

# Zr-XSn-1Nb-0.3Fe (X=0~1.5) 合金的腐蚀行为研究

杨忠波, 赵文金, 苗志, 程竹青

(中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610041)

**摘要:** 通过高压釜腐蚀实验研究了 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 合金 (X=0~1.5, 质量分数, %) 在 360 °C/18.6 MPa 纯水、360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L<sup>-1</sup> LiOH 水溶液以及 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能。结果表明, 随着 Sn 含量从 1.5% 降低至 0.6%, 合金试样腐蚀增重降低; 进一步降低 Sn 含量时, 合金在纯水和蒸汽中的腐蚀增重没有明显变化, 但在 LiOH 水溶液中的腐蚀增重反而增加。采用透射电镜表征腐蚀前的显微组织发现, 随着 Sn 含量的变化, 合金中第二相的大小及类型相接近, 但面密度随着 Sn 含量的增加而减少。采用激光拉曼光谱分析腐蚀过程中氧化膜晶体结构表明, 腐蚀初期氧化膜的结构以 m-ZrO<sub>2</sub> 和 t-ZrO<sub>2</sub> 为主, 随着腐蚀时间的增加, t-ZrO<sub>2</sub> 转变为 m-ZrO<sub>2</sub>; t-ZrO<sub>2</sub> 转变越快, t-ZrO<sub>2</sub> 含量越低, 腐蚀速率越高。

**关键词:** 锆合金; 腐蚀; 显微组织; 氧化膜

中图分类号: TG172; TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1129-05

锆合金由于具有中子吸收截面低、优良的抗腐蚀性能和力学性能等优点而被广泛用作核动力反应堆燃料元件包壳及其他堆内构件。随着核动力反应堆技术朝着提高燃料燃耗和降低燃料循环成本、提高反应堆热效率、提高安全可靠性的方向发展, 对关键核心部件燃料元件包壳材料锆合金的性能提出了更高的要求。为此, 许多国家都开展了研发新型锆合金包壳材料的研究, 通过优化 Zr-Nb 及 Zr-Sn 系列合金, 获得了已经工程应用的 ZIRLO、E635 以及具有应用前景的 N18、N36、X5A 等新锆合金<sup>[1,2]</sup>。这些合金都属于 Zr-Sn-Nb-Fe 系列, Sn 是其中的主要合金元素之一。

近年来, 国外广泛地开展了合金成分优化研究, 发现降低 ZIRLO、E635 合金中的 Sn 含量可明显进一步改善合金在 200~400 °C 高纯水或水蒸气中的耐腐蚀性能。认为锆合金的腐蚀性能与氧化膜中的物相转变有关, Sn 含量越高, 腐蚀时生成的 t-ZrO<sub>2</sub> 向 m-ZrO<sub>2</sub> 的转变越快, 从而降低了耐腐蚀性能。但 Sn 含量不能过低, 否则在 LiOH 水溶液中会出现加速腐蚀<sup>[3]</sup>。Bossis 等<sup>[4]</sup>在研究 Sn 含量对 Zr-Nb 合金腐蚀性能的影响时, 发现在 Zr-1Nb-(0.1~0.2)Fe 合金中添加 Sn 对第二相成分没有影响, Sn 含量为 0.1%~0.3% 时, 合金腐蚀性能相差不大, Sn 含量为 0.5% 时, 耐腐蚀性能恶化。锆合金的耐腐蚀性能受到水化学环境及合金元素配比的影响。目前, 对于合金元素影响锆合金腐蚀行为的机

理尚不十分清楚<sup>[5,6]</sup>, 国内外尚无 Sn 对 Zr-Sn-Nb-Fe 系列合金耐腐蚀性能的影响的系统报道。

N36 是我国自主研发的 Zr-Sn-Nb-Fe 系列新锆合金, 其成分范围为 Zr-(0.8~1.2)Sn-(0.8~1.2)Nb-(0.2~0.4)Fe, 名义成分为 Zr-1Sn-1Nb-0.3Fe。本实验研究了 Zr-X (X=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.5)Sn-1Nb-0.3Fe 合金样品在 360 °C/18.6 MPa 纯水、360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L<sup>-1</sup> LiOH 水溶液以及 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的耐腐蚀性能, 分析了不同 Sn 含量的 Zr-Sn-Nb-Fe 合金的显微组织、腐蚀性能与氧化膜物相结构之间的关系, 以探索合金元素 Sn 对 Zr-Sn-Nb-Fe 系列合金腐蚀影响的机理。

## 1 实验

采用的原材料为: 核级海绵锆、高纯铌(纯度>99.99%)、高纯锡(纯度>99.99%)和高纯铁(纯度>99.99%)。将以上原料按一定比例配制后经 5 次真空电弧炉熔炼, 得到 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe(X=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.5)锆合金纽扣铸锭。铸锭在 1050 °C 保温 0.5 h 后真空水淬, 对淬火样品进行 600 °C 热轧、两次冷轧, 中间及最终退火工艺分别为 600 °C/1 h 和 580 °C/2 h, 最终获得了厚度约为 0.6 mm 片状试样。采用 ICP-AES (电感耦合等离子体原子发射光谱)和 EMGA-620W 型 O、N 分析仪分析后得到的合金样品

收稿日期: 2014-05-27

作者简介: 杨忠波, 男, 1979 年生, 博士生, 助理研究员, 中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610041, 电话: 028-85903294, E-mail: yangzhongb@mail.ucas.ac.cn

主元素成分及 O、N 含量如表 1 所示。

采用 JEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM)观察腐蚀前合金试样的显微组织。制备 TEM 观察用样品时,先将试样化学减薄至 50~70 μm,然后采用双喷电抛光制备。用 Mias 图形处理软件统计第二相尺寸分布,每种合金样品随机取不同视场照片,统计颗粒均在 2000 颗以上;用 JEM-2010F 型高分辨透射电镜配置的能谱仪(EDS)分析第二相成分,每种合金样品分析 20 颗以上。

将上述最终退火处理后的 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 系列合金样品剪切成尺寸为 25 mm×15 mm 的片状试样,用标准方法酸洗和水洗后分别在 360 °C/18.6 MPa 纯水、360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L<sup>-1</sup> LiOH 水溶液和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中进行腐蚀实验,分阶段取样称重,腐蚀增重为 3 个平行试样的平均值。

用激光拉曼光谱仪(Raman)分析合金在不同介质中腐蚀转折前后氧化膜的晶体结构演变。其中,同一试样的光谱峰强值取 3 次随机测试该试样氧化膜外表面的平均值;在计算物相含量时,将光谱最高峰强设定为同样的数值。

## 2 实验结果

### 2.1 腐蚀增重

图 1 给出了 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 系列合金及参比合金 N36 管材样品在 360 °C/18.6 MPa 纯水和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中腐蚀不同时间的腐蚀增重曲线。可以看出,合金在纯水和蒸汽中分别腐蚀 170 d (图 1a) 和 42 d (图 1b) 后会发生多次转折,每次转折后腐蚀增重增加;分别腐蚀 480 和 390 d 后,含 1.5Sn 的合金样品腐蚀增重速率最高(图 2)。随着 Sn 含量从 1.5% 降低至 0.6%, 腐蚀速率逐渐降低,进一步降低 Sn 含量,腐蚀增重速率变化不大。与参比合金 N36 相比,含 0.8Sn 的合金样品腐蚀增重与其相接近。

在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L<sup>-1</sup> LiOH 水溶液中腐蚀时,不含 Sn 的合金在腐蚀 3 d 后会发生转折,转折后腐蚀增重大大增加(图 3a)。腐蚀 250 d 后,Sn 含

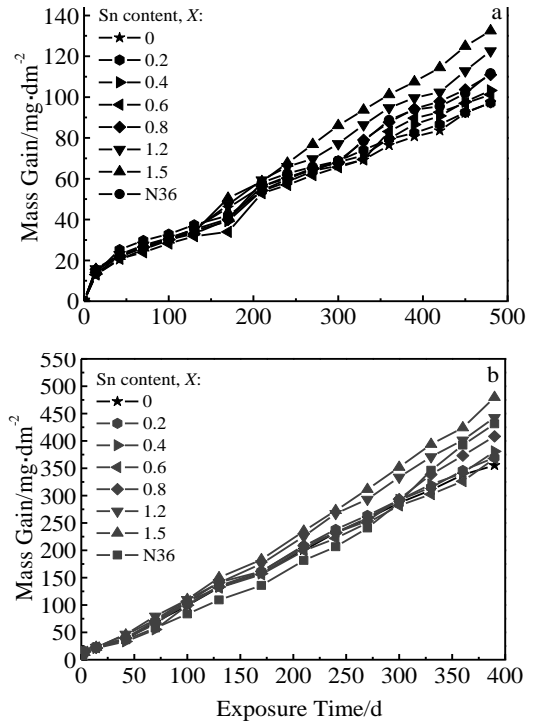


图 1 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 及 N36 合金样品在 360 °C/18.6 MPa 纯水和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀增重曲线

Fig.1 Mass gain for Zr-XSn-1Nb-0.3Fe alloys and N36 in pure water at 360 °C/18.6 MPa (a) and in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa (b)

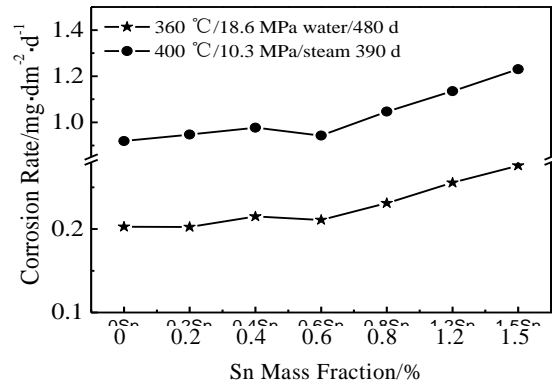


图 2 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 合金在 360 °C/18.6 MPa 纯水和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中的腐蚀速率

Fig.2 Corrosion rate for Zr-XSn-1Nb-0.3Fe alloys in pure water at 360 °C/18.6 MPa and in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa

表 1 锆合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of zirconium alloys (ω/%)						
Sample	Sn	Nb	Fe	O	N	Zr
Zr-0Sn-1Nb-0.3Fe	—	0.99	0.29	0.08	<0.006	Bal.
Zr-0.2Sn-1Nb-0.3Fe	0.21	0.99	0.31	0.08	<0.006	Bal.
Zr-0.4Sn-1Nb-0.3Fe	0.42	0.98	0.30	0.08	<0.006	Bal.
Zr-0.6Sn-1Nb-0.3Fe	0.63	1.00	0.29	0.08	<0.006	Bal.
Zr-0.8Sn-1Nb-0.3Fe	0.82	0.99	0.30	0.08	<0.006	Bal.
Zr-1.2Sn-1Nb-0.3Fe	1.23	0.99	0.29	0.08	<0.006	Bal.
Zr-1.5Sn-1Nb-0.3Fe	1.54	0.98	0.29	0.08	<0.006	Bal.

量分别为 0.2% 和 0.4% 的合金样品发生腐蚀转折。腐蚀 280 d 后,其它 Sn 含量的合金样品没有发生明显的腐蚀转折。并且随着 Sn 含量从 1.5% 降低至 0.6%, 腐蚀速率逐渐降低(图 3b),但进一步降低 Sn 含量会引起加速腐蚀。参比合金 N36 的腐蚀增重同样与 0.8Sn 的合金样品相接近。

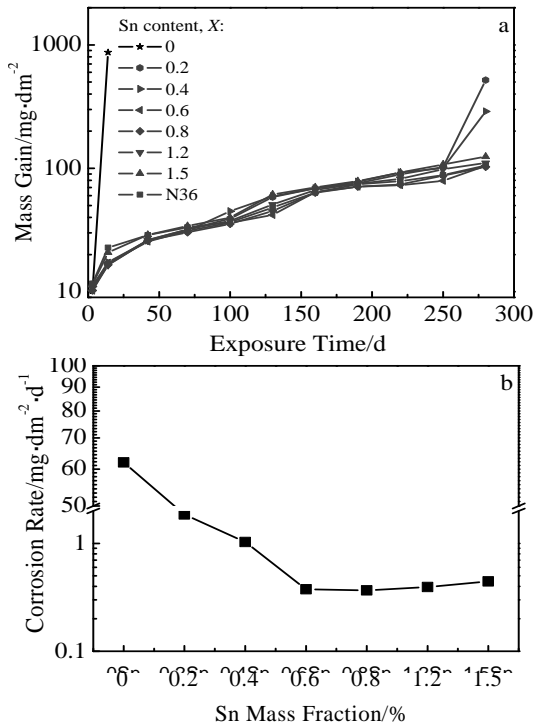


图 3 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L<sup>-1</sup> LiOH 水溶液中腐蚀 280 d 后的腐蚀增重曲线和腐蚀速率  
Fig.3 Mass gain (a) and corrosion rate (b) for Zr-XSn-1Nb-0.3Fe alloys after exposure for 280 d in 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L<sup>-1</sup> LiOH aqueous solution

2.2 样品的显微组织

图 4 是 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 系列合金样品腐蚀前的常规 TEM 照片。可以看出, 不同 Sn 含量的合金样品经过 β 相水淬、热轧、冷轧以及 580 °C/2 h 最终热处理后均发生再结晶, 第二相弥散分布于晶粒内部和晶界上; 第二相平均直径约为 75 nm, 其中, 100 nm 以下的第二相约占 70% 以上; 当 Sn 含量从 0% 递增至 1.5% 时, 第二相平均直径从 68 nm 变化至 81 nm (图 5), 即随着 Sn 含量的增加, 第二相稍微长大, 但是其面密度从 10.07% 逐渐下降至 6.42%, 表明添加 Sn 对 Zr-1Nb-0.3Fe 合金第二相的析出具有抑制作用。

采用高分辨透射电镜及配置的 EDS 分析上述第二相时, 在对应的 TEM 照片上出现了晶体厚度或取向的变化所产生的条带像 (图 6)。这是制样时或电子束作用下晶体变形所产生的消光轮廓, 但并不影响对第二相的判定。EDS 分析结果表明, Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 系列合金中的第二相主要为 ZrNbFe 型, Nb/Fe 原子比在 0.45~1.78 之间。此外, 第二相还含有少量的 Cr (如图 6)。这是由于海绵锆中约含有 50×10<sup>-6</sup> 的 Cr, 而 Cr 在 α-Zr 中的溶解度非常小, 在 Zr-Nb-Fe 中的一部分 Nb、Fe 将和其一起与 Zr 形成这种中间相。

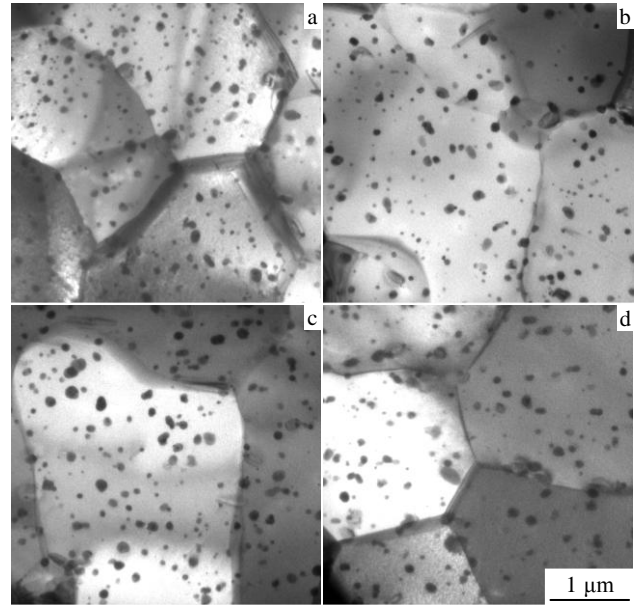


图 4 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 合金板材第二相  
Fig.4 TEM micrographs of Zr-XSn-1Nb-0.3Fe alloys: (a) X=0, (b) X=0.2, (c) X=0.6, and (d) X=1.5

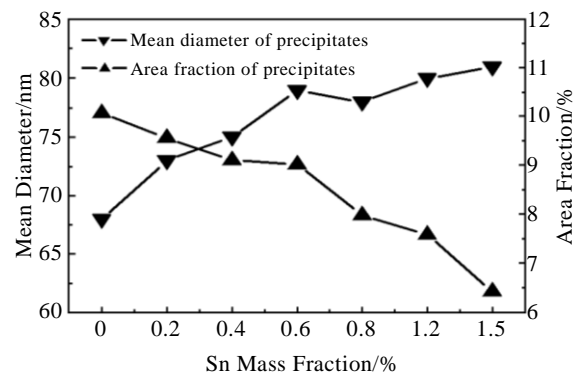


图 5 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 合金板材第二相统计  
Fig.5 Statistical precipitates of Zr-XSn-1Nb-0.3Fe alloys

2.3 氧化膜晶体结构

图 7 是 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 系列合金样品在 360 °C/18.6 MPa 纯水中腐蚀不同时间后的 Raman 图谱。可以看出, 腐蚀 3 d 后, 在 Sn 含量分别为 0.6% 和 1.5% 的合金样品氧化膜内可以观察到明显的四方 ZrO<sub>2</sub> 特征峰 (约 280 cm<sup>-1</sup> 处), 其余峰位为单斜 ZrO<sub>2</sub>。与 0.6Sn 合金相比, 腐蚀增重较高的 1.5Sn 合金 t-ZrO<sub>2</sub> 分数相对较低, 即四方相 ZrO<sub>2</sub> 较少, 随着腐蚀时间的增加, t-ZrO<sub>2</sub> 峰强度逐渐减弱; 腐蚀 130 d 后, 四方相 ZrO<sub>2</sub> 特征峰消失。

采用公式  $f_{t-ZrO_2} = I(280) / (I(280) + I(179) + I(189))$  [7] 计算 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 系列合金在不同介质中腐蚀转折前后氧化膜中 t-ZrO<sub>2</sub> 的含量 (表 2)。结果表明, 无论

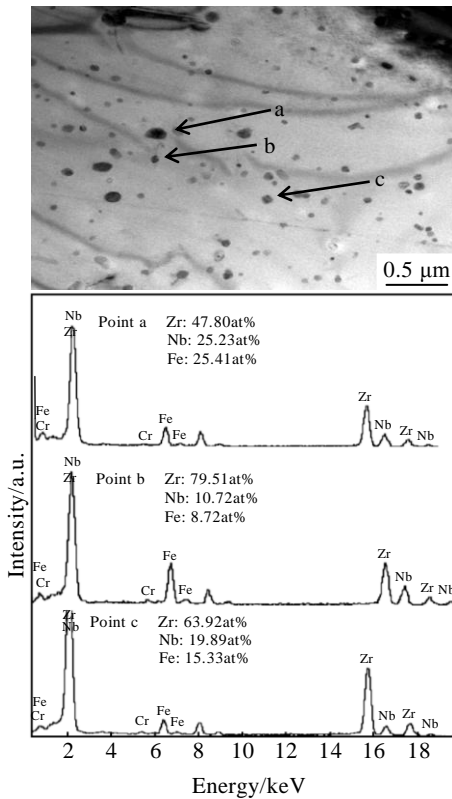


图 6 Zr-0.6Sn-1Nb-0.3Fe 合金第二相 EDS 分析

Fig.6 EDS spectra of the precipitates of Zr-0.6Sn-1Nb-0.3Fe alloy

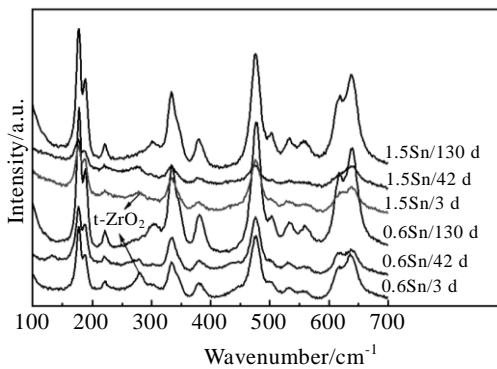


图 7 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 合金样品在 360℃/18.6 MPa 纯水中腐蚀不同时间后的 Raman 图谱

Fig.7 Raman spectra of oxide films of Zr-XSn-1Nb-0.3Fe alloys formed in 360 °C/18.6 MPa pure water

在哪种介质中，随着腐蚀时间的增加，t-ZrO<sub>2</sub> 的含量都不断下降，其下降速度表现为  $V_{\text{蒸汽}} > V_{\text{含Li水}} > V_{\text{纯水}}$ ，因而，四方相转变越快，其含量越低，腐蚀速率就会越高。

### 3 分析与讨论

锆合金的腐蚀行为与合金成分、显微组织有关。本研究中，Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 系列合金第二相面密度

表 2 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 合金腐蚀后氧化膜中四方相含量与腐蚀时间关系表

Corrosion time/d	t-ZrO <sub>2</sub> content/%					
	360 °C water		360 °C Li water		400 °C steam	
	0.6Sn	1.5Sn	0.6Sn	1.5Sn	0.6Sn	1.5Sn
3	28.86	26.32	26.90	27.29	17.04	12.23
42	12.16	11.30	—	—	5.18	4.88
70	—	—	6.34	5.33	—	—
130	—	—	0.52	0.46	0	0
210	1.38	0.68	—	—	—	—

随着 Sn 含量的增加而减少。这可能与 Sn 含量不同引起第二相转变温度不同有关。Sn 作为  $\alpha$ -Zr 相稳定元素，以固溶态原子的形式存在于锆合金基体中，在相同加工热处理条件下，低 Sn 含量的合金中细小第二相析出较多，而 Sn 含量较高的合金第二相相对较少，因此引起面密度减少的同时第二相平均直径相对较大一些。

锆合金在高温高压水或蒸汽中腐蚀时，氧化膜在界面处稳定的四方 ZrO<sub>2</sub> 上生长<sup>[8]</sup>，氧化膜生成时体积发生膨胀(P-B 比为 1.56)，同时又会受到基体金属的约束，氧化膜内部会形成很大的压应力，对四方相具有稳定的作用；随着与界面距离的增加，压应力减弱，引起四方相转变为单斜相。由于转变时产生应变，同时在转变的氧化锆周围产生大的内应力，导致产生细小的等轴晶，缩短了 H 和 O 的扩散路径，从而降低了抗腐蚀性能，表明锆合金的抗腐蚀性受到氧化膜中的四方相转变所控制。Takeda 等<sup>[9]</sup>研究 Zr-Sn 系耐腐蚀性能时，发现固溶的锡在高温高压的作用下会发生扩散，并聚集在四方 ZrO<sub>2</sub> 的晶界处，随着腐蚀的进行，聚集在晶界上的锡就越多，锡氧化时发生体积膨胀，促进了 t-ZrO<sub>2</sub> 向 m-ZrO<sub>2</sub> 的转变，因而 Sn 含量较低的 Zr-Sn 合金耐腐蚀性能较好。本研究发现 Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 合金中的 Sn 含量从 1.5% 降低至 0.6% 时，其在 360 °C/18.6 MPa 纯水和 400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中长时间腐蚀后的腐蚀增重明显降低。通过 Raman 光谱分析表明，Sn 含量较低的合金氧化膜中的 t-ZrO<sub>2</sub> 分数较多，t-ZrO<sub>2</sub> 的存在对合金抗腐蚀性能有利；但进一步降低 Sn 含量对合金的耐腐蚀性能影响不大。这可能是由于合金中一定量的 Sn 能使海绵锆中杂质氮置换氧离子产生的附加空位迁移率降低，抵消锆中杂质的有害影响<sup>[10]</sup>，从而降低腐蚀速率；另一方面，由于第二相与基体腐蚀速率不同，第二相可以未氧化态进入氧化膜中，可能使四方相转变为单斜相时产生的内应力释放<sup>[11]</sup>，因此，单位面积上的细小弥散分布的第二相越多，对抗腐蚀性能越有利。

但是,当 Sn 含量从 0.6% 进一步降低时,引起了合金样品在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L<sup>-1</sup> LiOH 水溶液中不同程度的加速腐蚀,其中不含 Sn 的合金样品最为严重。这表明 Sn 具有阻挡或延迟 Li<sup>+</sup>和 OH<sup>-</sup>进入氧化膜的作用<sup>[12]</sup>,由于 OH<sup>-</sup>与 t-ZrO<sub>2</sub>中氧空位的反应,会引起氧化膜中 t-ZrO<sub>2</sub>转变为 m-ZrO<sub>2</sub>,因而,进入氧化膜中的 OH<sup>-</sup>浓度越少,t-ZrO<sub>2</sub>转变为 m-ZrO<sub>2</sub>的速度就会越慢。

## 4 结 论

1) Zr-XSn-1Nb-0.3Fe 合金的第二相面密度随着 Sn 含量的增加而减少,Sn 对第二相析出具有抑制作用。

2) 在 360 °C/18.6 MPa 纯水、400 °C/10.3 MPa 过热蒸汽中分别经过 480 和 390 d 腐蚀后,随着 Sn 含量从 1.5% 降低至 0.6%,合金的腐蚀增重降低,进一步降低 Sn 含量时,腐蚀增重没有明显变化。

3) 在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L<sup>-1</sup> LiOH 水溶液中腐蚀 280 d 后,随着 Sn 含量从 1.5% 降低至 0.6%,合金腐蚀增重同样降低,但进一步降低 Sn 含量会引起加速腐蚀。

4) 固溶在  $\alpha$ -Zr 中的 Sn 含量引起了合金氧化膜中 t-ZrO<sub>2</sub> 转变速率的差异,t-ZrO<sub>2</sub> 向 m-ZrO<sub>2</sub> 转变越快,腐蚀速率就会越高。

### 参考文献 References

[1] Zhao Wenjin, Liu Yanzhang, Jiang Hongman *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 46(2): 103

[2] Garde A M, Comstock R J, Pan G *et al.* *Journal of ASTM International*[J], 2010, 7(9): 1546

[3] Yueh H K, Kesterson R L. *Journal of ASTM International*[J], 2005, 2(6): 330

[4] Bossis P, Thomazet J. *Journal of ASTM International*[J], 2010, 6(4): 190

[5] Liu Jianzhang(刘建章), Zhao Wenjin(赵文金), Xue Xiangyi(薛祥义) *et al.* *Nuclear Structure Materials*(核结构材料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 41

[6] Shishov V N, Perehud M M. *Journal of ASTM International* [J], 2007, 5(3): 724

[7] Zhang Haixia(章海霞), Xu Bingshe(许并社), Li Zhongkui(李中奎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 776

[8] Anada H, Herb B J, Nomoto K. *Journal of ASTM International*[J], 1996, 8(2): 74

[9] Takeda Kiyoko, Anada Hiroyuki. *Journal of ASTM International* [J], 2000, 5(3): 592

[10] Yang Wendou(杨文斗). *Reactor Materials Science*(反应堆材料学)[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000: 261

[11] Geng Xun(耿迅), Liu Qingdong(刘庆东), Liu Wenqing(刘文庆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(8): 1415

[12] Liu Wenqing(刘文庆), Li Qiang(李强), Zhou Bangxin(周邦新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(2): 81

## Corrosion Behavior of Zr-XSn-1Nb-0.3Fe (X=0~1.5) Alloys

Yang Zhongbo, Zhao Wenjin, Miao Zhi, Cheng Zhuqing

(Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

**Abstract:** To better understand the effect of tin on the corrosion behavior of Zr-Sn-Nb-Fe alloy, Zr-XSn-1Nb-0.3Fe (X=0 wt%~1.5 wt%) sheets were prepared and corroded by a static autoclave in 360 °C/18.6 MPa pure water, 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol L<sup>-1</sup> LiOH aqueous solution and 400 °C/10.3 MPa superheated steam. The characteristics of the precipitates were analyzed by TEM, the crystal structure transformation of the oxide film during corrosion and its effect on the corrosion resistance of alloys were characterized by laser-Raman spectrometry. Results show that the corrosion mass gain decreases when tin content decreases from 1.5 wt% to 0.6 wt%. As tin content decreases from 0.6 wt% to 0, the corrosion mass gain hardly changes in pure water and steam. However, it is found that the corrosion mass gain increases in LiOH aqueous solution. The microstructural characteristic indicates that the crystal structure and mean size of the precipitates in all tested alloys are almost the same even though the tin considerably changes, but the area fraction of precipitates in the alloy decreases with the tin content increasing when all of the samples are heat-treated in the same condition. It is observed that the oxide film of alloys consists mostly of m-ZrO<sub>2</sub> and t-ZrO<sub>2</sub> when alloys are corroded in a short time. With the prolongation of corrosion time, the t-ZrO<sub>2</sub> transforms to m-ZrO<sub>2</sub>. The higher the transformation rate, the lower the t-ZrO<sub>2</sub> content in the oxide film and the higher the corrosion rate of alloy specimens.

**Key words:** zirconium alloys; corrosion; microstructure; oxide films

Corresponding author: Yang Zhongbo, Candidate for Ph. D., Research Assistant, Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, P. R. China, Tel: 0086-28-85903294, E-mail: yangzhongbo@mails.ucas.ac.cn