

LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的制备及其抗烧蚀性能

解静, 由思伦, 孙国栋, 李辉, 贾研, 滕程程, 谢王楠

(长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

摘要: 采用料浆浸渍结合树脂浸渍裂解法制备了含质量分数 9.73% LaB₆ 的 LaB₆-C/C 预制体, 再利用反应熔体浸渍法 (RMI) 制备了 LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料, 考察了材料的微观结构和烧蚀行为, 探究 LaB₆ 对材料抗烧蚀性能的作用机理。结果表明: 在热流密度为 2380 kW/m² 的氧乙炔焰烧蚀 120 s 后, LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 1.05×10⁻³ g/s 和 2.17×10⁻³ mm/s, 较未改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料分别降低了 74.8% 和 61.9%。烧蚀过程中, LaB₆ 发生氧化反应生成 La₂O₃ 和 B₂O₃, La₂O₃ 与 ZrO₂ 之间的固溶作用以及化学反应, 再加之液态 B₂O₃ 具有促进固相反应传质的作用, 使得材料表面形成大面积连续稳定的 ZrO₂-La₂Zr₂O₇-La_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95} 熔融态保护层, 这是材料优异抗烧蚀性能的主要原因。

关键词: 基体改性; LaB₆; C/C-ZrC-SiC; 抗烧蚀性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2828-07

高超声速飞行器的前缘、鼻锥等要承受高热流密度、快速升温和化学侵蚀的极端环境^[1-2], 这对热防护材料提出了更高的要求, 尤其需要材料在超高温下具有微烧蚀特性, 以抵抗高超声速飞行过程中气动加热引起的强烈气流。超高温陶瓷改性碳/碳复合材料 (C/C-UHTCs) 兼具 UHTCs 和 C/C 材料的优点, 具有良好的抗烧蚀性能^[3]。其中, ZrC-SiC 复相陶瓷改性 C/C (C/C-ZrC-SiC) 复合材料是一种非常有前景的抗烧蚀材料而受到广泛关注^[4-6]。研究者们^[7-9]对 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀性能及烧蚀机理进行了分析, 结果表明: 材料良好的烧蚀性能主要得益于烧蚀过程中表面形成的 ZrO₂ 覆盖层, 在一定程度上隔离了烧蚀气流进入基体的通道。但是, 该保护层对材料抗烧蚀性能的提升效果仍不尽人意, 主要原因有两点: (1) ZrO₂ 层氧渗透性较大。一方面, 烧蚀过程中气态产物的溢出致使 ZrO₂ 保护层为多孔的非致密结构。另一方面, ZrO₂ 本身具有较高的氧渗透性^[10], 1500 °C 时 ZrO₂ 的氧扩散系数约为 10⁻¹⁰ m²/s, 而 SiO₂ 的仅为 10⁻²¹ m²/s。(2) ZrO₂ 存在相变, 热稳定性差, 容易引起氧化层的破裂和脱落。因此, 如何获得致密、氧通过率低、热稳定性佳的表面氧化物保护层是进一步优化 C/C-ZrC-SiC 复合材料抗烧蚀性能的关键问题。

针对此问题, 目前在 C/C-ZrC-SiC 复合材料中鲜有研究。而类似的问题亦存在于 ZrC-SiC 或 ZrB₂-SiC 陶瓷基热防护涂层或块体陶瓷中, 研究者将目光投向稀土元素。D. D. Jayaseelan^[11]等研究了 LaB₆ 和 La₂O₃ 的添加对锆基陶瓷抗氧化性能的影响, 结果表明, 添加稀土的陶瓷氧化后形成高熔点的 La₂Zr₂O₇ 在超音速气流中与基体的粘结性好, 不容易被吹走, 更适用于超音速尖端部件。Hanzhou Liu^[12]等发现, SiC-LaB₆-ZrB₂ 烧蚀表面形成的 ZrO₂-La₂O₃-SiO₂ 自愈合能力强, 稳定性好。Y. J. Jia^[13]和姚西媛^[14-15]等将 La₂O₃ 和 LaB₆ 引入 ZrC 和 ZrB₂-SiC 涂层中, 发现该稀土化合物可以提高材料的抗氧化和抗烧蚀能力。Cunqian Fang 等^[16-17]将 LaB₆ 加入到 C/C-HfC-TaC-SiC 和 C/C-SiC-ZrB₂ 中, 烧蚀过程中形成的含镧多相氧化层可以为材料提供长时有效防护。然而, 迄今为止, 将 LaB₆ 添加至 C/C-ZrC-SiC 复合材料中的相关研究鲜有报道。

本实验采用料浆浸渍将 LaB₆ 颗粒引入多孔 C/C 坯体中, 再结合反应熔体浸渍法 (RMI) 制备出 LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料, 研究材料的微观结构和抗烧蚀性能, 探讨 LaB₆ 在 C/C-ZrC-SiC 烧蚀过程中的作用机理。

收稿日期: 2022-11-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51902028); 中央高校基本科研业务费专项基金 (300102310102, 300102312406); 陕西省重点研发计划 (2021GY-252); 陕西省自然科学基金基础研究计划 (2020JQ-372)

作者简介: 解静, 女, 1986 年生, 博士, 副教授, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061, E-mail: xiejing@chd.edu.cn

1 实 验

LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的制备流程如图 1 所示。首先, 将密度为 0.45 g/cm³ 的 2D 针刺碳毡利用化学气相沉积 (CVI) 技术致密化为 0.70 g/cm³ 的多孔 C/C 坯体。然后, 采用超声波震荡将 LaB₆ 微粉、酚醛树脂和无水乙醇 (质量比为 1:5:5) 配置成 LaB₆/酚醛树脂料浆。接着, 利用真空浸渍对 C/C 坯体进行 LaB₆/酚醛树脂料浆浸渍数小时, 取出后在 80 °C 烘干、180 °C 固化、1500 °C 氩气保护气氛下热处理。随后, 再用浓度为 50% 的酚醛树脂/乙醇溶液对含 LaB₆ 的坯体进行浸渍-固化-热处理循环工艺, 直至其密度达到 1.20 g/cm³, 称为 LaB₆-C/C 预制体, 其中 LaB₆ 的质量分数为 9.73%。最后, 在 2100 °C 氩气环境下, 以 ZrSi₂ 合金为原料对 LaB₆-C/C 预制体进行反应熔体浸渍, 便得到 LaB₆ 改性的 C/C-ZrC-SiC 复合材料, 记作 LZS。同时, 以相同的工艺 (略去 LaB₆/酚醛树脂料浆浸渍) 制备了 C/C-ZrC-SiC 复合材料作为对比, 记作 ZS。

抗烧蚀性能采用氧-乙炔烧蚀设备进行评定, 热流密度为 2380 kW/m²。氧气的压力和流量分别为 0.4 MPa 和 0.24 L/s, 乙炔的压力和流量分别为 0.095 MPa 和 0.18 L/s。试样尺寸、喷嘴直径、枪口至试样距离等参数均依照 GJB 323A-1996 进行, 烧蚀时间为 120 s。烧蚀过程中用 WGG2-323 型光学高温计测定烧蚀过程中试样表面温度。利用质量烧蚀率 (R_m) 和线烧蚀率

(R_l) 评价材料的抗氧化性能, 计算公式如下:

$$R_m = \frac{(m_0 - m_t)}{t} \tag{1}$$

$$R_l = \frac{(d_0 - d_t)}{t} \tag{2}$$

其中, m₀、m_t 分别代表试样烧蚀前后的质量; d₀、d_t 分别为试样烧蚀前后的高度; t 为烧蚀时间。

采用 D8-advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料进行物相组成分析, 采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合材料烧蚀前后的微观形貌, 并用能谱对表面进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 材料的显微结构

图 2 是 LaB₆-C/C 预制体的 XRD 图谱。由图 2 可以看出, 预制体由 C 和 LaB₆ 组成, 无其它物相, 说明在热处理过程中酚醛树脂转化为碳, 并且 LaB₆ 与碳纤维、碳基体之间未发生化学反应。LaB₆-C/C 预制体中存在大量孔隙, 这为后续 ZrSi₂ 的浸渍提供了通道和空间 (图 3)。图 3 中插图 A 为区域 A 的放大

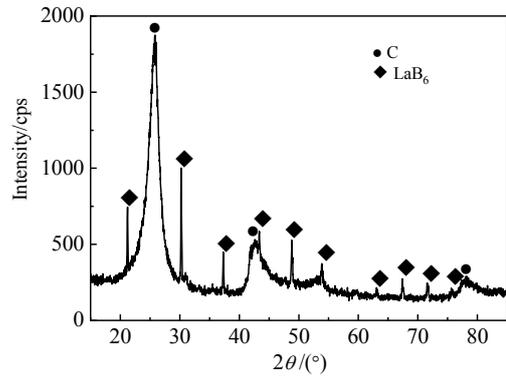


图 2 LaB₆-C/C 预制体的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of LaB₆-C/C perform

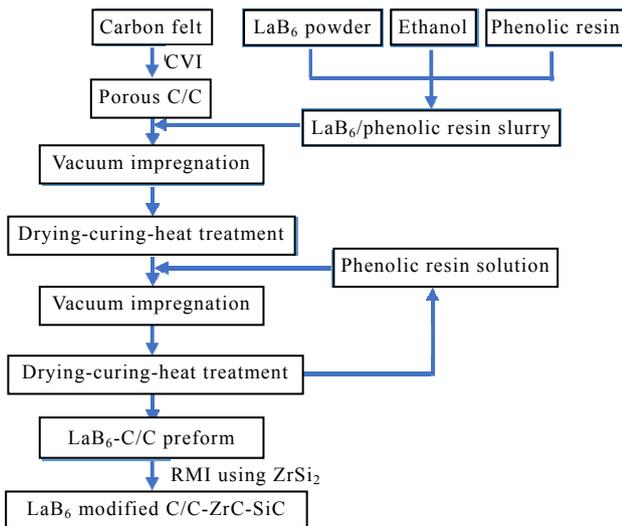


图 1 LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的制备流程

Fig.1 Schematic preparation procedures of LaB₆ modified C/C-ZrC-SiC composites

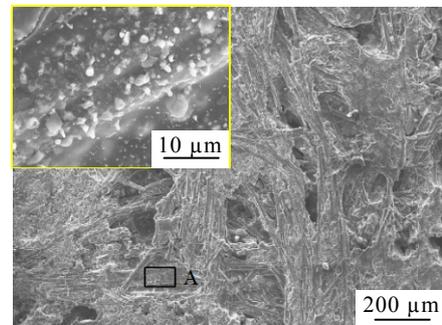
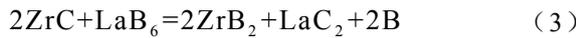


图 3 LaB₆-C/C 预制体的微观形貌
Fig.3 Morphologies of LaB₆-C/C preform

图, 可以看出 LaB_6 呈颗粒状, 均匀分散在碳基体中。

图 4 为试样 LZS、ZS 的 XRD 图谱及式 (3) 吉布斯自由能随温度的变化曲线。由图可以看出, LZS 是由 C、ZrC、SiC 以及少量的 ZrB_2 和 LaB_6 组成, 而 ZS 的主要物相为 C、ZrC 和 SiC, 均没有检测到残留的 ZrSi_2 合金。在 $2100\text{ }^\circ\text{C}$ 下, ZrSi_2 熔体渗入 $\text{LaB}_6\text{-C/C}$ 预制体的孔隙中, 并与热解碳原位反应生成 ZrC 和 SiC。同时, ZrC 与 LaB_6 发生反应 (式 3), 形成 ZrB_2 。该反应的 ΔG 在很大温度范围都为负值, 如图 4b, 表明此反应较易发生。而 XRD 中未检测到 LaC_2 , 可能是因为其含量微少^[17]。



高温下 ZrSi_2 合金具有良好的流动性和润湿性, 预制体中几乎所有的孔隙都被原位形成的陶瓷基体填充, 没有明显的空隙, 较为致密, 如图 5a 和 5b 所示。由阿基米德排水法测得的 LZS 和 ZS 的体积密度分别是 3.29 和 3.08 g/cm^3 , 开孔孔隙率分别为 2.25% 和 4.25% , LaB_6 的引入提高了材料的致密度, 可能归因于 LaB_6 的致密烧结作用^[16]。进一步观察可以发现, 陶瓷基体主要存在两种不同的相: 亮白色块状和暗灰色连续相。结合 EDS 可知, LZS 试样中白色相为 ZrC、 ZrB_2 和 LaB_6 (Spot 1), 灰色相为 SiC (Spot 2), 而 ZS 试样则是由白色 ZrC (Spot 3) 和灰色 SiC (Spot 4) 组成。

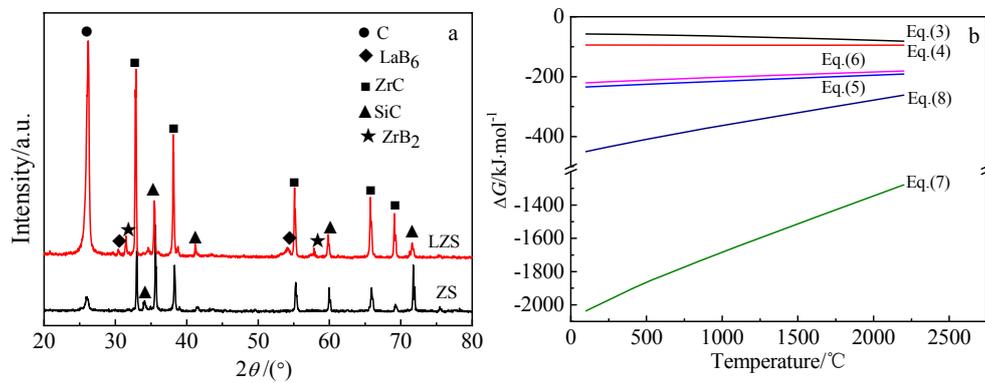


图 4 试样 LZS 和 ZS 的 XRD 图谱, 式 (3) 吉布斯自由能随温度的变化曲线

Fig.4 XRD patterns of LZS and ZS samples (a); Eq.(3) Gibbs free energies (ΔG) as a function of temperature (b)

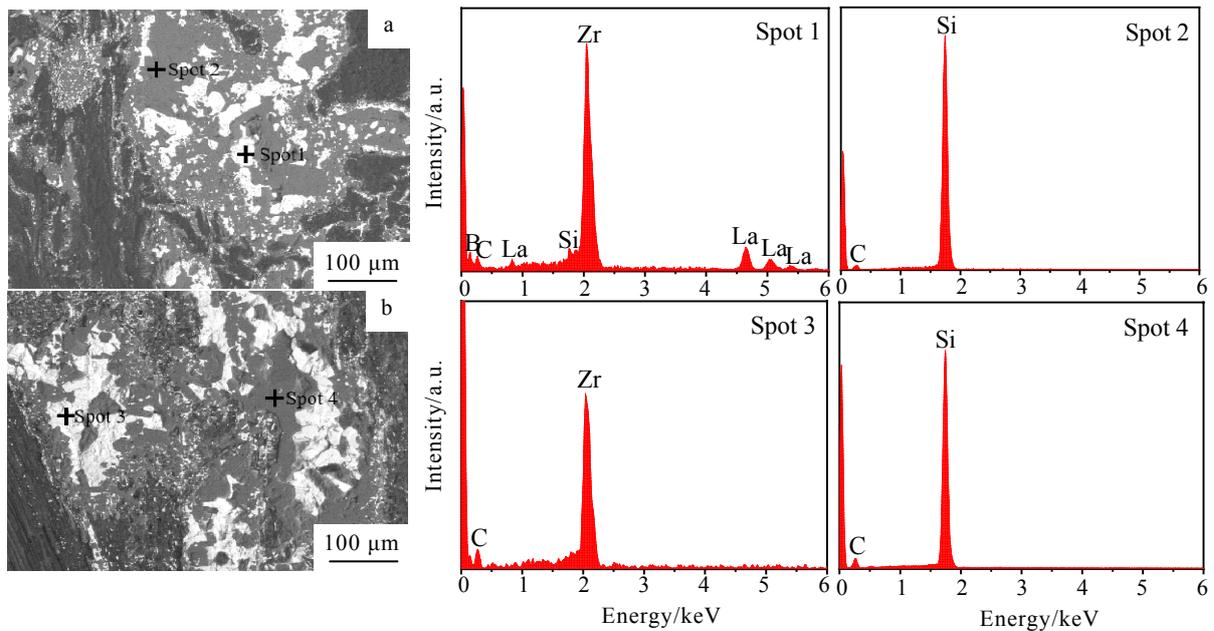


图 5 试样 LZS 和 ZS 的微观形貌和能谱分析

Fig.5 Morphologies and EDS spectra of LZS (a) and ZS (b) samples

2.2 材料的抗烧蚀性能

氧乙炔烧蚀 120 s 后, 试样 LZS 的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 1.05×10^{-3} g/s 和 2.17×10^{-3} mm/s, 均低于试样 ZS, 如表 1 所示。由此可见, LaB₆ 的加入大幅提升了 C/C-ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能, 其质量烧蚀率降低了 74.8%, 线烧蚀率降低了 61.9%。

氧乙炔焰存在温度梯度, 其焰芯直径为 5 mm, 是整个烧蚀过程中热流密度最高、气体冲刷最严苛、理化反应最丰富的区域^[18], 因此选择此区域对应的烧蚀形貌作为分析对象, 如图 6。试样 LZS 表面形成一层大小约为 2 mm×1 mm 完整的熔融态氧化膜 (图 6a), 未观测到裸露的碳纤维和碳基体, 从放大图看 (图 6b), 该氧化膜由众多晶粒烧结而成, 较为致密, 仅有少量的烧蚀过程中气体相 (CO、CO₂、B₂O₃、SiO、SiO₂) 脱出形成的小气孔。由 XRD 图谱 (图 7) 及能谱分析 (图 6 Spot 1) 可知, 该氧化膜主要为 ZrO₂、La_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95} 和 La₂Zr₂O₇。在完整氧化膜周围存在一些

“岛状”氧化物 (图 6c), 由能谱可知 (图 6 Spot 2) 其主要成分也是 Zr-La-O, 这些氧化物熔融再结晶后形成“岛状”结构。ZS 试样烧蚀表面分布着一定量不连续的熔融区域 (6d), 由放大图 (图 6e) 结合能谱分析 (Spot 3 和 Spot 4) 可观察到细小的 ZrO₂ 颗粒镶嵌在 Si-Zr-O 熔融相中。试样 LZS 烧蚀温度较 ZS 的低 100 °C (图 8), 而对比 2 组材料的烧蚀形貌可以发现, LZS 烧蚀后氧化物的晶粒尺寸、致密度远大于 ZS 试样的, 主要原因是 La 及其化合物在烧蚀过程中可以促进 ZrO₂ 晶粒的长大和烧结致密化^[19]。

表 1 氧乙炔烧蚀试样 120 s 后的烧蚀率

Table 1 Ablation rate of the samples after oxyacetylene ablation for 120 s

Sample	Mass ablation rate/ $\times 10^{-3}$ g·s ⁻¹	Linear ablation rate/ $\times 10^{-3}$ mm·s ⁻¹
LZS	1.05	2.17
ZS	4.17	5.69

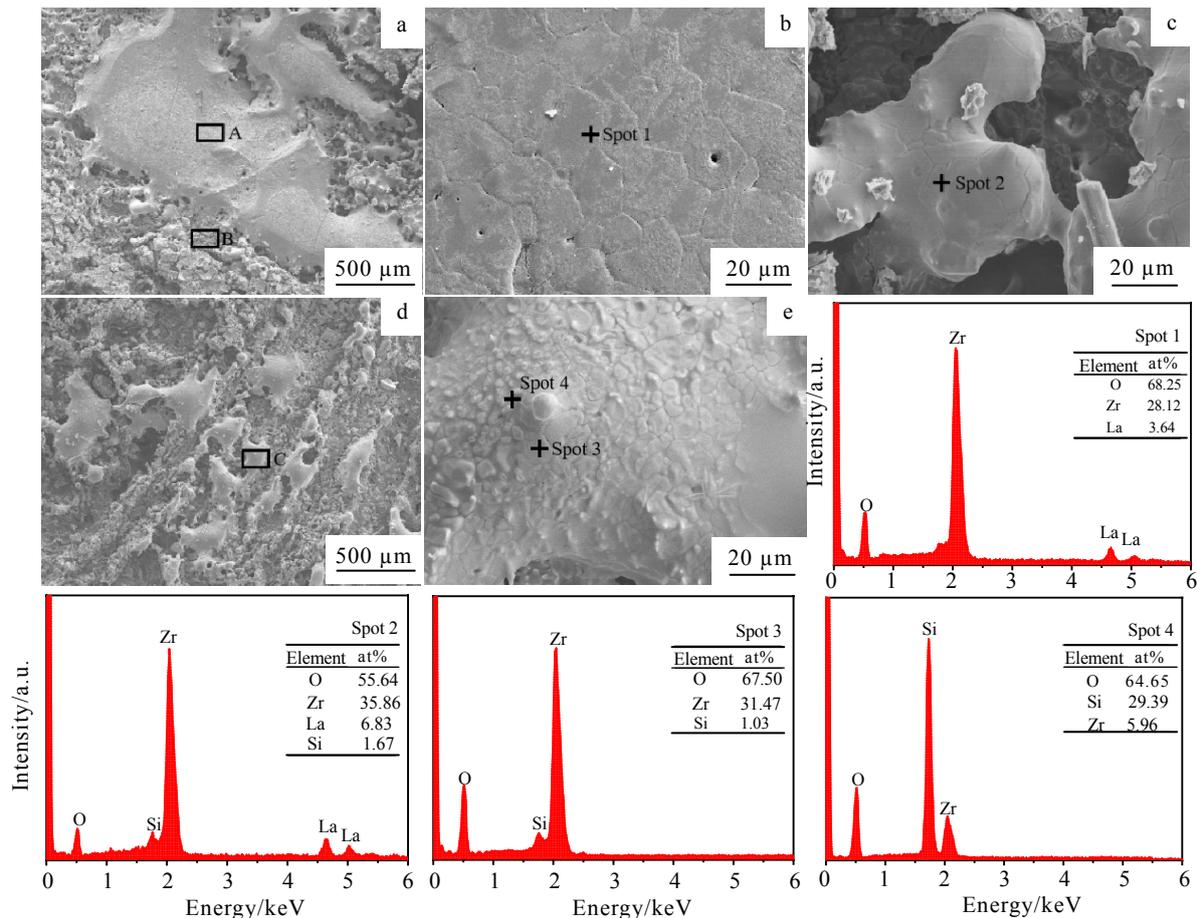


图 6 试样烧蚀后表面的微观形貌和能谱分析

Fig.6 Morphologies and EDS analysis results of the ablated surface: (a) morphology of LZS; (b) enlarged morphology of the marked region A in Fig.6a; (c) enlarged morphology of the marked region B in Fig.6a; (d) morphology of ZS; (e) enlarged morphology of the marked region C in Fig.6d

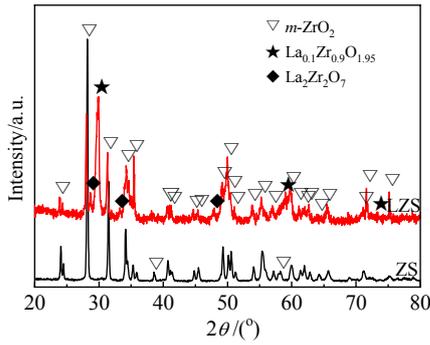


图 7 试样烧蚀后的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of the samples after ablation

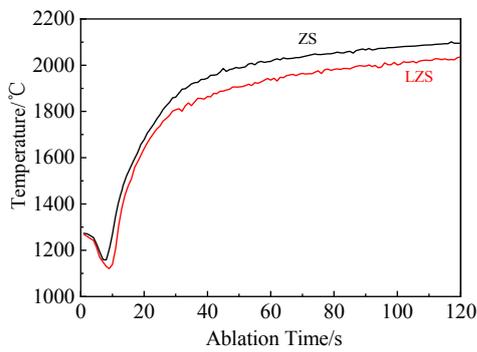


图 8 烧蚀表面温度曲线

Fig.8 Temperature curves of ablation surface

图 9 为烧蚀中心截面微观形貌。LZS 试样烧蚀后表面形成厚度约 100 μm 致密氧化层，其与基体结合良好，保护内部材料免受氧乙炔焰的冲蚀，如图 9a。由图 9b 可看出，LS 试样烧蚀后表面的氧化层疏松多孔，这使得大量的氧气在烧蚀过程中渗透到材料中，加剧了底层材料的损耗，形成的氧化层厚度约为 200 μm。2 组试样烧蚀形貌对比，充分表明 LaB₆ 的加入可以提高 C/C-ZrC-SiC 复合材料抗烧蚀性能。

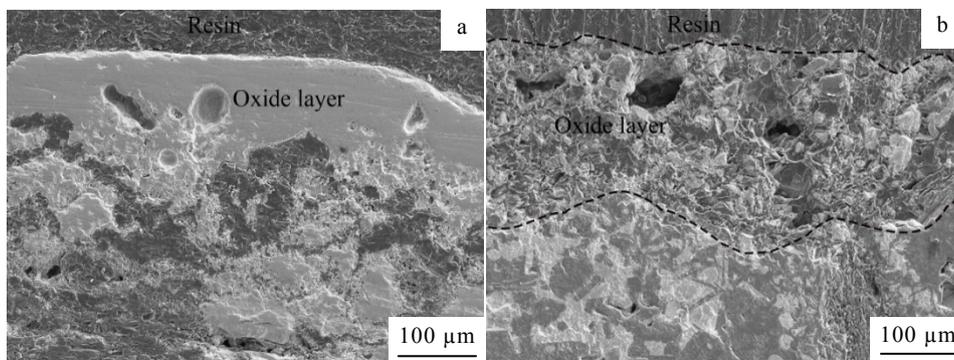
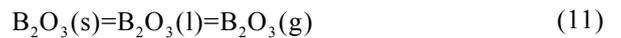
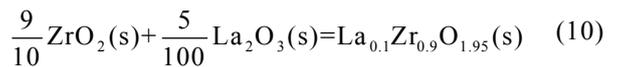
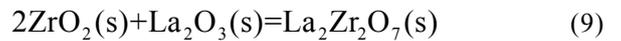
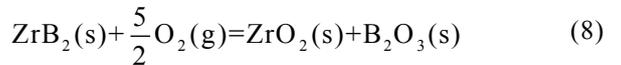
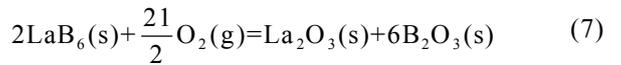
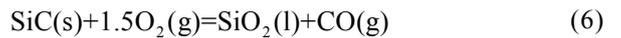
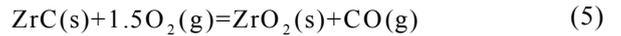


图 9 试样烧蚀后表面的微观形貌

Fig.9 Cross-section morphologies of ablated samples: (a) LZS and (b) ZS

2.3 烧蚀机理

材料中各组分与氧乙炔焰之间的反应是研究 LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料抗烧蚀机理的关键。氧乙炔燃气由 O₂ (43.02 mol%)、CO₂ (15.38 mol%)、O (10.75 mol%)、OH (8.45 mol%) 和 H₂O (7.83 mol%) 组成^[20]，O₂ 为主要成分，根据 HSC Chemical 软件计算反应吉布斯自由能(ΔG)可知(图 4b)，各组分与 O₂ 以及反应产物之间可能发生的反应如下：



对于 C/C-ZrC-SiC 复合材料，烧蚀初始时 ZrC 和 SiC 优先被氧化成 ZrO₂ 和 SiO₂(式(4)~(6))，形成 ZrO₂-SiO₂ 氧化层，随着烧蚀的进行，试样表面温度逐渐升高，SiO₂ 开始融化，粘度逐渐减小，在蒸发及气流冲刷作用下逐渐消耗。ZrO₂ 熔点高达 2677 °C，以颗粒形式钉扎在剩余 SiO₂ 熔体中(图 6e)，形成不连续的 ZrO₂-SiO₂ 保护层，减缓了内部材料的进一步烧蚀。而加入 LaB₆ 之后，LaB₆ 和 ZrB₂ 的氧化形成了 La₂O₃ 和 B₂O₃(式(7)~(8))，它们在烧蚀过程中起重要作用。相关研究表明^[21]，La₂O₃ 在 ZrO₂ 中有一定的溶解度，即部分 La₂O₃ 溶解在 ZrO₂ 中，Zr⁴⁺ 被 La³⁺ 置换形成固溶体，这不仅可以降低

ZrO₂ 的熔点, 促进大面积熔融态保护层的生成(图6a), 还可以稳定 ZrO₂, 减少氧化层裂纹的产生。没有溶解的 La₂O₃ 将会同 ZrO₂ 反应生成 La₂Zr₂O₇ (式9)和 La_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95} (式10), 锆酸镧相比于纯 ZrO₂, 具有更高的稳定性和更低的氧渗透率^[13], 提高了氧化层整体的防护能力。此外, B₂O₃ 在烧蚀过程中会逐渐融化、蒸发(式11), 虽然后期气体的蒸发会在氧化层留下气孔, 但是液态阶段 B₂O₃ 具有一定的流动性, 促进了固相反应的传质过程, 加速了 La₂O₃ 和 ZrO₂ 的反应。综上所述, LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料表面易于形成连续、稳定的 ZrO₂-La₂Zr₂O₇-La_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95} 熔融态保护层, 有效地封填愈合了裂纹和孔洞等缺陷, 大大提高材料的抗烧蚀性能。

3 结 论

1) 采用 LaB₆ 料浆真空浸渍结合 RMI 法制备了 LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料, 部分 LaB₆ 与 ZrC 反应使得材料中含少量的 ZrB₂。

2) 氧乙炔烧蚀 120 s 后, LaB₆ 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 1.05×10^{-3} g/s 和 2.17×10^{-3} mm/s, 较未改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料分别降低了 74.8% 和 61.9%, 表明 LaB₆ 的加入显著提高了 C/C-ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能。

3) 烧蚀过程中, LaB₆ 发生氧化生成 La₂O₃ 和 B₂O₃, La₂O₃ 与 ZrO₂ 发生固溶以及化学反应, 同时, 液态 B₂O₃ 促进了固相反应的传质过程, 促使材料表面大面积连续稳定的 ZrO₂-La₂Zr₂O₇-La_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95} 熔融态保护层的形成, 这为 C/C-ZrC-SiC 复合材料提供了有效的防护, 提高了材料的抗烧蚀性能。

参考文献 References

[1] Fahrenholtz G, Hilmas G E. *Scr Mater*[J], 2017, 129: 94
 [2] Zhao Zhigang, Li Kezhi, Li Wei *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 181: 109 202
 [3] Jin C, Fang X L, Lu C S *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(1): 1

[4] Wang S L, Li H, Ren M S *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(14): 10 661
 [5] Zhang M Y, Li K Z, Shi X H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 721: 28
 [6] Sha Jianjun(沙建军), Dai Jixiang(代吉祥), Wang Yongchang(王永昌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 742
 [7] Li K Z, Xie J, Fu Q G *et al. Carbon*[J], 2013, 57: 161
 [8] Zhou H J, Ni D W, He P *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(5): 4777
 [9] Huang D, Zhang M Y, Huang Q Z *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 98: 551
 [10] Zapata-Solvas E, Jayaseelan D D, Brown P M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(15): 3535
 [11] Jayaseelan D D, Zapata-Solvas E, Brown P M *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012, 95: 1247
 [12] Liu Hanzhou, Yang Xin, Fang Cunqian *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(10): 16 249
 [13] Jia Y J, Li H J, Yao X Y *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(4): 1046
 [14] Yao Xiyuan(姚西媛), Chen Miaomiao(陈苗苗), Feng Guanghui(冯广辉). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 241
 [15] Li Bo, Li Hejun, Yao Xiyuan *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108 895
 [16] Fang Cunqian, Huang Boyun, Yang Xin *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(8): 2781
 [17] Fang Cunqian, Huang Boyun, Yang Xin *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 184: 109 347
 [18] Liu Lei, Li Hejun, Shi Xiaohong *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(1): 541
 [19] Jia Yujun, Li Hejun, Feng Lei *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 104: 61
 [20] Shen X T, Li K Z, Li H J *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53(1): 105
 [21] Chen Miaomiao, Yao Xiyuan, Feng Guanghui *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(18): 28 758

Preparation and Ablation Properties of LaB₆-Modified C/C-ZrC-SiC Composites

Xie Jing, You Silun, Sun Guodong, Li Hui, Jia Yan, Teng Chengcheng, Xie Wangnan
(School of Materials Science & Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: LaB₆-C/C preform containing 9.73wt% LaB₆ was prepared by slurry impregnation combined with resin infiltration pyrolysis, and then LaB₆-modified C/C-ZrC-SiC composites were obtained by reactive melt impregnation (RMI). The microstructure and ablative behavior of the composites were studied, and the effect mechanism of LaB₆ on the ablation properties of the composites was investigated. The results show that after oxyacetylene ablation at the heat flux of 2380 kW/m² for 120 s, the mass ablation rate and linear ablation rate of LaB₆-modified C/C-ZrC-SiC composites are 1.05×10^{-3} g/s and 2.17×10^{-3} mm/s, which are 74.8% and 61.9% lower than those of unmodified C/C-ZrC-SiC composites, respectively. During ablation, LaB₆ is oxidized to La₂O₃ and B₂O₃, the solid solution and chemical reaction occur between La₂O₃ and ZrO₂, and the liquid B₂O₃ can promote mass transfer in solid phase reaction. These phenomena jointly result in the formation of a large area of continuous and stable ZrO₂-La₂Zr₂O₇-La_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95} molten protective layer on the material surface, which is the main reason for the excellent ablation performance of the material.

Key words: matrix modification; LaB₆; C/C-ZrC-SiC; ablation resistance

Corresponding author: Xie Jing, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, P. R. China, E-mail: xiejing@chd.edu.cn