Ti 含量对 Nb-Si 基超高温合金组织及相成分的影响

王高举,郭喜平

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用真空非自耗电弧熔炼的方法制备了 Nb-Si 基超高温合金,分析了 Ti 含量对合金组织及相成分的影响规律。 结果表明,合金中 Ti 含量对初生(Nb,X)₅Si₃ 的晶型及其尺寸和含量有明显影响。当 Ti 含量较低时(0at%~10at%),初生 硅化物为 α-(Nb,X)₅Si₃;与未添加 Ti 的合金相比,含 Ti 合金的硅化物含量明显增加;当 Ti 含量为 18at%~20at%时,初 生硅化物为 α-(Nb,X)₅Si₃ 和 γ-(Nb,X)₅Si₃,但 α-(Nb,X)₅Si₃ 的含量随着合金中 Ti 含量的增加而减少;当 Ti 含量为 22at%~30at%时,初生硅化物仅为 γ-(Nb,X)₅Si₃。随合金中 Ti 含量的增加, α-(Nb,X)₅Si₃ 的尺寸增大,但 γ-(Nb,X)₅Si₃ 尺 寸基本不变。Ti 在 Nbss 和 γ-(Nb,X)₅Si₃ 中的含量均随合金中 Ti 含量的增加而增加,但 Ti 在 α-(Nb,X)₅Si₃ 中的含量较低 且基本不随合金中 Ti 含量的增加而变化。

关键词:Nb-Si 基超高温合金;显微组织;相组成;电弧熔炼
中图法分类号:TG146.1⁺5
文献标识码:A
文章编号:1002-185X(2016)02-0387-06

Nb 基超高温合金具有熔点高(1750 ℃以上)、密度 适中以及高温力学性能优良等优点,被认为是极具发展 潜力的新一代超高温结构材料而成为目前高温结构材 料研究的热点^[1]。在众多的 Nb 基超高温合金中, Nb-Si 基共晶合金因其突出的综合性能而更具吸引力,其组织 主要由 Nbss, Nb₃Si 及 Nb₅Si₃等相组成^[2]。其中, Nbss 属于延性相,起到增韧的作用,而硅化物属于强化相, 主要增加合金的高温强度^[3]。目前研究较多且综合性能 较好的合金是经多元合金化的合金,如 Nb-Ti-Si-Hf-Cr-Al 系合金。合金组织中各相的体积分数一般为: 40%~45% Nbss, 45%~55% Nb₅Si₃及 0~15% Laves 相^[4]。 为了探究合金元素对 Nb-Si 基超高温合金的相组成及 含量、组织形貌、初生相、共晶类型以及组织尺寸等的 影响,国内外已对 Nb-Si 基合金进行了广泛的合金化研 究。在 Nb-Si 基超高温合金中,合金化元素主要有 Ti, Hf, Al, Cr, B, Y, V, Mo, W, Sn, Fe, Zr, Ta 和 C 等。合金化元素 对组织形成的作用为: Al, Cr 促进 Nb₃Si 的分解, Hf 抑 制 Nb₃Si 的形成,且 Cr+Hf 对 Nb₃Si 的协同抑制作用更 为显著, Ti+Hf 促使 Nb₅Si₃ 更为稳定^[5-10]。

目前,有关Ti含量对Nb-Si基超高温合金组织形成 的影响,一般局限在Nb-Si-Ti-Cr,Nb-Si-Ti-Hf等四元合 金体系中,而在四元以上的实用合金中还少见系统性的 研究报道。在B.P.Bewlay等人^[3,4,8,9]的工作中,Ti含量 一般固定在20at%~24at%的范围内。由于目前具有实用 前景的 Nb-Si 基超高温合金都经过了多元合金化,特别 是加入了微量元素 B 和 Y 等,使合金化的作用变得较为 复杂,因而合金化元素、含量特别是在 Nb-Si 基超高温 合金中必不可少的 Ti 的合适含量值得进行深入研究。本 实验基于本课题组的前期研究结果,设计了一系列 Nb-Si 基超高温合金,系统研究 Ti 含量在 0at%~30at%范 围内变化时对合金组织形成的影响规律。

1 实 验

采用真空非自耗电弧熔炼法制备 8 种母合金锭, 合金的设计成分为 Nb-xTi-16Si-5Cr-3Hf-3Al-B-Y(x=0, 10, 18, 20, 22, 24, 26, 30, 分别记为 N1, N2, N3, N4, N5, N6, N7, N8 合金,在本实验中合金及相的成分均 用 at%表示)。先反复熔炼 3 次,然后将所得纽扣锭用 电火花线切割成 4 块并重新排布后,再熔炼 3 次,以 保证成分均匀,最终获得电弧熔炼态母合金锭。分别 从 8 个母合金锭的相同位置切下 8 mm×8 mm×8 mm 的试样。使用荷兰 Panalytical X' Pert PRO 型 X 射线 衍射仪(XRD)和配有能谱仪(EDS)的 Zeiss Supra-55 型 扫描电镜(SEM)对电弧熔炼态的相组成、组织和相成 分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 合金的相组成

收稿日期: 2015-01-10

基金项目:国家自然科学基金 (51071124, 51371145);高等学校学科创新引智计划项目 (B080401)

作者简介:王高举,男,1985年生,硕士生,西北工业大学凝固技术国家重点实验室,陕西西安710072,电话:029-88494873, E-mail: gjwang_05@163.com

图 1 为 N1-N8 合金试样的 X 射线衍射图谱。由图 可知, N1 和 N2 合金的组成相均为 Nbss 和 α -(Nb,X)₅ Si₃(X 代表 Ti, Cr 和 Hf 元素,下同); N3 和 N4 合金的 组成相为 Nbss, α -(Nb, X)₅Si₃ 和 γ -(Nb, X)₅Si₃; 而 N5-N8 合金的组成相为 Nbss 和 γ -(Nb, X)₅Si₃。 γ -(Nb, X)₅Si₃ 为 Mn₅Si₃型亚稳相,具有 hp16 型六方结构。Ti 和 Hf 的加入使得硅化物有转化为六方结构的趋势,从而导 致 γ -(Nb,X)₅Si₃ 的出现^[1],但 Geng 等^[11]在研究 Nb-24Ti-18Si-5Cr-5Al-xMo 合金时,发现 Ti 有稳定 β -(Nb,X)₅Si₃ 的作用,从而形成富 Ti 的 β -(Nb, X)₅Si₃, 这与本研究的结果不相一致;另外,8 种合金中均没 有出现 Nb₃Si,说明添加的合金化元素 Cr, Al, Hf 等可 完全抑制 Nb₃Si 的形成,取而代之的是从液相直接形 成(Nb, X)₅Si₃相,这与郭海生等人^[12]的研究结果一致。

2.2 不同 Ti 含量合金的组织形貌

图 2 为不同 Ti 含量合金组织的背散射(BSE)形貌。 由图可见, 8 种合金的组织均由亮色的 Nbss 枝晶、深 灰色的(Nb,X)₅Si₃ 块和板条及其周围大量的 Nbss/ (Nb,X)₅Si₃ 共晶构成,均为过共晶合金。随着 Ti 含量 的增加,其组织形貌发生了明显的变化,表 1 给出了 8 种合金中各组成相的 EDS 分析成分。





Fig.1 XRD patterns of the arc-melted Nb-Si based ultrahigh temperature alloys

N1 合金中初生 α-(Nb,X)₅Si₃ 的形貌为多边形块状 或长板条状,尺寸较小,其周围有明亮的 Nbss 枝晶及 树枝状和花瓣状 Nbss/(Nb,X)₅Si₃ 共晶(图 2a)。这是 由于在凝固过程中,初生硅化物相的析出使其周围液 相中的 Si 含量下降,当液相成分达到共晶点,则在其 周围形成规则的 Nbss/(Nb,X)₅Si₃ 共晶组织; N2 合金中 的大块初生硅化物呈四方形状,具有小平面相的生长 特征(图 2b);其共晶组织的形貌与 N1 的相似。此外, 在 N1 及 N2 合金组织中还观察到少量白色细小颗粒, 经 EDS 分析确认其为 HfO₂。这是由于 Hf 元素具有较 高的活性,在凝固过程中与少量溶解在液相中的氧发 生反应而形成。

当合金中分别添加 18% 和 20% Ti 时(N3 和 N4 合 金),合金中的大块状初生硅化物具有两种不同形貌, 即四边形和六边形形貌,如图 2c 和 2d 所示。结合 XRD 图谱及 EDS 成分分析, 可确定四边形形貌的为具有四 方结构的 α-(Nb,X)₅Si₃, 而横截面为六边形的为具有六 方结构的 γ-(Nb,X)₅Si₃。其中,六方结构的初生硅化物 中含有更高的 Ti, Al 和 Hf 含量,如表 1 所示。Yang 等人^[13]的研究也表明,在 Hf 和 Ti 含量较高的 Nb-Si 基超高温合金中的硅化物通常为 γ-(Nb,X)₅Si₃。另外, 在大块初生硅化物上,往往出现灰色镶嵌相, EDS 分 析表明,这些镶嵌组织为 Nbss。其产生的机理可能为, 一是由于在合金中加入了较高含量的 Hf 元素,抑制了 (Nb,X)₃Si 相的形成,但是由于合金元素分布的不均匀 性,导致部分贫 Hf 区有可能形成少量的(Nb,X)₃Si,在 随后的冷却过程中,由于Ti含量较高,促进了(Nb,X)₃Si →(Nb,X)₅Si₃+Nbss 反应的进行,在硅化物上形成了二 次 Nbss 颗粒^[11,14];由于合金在电弧熔炼过程中凝固冷 却速率较快,没有充分时间进行共析转变,应该有 Nb₃Si 相残留, 但在本研究中并没有发现 Nb₃Si 相, 说 明由共析转变产生二次 Nbss 的可能性较小。另一种更 可能的机理是随着初生(Nb,X)5Si3的生长,在其内包裹 入细小的 Nbss 棒或颗粒。在凝固过程中,当形成初生 (Nb,X)₅Si₃时,导致凝固界面前沿局部液体中贫 Si 富 Ti, 从而促进了 Nbss 的形成, 被包裹入初生的大块 $(Nb,X)_5Si_3 \oplus [15,16]_{\circ}$

从 N5, N6, N7 和 N8 合金组织的 BSE 形貌(图 2e, 2f, 2g, 2h)可见,部分初生硅化物具有规则六边形形 貌,部分则呈"H"形,并且在大板条状的棱角处也具 有六边形的交角。在光学金相显微镜下观察同一个试 样不同切割面的组织,发现长板条状其实也是由六边 形貌的块状在不同交截面所显示的形貌,而"H"形的 初生硅化物形貌其实是镶嵌有 Nbss 的 γ-(Nb, X)₅Si₃ 横 截面。由表 1 可知,在 α-(Nb, X)₅Si₃ 中的 Ti 含量为 0%~9.7%,而在 γ-(Nb, X)₅Si₃中 Ti 含量为 12.5%~ 21.0%,即 Ti 在 γ-(Nb,X)₅Si₃中富集。N3-N8 合金中初 生 γ-(Nb,X)₅Si₃的形成过程为:当 Ti 含量较低时 (18%~20%),凝固过程中α-(Nb,X)₅Si₃首先结晶,导致 剩余液相中 Ti 的富集,当液相中 Ti 含量富集而达到 初生γ-(Nb,X)₅Si₃的凝固点时,γ-(Nb,X)₅Si₃从液相中结 晶;当 Ti 含量较高时(22%~30%),在凝固过程中直接 结晶出γ-(Nb,X)₅Si₃而不形成α-(Nb,X)₅Si₃相。可见,Ti 促进六方结构硅化物的形成,其作用与 Hf 相似。

图 3a 和 3b 分别是 N1-N8 合金中初生硅化物的尺 寸和面积分数随着合金中 Ti 含量增加而变化的规律。 可见,合金中的 Ti 含量对初生硅化物的尺寸、种类及 其面积分数有显著影响。当合金中 Ti 含量在 0~10% 时,初生 α-(Nb,X)₅Si₃尺寸及含量随着合金中 Ti 含量 的增加而增加;当 Ti 含量在 18%~20%时,初生 α-(Nb, X)₅Si₃尺寸进一步增加,但由于出现了 γ-(Nb, X)₅Si₃,



图 2 电弧熔炼态 Nb-Si 基超高温合金的 BSE 形貌

Fig.2 BSE images of the arc-melted Nb-Si based ultrahigh temperature alloys: (a) N1, (b) N2, (c) N3, (d) N4, (e) N5, (f) N6, (g) N7, and (h) N8

表 1 N1~N8 合金中各组成相的 EDS 成分分析 Table 1 Compositions of the constituent phases in N1~N8 ingots determined by EDS analysis (at%)

	1						
Ingot number	Phases	Nb	Ti	Si	Cr	Hf	Al
N1	Nbss	86.2	0.0	2.1	6.0	2.2	3.5
	α -(Nb,X) ₅ Si ₃	60.6	0.0	34.2	0.4	3.7	1.2
N2	Nbss	78.1	9.5	1.8	4.9	1.8	3.9
	α -(Nb,X) ₅ Si ₃	55.8	5.8	34.5	0.2	2.7	0.9
N3	Nbss	74.3	14.8	1.8	4.2	1.6	3.2
	α -(Nb,X) ₅ Si ₃	52.7	9.7	34.0	0.3	2.5	0.9
	γ -(Nb,X) ₅ Si ₃	45.6	12.5	35.7	0.4	3.8	2.1
N4	Nbss	67.2	19.9	1.8	6.0	1.6	3.4
	α -(Nb,X) ₅ Si ₃	53.5	8.0	34.7	0.3	2.7	0.9
	γ -(Nb,X) ₅ Si ₃	44.2	13.9	35.8	0.4	3.8	1.9
N5	Nbss	67.4	20.5	2.1	5.5	1.6	3.0
	γ -(Nb,X) ₅ Si ₃	45.6	13.7	35.3	0.4	3.5	1.6
N6	Nbss	67.0	21.0	2.0	5.0	1.6	3.4
	γ -(Nb,X) ₅ Si ₃	41.3	17.1	35.3	0.6	3.6	2.2
N7	Nbss	65.9	22.7	1.9	4.7	1.5	3.4
	γ -(Nb,X) ₅ Si ₃	40.7	17.2	35.9	0.4	3.7	2.1
N8	Nbss	56.0	29.9	3.2	5.7	1.6	3.6
	γ -(Nb,X) ₅ Si ₃	37.6	21.0	35.3	0.5	3.5	2.2



图 3 电弧熔炼态 Nb-Si 基超高温合金中初生硅化物尺寸和面积分数

Fig.3 Characteristics of the primary silicides in arc-melted Nb-Si based ultrahigh temperature alloys: (a) sizes and (b) area percentage

 α -(Nb, X)₅Si₃的含量则减少; 当合金中 Ti 含量≥22% 时,初生 α -(Nb, X)₅Si₃完全消失;当Ti 含量在22%~26% 时, γ -(Nb, X)₅Si₃的尺寸及含量基本不变; 当Ti 含量 为30%时, γ -(Nb, X)₅Si₃尺寸基本不变,但其含量进一 步增加。上述实验现象说明合金中加入Ti 有利于初生 硅化物的形成。

2.3 组成相的成分特点

由表 1 可知,在 8 个合金的 Nbss, α -(Nb, X)₅Si₃ 和 γ -(Nb, X)₅Si₃ 中 Al 的含量分别为 3.0%~3.9%, 0.9%~1.2%及 1.6%~2.2%,可知 Al 在 Nbss 中的固溶度 最高;随着合金中 Ti 含量的增加,各相中 Al 含量略有 波动。Cr 的固溶倾向性与 Al 的一致。Hf 的固溶倾向 性与 Al, Cr 的刚好相反,Hf 更容易固溶在 γ -(Nb,X)₅Si₃ 中,这与郭海生等人^[12]的研究结果一致。在 Nbss 中的 Si 含量为 1.8%~3.2%,固溶度较小,所以合金中 Si 主 要用于形成(Nb,X)₅Si₃,在 α -(Nb,X)₅Si₃及 γ -(Nb,X)₅Si₃ 中的含量分别为 34.0%~34.7%, 35.3%~35.9%,且不随 着合金中加入的 Ti 含量增高而发生变化。因此,随合 金中加入的 Ti 含量增加,各组成相中 Al, Cr, Hf, Si 等 的含量并未呈现规律性的变化。

图 4a, 4b 和 4c 分别是 8 个合金的 Nbss,初生 α-(Nb,X)₅Si₃及 γ-(Nb,X)₅Si₃ 中 Nb, Ti 及 Nb+Ti 含量随着 合金中 Ti 加入量的变化规律。可见,随着合金中 Ti 加 入量的增加, 8 个合金的 Nbss 中 Ti 的含量从零增加至 29.9%,而 Nb 含量从 86.2%减少至 56.0%,Nb+Ti 的总 量为 85.9%~89.1%。在初生 α-(Nb,X)₅Si₃ 中, Ti 含量较 低,在 0%~9.7%内变化;随着合金中 Ti 加入量的增加, 初生 γ-(Nb,X)₅Si₃相中的 Ti 含量呈现递增趋势,自 12.5% 增至 21.0%,而 Nb 含量则相反,自 45.6%降至 37.6%, Nb+Ti 的总量为 57.9%~59.2%。可见,合金中加入的 Ti 仅取代各相中的 Nb。很明显,Ti 在 γ-(Nb,X)₅Si₃中的固 溶度较大,且有较大的含量变化范围。

表 2 列出了 N2~N8 合金中 Nbss,初生 α -(Nb,X)₅Si₃ 及 γ -(Nb,X)₅Si₃ 相中的 Nb/Ti 值。可见,Nbss 中的 Nb/Ti 含量比逐渐减小,说明当合金中加入的 Ti 含量较高(如 Ti>24%时),Ti 开始趋向于更多地取代 γ -(Nb,X)₅Si₃ 中。 的 Nb。初生 α -(Nb,X)₅Si₃ 相中的 Nb/Ti 含量比 \geq 5.4, 而初生 γ -(Nb,X)₅Si₃ 相中的 Nb/Ti 含量比 \leq 3.7,说明





Fig.4 Concentrations of Ti, Nb and Nb+Ti in the constituent phases of the arc-melted Nb-Si based ultrahigh temperature alloys: (a) Nbss, (b) α -(Nb, X)₅Si₃, and (c) γ -(Nb, X)₅Si₃

表 2 N2~N8 合金初生硅化物及 Nbss 中的 Nb/Ti 值

Table 2Nb/Ti ratio in the primary (Nb,X)5Si3 blocks and Nbss of N2~N8 alloys										
Phases		Nb/Ti ratio								
		N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8		
Nbss		8.2	5.0	3.4	3.3	3.2	2.9	1.9		
α -(Nb,X) ₅ Si ₃		9.6	5.4	6.7	-	-	-	-		
γ -(Nb,X) ₅ Si ₃		-	3.7	3.2	3.3	2.4	2.4	1.8		

Ti 仅取代 α-(Nb,X)₅Si₃ 及 γ-(Nb,X)₅Si₃ 的 Nb, Ti 通过取 代(Nb,X)₅Si₃中的 Nb 而在硅化物中富集,当 Ti 富集至 一定程度时,即 Nb/Ti 含量比≤3.7 时,初生相转变为

3 结 论

 γ -(Nb,X)₅Si₃.

 合金中加入 Ti 的含量对合金组成相、相形貌 及其含量有显著的影响。合金的主要组成相为 Nbss 与(Nb, X)₅Si₃,当 Ti 含量为 0~10at%时,初生硅化物 为α-(Nb, X)₅Si₃,加入 Ti 的合金中,初生硅化物的含 量明显增加;当 Ti 含量为 18at%~20at%时,初生硅化 物为α-(Nb, X)₅Si₃和γ-(Nb, X)₅Si₃,但α-(Nb, X)₅Si₃含 量减少,而γ-(Nb, X)₅Si₃含量增加,且初生硅化物的 总量略增;当 Ti 含量为 22at%~30at%时,初生硅化物 为γ-(Nb,X)₅Si₃,且其含量逐渐增加。

2) Ti 影响组成相的成分。其中, Ti 在 Nbss 和 γ -(Nb, X)₅Si₃中的含量均随合金中 Ti 含量的增加而增加,但 Ti 在 α -(Nb, X)₅Si₃中的含量较低且变化不明显, Ti 仅 取代 Nbss, α -(Nb, X)₅Si₃及 γ -(Nb, X)₅Si₃相中的 Nb,使 各相中 Nb+Ti 的总量基本保持不变, Ti 的富集促进 γ -(Nb, X)₅Si₃形成。

参考文献 References

- [1] Yao Chengfang(姚成方), Guo Xiping(郭喜平), Guo Haisheng (郭海生) et al. Journal of Materials Engineering(材料工 程)[J], 2007, 35(z1): 164
- [2] Schlesinger M E, Okamoto H, Gokhale A B et al. Journal of Phase Equilibria [J], 1993, 14(4): 502
- [3] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A. Metallurgical and

Materials Transactions A[J], 1996, 27(12): 3801

- [4] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C et al. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2003, 34(10): 2043
- [5] Zelenitsas K, Tsakiropoulos P. Intermetallics [J], 2005, 13(10): 1079
- [6] Geng J, Tsakiropoulos P, Shao G S. Intermetallics [J], 2007, 15(1): 69
- [7] Grammenos I, Tsakiropoulos P. Intermetallics [J], 2010, 18(2):242
- [8] Bewlay B P, Jackson M R, Bishop R R. Journal of Phase Equilibria [J], 1998, 19(6): 577
- [9] Bewlay B P, Jackson M R, Gigliotti M F X. Intermetallic Compounds-Principles and Practice: Progress, Volume 3[M]. New York: John Wiley, 2001: 541
- [10] Grylls R J, Bewlay B P, Lipsitt H A et al. Philosophical Magazine A[J], 2001, 81(8): 1967
- [11] Geng J, Tsakiropoulos P. Intermetallics [J], 2007, 15(3): 382
- [12] Guo Haisheng(郭海生), Guo Xiping(郭喜平), Jia Lina(贾丽娜) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(7): 1299
- [13] Yang Y, Bewlay B P, Chang Y A. Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2007, 28(1): 107
- [14] Geng J, Tsakiropoulos P, Shao G S. Intermetallics[J], 2006, 14(3): 227
- [15] Singh H, Gokhale A M, Mao Y et al. Journal of Crystal Growth[J], 2009, 311(19): 4454
- [16] Zhao Aimin(赵爱民), Mao Weimin(毛为民), Zhen Zisheng (甄子胜) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中 国有色金属学报)[J], 2001, 11(5): 827

Effects of Ti Content on Microstructure and Phase Compositions of Nb-Si Based Ultrahigh Temperature Alloy

Wang Gaoju, Guo Xiping

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

Abstract: Nb-Si based ultrahigh temperature alloys were prepared by vacuum non-consumable arc melting and the effects of Ti addition contents on their microstructure and phase composition were investigated. The results show that Ti addition contents could exert an obvious influence on the types, sizes and area fractions of primary (Nb,X)₅Si₃ in the microstructure. When Ti addition content is relatively low (0at%~10at%), the primary silicides are α -(Nb,X)₅Si₃ and its area fraction increases significantly with increase in Ti addition content. When the Ti addition content is ranged from 18at%~20at%, the primary silicides are of two types: α -(Nb,X)₅Si₃ and γ -(Nb,X)₅Si₃. However, the amount of α -(Nb,X)₅Si₃ decreases with increase in the Ti addition content in the alloy. When Ti addition content in the alloy varies from 22at%~30at%, there is only one form of primary silicides i.e., γ -(Nb,X)₅Si₃. Moreover, as the Ti addition content in the alloy increases, the size of α -(Nb,X)₅Si₃ increases while the size of γ -(Nb,X)₅Si₃ is less affected. In addition, as the Ti addition content in the alloy increases, Ti concentration in both Nbss and γ -(Nb,X)₅Si₃ increases while that in α -(Nb,X)₅Si₃ is lower and does not change obviously.

Key words: Nb-Si based ultrahigh temperature alloy; microstructure; constituent phase; arc melting

Corresponding author: Guo Xiping, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88494873, E-mail: xpguo@nwpu.edu.cn