Ti-42Al-8Nb 合金氧化膜的 XPS 研究

刘 杰,薛祥义

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)

摘 要:以Ti-42Al-8Nb(at%)合金为研究对象,将其置于 900 ℃空气气氛中氧化 20 h,重点采用 XPS 手段对合金表面 氧化膜结构、相组成及成分分布进行了分析。结果表明:合金经 20 h 氧化后,XRD 结果显示氧化膜主要由 Al₂O₃和 TiO₂ 混合物组成,而经 XPS 结果分析可知氧化膜最外层只有 TiO₂一种物质,次外层由 Al₂O₃、3 种不同价态的 Ti 氧化物及 少量 TiN 组成,且沿基体到外表层的方向,Ti 的高价氧化物含量逐渐增多,最外表面只有 TiO₂,另外 2 种低价 Ti 氧化 物含量为零,说明整个系统通过 O 原子的溶解、扩散完成氧化过程,导致氧化反应随时间和样品深度发生阶段性变化, 从而使氧化膜沿深度方向表现出物质种类及其含量的不同。

关键词: TiAl 合金; 高温氧化; 氧化膜; XPS; 氧化机制

中图法分类号: TG146.2⁺3 文献标识码: A

轻质 TiAl 基金属间化合物具有低密度、高比强 度、高比刚度和良好的高温蠕变性能,被广泛应用于 航空航天等领域^[1-3]。然而作为高温结构材料,700 ℃ 以上的高温抗氧化性能仍是决定其使用潜力的重要指 标,需要进一步提高^[4-6]。在高温下,Ti和Al 元素通 过竞争生长机制生成表面混合氧化物层,这种竞争生 长机制阻碍了连续而致密的Al₂O₃层的形成,而Al₂O₃ 致密层正是提高 TiAl 合金高温抗氧化性能的关键因 素^[7-10]。

TiAl 合金氧化行为的优化需要对氧化层的生长机 制进行深入的研究。而且在不同的阶段,主导氧化物 生长的因素是不同的。目前已经有大量的文献对 TiAl 合金不同阶段的氧化行为进行了研究,同时比较在不 同气氛中的氧化行为有什么差异,在此基础上深入探 讨合金的氧化机制[11-13]。氧化膜生长大致可以分为 3 个阶段,氧化初始快速生长阶段、中间阶段以及氧化 后期的平缓阶段,考虑到合金氧化环节的复杂性,部 分学者借助第一性原理来分析氧化反应的热力学与动 力学过程[14-16],但是结果只能在一定程度上反映氧化 膜的实际生长状态。所有这些研究均就不同体系 TiAl 合金的氧化机制进行了研究和探讨,但由于合金元素、 实验细节等因素的不同,仍未得到确定的结论,普遍 认同的观点是在氧化过程中,多种机制同时或先后发 挥作用, 使氧化反应随时间和样品深度发生阶段性的 变化^[2,17]。因此,对于特定成分的 TiAl 合金,探讨其

文章编号: 1002-185X(2016)10-2635-07

氧化机制不如详细研究氧化膜结构来的实际有效,在 深入研究氧化膜的结构、成分等参数及其随氧化膜深 度的分布规律的基础上,再来讨论合金可能的氧化机 制是一条现实有效的研究思路。

本实验以 Ti-42Al-8Nb (at%)合金为研究对象,采 用等温氧化手段,首先处理获得全片层组织,进而研 究该全片层组织 TiAl 合金的氧化膜结构、相组成及成 分分布状态,以及组成成分随氧化膜深度的分布规律, 探讨该合金的氧化机制。

1 实 验

本研究中 TiAl 合金的名义成分为 Ti-42Al-8Nb (at%),通过 3 次自耗电弧熔炼制备而成。铸态合金经 均匀化退火和热等静压处理,在 1150 ℃时均匀化退火 5 h,热等静压后,再经 1410 ℃下保温 0.5 h,处理后 的 TiAl 合金具有全片层组织。

对具有全片层组织的 TiAl 合金进行等温氧化实 验。氧化试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm,试样表面 经砂纸打磨至 2000 目,以点接触形式置于热重坩埚 内,实验时采用已烧至恒重的热重坩埚,尺寸为 Φ 15 mm×3 mm。氧化试验在马弗炉内进行,氧化温度为 900 ℃,氧化时间为 20 h。用感量为 0.01 mg 的分析 天平对试样在不同氧化阶段的质量进行测量。利用 DX-2700 型 X 射线衍射仪测定氧化前后试样及氧化膜 物相组成。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能

收稿日期: 2015-10-15

基金项目:国家重点基础研究发展计划("973"计划)(2011CB605503)

作者简介: 刘杰, 男, 1979年生, 博士生, 西北工业大学材料学院, 陕西西安710072, 电话: 029-88460294, E-mail: PMSL6@126.com

谱仪(XPS)分析试样表面各元素的光电子峰结合能 值,研究在氧化过程中出现的氧化物组成及其变化。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1 为全片层组织 TiAl 合金试样经 900 ℃氧化 20 h 后的 XRD 图谱。结果表明,合金表面氧化产物 为 TiO₂和 A1₂O₃的混合物,其中又以 TiO₂含量居多。 通过热力学分析可知,Al₂O₃和 TiO 的标准生成自由 能非常接近,因此在氧化初期,Al 和 Ti 可同时氧化, 而由于氧化层表面氧分压很高,所以生成的 TiO 被快 速氧化成 TiO₂。在 TiAl 的氧化过程中,Ti 在 TiO 的 扩散速率远大于 Al 在 A1₂O₃中的扩散速率。因此 TiO₂ 的生长比 Al₂O₃更加迅速,最终导致氧化层中 TiO₂的 含量相对较多^[17]。

2.2 表面形貌

图 2 为 Ti-42Al-8Nb 合金氧化前表面金相和氧化后 表面扫描形貌照片。由图,合金为 α₂/γ 的全片层组织, 宏观下呈现尺寸较小的片层团。已有研究表明^[18],片 层团的大小主要受保温时间的影响,当热处理时间较 短,生成的片层团尺寸较小,本实验在 1410 ℃的高 温下处理了 0.5 h,处理时间较短,因此生成的片层团 尺寸较小。









图 2 Ti-42Al-8Nb 合金氧化前金相和氧化后 SEM 形貌 Fig.2 Microstructures of Ti-42Al-8Nb alloy before oxidation (OM) (a) and after oxidation (SEM) (b)

2.3 氧化动力学曲线

图 3 为全片层组织 Ti-42Al-8Nb 合金在 900 ℃空 气中保温 20 h 的氧化动力学曲线。由图可知,全片层 组织 Ti-42Al-8Nb 合金在经历 20 h 氧化后总增重为 3.77 g/m²。

金属的氧化增重与氧化时间满足以下关系[19,20]:

 $\Delta M^n = k_n t$ (1) 式(1)中: ΔM 为氧化增重 (g/m²), n 为幂指数, k_n 为 氧化反应速率常数, t 为氧化时间 (h)。为分析合金的 氧化动力学规律, 对式 (1) 两边取对数, 可得

$$\ln\left(\Delta M\right) = \frac{1}{n}\ln t + \frac{1}{n}\ln k_n \tag{2}$$

将图 3 中的数据取对数,通过回归拟合,获得了 式(1)中的幂指数值,即合金在 20 h内氧化速度指 数 n 的值, n=1.78。由幂指数值可知,Ti-42Al-8Nb 合 金在经 20 h 的氧化后,其组织仍处于快速增重阶段。 一般来讲,合金在初始氧化时,氧化速度很快,之后合 金的氧化速率逐渐降低,当氧化时间继续增加时,氧化 速率指数逐渐由 1 向 2 过渡。而从已有文献可知^[21],当 n<2 时,说明氧化规律偏离了抛物线规律,应力、孔洞 和晶界可能是影响扩散偏离抛物线的原因,也可能是氧 化过程受扩散和表面氧化反应速度共同影响。

2.4 XPS 结果分析

图 4 为全片层组织 TiAl 合金在 900 ℃氧化 20 h 后外表面 XPS 经典图谱。从图中可以看出,该合金在 经过 20 h 的氧化后,表面除了 Ti、Al、O、N 4 种特 征峰外,还有 C 1s 存在,这是由于暴露在大气环境下 表面污染造成的,且这种表面污染情况在样品测试过 程中普遍存在^[22]。

为了研究氧化膜的结构及成分,分别对这 4 种元 素的 XPS 结果进行分析,图 5 为该 TiAl 合金在 900 ℃ 氧化 20 h 后外表面各元素的 XPS 图谱。从图中可以看



图 3 Ti-42Al-8Nb 合金 900 ℃恒温氧化动力学曲线 Fig.3 Static oxidation kinetic curves of Ti-42Al-8Nb alloys at 900 ℃

出, Ti 2p 是具有一个双重态位置在 Ti 2p32(458.62 eV) 和 Ti 2p1/2 (464.62 eV),这些位置对应着 Ti⁴⁺化学价态; Al 2p 也相应的具有 1 个双重态位置在 Al 2p3/2 (74.42 eV))和 Al 2p1/2 (74.76 eV),对应着 Al³⁺化学价态;而 O1s 同时出现了2个峰值,结合能分别为529.88和531.99 eV,经过标定,较低的结合能 529.88 eV 对应于金属氧 化物中 O^2 的化学价态,这里对应着 TiO_2 ,而较高的的 结合能 531.99 eV 则对应着 Al₂O₃。结合 XRD 分析结果 可知,当 TiAl 合金氧化 20 h 后,样品表面主要生成 了 TiO2 和 Al2O3 两种物质。图示中 N 1s 经拟合形成了 两个峰,其值分别为 400.47 和 397.99 eV,经过标定, 对应着氮化物和氰化物,可以初步确定样品表面氮化物 的形成。这与前人的研究结果一致, J. Robert 等人研究 了 TiTa 合金在 N2-20%O2 中的高温抗氧化性能,该研究 结果通过 TEM 观察到了氧化膜中出现的 TiN^[23]。另外, T. K. Roy 等人也在 Ti-25Al-11Nb 合金氧化膜中检测到 TiN 的存在^[24]。综上可知,在经过 20 h 的氧化后, Ti-42Al-8Nb 样品表面除了形成了大量 TiO2 和 Al2O3 氧 化物,还形成了少量氮化钛。

为了获知氧化过程中物相的形成及演变过程,试验中对氧化层进行了不同时间刻蚀,刻蚀时间分别为 60 和 180 s。图 6 为对合金氧化膜刻蚀 60 s 后各元素 的 XPS 谱线。由图可知,当刻蚀 60 s 时,Ti 2p 的峰变 得很复杂,经拟合分峰后发现,Ti 2p 由 3 个双重态峰组 成,即 Ti 2p_{3/2} (458.42 eV))和 Ti 2p_{1/2} (464.42 eV)、 Ti 2p_{3/2} (456.61 eV)和 Ti 2p_{1/2} (462.61 eV)和 Ti 2p_{3/2} (455.14 eV)和 Ti 2p_{1/2} (461.14 eV),经标定可知其值 分别对应于 Ti⁴⁺、Ti³⁺和 Ti²⁺3种化学价态;Al 2p 也相 应的具有一个双重态位置在 Al 2p_{3/2} (74.46 eV)和 Al 2p_{1/2} (74.80 eV),仍对应着 Al³⁺化学价态;同时 O 1s 也出现 2 个峰值,结合能分别为 530.25 和 531.29 eV, 较高结合能是 Al₂O₃,而较低的结合能 530.25 eV 经检测







对应于金属氧化物中 O²的化学价态,此处为 3 种价态的钛氧化物。结合 Ti 2p、Al 2p 和 O 1s 的 XPS 结果分析,说明此时样品当中生成了 3 种不同的钛氧化物和Al₂O₃。同时 N 1s 存在两个峰,结合能分别为 397.60 eV 和 399.41 eV,说明样品在此深度处氧化膜中仍生成了氮化物和氰化物。



图 5 Ti-42Al-8Nb 合金氧化膜外表面各元素的 XPS 图谱 Fig.5 XPS spectra of the outer surface of Ti-42Al- 8Nb alloy: (a) Ti 2p, (b) Al 2p, (c) O 1s, and (d) N 1s





图 6 Ti-42Al-8Nb 合金氧化膜刻蚀 60 s 后的 XPS 图谱 Fig.6 XPS spectra of Ti-42Al-8Nb alloys oxidation scale after 60 s etching: (a) Ti 2p, (b) Al 2p, (c) O 1s, and (d) N 1s

图 7 所示是样品经 180 s 刻蚀后,4 种不同元素的 XPS 图谱,由图可知,当刻蚀 180 s 时,Ti 2p、Al 2p、 O 1s、和 N 1s 的峰相比刻蚀 60 s 时无明显变化,Ti、 Al、O 和 N 4 种元素的结合能位置对应的化学价态也

图 7 Ti-42Al-8Nb 合金氧化膜刻蚀 180 s 后的 XPS 图谱 Fig.7 XPS spectra of Ti-42Al-8Nb alloy oxidation scale after 180 s etching: (a) Ti 2p, (b) Al 2p, (c) O 1s, and (d) N 1s

与之相同,只是结合能值稍有差别,即 Ti 2p 仍由 3 个双重态峰组成,Ti 2p_{3/2}(458.19 eV)和 Ti 2p_{1/2}(464.19 eV)、Ti 2p_{3/2}(456.22 eV)和 Ti 2p_{1/2}(462.22 eV)和 Ti 2p_{3/2}(454.58 eV)和 Ti 2p_{1/2}(460.58 eV),同时 Al 2p 还是具有 1 个双重态位置在 Al 2p_{3/2}(74.45 eV)和 Al 2p_{1/2} (74.79 eV); 而 O 1s 则仍对应着两个峰,结合 能分别为 530.33 和 531.48 eV。说明样品在这 2 个不同 深度的界面处,样品表面氧化膜所含物相是相同的, 但只存在含量上的区别。N 1s 检测得到了 2 个峰,需 要强调的是,当刻蚀 180 s 后,N 1s 明确产生了 2 个 峰,而并不是进行分峰拟合后才看到这一现象,且对 应的结合能分别为 396.38 eV 和 399.1 eV,较低结合 能值经检测为氮化物,说明此时含量较高。

观察图 6 和图 7 中刻蚀 60 s 和 180 s 后的 Ti 2p 谱线后可知, Ti 2p 均由 3 个双重态峰组成, 分别对 应于 Ti⁴⁺、Ti³⁺和 Ti²⁺化学价态。比较 3 种价态所对 应的结合能可以发现,刻蚀 180 s 后,相同价态的 Ti 2p 的结合能值比刻蚀 60 s 后均有所减小,即在图 7a 中刻蚀 180 s 的 XPS 谱线略向右移。比较同一价态时 Ti 2p 的 XPS 峰强后发现,随着刻蚀时间的延长,低 价态的 Ti 2p 峰强度逐渐增强。因此,为了获知氧化 过程中物相的演变过程,研究氧化膜不同深度处的元 素分布,对4种元素在不同深度处的各状态下的相对 原子比含量进行了统计。图 8 即为对合金氧化膜刻蚀 0、60 和 180 s 后各元素对应价态及物相的相对原子 比含量分布图。图 8a 为 Ti 元素所对应的 3 种价态的 相对原子比含量,由图可知沿着样品内部到外表面的 方向,四价钛含量逐渐增多,即TiO2含量逐渐增多, 而另外两种价态的钛氧化物则逐渐减少直至为零。以 上结果说明,在 TiAl 的氧化过程中,随时间的延长 和 O 元素的不断向内扩散, 钛元素的氧化逐渐从 Ti²⁺ 到 Ti³⁺,当 O 元素充足之后,最终形成稳定的 Ti⁴⁺ 氧化物,即 TiO2。这种在氧化过程中,氧化层中 Ti 元素价态由内到外的变化,说明随着 O 元素由外到 内的扩散,从基体到氧化层外表面,形成了一系列不 同的钛氧化物。

图 8b 为 O 元素在刻蚀不同时间时不同结合态的 相对原子含量分布图,由图可知,O1s所对应的2种 结合状态,即钛氧化物和铝氧化物含量明显呈现截然 相反的规律, 钛氧化物沿氧化膜内部到样品外表面的 方向明显增多,而 Al₂O₃的含量则不断减少直至为零, 这说明一方面 TiAl 合金在氧化过程中, O 元素只与金 属 Al 和 Ti 反应生成各自的氧化物,另一方面,在氧 化膜的最外表面 TiO₂的含量几乎占到了 100%,说明 氧化膜外表面以 TiO2 为主要物质。图 8c 为 N 元素在 刻蚀不同时间后不同结合态的相对原子比含量分布 图,由图 5~图 7 可知,N 1s 在刻蚀不同时间时均生成 了氮化物和氰化物,从图 8c 中可知,此 2 种化合物在 氧化膜中的含量也呈现不同的变化规律,氰化物沿氧 化膜内部向外表面的方向含量逐渐下降,而氮化物则 缓慢升高。说明在短时的氧化过程中, TiAl 合金中生 成了氮化物,且这种氮化物基本可以确定为 TiN。而 氰化物应是由于样品表面的碳污染而导致生成的杂 质,含量较少。综上,可知氧化膜的外层结构由最外 层的 TiO_2 和少量的氮化钛和次外层的 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO、Al₂O₃和少量TiN组成。而随着向基体不断延伸, 次外层的这几种物质含量随上述规律不断变化,氧化 物相不断减少直至消失,但具体内部结构无法从本次 试验中完全获得,因为 XPS 只能检测到样品表面 10 nm 以下的表层原子结构,而氧化膜的厚度经前期研究 在几个微米左右,因此如想获得该合金完全的氧化膜 结构,还需进一步的进行实验研究。

图 9 为各原子不同价态和化学状态相对原子比含量在刻蚀不同时间后在整个氧化膜中所占比例示意图,该图是 XPS 分析后的半定量结果,C由于不是氧化物主要组成元素,主要因污染导致,因此,半定量计算不包含 C 元素。从图中可以看出,氧化膜中 O 原





Fig.8 Content distribution of 5 elements with different valence in the oxidation scale after different time etching: (a) Ti 2p, (b) O 1s, and (c) N 1s



图 9 氧化膜中各原子含量随刻蚀时间变化图

Fig.9 Variation of atomic composition of the oxide layer produced on the surface as a function of etching time

子的含量最高,在最外层 O 含量达到 74.00 at%,到氧 化膜内层缓慢减少。与 O 原子结合的主要是 Al 2p 和 Ti 2p, Ti 主要有 3 种价态的氧化物分别是 TiO₂、Ti₂O₃ 和 TiO, Al 的氧化物只有一种即 Al₂O₃。结合前面研 究结果,可知钛氧化物和铝氧化物是氧化膜的主要组 成物质。从图中还可以看出,氮化合物在氧化膜中含 量极少,含量在外表面到 60 s 刻蚀面再到 180 s 刻蚀 面分别占到所有元素含量的 3.3 at%, 1.2 at%和 1.0 at%。

TiAl 合金的高温氧化是一个非常复杂的物理和化 学过程,抗氧化性能从本质上取决于 α-Al₂O₃ 与 TiO₂ 等 Ti 的多种氧化物的形成与竞争生长,以及化学成 分、相组成和微观组织、气氛、温度、表面力学与化 学状态、扩散元与扩散通道等因素对竞争反应的影响。 Ti-42Al-8Nb 合金在经过 20 h 的氧化后,表面生成了 含有 Al₂O₃、TiO₂ 和少量氮化物的氧化层,整个系统 通过 O 原子的溶解、扩散完成了氧化过程,导致氧化 反应随时间和样品深度发生阶段性变化。

3 结 论

1) TiAl 合金在 900 ℃经 20 h 氧化后,合金氧化膜 外表面主要为 TiO₂,次外层为 A1₂O₃、TiO₂、Ti₂O₃、 TiO 及少量氮化钛组成的混合物。

2) 沿基体到氧化膜外表面的方向, Ti 的高价氧化 物含量逐渐增多,最外表面只有 TiO₂,另外 2 种低价 Ti 氧化物含量为零。整个系统通过 O 原子的溶解、扩 散完成氧化过程。

参考文献 References

[1] Clemens H, Mayer S. Advanced Engineering Materials[J],

2013, 15: 191

- [2] Yang Rui(杨 锐). Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2015, 51(2): 129
- [3] Abdallah Z, Whittaker M T, Bache M R. Intermetallics[J], 2013, 38: 55
- [4] Saebnoori E, Shahrabi T, Jafarian H et al. Research on Chemical Intermediates[J], 2015, 41: 1079
- [5] Yu Xiushui(于修水), Liang Wenping(梁文萍), Miao Qiang(缪强) et al. Heat Treatment of Metals(金属热处理)[J], 2013, 38:
 21
- [6] Tchoupé Ngnekou P E, Lafont M C, Senocq F et al. Intermetallics[J], 2010, 18(2): 226
- [7] Pflumm R, Friedle S, Schuetze M. Intermetallics[J], 2015, 56: 1
- [8] Song Y, Dai J H, Yang R. Surface Science[J], 2012, 606: 852
- [9] Yang J, Chen R, Ding H et al. International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2013, 63: 216
- [10] Gong Z, Zhou F, Chai L et al. Journal of Materials Science and Engineering[J], 2014, 32: 465
- [11] Schmiedgen M, Graat P C J, Baretzky B et al. Thin Solid Films[J], 2002, 415(1): 114
- [12] Zhao Lili(赵丽利), Lin Junpin(林均品), Wang Yanli(王艳丽) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2008, 44(5): 557
- [13] Du H L, Datta P K, Hu D et al. Corrosion Science[J], 2007, 49(5): 2406
- [14] Wang L, Shang J X, Wang F H et al. Acta Materialia[J], 2013, 61(5): 1726
- [15] Zhu L G, Hu Q M, Yang R et al. J Phys Chem[J], 2012, 116C: 24201
- [16] Song Y, Xing F J, Dai J H et al. Intermetallics[J], 2014, 49: 1
- [17] Kovács K, Perczel I V, Josepovits V K et al. Applied Surface Science[J], 2002, 200: 185
- [18] Liu Zicheng(刘自成), Li Shujiang(李书江), Lin Junpin(林均品) et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)[J], 2000, 21(1):1
- [19] Lu X, He X B, Zhang B et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 478(1): 220
- [20] Zhao L L, Li G Y, Zhang L Q et al. Intermetallics[J], 2010, 18(8): 1586
- [21] Luo Yuanyuan(罗媛媛), Xi Zengping(奚正平), Lu Yafeng(卢 亚锋) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属 材料与工程) [J], 2014, 43(1): 220
- [22] Zhang Yuzhi(章俞之), Kuai Sulan(快素兰), Huang Yinsong (黄银松) et al. Acta Phys-Chem Sin(物理化学学报)[J], 2001, 17(1): 79

[23] Robert J Hanrahan, Darryl P Butt. Oxidation of Metals[J], 1997, 48(1): 41 [24] Roy T K, Balasubramanian R, Ghosh A. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 1996, 27(12): 4003

XPS Study on Oxidation Scale of Ti-42Al-8Nb TiAl Alloys

Liu Jie, Xue Xiangyi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The structure, phase composition and element distribution of the oxidation scales were analyzed by XPS for the Ti-42Al-8Nb alloys which was oxidized at 900 $^{\circ}$ for 20 h in air. Results show that the outside of oxidation scale is composed of TiO₂ only, which is achieved by XPS, and it is different from the XRD analyses. The mixture of Al₂O₃, three kinds of titanium oxides and a few nitrides exist near the outside of the scale. The content of Ti oxide with high valence state increases along the direction from the substrate to the outside of the sample. There is no presence of the other two Ti oxides with lower valence state in the outside of the scale, while only TiO₂ exists. It is concluded that the whole process of the TiAl alloy is promoted by the dissolution and diffusion of the O atom; therefore, the multi-stage variation occurs in the scale with different depths for different oxidation time, and the structure, composition and contents are different in the oxidation scales. **Key words:** TiAl alloys; oxidation; oxidation scale; XPS; oxidation mechanism

Corresponding author: Liu Jie, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88460294, E-mail: PMSL6@126.com