

CaCl₂ 作为造孔剂制备泡沫青铜的结构和力学性能

谢 波, 周 芸, 郭坤山, 钟 浩, 左孝青

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘 要: 以青铜粉为原料、CaCl₂ 为造孔剂, 采用粉末烧结溶解法制备开孔泡沫青铜。通过改变造孔剂体积分数和粒径成功制备出孔隙率为 70%~90%, 孔径 1~3 mm 的泡沫青铜试样。研究了孔隙率和造孔剂的关系以及孔隙率、孔径对泡沫试样力学性能的影响, 并对其孔结构, 相组成和微观形貌进行观察和分析。结果表明: 泡沫青铜试样的塑性屈服平台应力随孔隙率增加而减小, 当孔隙率为 77%~89% 时, 对应塑性屈服平台应力为 12.6~2.6 MPa。当应变量为 50% 时, 孔隙率为 77%~89% 的泡沫青铜单位体积能量吸收值 (W) 范围为 6.21~0.91 MJ/m³。试样的理想吸能效率 (I) 都接近 0.82, 说明泡沫青铜可以作为一种理想的吸能材料。

关键词: 泡沫青铜; CaCl₂; 粉末冶金; 力学性能

中图分类号: TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0279-07

铜基泡沫是一种新型的结构-功能材料, 具有良好的导电性、导热性、过滤性、耐腐蚀性及力学性能等。广泛应用于航空航天、汽车工业、石油化工、医药、食品、电力、能源等行业的过滤、分离、消音、布气、催化、热交换、减震吸能等工作环境中^[1,2]。近年来, 各领域对绿色材料的需求大大促进铜基泡沫材料的发展。市场的需求又促进了铜基泡沫材料制备技术的发展, 目前铜基泡沫材料的制备工艺主要包括电沉积法^[3,4]、粉末冶金法^[5,6]、固-气共晶定向凝固法^[7,8]、渗流法^[9]等, 其中电沉积或气相沉积方法用塑料泡沫为前驱材料, 孔型依赖于塑料泡沫, 孔形和孔尺寸的可控性低, 且去除塑料泡沫前驱材料会产生有害气体; 定向凝固法可制备多种孔型的多孔铜, 特别是珊瑚状多孔铜, 但孔隙率和开孔率均比较低, 不宜制备高孔隙率、开孔型多孔泡沫铜, 且设备要求和制备成本高; 渗流法虽然工艺简单, 成本低廉, 能够制备特殊形状的泡沫金属, 但是由于很难找到合适的填充材料, 不容易制备高熔点的泡沫金属。开发出一种工艺简单、成本低、易操作的泡沫铜制备工艺成为解决上述问题的关键, 在众多制备方法中, 粉末烧结溶解工艺具有成分设计灵活、孔隙率和孔径可控、工艺简单、成本低廉等优点, 成为了本实验中泡沫青铜制备工艺的首选。粉末烧结溶解方法是通过添加造孔剂使材料内部产生孔洞, 经烧结后金属粉末颗粒烧结结合, 再通过水洗去除造孔剂。造孔剂大多都是不与基体发生反应

且容易去除的无机盐。

在目前研究中, 大部分的造孔剂都是无机盐和有机填充物。王清周等以 NaCl 为造孔剂制备出孔隙率为 50%~85%, 孔径 0.2~4 mm 的开孔泡沫铜^[10,11], Y. Y. Zhao 等用 K₂CO₃ 作为造孔剂也成功制备出孔隙率为 50%~85%, 孔径 53~1500 μm 的泡沫铜^[12]。N. Bekoz 等通过采用尿素作为造孔剂成功制备出孔隙率为 47.4%~71.2%, 孔径 498.8~696.2 μm 的低合金泡沫铜, 并研究了孔隙率和孔径对泡沫铜压缩性能以及高温力学性能的影响^[13,14], Ş. Bor 等用 Mg 粉末颗粒作为造孔剂成功制备出孔隙率为 59%~81%, 孔径 123~645 μm 的 TiNi 合金^[15]。然而, 尿素等有机填充物熔点低, 在加热时易分解, 金属颗粒还没有结合, 结构就倾塌, 不利于制备高熔点的泡沫金属, 而且会释放对环境有害气体。K₂CO₃ 虽然分解温度较高, 但是其化学性能不稳定, 高温有可能会与金属反应, 并且释放出的 CO₂ 有可能导致金属基体的氧化。NaCl 也存在造孔剂不易清除, 残留的 NaCl 会污染基体, 且孔形和孔的分布不容易控制等缺点。本研究在比较多种造孔剂的前提下, 提出采用 CaCl₂ 作为造孔剂的方法, CaCl₂ 熔点 782 °C, 沸点 1600 °C, 稳定性好, 无毒, 价格低廉, 易溶于水, 100 g 水在 100 °C 时能溶解 159 g CaCl₂, 因此烧结后试样中残留的 CaCl₂ 通过 100 °C 沸水冲洗, 可以完全除尽, 是一种理想的造孔剂。因此本实验以 CaCl₂ 作为造孔剂, 采用粉末烧结溶解的方法制

收稿日期: 2017-01-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51264024); 云南省自然科学基金重点项目 (2010CC004)

作者简介: 谢 波, 男, 1989 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-63386663, E-mail: yunzangsuiyue@163.com

备开孔的泡沫青铜, 并研究造孔剂体积分数与孔隙率的关系, 以及孔隙率、孔径对试样力学性能的影响。

1 实验

实验原料为电解青铜粉 (成分为 Cu-6%Sn, 粒径 40~85 μm , 图 1), 购自北京兴荣源科技有限公司, 造孔剂为 CaCl_2 (粒径 1~3 mm, 纯度 $\geq 96\%$, 图 1) 购自西陇化工股份有限公司, 粘结剂为无水乙醇 (纯度 $\geq 99.7\%$)。根据 CaCl_2 密度 2.15 g/cm^3 , 青铜密度 8.8 g/cm^3 , 按 CaCl_2 体积分数 70%~90% 配料比分别计算出所需 CaCl_2 和青铜粉的质量, 称量后混料。在金属粉和造孔剂的颗粒混料过程中加入质量分数 3%~5% 无水乙醇作为粘结剂。把混合均匀的粉料放入压坯柱形模具 (直径 30~50 mm) 内进行轴向压坯, 压力 300~500 MPa, 保压时间 3~8 min, 坯样脱模后放入干燥箱进行干燥以除去粘结剂, 干燥温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 1 h。将干燥好的试样放到气氛电阻炉 (KSXQ-8-14) 中烧结, 在烧结过程中通入氩气 (纯度为 99.99%), 烧结温度在 800 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间 2 h。试样随炉冷却后取出, 放入 100 $^{\circ}\text{C}$ 沸水中去除残留的造孔剂, 干燥后即可得到泡沫青铜试样。

在实验过程中通过控制造孔剂配料体积分数控制泡沫试样的孔隙率。通过选择造孔剂 CaCl_2 颗粒的大小和形状控制泡沫试样中孔的大小和形状。

采用体积质量法对试样的孔隙率 θ 进行计算, 计算公式如下:

$$\theta = \left(1 - \frac{m}{V\rho_s}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, m 为试样质量, V 为试样表观体积, ρ_s 为青铜的实际密度。

用扫描电子显微镜 (QUANTA200, 荷兰) 和 X 射线衍射仪 (XL30ESEM-TMP, 荷兰, 衍射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 电压 36 kV, 电流 30 mA) 对试样的微观结构和组分

进行观察和分析, 采用电子万能试验机 (AG-IC100KN, 日本) 对试样进行压缩测试, 压缩试样的尺寸为 20 mm \times 20 mm \times 25 mm, 压头移动速率为 1 mm/min。

2 结果与分析

2.1 孔结构与微观组织分析

图 2a 为不同孔径和孔隙率的泡沫试样, 其中 1[#]、2[#] 试样平均孔径为 2.5 mm, 孔隙率为 88.62%, 3[#]、4[#] 试样平均孔径为 2 mm, 孔隙率为 84.67%, 5[#]、6[#] 试样平均孔径为 1.5 mm, 孔隙率为 79.05%。泡沫试样中的孔分布比较均匀, 同一试样中孔径尺寸相差不大, 孔形为近球形, 孔壁厚度较为均匀。

图 2b 为泡沫试样孔壁 SEM 图片, 由图可知, 泡沫青铜的孔壁厚度大约为 150 μm , 孔壁上有微孔, 大孔之间通过孔壁上的微孔连通。图 2c 为金属颗粒的烧结结合界面, 原始的金属颗粒之间已经结合并形成明显的晶粒, 形成烧结颈, 说明金属颗粒在 800 $^{\circ}\text{C}$ 、保温 2 h 的烧结条件下, 实现了良好的冶金结合。

图 3 为泡沫试样的 XRD 图谱, 谱线 a 为泡沫试样峰, 谱线 b 为铜的标准峰, 由图可知, 试样的组成相为 $\alpha\text{-Cu (Sn)}$, Sn 固溶入 Cu 中, 形成固溶体。因为 Sn 的原子半径大于 Cu, Sn 固溶入 Cu 中使晶格常数增大, θ 角减小, 导致试样衍射峰向低角度偏移。图中除了铜峰外, 没有其它衍射峰, 证明烧结过程中试样没有被氧化, 造孔剂 CaCl_2 已经完全除尽, 不存在残留。

2.2 造孔剂对孔隙率的影响

图 4 为造孔剂体积分数和泡沫青铜孔隙率的关系曲线。如图所示, 造孔剂 CaCl_2 的配料体积分数小于实际孔隙率, 这是因为金属颗粒在烧结过程中, 由于颗粒之间的结合, 产生了体积收缩。试样中金属粉所占的体积分数越大, 在烧结过程中体积收缩越多, 则实际测出的孔隙率就会明显高于造孔剂所占的体积分数。随着造孔剂体积分数的增加, 金属粉含量逐渐减少, 体积收缩也越来越小, 这会使得孔隙率逐渐接近造孔剂配料体积分数。随着金属粉的减少, 孔壁也会变得越来越薄, 当 CaCl_2 配料体积分数达到 90% 以上时, 在试样烧结的过程中, 形成的孔壁已经薄到无法支撑整个泡沫结构, 导致泡沫试样发生坍塌变形, 因此, 采用烧结溶解法能制备出的泡沫青铜的孔隙率一般不超过 90%。

2.3 应力应变曲线

图 5 为压缩测试过程中平均孔径为 2.5 mm, 孔隙率为 83.64% 泡沫青铜试样的形貌, 由图可见, 当应变

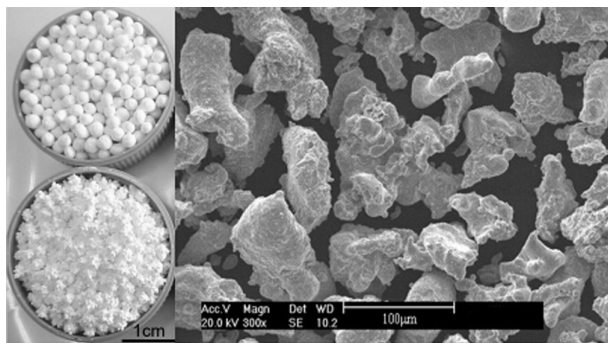


图 1 CaCl_2 颗粒和青铜粉的形貌

Fig.1 Morphologies of CaCl_2 particles and bronze powder

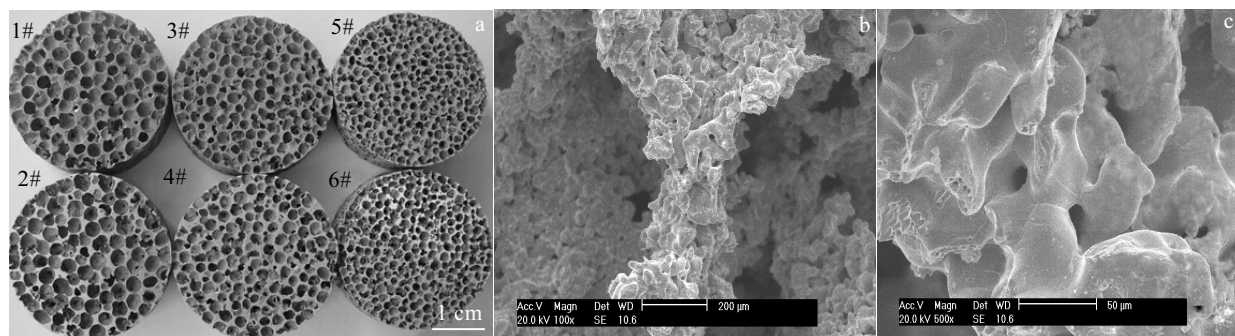


图 2 泡沫青铜的孔形貌

Fig.2 Pore morphologies of bronze foams: (a) macro pore, (b) cell structure, and (c) microstructure in cell-wall

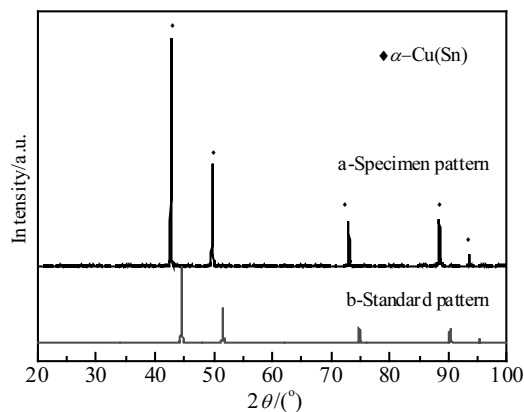


图 3 泡沫青铜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of bronze foams

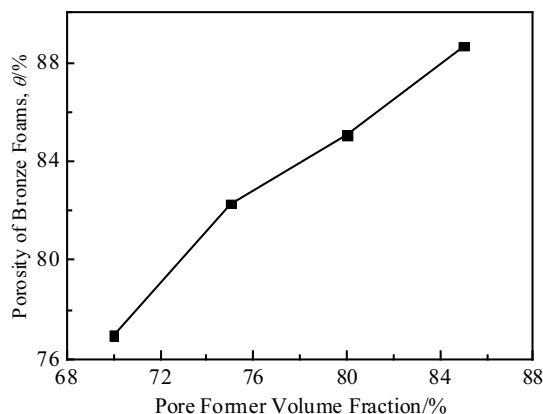


图 4 造孔剂体积分数和泡沫青铜孔隙率的关系曲线

Fig.4 Relation curve of pore former volume fraction and porosity of bronze foams

量达到 5% 时, 孔壁较薄的孔壁已发生了弯曲变形 (图 5 中区域 1), 孔的弯曲变形使相邻的孔形貌变差; 当

应变量为 10% 时, 发生变形的孔的数量明显增多, 初始形貌好的孔也开始变形; 当应变为 15% 时, 孔也开始坍塌变形, 即进入塑性屈服阶段; 最后孔洞全部被压垮, 孔壁接触, 应力随应变急剧增高, 进入密实阶段。由此推断, 泡沫试样压缩变形机理和孔的形貌有紧密联系。当试样受到应力时, 孔壁薄且曲率小的地方抗弯强度低, 这些地方的孔壁会率先发生弯曲变形使孔洞开始坍塌直至闭合, 而孔壁的弯曲变形过程中又可能会使周围孔壁的曲率减小, 从而引发周围的孔一同变形, 这些协同变形的区域就成为了变形带 (图 5 区域 2 和 3), 由于试样内部各个地方的孔壁厚度存在差异, 较厚的孔壁抗弯强度更高, 厚孔壁的支撑作用能引起应力的重新分布, 使得孔壁的弯曲变形不会沿着固定方向进行, 改从其他孔壁抗弯强度较弱的地方进行, 因此, 试样在变形过程中会出现多个变形带的不均匀变形。

图 6a 为不同孔隙率泡沫青铜试样的压缩应力-应变曲线, 由图可知, 泡沫青铜的压缩应力-应变曲线均具有明显的 3 个阶段, 即, 线性阶段、塑性屈服平台阶段和致密压实阶段。图 6 中孔隙率高的试样的各个变形区比较明显, 孔隙率低的试样在线性变形区对应的应力应变曲线的斜率较大, 孔隙率高的试样, 对应的应力应变曲线斜率较小。图中各条曲线均较为平滑, 说明试样内部孔结构良好, 孔分布比较均匀。屈服平台应力随孔隙率的增加而减小, 因为试样孔隙率越低, 孔壁越厚, 加载时, 孔壁不容易倾塌, 抵抗变形的能力越强。

图 6b 为不同孔径泡沫试样的应力-应变曲线, 本实验中通过造孔剂粒径来进行控制泡沫试样的孔径, 因此泡沫试样的孔径分布范围比较狭窄, 从获得的应力应变曲线中可以看出, 当孔径为 1.5~2.5 mm 且孔分布比较均匀的情况下, 孔径大小对泡沫试样压缩应力应变曲线影响不明显。

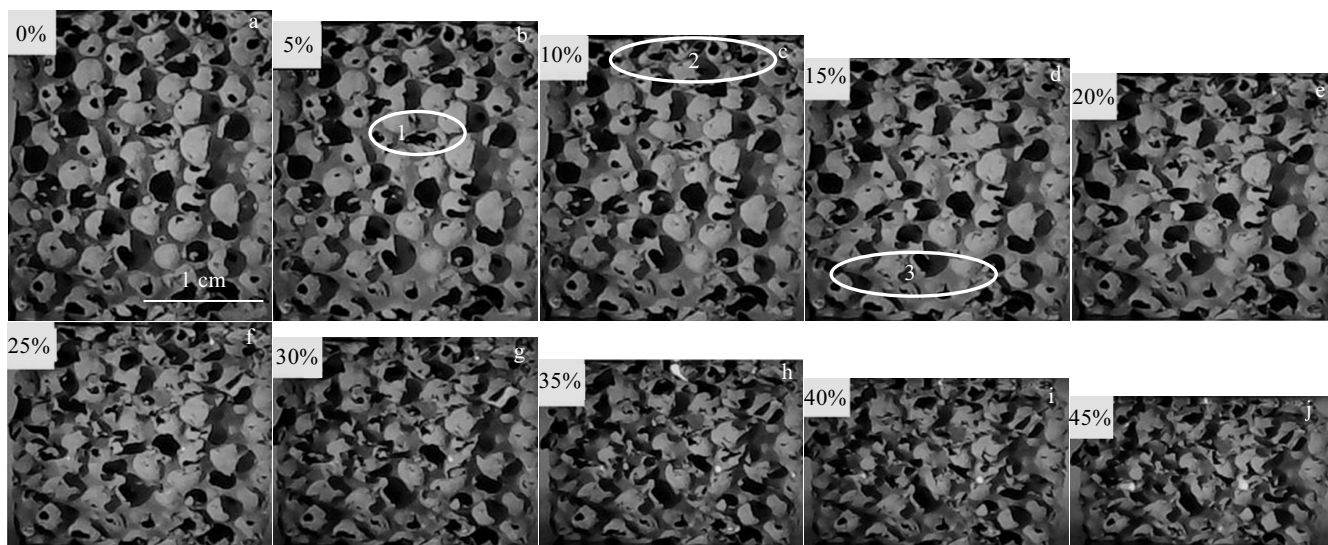


图5 压缩过程泡沫青铜的形变演化

Fig.5 Microstructures of deformation bronze foams during compression at different strains: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%, (f) 25%, (g) 30%, (h) 35%, (i) 40%, and (j) 45%

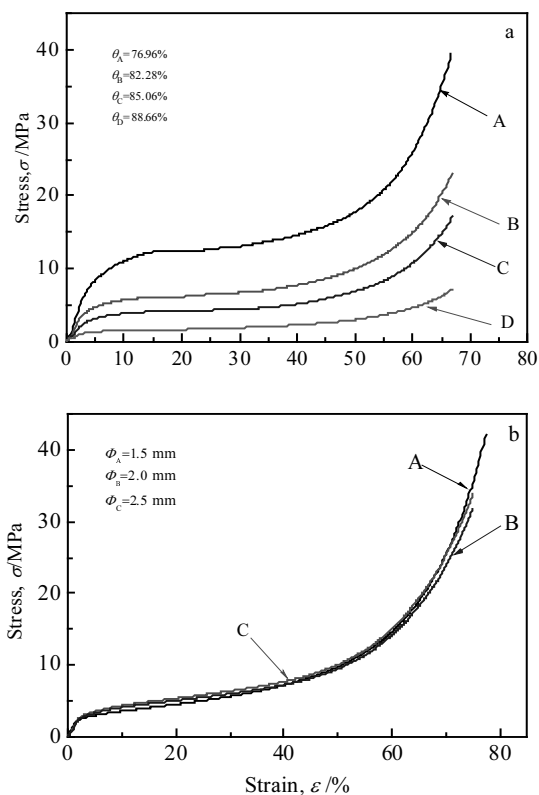


图 6 泡沫青铜的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of bronze foams with different porosities (a) and different pore sizes (b)

不同孔隙率泡沫试样的塑性屈服平台应力与孔隙率的关系满足Gibson-Ashby公式^[16]:

$$\sigma_{pl} = C \sigma_{ys} (1 - \theta)^n \quad (2)$$

式中, σ_{pl} 为塑性屈服平台应力, C 和 n 为常数, 通过曲线拟合可得 C 取值范围为0.53~0.75, n 取值为1.5, σ_{ys} 为软态青铜的屈服强度, 取值范围在130~170 MPa。泡沫试样的平台应力拟合曲线如图7所示。

2.4 吸能曲线

金属多孔材料在压缩过程中所表现出来的一个重要性质就是其具有良好能量吸收能力。能量吸收能力是表征单位体积的泡沫试样压缩到一定应变时所吸收的能量, 金属多孔材料在压缩过程中能量吸收能力取决于压缩应力-应变曲线下平台屈服区的面积。

$$W = \int_0^{\varepsilon_m} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3)$$

式中, W 代表单位体积能量吸收值, ε_m 为任意应变, σ 代表应力, 它是应变 ε 的函数。

图8中曲线明显反映出: 在到达应变密实区之前, 单位体积泡沫铜能量吸收值随应变呈线性增加的关系。当应变为50%时, 单位体积泡沫铜能量吸收值随孔隙率的增加而减小, 因为孔隙率越低, 试样的平台应力越大, 虽然平台区宽度会缩短, 但是孔隙率对平台应力的影响明显大于平台区宽度, 其对应的应力-

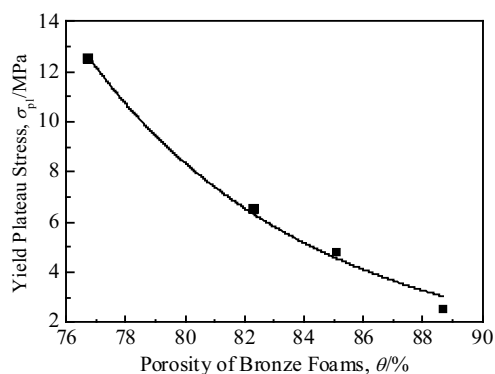


图7 不同孔隙率泡沫青铜的平台应力拟合曲线

Fig.7 Fitting curve of the plateau stress of bronze foams with different porosities

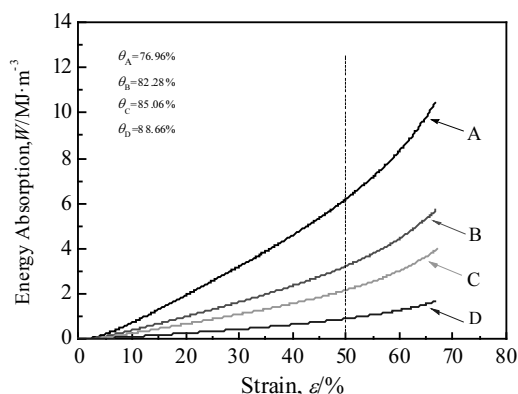


图8 不同孔隙率泡沫青铜的能量吸收和应变曲线

Fig.8 Energy absorption-strain curves of bronze foams with different porosities

应变曲线下面的面积越大。对多孔材料而言,其良好的吸能取决于适当的平台区宽度和平台应力的大小。

设定应变为50%,计算出不同孔隙率试样的对应的能量吸收值如表1,在孔径都为2.5 mm时,孔隙率为77%~89%的泡沫试样对应的能量吸收值为6.21~0.91 MJ/m³,且能量吸收值随孔隙率的减小而增加。由表1可知,在孔隙率相同时,泡沫青铜单位体积能量吸收值为泡沫铝的1.5倍左右,将单位体积换算为单位质量,可推出,单位质量泡沫青铜能量吸收值为泡沫铝的1/2左右。

泡沫材料吸能的另外一个指标是吸能效率, J. Miltz等^[18]提出吸能效率(Efficiency, E)和理想吸能效率(Ideality, I),分别定义为:

$$E = \frac{\int_0^{\varepsilon_m} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}{\sigma_m} \quad (4)$$

表1 泡沫青铜的平台应力和能量吸收值

Table 1 Plateau stress and energy absorption per unit volume of bronze foams

Samples	Bronze foams				Aluminum foam ^[17]
$\theta/\%$	76.96	82.28	85.06	88.66	84
σ_{pl}/MPa	12.58	6.55	4.82	2.56	2.9
$W/\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	6.21	3.25	2.18	0.91	1.5

$$I = \frac{\int_0^{\varepsilon_m} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}{\sigma_m \times \varepsilon_m} \quad (5)$$

式中, ε_m 为任意应变, σ_m 为 ε_m 对应的应力, σ 代表应力,它是应变 ε 的函数。 E 为吸收的能量与对应的应力之比,用来确定泡沫吸能的最佳工作状态。 I 为实际泡沫材料在压缩过程中任意应变吸收的能量与理想泡沫材料在相同应变下的吸能比值,即在任意应变之下,应力-应变曲线所围成的面积与矩形面积之比,用来反映真实材料与理想吸能材料的接近程度。在缓冲器设计和选材方面,吸能效率 E 和理想吸能效率 I 可以确定材料的最佳吸能点并给出关于材料吸能性能优劣的评价标准。

图9为不同孔隙率的泡沫试样的吸能效率 E - σ 曲线,由图可知,随孔隙率的下降,最大吸能效率有所提高,当孔隙率由89%降低至77%时,最大吸能效率由原来的0.31升高为0.35,提高了近4%,吸能效率最高点对应的应力值按孔隙率降序排列依次为3.2, 6.3, 9.7, 18.5 MPa。此时的应力值与泡沫材料的致密压实应力比较接近。泡沫材料在最大吸能效率下工作时,吸能性能能够得到最充分的发挥。

图10为4种泡沫材料的理想吸能效率 I - σ 曲线,显示最大吸能效率 I 均接近0.82,且最大 I 值对应的应力值按密度降序排列依次为13.1, 6.7, 4.5, 2.1 MPa,

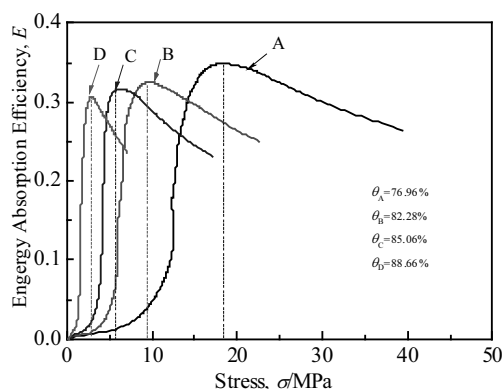


图9 不同孔隙率泡沫青铜的吸能效率和应力曲线

Fig.9 Energy absorption efficiency-stress curves of bronze foams with different porosities

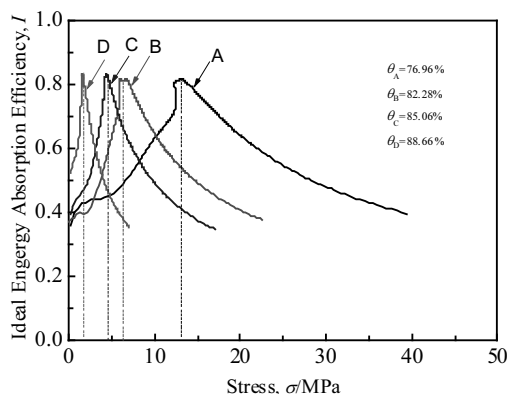


图 10 不同孔隙率泡沫青铜的理想吸能效率和应力曲线

Fig.10 Ideal energy absorption efficiency-stress curves of bronze foams with different porosities

近似为各泡沫材料的平台应力。从理想吸能效率角度来评价材料吸能性能的优劣,可以认为4种不同孔隙率的泡沫试样均为性能优良的吸能材料。

3 结 论

1) 采用粉末烧结溶解法成功地制备出了孔隙率为70%~90%,孔径1~3 mm的泡沫青铜试样,所制备的试样具有孔径分布均匀,孔隙率较高,孔形状好,通孔等特点。

2) 实验采用的造孔剂 CaCl_2 是一种比较理想的固态造孔剂,通过造孔剂的体积分数和直径可以实现对试样孔隙率和孔径大小的控制。

3) 在孔径相同的条件下,孔隙率为77%~89%的泡沫青铜所对应塑性屈服平台应力为12.6~2.6 MPa,塑性屈服平台应力随着孔隙率的升高而降低。在孔隙率相同时,泡沫青铜的孔径大小对线性变形区的应力影响不大。

4) 当应变量为50%,孔隙率为77%~89%时,单位体积泡沫青铜的能量吸收值范围为6.21~0.91 MJ/m³。泡沫青铜的最高理想吸能效率都接近为0.82,这说明泡沫青铜是一种理想的吸能材料。

参考文献 References

[1] Yuan W, Tang Y, Yang X J *et al. Applied Energy*[J], 2012, 94:

309

- [2] El-Hadek M A, Kaytbay S. *International Journal of Mechanics and Materials in Design* [J], 2008, 4(1): 63
- [3] Nam D H, Kim R H, Han D W *et al. Electrochimica Acta*[J], 2012, 66: 126
- [4] Ji K J, Xu C, Zhao H H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 248: 307
- [5] Zhang Qiuli(张秋利), Yang Zhimao(杨志懋), Ding Bingjun(丁秉钧). *Nonferrous Metals*(有色金属) [J], 2009, 61(1): 30
- [6] Xiao Jian(肖建), Qiu Guibao(邱贵宝), Liao Yilong(廖益龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1724
- [7] Du H, Qi J Z, Du S Q *et al. Journal of Materials Processing Technology* [J], 2010, 210 (11): 1523
- [8] Chen Wenge(陈文革), Luo Qiwen(罗启文), Zhang Qiang(张强) *et al. Materials For Mechanical Engineering*(机械工程材料) [J], 2007, 31(7): 42
- [9] Wu Cheng (吴成), Qiao Guanjuan(乔冠军), Wang Hongjie(王红洁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(4): 722
- [10] Zhao Y Y, Sun D X. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(1): 105
- [11] Wang Qingzhou(王清周), Li Nuo(李诺), Wang Qian(王倩) *et al. Materials For Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2011, 35(4): 53
- [12] Zhao Y Y, Fung T, Zhang L P *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 52(4): 295
- [13] Bekoz N, Oktay E. *Materials and Design*[J], 2014, 53: 482
- [14] Bekoz N, Oktay E. *Materials Science and Engineering A* [J], 2013, 576: 82
- [15] Aydoğmuş T, Bor S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 478(1-2): 705
- [16] Ashby M F, Evans A G, Gibson L J *et al. Metal Foams: A Design Guide*[M]. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann Press, 2000: 53
- [17] Yu Haijun, Guo Zhiqiang, Li Bing *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2007, 454-455: 542
- [18] Miltz J, Gruenbaum G. *Polymer Engineering and Science*[J], 1981, 21 (15): 1010

Microstructure and Mechanical Properties of Bronze Foams Prepared Using CaCl_2 as Space Holder

Xie Bo, Zhou Yun, Guo Kunshan, Zhong Hao, Zuo Xiaoqing
(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Open cell bronze foams were fabricated by sintering and dissolution process (SDP), with bronze powder as the starting material and calcium chloride as the space holder. The bronze foams with porosity ranging from 70% to 90%, and cell size from 1 to 3 mm were produced by varying the volume fraction and the size of the space holder. The relation between the volume fraction of the space holder and the porosity of bronze foams was investigated, and the effects of porosity and pore size on the mechanical properties of bronze foams were also studied. The pore structure, phase composition and microstructure of bronze foams were analyzed. The results show that plateau stress of bronze foams increases with the decrease of porosity, and it is in the range from 12.6 to 2.6 MPa with the porosity between 77% and 89%. The energy absorption per unit volume (W) of bronze foams with the porosity between 77% and 89% is in the range of 6.21~0.91 MJ/m³ when the strain is 50%. The maximum ideality energy absorption efficiency is about 0.82. All the results indicate that the bronze foam is a kind of energy absorption material.

Key words: bronze foam; CaCl_2 ; powder metallurgy; mechanical properties

Corresponding author: Zhou Yun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-63386663, E-mail: zyuncrystal@yahoo.com