 铸锭中氧、硫和残余钙含量

Table 2 Oxygen, sulfur and residual calcium contents in ingots ($\omega / \%$)

Sample	O	S	Ca
0#	0.0013	0.0007	-
1#	0.0009	0.0003	<0.002
2#	0.0006	0.0002	0.002

在合金液中加入金属钙后与氧反应^[10]为:



反应式 (8) 的标准反应自由能:

$$\Delta G^0 = -159900 + 46.39T \quad (9)$$

反应式 (8) 的平衡常数表示为下式:

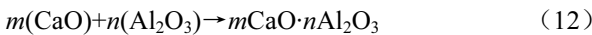
$$k_2 = \frac{a_{\text{CaO}}}{a_{[\text{Ca}]} \cdot a_{[\text{O}]}} \quad (10)$$

其中, a_{CaO} 为 CaO 相对于纯固体的活度, $a_{[\text{Ca}]}$ 和 $a_{[\text{O}]}$ 分别为 Ca 和 O 相对于无限稀释溶液的活度, 分别表示为下式:

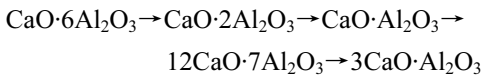
$$a_{[i]} = f_i [i\%] \quad (11)$$

相对于无限稀溶液的活度系数 f_i (i : Ca 或 O) 由式 (6) 表示。

合金液中来不及上浮的产物如 Al_2O_3 在钙处理过程中也与钙的脱氧产物 CaO 发生反应^[11-13]。用下式表达:



随着 CaO 含量增加, 反应生成化合物的顺序依次^[12]为:



合金液钙处理的最终产物是 CaO、CaS 及变性产物 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 。本文不再对其变性机理进行讨论。

2.3 CaO 坩埚对 K417G 合金中氧和硫含量的影响

对 CaO 坩埚熔炼后的 K417G 合金进行成分分析, 结果见表 3。结果表明, 经氧化钙坩埚熔炼后, 合金中的氧含量降低明显, 硫含量大幅度降低, 此外合金中含有一定的钙含量, 说明坩埚中的氧化钙在熔炼合金过程中以钙单质或是氧化钙的形式进入了合金熔体中, 进一步参与脱氧脱硫反应。

2.4 CaO 坩埚的脱氧脱硫机理

为分析 CaO 坩埚对合金中氧和硫元素的影响, 对熔

炼合金前后的 CaO 坩埚进行了 XRD 分析, 取样位置为距离坩埚内壁 0~3 mm 处, 结果如图 2。与使用前 CaO 坩埚的 XRD (图 2a) 相比, 熔炼合金后在 CaO 坩埚内壁形成了 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。同时也发现, 使用前坩埚内壁含有 0.02% 的硫, 而使用后硫含量增至 0.04%~0.11%, 结果见表 4, 这说明铝脱氧后在 CaO 坩埚内壁形成的 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣起到了脱硫作用。

为进一步研究脱除的硫在氧化钙坩埚中的存在状态, 对坩埚进行了电子探针分析。在坩埚与合金液接触的中间部位, 距离内壁 2~6 mm 处过中心轴的剖面上取样, 结果见图 3。大范围扫描 (2.7 mm × 2.7 mm) 时氧化钙坩埚中的硫分布如图 3a, 选取黄色框线内硫较密集的地方进行微区 (400 μm × 400 μm) 扫描, 得到图 3c, 图 3b 中红色框线内夹杂物的尺寸与文献^[14]中提到的硫化物夹杂尺寸相当, 所以应为硫化物夹杂。从图 3a、3c 得出, 硫在氧化钙坩埚中的分布较松散, 主要以单质硫和硫的化合物形式存在于氧化钙坩埚中。

2.5 钙在 K417G 合金液中脱氧脱硫过程的动力学模型

金属钙的熔点 839 °C, 沸点 1484 °C, 钙加入到合金液后由于熔炼温度较高, 钙以气态存在, 同时部分钙由于发生溶解反应, 以溶解态的钙存在。

动力学模型的基本假设条件为: (1) 钙溶解到合金液后溶解态的钙以近似规则的球形存在; (2) 不同深度的钙或钙气泡周围的氧硫浓度是均匀分布的。

表 3 合金中的氧、硫和钙含量

Table 3 Oxygen, sulfur and calcium contents of the alloy (wt%)

Sample	O	S	Ca
16SD185	0.0008	0.0002	<0.0030
16SD186	0.0008	<0.0002	<0.0030
16SD188	0.0006	<0.0002	<0.0030

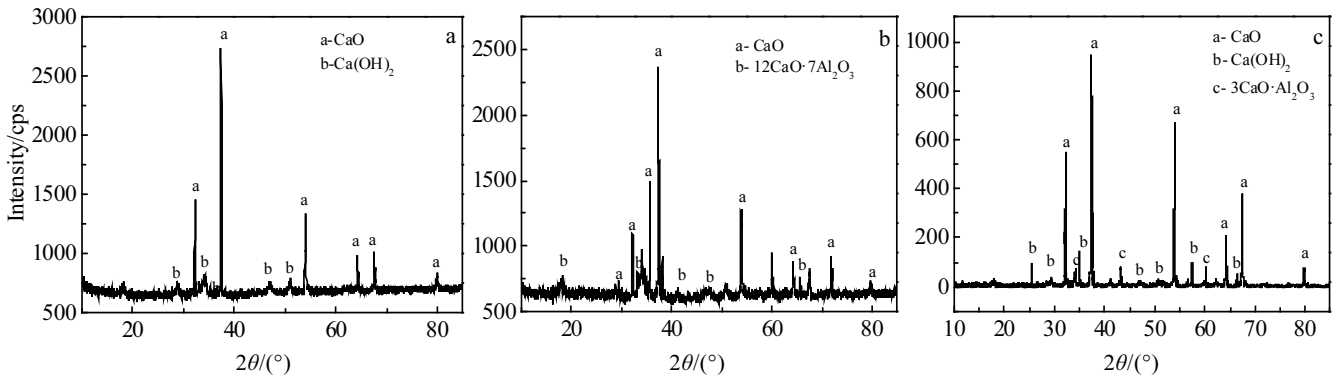


图 2 氧化钙坩埚的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CaO crucible: (a) before use and (b, c) after use

表 4 氧化钙坩埚使用前不同部位的硫含量

Sample position	S content, ω/%
0~1 mm to the inner wall of the crucible after use	0.11
3~6 mm to the inner wall of the crucible after use	0.04
Before experiment	0.02

对于球形反应物钙气泡,在未反应的钙气泡界面上,气态钙与合金液中在气泡界的氧和硫发生化学反应,反应速率方程为^[15]:

$$-\frac{dn_o}{dt} = 4\pi r_g^2 k_{d,o} c_{o,b} \quad (13)$$

$$-\frac{dn_s}{dt} = 4\pi r_g^2 k_{d,s} c_{s,b} \quad (14)$$

式中, r_g 为钙气泡的半径, m; n_o 、 n_s 分别表示氧和硫的物质的量, mol; $k_{d,o}$ 、 $k_{d,s}$ 分别表示氧和硫的传质系数, m/s; $c_{o,b}$ 、 $c_{s,b}$ 分别为反应界面氧和硫的浓度, mol/m³。

由于氧、硫的减少, 钙气泡的半径也在减小:

$$-\frac{dn_{Ca}}{dt} = \frac{4\pi r_g^2 \rho_{g,Ca}}{M_{Ca}} \cdot \frac{dr_g}{dt} \quad (15)$$

氧、硫减少的量应和钙减少的量相等, 即:

$$-\frac{4\pi r_g^2 \rho_{g,Ca}}{M_{Ca}} \cdot \frac{dr_g}{dt} = 4\pi r_g^2 (k_{d,o} c_{o,b} + k_{d,s} c_{s,b}) \quad (16)$$

分离变量, 积分得:

$$-\int_{r_g^0}^{r_g} dr_g = \int_0^t \frac{M_{Ca} (k_{d,o} c_{o,b} + k_{d,s} c_{s,b})}{\rho_g} dt \quad (17)$$

并把浓度转换为质量分数:

$$c_{o,b} = \frac{\omega_{[O]} \rho_m}{M_O}, \quad c_{s,b} = \frac{\omega_{[S]} \rho_m}{M_S} \quad (18)$$

$$\text{积分得 } t = \frac{\rho_g (r_g^0 - r_g)}{M_{Ca} (k_{d,o} c_{o,b} + k_{d,s} c_{s,b})} \quad (19)$$

气泡在上浮过程中的密度为:

$$\rho_{Ca} = \frac{m}{V} = \frac{n_{Ca} M_{Ca}}{n_{Ca} RT} = \frac{M_{Ca} P}{RT} \quad (20)$$

$$= \frac{M_{Ca} (p^\theta + g \rho_m H - g \rho_m x)}{RT}$$

把 $dg=2r_g$ 、式 (18) 和 (19) 带入 (20) 可得:

$$dg = dg^0 - \frac{2 \left(\frac{k_{d,s} \omega_{[S]}}{M_S} + \frac{k_{d,o} \omega_{[O]}}{M_O} \right) \rho_m RT}{p^\theta + g \rho_m H - g \rho_m x} t \quad (21)$$

上式即为钙气泡与氧硫反应在 t 时的直径的表达式, 其中, 钙气泡完全反应时 $dg=0$ m, 此时的时间叫完全反应时间, 即: $t=t_f$

$$t_f = \frac{p^\theta + g \rho_m H - g \rho_m x}{2 \left(\frac{k_{d,s} \omega_{[S]}}{M_S} + \frac{k_{d,o} \omega_{[O]}}{M_O} \right) \rho_m RT} dg^0 \quad (22)$$

另外, 由于钙气泡在上浮的过程中, 其密度和压强随着上浮高度的变化, 其半径大小主要受以下两方面的作用: 一方面, 钙与氧硫发生反应, 使气泡的直径减小, 另一方面, 钙气泡在上升的过程中, 由于压强的减小, 气泡体积发生膨胀, 使其半径增大。所以, 应综合考虑钙气泡上升过程中的体积膨胀和与合金液中氧和硫的反应这两种因素。

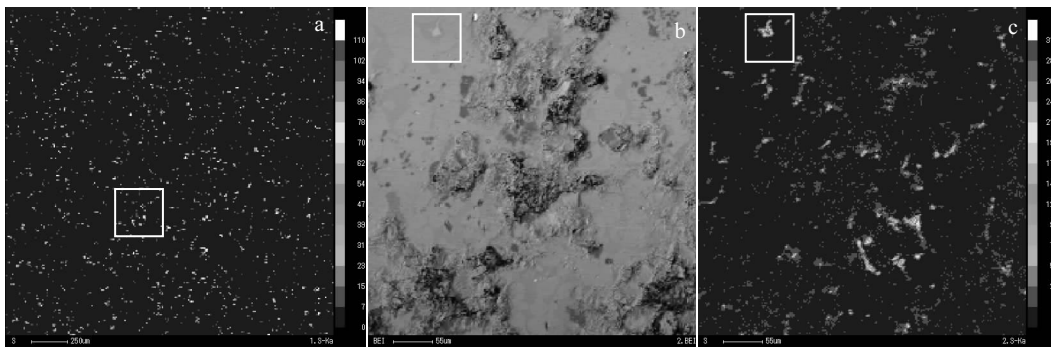


图 3 氧化钙坩埚的电子探针分析

Fig.3 EPMA analysis of CaO crucible: (a) sulfur, scanning range 2.7 mm×2.7 mm and (b, c) sulfur, scanning range 400 μm ×400 μm

3 结 论

1) 添加钙能明显降低镍基高温合金中的氧和硫杂质元素的含量, 加入 0.13% 钙可使合金中的硫从 0.0007%

降低至 0.0002%, 氧从 0.0013% 降低至 0.0006%。

2) K417G 合金液中 [Ca]-[S] 热力学平衡计算结果表明, 合金中实际的 $\omega_{[Ca]}$ 、 $\omega_{[S]}$ 与理论计算平衡趋势一致, 接近于 1663 K 下的 [Ca]-[S] 热力学平衡线。

3) 钙的脱氧产物 CaO 能与铝脱氧形成的 Al_2O_3 反应生成 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 渣, 从而明显促进脱氧脱硫。

4) CaO 坩埚的脱硫机理为在坩埚内壁形成了 $m\text{CaO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣, 起到了脱硫作用。

参考文献 References

- [1] Zang Ji(张 继), Sun Xiaofeng(孙晓峰), Li Jiarong(李嘉荣) et al. *China Superalloy Handbook*(中国高温合金手册, 下卷)[M]. Beijing: China Standard Press, 2012: 93
- [2] Man Yanlin(满延林), Wang Yufei(王宇飞), Yu Xingfu(于兴福) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2015, 64(3): 251
- [3] Dong Limin(董利民). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1997
- [4] Robino C V. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1996, 27(1): 65
- [5] Niu Jianping(牛建平), Yang Kenu(杨克努), Sun Xiaofeng(孙晓峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(1): 63
- [6] Chen Xichun(陈希春), Wang Fei(王 飞), Shi Chengbin(史成斌) et al. *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2012, 11(4): 252
- [7] Chen Jiexiang(陈家祥). *Manual of Chart and Data in Common Use of Steel Making*(炼钢常用图表数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984
- [8] Li Shoujun(李守军), Hu Yaohe(胡尧和), Mei Hongsheng(梅洪生) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2003, 15(7): 317
- [9] Venal W V, Geiger G H. *Metallurgical Transactions*[J], 1973, 4(11): 2567
- [10] Ishii F, Hino M, Itoh H. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*[J], 1996, 82(6): 465
- [11] He Daozhong(贺道中), Su Zhenjiang(苏振江), Zhou Zhiyong(周志勇). *Journal of Hunan University of Technology*(湖南工业大学学报)[J], 2010, 24(3): 5
- [12] Gong Jian(龚 坚), Wang Qingxiang(王庆祥). *Steelmaking*(炼钢)[J], 2003, 19(3): 56
- [13] He Huanyu(何环宇), Wang Haihua(王海华), Cui Yifang(崔一芳) et al. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*(武汉科技大学学报)[J], 2014, 37(4): 241
- [14] Holappa L, Hämäläinen M, Liukkonen M et al. *Ironmaking & Steelmaking*[J], 2003, 30(2): 111
- [15] Sun Zhenyan(孙振岩), Liu Chunming(刘春明). *Diffusion and Phase Transformation in Alloy*(合金中的扩散与相变)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2002

Deep Deoxidation and Desulfurization of Cast Superalloy K417G

Wang Manman^{1,2}, Yang Yanhong², Wang Daohong³, Li Zhihai³, Yan Hongbin³, Cui Chuanyong^{2,3}

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. Jiangsu Feiyue Pump Group Co. Ltd, Taizhou 225300, China)

Abstract: The effects of metal calcium and CaO crucible on deep deoxidation and desulfurization of cast superalloy K417G were studied by vacuum induction melting. Results show that Ca can achieve the effect of deep deoxidation and desulfurization, the oxygen content decreases from 0.0013% to 0.0006%, and the sulfur content decreases from 0.0007% to 0.0002%. The equilibrium relationship between measured $\omega_{[\text{Ca}]}-\omega_{[\text{S}]}$ in the alloy is basically the same as that of the thermodynamic calculation. In addition, the effect of CaO crucible on deoxidation and desulfurization is obvious. Oxygen content can be reduced to 0.0006%, and sulfur content can be reduced to less than 0.0002%. The reduction of sulfur content is related to the formation of $m\text{CaO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ slag in the inner wall of CaO crucible, thus realizing deep desulfurization.

Key words: cast superalloy; deoxidation; desulfurization; calcium; CaO crucible

Corresponding author: Cui Chuanyong, Ph. D., Professor, Research Department of Superalloy, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-83978292, E-mail: chycui@imr.ac.cn