

Y 含量对 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 合金非晶形成能力及力学性能的影响

王 远^{1,2}, 詹肇麟², 于晓华², 张 玲²

(1. 西南林业大学, 云南 昆明 650224)

(2. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘 要: 采用高真空电弧熔炼喷射成形法制备 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x(x=3\sim 8)$ 大块非晶合金。采用 X 射线衍射分析、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、压缩试验和硬度试验分别研究 Y 含量对合金的非晶形成能力、显微组织、断口形貌及力学性能的影响。结果表明: Y 含量对合金系的非晶形成能力和力学性能有显著影响, 4 at%~7 at% Y 含量试样由完全非晶组织构成, 其过冷液相区 ΔT_x 为 56~71 K, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 为 0.665~0.678, 但在 3 at% 与 8 at% Y 含量试样非晶基体中出现了极少量结晶组织。大块非晶具有较好力学性能, 其抗压强度为 1803~1899 MPa, 维氏硬度为 5.22~5.39 GPa, 且具有较强非晶形成能力的试样相应地具有较好的力学性能。大块非晶在压缩中以纯弹性变形方式发生脆性断裂, 断口光滑平整, 为典型脉络状花纹。

关键词: Zr 基大块非晶; 非晶形成能力; 力学性能; 断口行为; 钇(Y)

中图分类号: TG166; TG139.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0427-06

美国和日本科学家在 20 世纪 90 年代制备出大块非晶合金^[1], 因其具独特优异的物理及机械性能, 已引起科学界的广泛兴趣^[2,3]。经过多年的相关研究, 相继开发出 Zr、Fe、Co、Ni、Mg、La 和 Pd 基等大块非晶材料^[4,5]。Zr 基大块非晶具有高强度、高弹性、高硬度、耐磨损等一系列优异力学性能和良好的物理化学性能^[6,7], 如低热膨胀系数、优异的耐腐蚀性^[8], 且 Zr 基合金系具有很强的非晶形成能力和较宽的过冷液相区^[9], 能用不太复杂的设备较容易地制备出质量较好的块体非晶。因此, Zr 基大块非晶是目前研究得最多的大块非晶合金系之一。微合金化可以显著增强合金系的非晶形成能力和热稳定性, 大量研究表明^[10,11], 合金元素添加量在 5%at 以下时, 一般能提高合金的非晶形成能力, 如 Zr-Cu-Al 基合金中加入适量的 Si 可以显著提高其非晶形成能力。稀土元素 Y 是改善合金的非晶形成能力和制备大块非晶合金的主要添加元素之一, 如在 Fe 基^[12]、Cu 基合金系中^[13], 加入 Y 对非晶形成能力有明显的改善作用, 在 Zr-Cu-Al-Ni 合金系中, 加入 1 at%~4 at% Y 元素, 可有效抑制 Zr_2Ni 沉积相的形成, 使体系非晶形成能力提高。

综上, 本实验以 Y 代替 Zr-Cu-Al-Ni 合金系中的有

毒元素 Ni, 开发不含有毒元素的 Zr 基无 Ni 型基大块非晶, 并系统地研究 Y 含量对 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x(x=3\sim 8)$ 合金系的非晶形成能力、显微组织及力学性能等的影响。

1 实 验

将 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x(x=3\sim 8)$ 合金系的原子分数换算成质量分数。把纯度高于 99.99% 的 Zr、Cu、Al 及 Y 块体破碎成细小颗粒, 2 次在丙酮中超声清洗后吹干。以单个试样总质量为 20 g 计算各组元质量, 并用感量为 0.001 g 的电子天平称量。

在高真空高频感应熔炼铜模喷铸设备内熔炼母合金及制备直径 4 mm 的棒状合金试样。抽炉内真空至 1.5×10^{-3} Pa 以上后, 充入高纯氩气, 开启电源熔炼母合金, 当母合金完全熔融后, 冷却并翻转, 反复熔炼 3 次。随即把母合金铸锭移至喷铸熔炼坩埚, 快速加热使其熔融, 母合金液在气压差的作用被喷射到铜模内, 急冷形成棒状试样。

相分析使用 Cu 靶 D/max-3B 型 XRD 仪, 扫描范围 20°~90°, 步宽 0.02°。热分析采用 STA409PCLuxx 型热重+差热+差示扫描量热分析仪, 分析质量取 20 mg, 升温速率 10 K/min, 加热温度至 950 K。合金试

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51301144); 云南省教育厅卓越青年教师特殊培养项目 (51400672)

作者简介: 王 远, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 硕士生导师, 西南林业大学机械与交通学院, 云南 昆明 650224, 电话: 0871-63862648, E-mail: wyuan88@126.com

样的显微组织及断口形貌在 JSM5600-LV 扫描电镜中进行观察。

制备高径比 2:1 的试样, 以 0.1 mm/min 的下压速度在 CSS-44100 型电子万能试验机进行压缩力学试验, 以测定试样抗压强度 σ_b 及相对压缩率 ϵ 。

使用 HVT-1000 型图像处理显微硬度计测试试样的维氏硬度, 载荷 1000 g, 加载时间 15 s。

2 实验结果

2.1 合金的非晶形成能力

图 1 为 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ ($x=3\sim 8$)合金系的 XRD 分析结果。由图可见, 3 at%~8 at%Y 含量试样的 XRD 图谱均呈现出非晶合金典型的特有 X 衍射特征, 仅在衍射角约 38° 时, 出现 1 个宽泛的, 强度较弱的弥散峰, 而在其它的衍射角度, 无任何尖锐的、高强度的晶体衍射峰。在 3 at%Y 含量试样的弥散衍射峰出现 1 个相对较强的衍射峰及在衍射角约 70° 处出现 1 个较弱结晶峰, 但在其它衍射角上无晶体衍射峰, 这表明在非晶合金基体上, 出现极少量结晶, 在 X 射线衍射时, 反映出结晶峰特征。在 4 at%~5 at%Y 含量试样的 XRD 衍射图谱上没有任何尖锐结晶衍射峰出现, 这表明合金试样由完全非晶构成。Y 含量增至 6 at%、7 at% 时, 试样的弥散衍射峰较为凌乱, 但未出现明显的结晶衍射峰, 这表明合金试样由非晶构成。但 Y 含量进一步增至 8 at% 时, 试样的衍射峰中出现相对较强的结晶衍射峰, 这表明非晶基体中出现了少量结晶相。

2.2 非晶合金的组织形貌

从图 2 所示的 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ ($x=3\sim 8$)大块非晶组

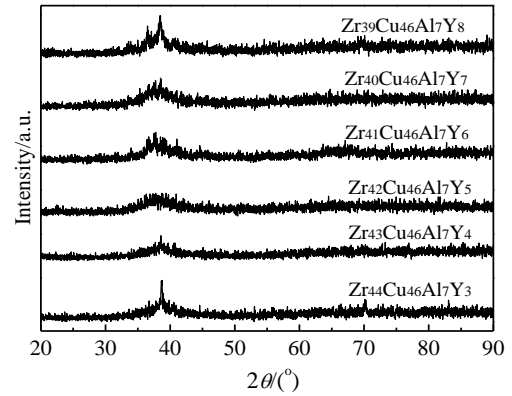


图 1 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ alloys

织形貌可以看出, 3 at%Y 含量试样的基体呈现出较为均匀的无特征组织, 但其上存在少量近似为球状(直径约 $5\sim 10\ \mu m$)的结晶组织, 如图 2a 中的箭头所指, 这表明该试样由非晶态的基体和少量结晶组织构成, 对应图 1 的 XRD 分析图谱中一定强度的尖锐峰。随 Y 含量增加, 合金的结晶现象明显减弱并消失, 形成完全的非晶态组织, 如图 2b~2e。Y 含量为 4 at% 时, 试样的结晶组织明显减少, 仅在个别区域内可以看到直径约 $3\sim 5\ \mu m$ 的结晶组织, 如图 2b 所示。Y 含量为 5 at%~7 at% 时, 试样的基体均匀致密, 其上无任何晶界、晶粒等, 完全呈现为无特征组织, 如图 2c~2e 所示, 这表明试样由完全非晶态组织构成。但 Y 含量增至 8 at% 时, 试样的基体中又出现了少量近似为球状(直径 $3\sim 5\ \mu m$)的结晶组织, 如图 2f 所示。

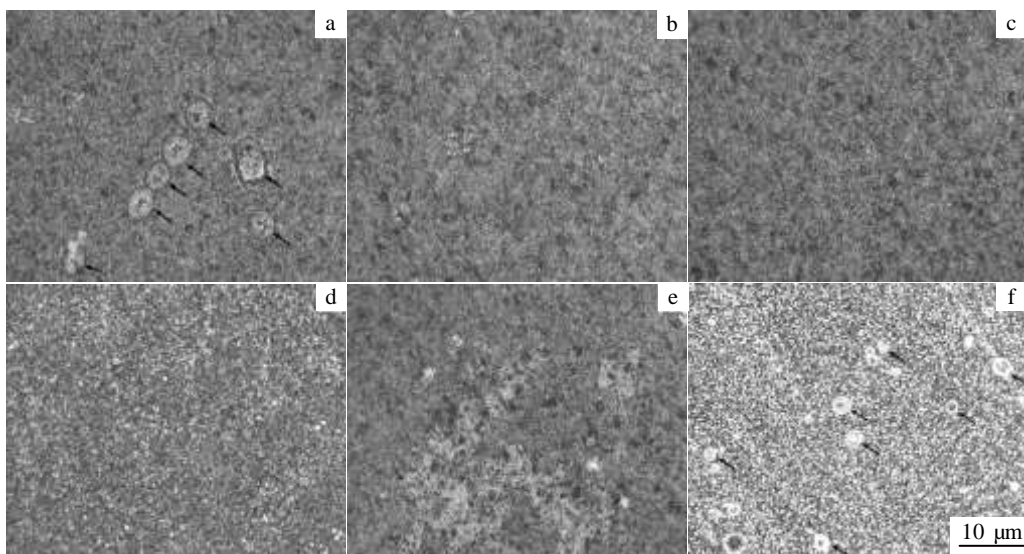


图 2 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 大块非晶的形貌

Fig.2 SEM micrographs of $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ BMGs: (a) $x=3$, (b) $x=4$, (c) $x=5$, (d) $x=6$, (e) $x=7$, and (f) $x=8$

2.3 非晶合金的热力学参数

图 3 为 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x(x=4\sim 7)$ 大块非晶试样的 DSC 曲线。不同 Y 含量非晶试样的热分析曲线上都具有明显玻璃转变特征, 即试样先发生了由玻璃转变所致的吸热反应, 紧接着是一个宽的过冷液相区, 随着加热温度升高, 在 760 K 附近出现了 1 个明显的晶化放热峰。

从 DSC 曲线分析计算所得 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 大块非晶的玻璃转变温度 T_g 、晶化起始温度 T_x 、熔化温度 T_m 、过冷液相区宽度 ΔT_x 及约化玻璃转变温度 T_{rg} 等热力学参数列于表 1。由表可见, 大块非晶的 T_g 与 T_x 随 Y 含量增加呈现出先升高后降低的变化, T_m 却从 958 K 逐渐升至 989 K。熔化温度 T_m 可以认为是合金在多元相图中液相温度最低点, Y 原子加入导致体系的熔点不断上升, 说明随 Y 原子含量增多, 合金成分在多元相图中的位置逐渐偏离多元合金成分的共晶点或深共晶点。

表征合金热稳定性和非晶形成能力的 ΔT_x 与 T_{rg} 都随着 Y 含量的增加呈现出先增后减的变化, 5 at% Y 含量试样的 ΔT_x 最大, 其值高达 71 K, 6 at% Y 含量试样的 T_{rg} 最大, 其值高达 0.678。 ΔT_x 与 T_{rg} 的最小值也分别达到 56 K 和 0.665, 均具有较大数值, 结合已有的研究可知, 4 at%~7 at% Y 含量试样都具有较好的热稳定性和较强的非晶形成能力。

2.4 非晶合金的力学性能

从图 4 所示的 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x(x=3\sim 8)$ 大块非晶在室温下的压缩应力-应变曲线可见, 不同 Y 含量试样在压缩过程中均呈现出相似的非晶合金典型的断裂特征, 即压缩应力-应变近似为线性关系, 应力达到最大抗压强度时, 试样发生突然断裂, 试样断裂前均未发生屈服及塑性变形, 这表明它们都以纯弹性方式发生变形后产生突然的脆性断裂。

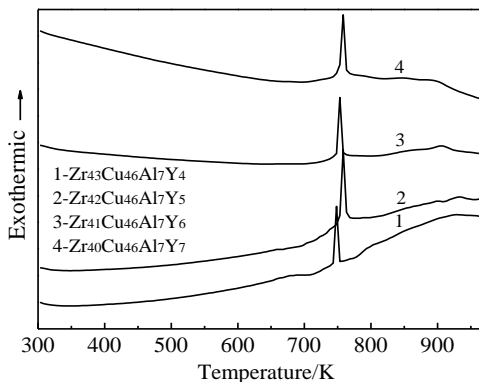


图 3 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 大块非晶的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ BMGs

表 1 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 大块非晶合金的热力学参数

Table 1 Thermodynamics parameters of $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ BMGs

BMGs	T_g /K	T_x /K	T_m /K	ΔT_x /K	T_{rg}
$Zr_{43}Cu_{46}Al_7Y_4$	645	712	958	67	0.673
$Zr_{42}Cu_{46}Al_7Y_5$	650	721	969	71	0.671
$Zr_{41}Cu_{46}Al_7Y_6$	667	735	984	68	0.678
$Zr_{40}Cu_{46}Al_7Y_7$	658	714	989	56	0.665

在 3 at% 和 8 at% 含量试样的压缩应力-应变曲线上出现了轻微的锯齿形状, 说明压缩载荷出现波动, 结合 XRD 分析和大块非晶显微组织观察可知, 这 2 种 Y 含量试样的基体中存在极少量的结晶组织。即非晶基体上存在极少量的晶粒或晶界等晶格缺陷, 在压缩变形中, 这些缺陷的塌缩弥合使应力产生突然松弛, 从而导致引起应力波动, 反映为应力-应变曲线上微小锯齿状。

$Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x(x=3\sim 8)$ 大块非晶的压缩实验力学指标及其维氏硬度 HV 列于表 2。可见, 大块非晶的抗压强度、压缩应变及维氏硬度都随着 Y 含量的增加出现先增后降的变化。其中, 抗压强度从 1803 MPa

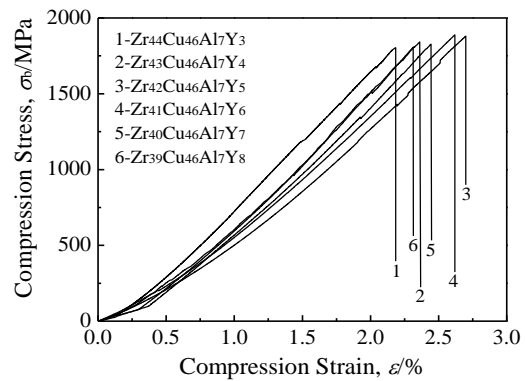


图 4 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 大块非晶的压缩应力-应变曲线
Fig.4 Compression stress-strain curves of $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ BMGs

表 2 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 大块非晶的力学性能

Table 2 Mechanical properties of BMGs of $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$

BMGs	Load/kN	σ_b /MPa	ϵ /%	HV/GPa
$Zr_{44}Cu_{46}Al_7Y_3$	22.46	1803	2.18	5.22
$Zr_{43}Cu_{46}Al_7Y_4$	23.04	1841	2.36	5.31
$Zr_{42}Cu_{46}Al_7Y_5$	23.37	1872	2.70	5.34
$Zr_{41}Cu_{46}Al_7Y_6$	23.61	1899	2.61	5.39
$Zr_{40}Cu_{46}Al_7Y_7$	22.82	1827	2.45	5.30
$Zr_{39}Cu_{46}Al_7Y_8$	22.59	1807	2.31	5.28

增至 1899 MPa (Y=6 at%)后降至 1807 MPa, 波动幅度为 5.06%; 压缩应变从 2.18%增至 2.70% (Y=5 at%)后降至 2.31%, 波动幅度为 19.3%; 维氏硬度从 5.22 GPa 增加 5.39 GPa (Y=6 at%)后降至 5.28 GPa, 波动幅度为 3.15%。随着 Y 含量增加, 合金系的非晶形成能力先增后减, 3 at%与 8 at%Y 含量试样的 XRD 分析图谱上出现极少量结晶峰, 非晶基体显微组织中存在极少量结晶相, 这些晶态相的存在是导致其力学性能降低的主要原因, 通常同成分合金非晶态组织的强度及硬度都高于其晶态组织的。

2.5 非晶合金的断口形貌

$Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ ($x=4\sim 7$) 大块非晶在压缩过程中, 均沿与压缩方向约成 45° 角方向脆性断裂成大块, 断口显微组织形貌如图 5 所示。可见, 宏观断面光滑平整, 有典型均布的脉络状花样, 这些脉络状花样与剪切带的扩展方向对应, 表明大块非晶的断裂是在滑移面内发生纯剪切的变形过程。

在 4 at%Y 含量试样的断口组织中的较宽平行脉络之间, 包含大量均匀、细小的络脉状断痕, 见图 5a 中箭头所指, 这是非晶合金在不同的断裂阶段所形成。变形初期, 在非晶基体内部的非致密区域, 微裂纹弱区首先沿与压缩方向约成 45° 角方向发生滑移, 产生局部断裂, 形成较大尺度的平行脉络状花纹。随后的变形中, 非晶基体的致密区域发生变形, 开始滑移,

当变形达到一定程度时, 发生均匀断裂, 形成了均匀尺度较小的脉络状花纹, 其脉络方向与较大尺度的脉络花纹方向一致。5 at%和 6 at%Y 含量试样的断口组织主要由尺度较小的脉络状花纹组成, 如图 5b 和 5c 所示, 表明大块非晶的断裂行为较为均匀。这是由于 Y 含量为 5 at%和 6 at%的合金具有较强的非晶形成能力和较均匀的非晶组织, 其内部缺陷较少, 组织较为均匀致密, 因而在压缩中表现出均匀断裂特征。7 at%Y 含量试样的断口组织为均匀的脉络状花样, 但尺度相对较大, 仍表现为典型的脆性断裂特征, 如图 5d 所示。

3 分析与讨论

Y 加入到 Zr-Cu-Al 中, 合金体系混乱度与组位熵提高, 生成焓降低, 使合金熔体从液态转变为固态时的 Gibbs 自由能降低。同时, Y 的加入使合金体系组元原子的堆垛结构更紧密, 液态原子扩散困难, 有效地抑制了合金熔体急冷中的形核与晶核长大, 这两个方面都有利于合金熔体形成非晶态。Y 比 Zr、Cu 及 Al 对 O 具有更强的亲和力, 在热力学上将优先发生反应, 而 O 又使合金系的非晶形成能力显著降低^[14,15]。因而, 即使加入微量的 Y 都能扮演氧吸附剂的角色, 有效消除熔炼及喷铸成形中氧的不利影响, 抑制异质形核, 提高体系的非晶形成能力。

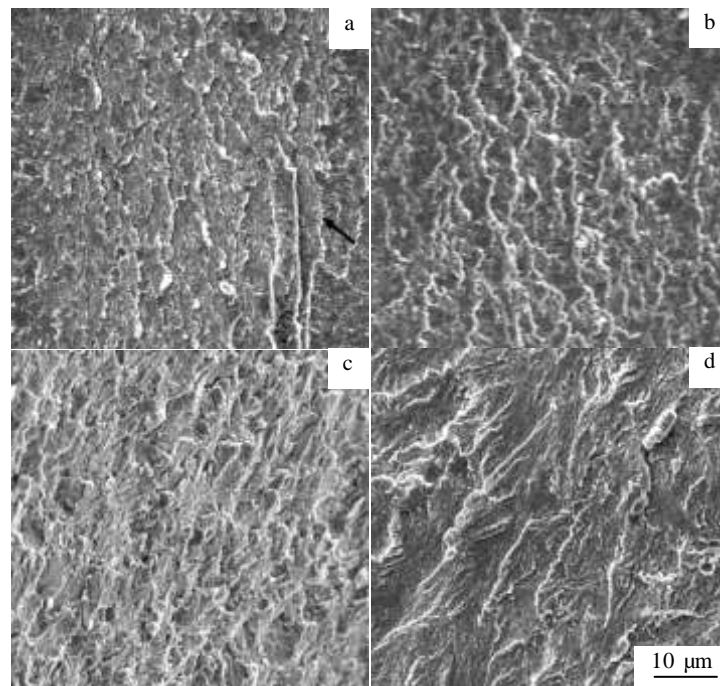


图 5 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 大块非晶合金的断口形貌

Fig.5 Fractured surfaces of $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ BMGs: (a) $x=4$, (b) $x=5$, (c) $x=6$, and (d) $x=7$

在 Zr-Cu-Al-Y 合金系中, Zr-Cu、Zr-Al、Cu-Al、Cu-Y 及 Al-Y 之间的负混合焓分别为-23、-44、-8、-22 及-31 kJ/mol^[16]。体系组元间如此低的负混合焓增强了元素间的相互作用, 避免了长程有序结构的产生, 同时产生了具有更大的负混合热的新原子对, 这一过程导致体系的拓扑化和短程有序化^[17]。在低的原子扩散率下, 增大了过冷液体的堆垛密度, 增强过冷液体的稳定性, 抑制了晶相析出, 有利于形成非晶结构。

在 Zr-Cu-Al-Y 合金系中, 组元间的最大原子半径差(Cu/Y)高达 38.5%, 最小原子半径差(Zr/Y)也为 11.0%。巨大的原子半径差使非晶堆积紧密, 原子跃迁困难, 体系的能量处于低水平, 过冷液相区粘滞系数大, 体系复杂度增大, 元素间的固溶度被限制, 体系形成临界晶核就需要更大的能量起伏和成分起伏。而且, 组元不同大小原子的相互匹配, 使合金产生了很强的原子错配, 达到了拓扑学结构^[14], 一种相对稳定的结构。同时结合 Inoue 的研究结果^[18], 组元间具有较低负混合焓及较大原子半径差时, 能形成更紧密的随机堆垛结构, 固/液界面能增大, 结晶形核及原子重排变得困难, 从而有利于合金熔体形成非晶态。

非晶合金基体内无点、线及面晶格缺陷, Zr、Cu、Al 及 Y 组元原子适配、错配及较强的原子群密度, Y 与 Cu、Zr 及 Al 之间均具有较强的键合力, 这些都使 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 大块非晶抵抗变形的能力增强, 即表现出较高的抗压强度及维氏硬度, 低塑性及韧性, 压缩中以纯弹性变形方式沿与压缩方向约成 45°角方向发生脆性断裂。并且, 具有较强非晶形成能力合金基体内的组织缺陷越少, 其强度及硬度也就越高, 所以 6 at%Y 含量试样在体系中具有最高的抗压强度及维氏硬度, 发生均匀脆性断裂, 断口脉络状花样细小。

4 结 论

1) Y 含量对 $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 合金的非晶形成能力有显著影响, Y 含量 3at%~8at%时, 能制备直径 4 mm 的大块非晶, 但当 Y 含量小于 4at%或大于 7at%时, 试样 XRD 图谱中出现极少量凌乱结晶峰, 非晶基体中出现极少量结晶组织, 即其非晶形成能力相对减弱。

2) $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x(x=4\sim7)$ 大块非晶具有较好的热稳定性和较强的非晶形成能力, 其过冷液相区 ΔT_x 在 56~71 K, 约化玻璃转变温度 T_{rg} 在 0.665~0.678。Y

含量对 ΔT_x 和 T_{rg} 有一定的影响, 5at%Y 含量试样具有最大 ΔT_x , 值为 71 K, 6at%Y 含量试样具有最佳 T_{rg} , 值为 0.678。

3) $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ 大块非晶具有较高的抗压强度(1803~1899 MPa)和维氏硬度(5.22~5.39 GPa), 且具有较强非晶形成能力的试样具有较好的力学性能。压缩中, 以纯弹性变形方式发生脆性断裂, 应力-应变近似为线性关系, 断口光滑平整, 具有典型的脉络状花样。

参考文献 References

- [1] Peker A, Johnson W L. *Appl Phys Lett*[J], 1993, 63: 2342
- [2] Chen M W. *Annual Review of Materials Research*[S], 2008, 38: 445
- [3] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 4067
- [4] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 4: 279
- [5] Inoue A, Kawase D, Tsai A P *et al. Materials Science and Engineering*[J], 1994, 178: 255
- [6] Inoue A. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 279
- [7] Subhash G, Dowding R J, Kecskes L J. *Material Science and Engineering*[J], 2002, A334: 33
- [8] Raju V R, Kühn U, Wolff U *et al. Mater Lett*[J], 2002, 57: 173
- [9] Li C F, Inoue A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 325: 230
- [10] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2004, 52: 540
- [11] Yu P, Bai H. *J Non-Cryst Solid*[J], 2005, 351: 1328
- [12] Tanya A, Band M B. *Journal of Alloy and Compounds*[J], 2007, 434-435: 176
- [13] Tao Z, Kurosaka K, Inoue A. *Mater Trans JIM*[J], 2001, 42: 2042
- [14] Lu Z P, Liu C T. *A Review J Mater Sci*[J], 2004, 39: 3965
- [15] Murty B S, Ping D H, Hono K *et al. Acta Mater*[J], 2000, 48: 3985
- [16] Tanya A, Band M B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 434-435: 176
- [17] Wang Yuan(王 远), Yu Xiaohua(于晓华), Liu Zhong(刘 忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(1): 140
- [18] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. *Mater Trans JIM*[J], 1989, 30: 965

Effect of Yttrium Content on the Glass-forming Ability and Mechanical Properties of $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ Bulk Metallic Glasses

Wang Yuan^{1,2}, Zhan Zhaolin², Yu Xiaohua², Zhang Ling²

(1. Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

(2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: $Zr_{47-x}Cu_{46}Al_7Y_x$ ($x=3\sim 8$) bulk metallic glasses (BMGs) were prepared by injection in copper mould with arc melting. The effects of Y content on the glass-forming ability (GFA), microstructures, fractured surfaces and mechanical properties of the alloys were investigated by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscope (SEM), compression tests and hardness tests, respectively. Results show that Y content has an evident effect on the GFA and mechanical properties. The BMGs with 4at%~7at%Y only contain amorphous phases and possess a larger supercooled liquid region ΔT_x of 56~71 K and a better reduced glass transition temperature T_{rg} of 0.665~0.678, but very few crystalline phases appear on the BMGs with 3 at% and 8 at% Y contents. The BMGs possess better mechanical properties with compression strength of 1803~1899 MPa and Vickers hardness of 5.22~5.39 GPa, and the BMGs with better GFA correspondingly possess better mechanical properties. In compression test, brittle fracture occurs in the BMGs by pure elastic deformation way, and all fractured surfaces are flat and smooth with typical vein-like morphology.

Key words: Zr-based BMGs; GFA; mechanical properties; fracture behavior; yttrium

Corresponding author: Zhan Zhaolin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65109212, E-mail: zl_zhan@sohu.com