

选区激光熔化成形用钽粉的射频等离子体球化

毛新华, 刘 辛, 雷 超, 丁 超, 李克峰

(广东省科学院 广东省材料与加工研究所 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东 广州 510650)

摘 要: 以不规则状钠还原钽粉为原料, 采用射频等离子体球化技术制备高纯致密球形钽粉, 实现了还原钽粉的球化、致密化和纯化。研究了送粉速率、载气流量、反应室压力等工艺参数对钽粉球化率及粉体特性的影响, 并探索了球化钽粉的选区激光熔化成形适用性。结果表明: 不规则状钠还原钽粉, 经射频等离子体球化处理后可得表面光滑、内部致密、高纯低氧、球化率可达 100% 的球形钽粉。球化处理后, 钽粉粒度分布变窄。钽粉的球化率随送粉速率的增大而降低, 随载气流量的增加先升高后降低。弱负压更有利于获得较高球化率的钽粉。随着球化率的提高, 钽粉的流动性性能显著改善, 松装密度与振实密度明显提高。当送粉速率为 30 g/min, 载气流量为 5.0 L/min, 反应室压力为 82.7 kPa 时, 球形钽粉霍尔流速提高到 5.98 s/50g, 与不规则形钠还原钽粉相比, 松装密度由 3.503 g/cm³ 提高到 9.463 g/cm³, 振实密度由 5.344 g/cm³ 提高到 10.433 g/cm³, 且氧含量由 0.076% 降低至 0.0481%。另外, 射频等离子体球化钽粉具有良好的选区激光熔化成形适用性, 其试样致密度 $\rho \geq 99.5\%$, 抗拉强度 $\sigma_b = 693$ MPa, 屈服强度 $\sigma_{0.2} = 616$ MPa, 延伸率 $\delta = 28.5\%$ 。

关键词: 射频等离子体球化; 钽粉; 粉体特性; 选区激光熔化

中图分类号: TF123.7⁺3; TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2076-07

金属钽生物相容性突出, 具有弹性模量低、摩擦系数高、组织内生性及软骨传导性优异、强度高、抗腐蚀性强等特点, 是一种理想的人体骨替代材料^[1-3]。随着 3D 打印技术的快速发展与精准医疗理念的普及, 临床对个性化植入体的需求日益扩大, 3D 打印专用钽粉市场潜力巨大。然而, 钽熔点高达 2996 °C, 目前传统制粉技术制备的钽粉存在形状极不规则、氧等杂质含量高、流动性能差且粒度分布不均匀等问题, 难以满足骨科植入物 3D 打印的要求。因此, 如何获得球形致密、高纯低氧、流动性能优异且粒径分布窄的高熔点球形钽粉成为了引起业界广泛关注的关键技术难题。

射频等离子体球化技术是利用等离子体的高温特性把送入到等离子体中的不规则形状粉末颗粒迅速加热熔化, 熔融的颗粒在表面张力和极高的温度梯度共同作用下迅速凝固而形成球形粉体。等离子体具有温度高(约 10⁴ K)、等离子炬体积大、能量密度高、无电极污染、传热和冷却速度快等优点, 是制备成分均匀、球形度高、流动性好的高品质球形粉末的良好途径, 尤其在制备稀有难熔金属、氧化物、氮化物、碳化物等球形粉末方面优势明显。各国学者目前已利用射频

等离子体技术成功制备了球形钨、钼、铌等难熔金属粉体^[4-8], 而利用射频等离子体制备球形钽粉, 并将其应用于 3D 打印选区激光熔化成形的研究却鲜有报道。

本实验以不规则形状钠还原钽粉为原料, 通过射频等离子体球化技术制备球形钽粉, 研究送粉速率、载气流量、反应室压力等球化工艺参数对钽粉球化率及粉体特性的影响; 进而探索球化钽粉的选区激光熔化成形适用性, 为植入体领域中的应用提供参考和依据。

1 实 验

实验原料采用商用钠还原钽粉, 粉末粒度为 10~60 μm。原料钽粉纯度 $\geq 99.9\%$, 氧含量为 0.076%, 具体化学成分如表 1 所示。实验采用 TEKNA-40 kW 射频等离子体制粉系统对原料钽粉进行球化处理。射频等离子体球化处理采用电离能较低的惰性氩气作为中心气, 以保持等离子体弧的稳定。为提高等离子体热导率, 实验鞘气采用氩气、氦气混合气, 其流量比为 5:2。实验用氩气作为载气将还原钽粉原料经送粉探针载入等离子体高温区, 在等离子体高温和高热传导作用下, 颗粒迅速表面熔融或气化, 并快速进入球化反应室, 熔融或气化的钽在鞘气的极冷与自身表面张力

收稿日期: 2019-06-27

基金项目: 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项 (2019GDASYL-0302017); 广东省协同创新与平台环境建设专项 (2017A050501024, 2017A050503004); 广东省公益研究与能力建设专项 (2017A070701029)

作者简介: 毛新华, 男, 1984 年生, 硕士, 广东省科学院, 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650, 电话: 020-61086120, E-mail: maoxinhua4455@163.com

表 1 原料钽粉化学成分

Table 1 Chemical composition of raw Ta powder ($\omega/\%$)						
C	Ti	Cr	Fe	Mo	O	Ta
0.002	≤ 0.001	≤ 0.008	≤ 0.003	≤ 0.001	0.076	≥ 99.9

作用下自然收缩球化，制得球形钽粉。具体实验参数见表 2。为探索球化钽粉的选区激光熔化成形适用性，采用 EOS M290 设备开展钽的 3D 打印成形实验，成形基板采用 Ti6Al4V 钛合金，预热温度约 100 °C，成形激光功率 200 W，扫描速度 650 mm/s，铺粉层厚 20 μm ，扫描间距 80 μm ，层间夹角 67°。

采用化学分析、O-3000 型氧氮测定仪等检测粉末的化学成分及氧含量。利用 BT-100/300 型粉体密度测量仪、BT-200 型霍尔流速计、马尔文 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪测定粉末松装密度、振实密度、流动性能及其粒度与分布。使用 NOVA NANOSEM430 型扫描电子显微镜观察粉末表面与截面形貌、选区激光熔化成形 (SLM) 试样表面形貌。采用 Rigaku D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪 (Cu K α 辐射) 分析粉末物相结构。采用排水法测定了 SLM 试样的密度。利用 Zwick/Roell Z250 型万能试验机测定了试样的拉伸性能。

2 结果与讨论

2.1 钽粉球化前后粉体特性

图 1 是射频等离子体球化处理前后钽粉形貌。由图 1a, 1b 可知，球化后钽粉呈近规则球形、表面光滑、无卫星粉，粉末分散性能优异，球化率可达 100%。通过其截面形貌图 1c 可以看出，球化钽粉因射频等离子体高温、高能量密度特性，熔融充分，内部致密，未发现明显的空心颗粒与残留气孔等缺陷。

图 2 所示为钽粉球化前后的激光粒度分布。由图可知，原料钽粉粒度主要分布在 10~60 μm 之间，平均粒径 D_{50} 为 37.2 μm 。经等离子体球化处理后，球化

钽粉平均粒径 D_{50} 减小至 26.8 μm ，且粒度分布曲线明显变窄，粒径主要集中分布于 17~43 μm 。这是因为在钽粉球化过程中，部分细颗粒钽粉一方面在等离子体高温区发生气化、蒸发；一方面迅速熔化为液滴，在快速飞行过程中与表面熔化的较大颗粒相撞合并，形成球形颗粒，致使球化后钽粉中细颗粒数量减少^[9,10]。同时，原料中的大颗粒或由原始小颗粒团聚形成的大颗粒在球化过程中熔融较为充分，收缩成粒径更小的致密态球形钽粉，从而使得粉末粒度分布变窄。另外，图中未发现异常长大的大颗粒球形钽粉。这表明在探针送粉与球化过程中，载气对原料粉分散较为充分。

射频等离子体球化前后钽粉的 XRD 图谱如图 3 所示。由图可知，钽粉球化处理前后晶体结构均为单一的 bcc (Ta) 相，特征衍射峰分别为 (110)、(200)、(211)、(220)、(310)、(222)，未发现有 Ta₂O₅ 等氧化物或其他杂峰。这表明钽在氩气/氦气保护气氛下快速凝固，可避免二次氧化。经射频等离子体球化处理可获得高纯低氧、单相的球形钽粉。

对射频等离子体球化前后钽粉的松装密度、振实密度、流动性能以及氧含量进行测试，结果如表 3 所示。由表可见，球化处理可显著改善钽粉的流动性能，并提高钽粉的松装密度与振实密度。球化钽粉霍尔流速为 5.98 s/50g，且松装密度由 3.503 g/cm³ 提高到

表 2 射频等离子体球化工艺参数

Table 2 Experimental parameters of RF induction plasma spheroidization

Parameter	Value
Plasma power/kW	40
Center gas flow rate (Ar)/L·min ⁻¹	15
Sheath gas flow rate (Ar/He)/L·min ⁻¹	50/20
Carrier gas flow rate (Ar)/L·min ⁻¹	1~7
Powder feed rate/g·min ⁻¹	30~60
Pressure of reactor/kPa	82.7~117.2
Particle size of tantalum powder/ μm	10~60

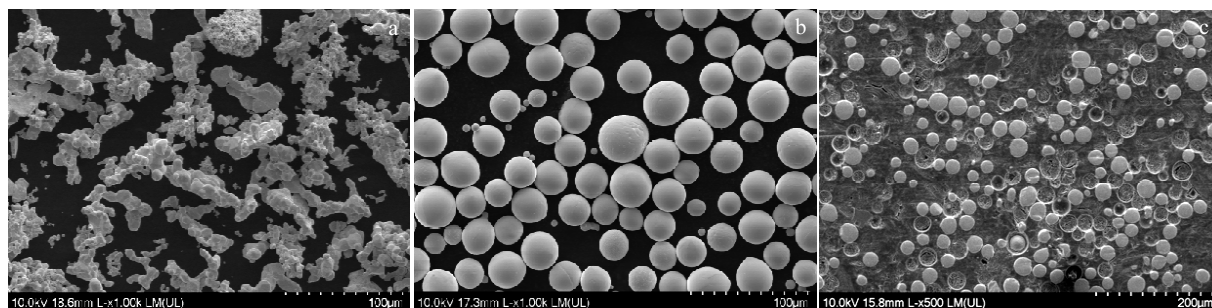


图 1 钽粉球化处理前后形貌

Fig.1 SEM images of Ta powder: (a) before spheroidization, (b) after spheroidization, and (c) cross-section of spherical Ta powder

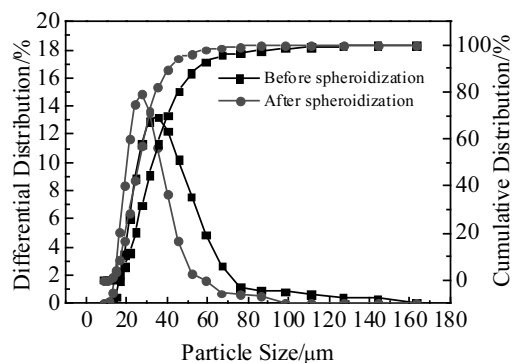


图 2 钽粉球化前后粒度分布

Fig.2 Particle size distribution of Ta powder before and after spheroidization

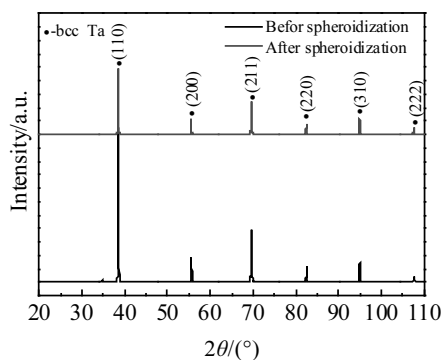


图 3 钽粉球化前后 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ta powder before and after spheroidization

表 3 钽粉球化前后的粉体特性

Table 3 Particle characteristics of Ta powder before and after spheroidization

Ta powder	Apparent density/g·cm ⁻³	Tap density/g·cm ⁻³	Flowability/s·(50g) ⁻¹	Oxygen content/%
Raw Ta	3.503	5.344	-	0.0760
Spherical Ta	9.463	10.433	5.98	0.0481

9.463 g/cm³, 振实密度由 5.344 g/cm³ 提高至 10.433 g/cm³, 增幅分别达 170.1%、95.2%。这是由于钠还原钽粉为结节不规则状, 不可避免地存在团聚和搭桥现象, 流动性能差。而随着钽粉球化率的提高, 球形颗粒之间接触面积减小, 摩擦降低, 故流动性能、松装密度、振实密度同时改善。另外, 球化处理后, 球形钽粉氧含量相较于原料粉降低了 36.7%, 这表明惰气氛下射频等离子体对钽粉有较好的纯化作用。在球化过程中, 部分高氧小颗粒钽粉由于等离子体的超高温(约 10⁴ K)特性, 发生气化、蒸发, 成形纳米钽粉,

且因 Ar 气流作用粘附于反应室内壁, 未被收集, 故球化钽粉氧含量降低。古忠涛等^[11]研究了射频感应等离子体球化处理对钽粉化学成分的影响。研究发现, 其可在一定程度上降低钽粉中 C、O、H、N 等气体杂质元素含量, 而 Ti 元素含量略有增加, 可见射频等离子体对球化粉末有一定的纯化作用, 其结果与本实验一致。

2.2 送粉速率对钽粉球化率的影响

在射频等离子体球化处理过程中, 球化工艺参数对粉末的球化率影响十分显著。在其他工艺参数一定的情况下, 不同送粉速率下球化钽粉的 SEM 形貌如图 4 所示。由图可知, 当送粉速率为 30 g/min 时(图 4a), 球化粉体呈近规则球形, 球化率可达 100%, 且分散性好、粒径分布较窄、表面光洁度高。而随着送粉速率的增大, 粉末球化率逐渐降低。当送粉速率为 50~60 g/min 时(图 4c, 4d), 非球形钽粉明显增多, 球化率分别约为 85%和 70%。

在等离子体球化过程中, 单个颗粒完全熔化所需热量 Q 可表示为^[12]:

$$Q = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho [C_p (T_m - T_0) + H_m] \quad (1)$$

其中, d 为颗粒粒径, ρ 为理论密度, C_p 为比热, T_m 为熔点, T_0 为室温, H_m 为熔化潜热。而多个颗粒完全熔化所需热量之和可表示为 $\sum_1^n Q$, 当等离子体有效热量

$Q_e \geq \sum_1^n Q$ 时, 粉末可实现完全球化。

在等离子体恒定的情况下, 其有效热量 Q_e 值不变。较低的送粉速率下, 单位时间内进入等离子体内粉末颗粒较少, 单个钽粉颗粒可获得更多的热能, 其熔融充分, 故球化率高。而随着送粉速率增大, 大量钽颗粒同时进入等离子体炬, 颗粒完全熔化所需热量 $\sum_1^n Q$ 增大, 部分颗粒吸热不足, 熔融不充分, 且颗粒间碰撞加剧, 造成颗粒运动轨迹杂乱, 少量颗粒偏离等离子体高温区, 导致球化率下降^[9,10]。图 4d 中颗粒 1、2 形貌与原料粉体一致, 为典型的偏离等离子体高温区粉体。颗粒 3、4、5 为典型的吸热不足, 熔融球化不充分粉体。

2.3 载气流量对钽粉球化率的影响

在射频等离子体球化过程中, 通常需要利用载气将原料粉末注入等离子体高温区。载气流量大小直接影响原料颗粒射入等离子体高温区的速度和粉体分散状态, 进而决定了颗粒在等离子体内的滞留时间、运动轨迹与分散状况。图 5 是不同载气流量下球化钽粉的 SEM 形貌。由图可知, 钽粉的球化率随载气流量的

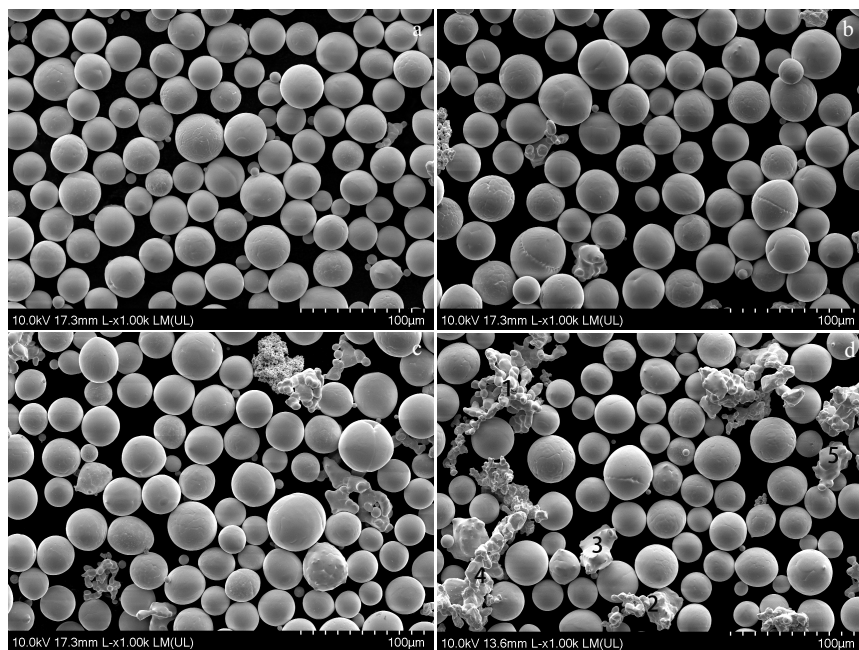


图 4 不同送粉速率下球化钽粉的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of spherical Ta powder at different powder feeding rates: (a) 30 g/min, (b) 40 g/min, (c) 50 g/min, and (d) 60 g/min

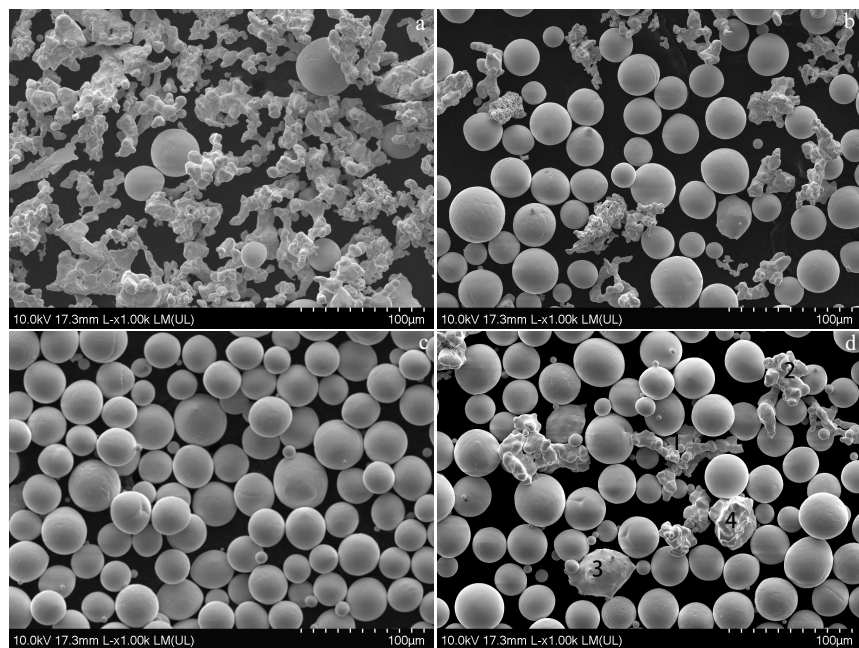


图 5 不同载气流量下球化钽粉的 SEM 形貌

Fig.5 SEM images of spherical Ta powder at different carrier gas flow rates: (a) 1.0 L/min, (b) 3.5 L/min, (c) 5.0 L/min, and (d) 7.0 L/min

增大先升高后降低。当载气流量为 1 L/min 时，粉体球化效果差，球化率低，绝大部分粉末保持原始形貌，球化率约为 10%；当载气流量为 3.5、7.0 L/min 时，球化率约为 65%；而当流量为 5.0 L/min 时，粉末球化

效果明显改善，球化率可达 100%。

适量流量的载气将不规则钽粉携带进入等离子高温区可使团聚的粉末以更为分散状态进入等离子高温区，利于粉体的球化处理。对于原始形貌呈结节不规

则状、易团聚且松比低的原料钽粉,载气流量过小(≤ 3.5 L/min),粉末不能较为顺畅地经过等离子高温区,粉末极易堵塞气路,且团聚粉体分散不足,粉体球化率低。而载气流量过大(7.0 L/min)时,钽粉进入等离子体初始速度显著增大,颗粒在高温区滞留时间缩短。而较快的速度导致颗粒间碰撞更加强烈,颗粒运行轨迹越紊乱,分散效果较差,且存在部分颗粒未完全熔融而直接逃逸等离子体高温区现象,最终降低了粉末的球化率^[13]。图 5d 中颗粒 1、2 为典型的未球化粉体,而颗粒 3、4 为未完全熔融而直接逃逸等离子体高温区粉体。

2.4 反应室压力对钽粉球化率的影响

图 6 是不同反应室压力下球化钽粉的 SEM 形貌。由图可知,反应室压力在 82.7、103.4 kPa 时,钽粉球化效果相当,粉体球化率可达 95% 以上。而当反应室压力升高至 113.8 kPa 时,粉末球化效果明显恶化,类原料颗粒显著增多,球化率约为 50%。这是因为在其他工艺参数一定时,弱负压(82.7 kPa)下,等离子体火

焰被拉长,高温区变大,停滞时间长,钽粉吸热、熔融充分,故球化率高;而反应室压力较大(>103.4 kPa)时,有效高温区变窄,颗粒高温作用区停滞时间缩短,粉末吸热熔融不充分,导致了钽粉球化率降低^[13]。

2.5 球化率对钽粉粉体特性的影响

图 7 是不同球化率下球化钽粉的粉体特性。由图可知,随着钽粉球化率的提高,粉末的松装密度和振实密度逐渐增大,流动性能持续改善。球化率为 100% 的钽粉,与 50% 球化率钽粉相比,松装密度提高 52.2%,振实密度提升 39.2%,霍尔流速提高 100.2%,可见球化率对钽粉粉体特性影响显著。在粉末粒度及分布一定的情况下,球化率越高,粉体间接触面越小,颗粒间空隙越小,搭桥现象减少,利于获得高的松装密度和振实密度。同时,由于球化钽粉表面光滑,无卫星粉等缺陷,颗粒间机械阻力与摩擦力小,故粉末球化率越高,球形颗粒比例越大,粉末流动性越好。

2.6 射频等离子体球化钽粉的 SLM 适用性评价

图 8 是球化钽粉选区激光熔化成形(SLM)试样的

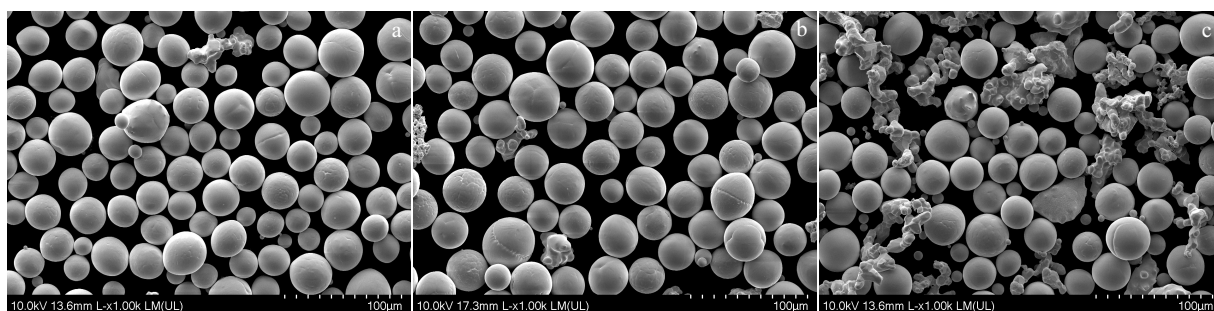


图 6 不同反应室压力下球化钽粉的 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of spherical Ta powder at different pressures of reactor: (a) 82.7 kPa, (b) 103.4 kPa, and (c) 113.8 kPa

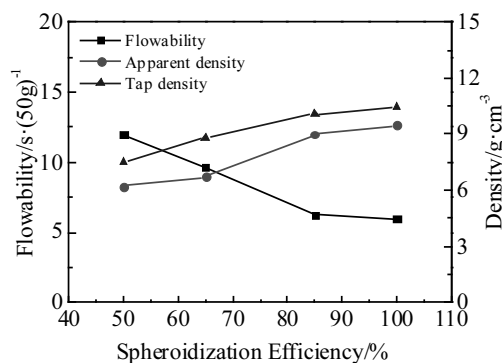


图 7 球化率对钽粉粉体特性的影响

Fig.7 Density and flowability of spherical Ta powder at different spheroidization efficiency

上表面与纵截面形貌。由图可知,钽试样表面光洁,激光扫描路径形貌特征清晰,未观察到明显的粉体球化粘附与表面微裂纹。经抛光处理后纵截面未发现有空洞、微裂纹等缺陷,呈全致密结构。实验采用排水法测试了试样的密度,其值为 16.60 g/cm³,致密度可达 99.5%。

表 4 是不同成形方法下纯钽试样的拉伸性能。由表可知,射频等离子体球化钽粉经选区激光熔化成形后可获得较优的综合力学性能,其抗拉强度 σ_b (693 MPa)、屈服强度 $\sigma_{0.2}$ (616 MPa) 为铸造、粉末冶金等传统加工方法钽试样的 2~4 倍,延伸率 δ (28.5%) 与之相当。而相较于文献[3]报道的采用不规则状 HDH 钽粉的 SLM 试样,其抗拉强度相近,屈服强度增大近 37%,延伸率提高达 13 倍。

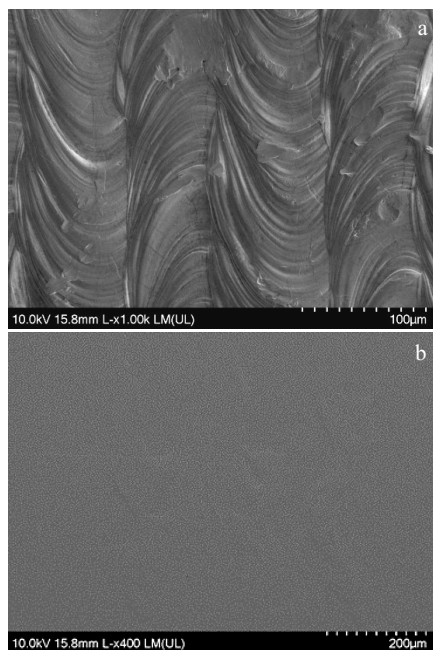


图8 SLM 试样的上表面与纵截面形貌

Fig.8 SEM images of SLM sample: (a) top surface and (b) longitudinal section

表4 不同成形方法下纯钽试样的拉伸性能

Table 4 Tensile properties of pure Ta processed by different processing techniques

Processing technique	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	Reference
SLM (Spheroidization Ta powder)	693	616	28.5	This work
SLM (HDH Ta powder)	739	450	2	[3]
Casting	205	165	40	[14]
P/M	310	200	30	[14]

Note: σ_b -ultimate tensile strength; $\sigma_{0.2}$ -0.2% yield strength; δ -elongation to failure; P/M-powder metallurgy; HDH-hydride/dehydride

3 结 论

1) 通过射频等离子体球化处理可制备出致密球形钽粉。球化钽粉球形度高、表面光滑、无卫星粉、内部致密,球化率可达100%。球化处理后,钽粉粒度分布更窄,霍尔流速可提高至5.98 s/50g,相比不规则形钽粉,松装密度由3.503 g/cm³提高到9.463 g/cm³,振实密度由5.344 g/cm³提高到10.433 g/cm³,氧含量

由0.076%降低至0.0481%。

2) 在相同工艺条件下,钽粉的球化率随着送粉速率的增加而降低,随着载气流量的增大先升高后降低,且弱负压更有利于获得高球化率的钽粉。

3) 射频等离子体球化钽粉具有良好的选区激光熔化成形适用性。SLM 试样致密度 $\rho \geq 99.5\%$, 抗拉强度 $\sigma_b=693$ MPa, 屈服强度 $\sigma_{0.2}=616$ MPa, 延伸率 $\delta=28.5\%$ 。综合力学性能明显优于铸造、粉末冶金等传统方法制备的钽材及 HDH 钽粉 SLM 制件。

参考文献 References

- [1] Black J. *Clinical Materials*[J], 1994, 16(3): 167
- [2] Thijs L, Montero Sistiaga M L, Wauthle R *et al. Acta Materialia* [J], 2013, 61(12): 4657
- [3] Zhou L B, Yuan T C, Li R D *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 707: 443
- [4] Wang L Z, Wu J J, Zhang D J. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2017, 67: 90
- [5] Yao Y, Hossain M M, Watanabe T *et al. Thin Solid Films*[J], 2008, 516(19): 6622
- [6] Wang J J, Hao J J, Guo Z M *et al. Rare Metals*[J], 2015, 34(6): 431
- [7] Jiang X L, Boulos M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(1): 13
- [8] Birger D. *Metal Powder Report*[J], 2008, 63(2): 12
- [9] Wang Jianjun(王建军), Hao Junjie(郝俊杰), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2014, 19(3): 361
- [10] Sheng Yanwei(盛艳伟), Guo Zhimeng(郭志猛), Hao Junjie(郝俊杰) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2012, 34(2): 164
- [11] Gu Zhongtao(古忠涛), Ye Gaoying(叶高英), Jin Yuping(金玉萍). *High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2012, 24(6): 1409
- [12] Hao Z H, Fu Z H, Liu J T *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2019, 82: 12
- [13] Gu Zhongtao(古忠涛), Ye Gaoying(叶高英), Liu Chuandong(刘川东) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2010, 28(2): 120
- [14] Balla V K, Banerjee S, Bose S *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(6): 2329

RF Plasma Spheroidization of Tantalum Powder for Selective Laser Melting

Mao Xinhua, Liu Xin, Lei Chao, Ding Chao, Li Kefeng

(National Engineering Research Center of Powder Metallurgy of Titanium & Rare Metals, Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Tantalum powder was prepared by RF plasma process from irregular sodium reduced tantalum powder, and spherical, pore-free powder with lower oxygen content was obtained. The effects of feeding rate, carrier gas flowing rate and pressure of reactor chamber on spheroidization efficiency and powder properties were studied. The selective laser melting process of spherical tantalum powder was also explored. The results show that tantalum powders after plasma processing possess smooth surface, high internal density, high purity and low oxygen content, and the spheroidization ratio is almost 100%. The particle size distribution becomes narrow after spheroidizing. Spheroidization efficiency decreases with the increasing of feeding rate, while increases firstly and then decreases with the increasing of carrier gas flowing rate. Meanwhile, weaker negative pressure in reactor chamber is more favorable to powder with high spheroidization efficiency. With the increasing of spheroidization efficiency, the powder flow ability, apparent density and tap density are significantly improved. When the processing parameters including the feeding rate, carrier gas flowing rate and reactor pressure were optimized as 30 g/min, 5.0 L/min, and 82.7 kPa, respectively, the Hall velocity of spherical tantalum powder reaches 5.98 s/50g, the apparent density increases from 3.503 g/cm³ of the raw material to 9.436 g/cm³ and the tap density also improves from 5.344 g/cm³ to 10.433 g/cm³. It is interesting to find that the oxygen content decreases from 0.076% to 0.0481% after the plasma process. Finally, spherical tantalum powder was proved to be compatible with selective laser melting process. The SLM parts with high relative dense ($\geq 99.5\%$) are obtained and the tensile, the yield strength and the elongation are 693, 616 MPa, and 28.5%, respectively.

Key words: RF plasma spheroidization; tantalum powder; powder properties; selective laser melting

Corresponding author: Liu Xin, Ph. D., Professor, Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, P. R. China, Tel: 0086-20-61086128, E-mail: shaneliu118@163.com