

Cu 含量对新型 AlNiZrCoYSi 高熵非晶合金 玻璃形成能力与耐腐蚀性能的影响

张舒研^{1,2}, 张志彬², 王鑫², 高洋洋¹, 梁秀兵², 王立忠¹

(1. 浙江大学 海洋学院, 浙江 舟山 316021)

(2. 军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

摘要: 采用高真空电弧熔炼喷射成形技术制备了一种新型 $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75}Y_{20}Si_5$ 高熵非晶合金条带, 并研究了 Cu 含量的变化对 $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75}Y_{20}Si_5$ 高熵非晶合金耐腐蚀性能的影响。利用 X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、显微硬度计分别研究了合金材料的玻璃形成能力与硬度; 通过极化曲线(Tafel)和 Nyquist 图等电化学方法考察了高熵非晶合金室温下在 3.5% NaCl 水溶液中的耐腐蚀性能。结果表明: 4 种 $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75-x}Cu_xY_{20}Si_5(x=0, 10, 14, 15)$ 近等原子比高熵非晶合金均呈现典型的非晶态衍射峰, Cu 含量对 AlNiZrCoYSi 高熵非晶合金的玻璃形成能力影响不大, 但会降低合金的抗腐蚀性能, 且上述合金的维氏显微硬度(HV)均超过 4700 MPa。其中, $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75}Y_{20}Si_5$ 高熵非晶合金的耐腐蚀性能最佳, 其自腐蚀电位(E_{corr})为 -0.248 V, 自腐蚀电流密度(i_{corr})为 1.63 $\mu A/cm^2$, 极化电阻(R_p)为 24.56 $k\Omega \cdot cm^2$, 该材料在解决严苛海洋环境下防腐耐磨性具有较大的应用潜力。

关键词: 高熵非晶合金; 耐腐蚀性能; 玻璃形成能力; 热稳定性; Cu

中图分类号: TG139⁺.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4587-05

高熵非晶合金(high entropy amorphous alloy, HEAA)是在 2011 年由中科院汪卫华院士课题组首次提出^[1]。它结合了高熵合金的“多主元”理念与非晶合金长程无序、宏观各向同性、没有晶界和无晶体学取向关系等特点, 所以能够同时具有优异的耐腐蚀性能、高强高硬与高韧性等力学特点以及良好的磁学性能等功能特性, 进而受到了众多学者的广泛关注^[2,3]。重视海洋装备材料的研发制造, 在愈发重视材料轻量化的今天, 成为加快建设海洋强国的关键一步。因此, 开发质轻、高强高硬、耐海水腐蚀和海洋大气腐蚀等特点的新型材料十分迫切。综上, 本研究在一种新型 $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75}Y_{20}Si_5$ 高熵非晶合金中, 添加耐海水腐蚀与微生物腐蚀的 Cu 元素, 研究 Cu 元素含量对合金的耐腐蚀性能的影响, 希望为轻质耐腐蚀高熵非晶合金的开发提供经验与参考。

1 实验

实验原料选用纯度均大于 99.9%的单质 Al、Ni、Zr、Co、Cu、Y、Si 颗粒或块体, 打磨氧化皮后用丙酮或乙醇进行 30 s 超声清洗 2 次并将其破碎成细小颗粒。将 4 种 $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75-x}Cu_xY_{20}Si_5(x=0, 10,$

14, 15)高熵非晶合金分别简记为 Cu₀、Cu₁₀、Cu₁₄、Cu₁₅, 按照单个母合金铸锭总质量为 20 g, 用感量为 0.1 mg 的电子分析天平称取各组元质量。采用高真空电弧熔炼炉制备母合金铸锭, 熔炼过程中采用高纯氩气作为保护气和燃弧介质, 为避免材料在熔炼过程中氧化, 需在正式熔炼铸锭前用纯度为 99.9%的金属单质 Ti 吸收电弧炉内的残余气体。为了保证母合金成分均匀, 需将铸锭反复翻转熔炼 5 次, 每次熔炼 4 min。熔炼完成后冷却至室温, 将铸锭破碎后取 3~4 g 于石英管内, 调节石英管喷嘴与急速冷却快淬系统中铜辊距离为 1~2 mm, 抽真空至整个系统真空度在 7.0×10^{-3} Pa 以下, 快速加热使其熔融, 母合金熔液在压差作用下喷射到转速为 25~40 m/s 的铜辊表面, 令其急冷得到厚度为 20 μm 的高熵非晶合金条带试样。

相分析采用帕纳科 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪, X 射线衍射参数如下: 电压 45 kV, 电流 40 mA, Cu K α 靶材, X 射线波长 0.154 06 nm, 扫描范围 20°~80°, 扫描速度为 5°/min。相的热稳定性采用 NETZSCH DSC 404F3 型同步热分析仪进行测试, 取带状样品 10~15 mg 放入 Al₂O₃ 坩埚内, 具体测温范围为 313~1073 K, 升温速率为 20 K/min。通过 BT25S 型号

收稿日期: 2021-03-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902400); 国家自然科学基金(51975582); 北京市自然科学基金(2212055)

作者简介: 张舒研, 男, 1993 年生, 博士生, 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021, E-mail: zsy19930524@sina.com

赛多利斯电子分析天平, 利用阿基米德排水法测定母合金密度。采用 HVS-1000A 型数显自动转塔显微维氏硬度计测试合金带材的硬度, 载荷为 100 g, 加载时间 10 s。采用上海辰华生产的 CHI660E 电化学工作站对高熵非晶合金带材在室温下进行电化学测试, 腐蚀介质为一次蒸馏水与分析纯配置成 3.5% 的 NaCl 水溶液, 试验过程中工作电极 (WE) 为待测试样, 辅助电极 (CE) 为铂电极, 参比电极 (RE) 为饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE)。电化学试验过程中, 开路电位 (OCP) 测试时间为 1800 s, 确保测试系统稳定。EIS 测试条件: 交流激励信号幅值 5 mV, 扫描频率范围 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz。极化曲线测试条件: 电压测试范围为 -1.4~+0.4 V, 扫描速率为 5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 合金的玻璃形成能力与热力学参数

图 1 是 4 种高熵非晶合金的 XRD 图谱。从图中可以看出, 4 种高熵非晶合金样品除了在 $2\theta=38.5^\circ$ 处有 1 个较宽的漫散射峰外, 没有发现明显的尖锐晶化峰, 这是典型的非晶合金结构特征, 说明所有合金样品均为完全非晶态结构。从 Cu₁₄ 合金试样的 XRD 衍射图谱上发现, 在衍射角约 30° 处出现了 1 个强度较弱的晶化峰, 但在其它衍射角上无晶体衍射峰, 这表明在高熵非晶合金基体上出现少量晶化。类似地, 在 Cu₀ 合金试样的 XRD 衍射图谱上也发现在衍射角约 37° 处出现 1 个强度十分微弱的晶化峰。

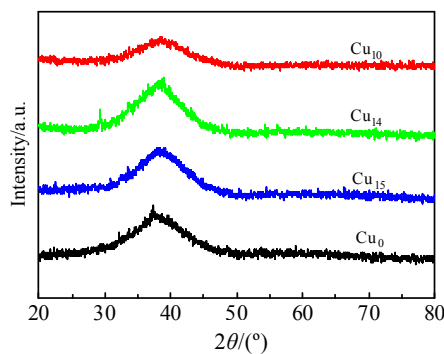


图 1 4 种高熵非晶合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Cu₀, Cu₁₀, Cu₁₄, Cu₁₅ HEAA ribbons

目前有关高熵合金相的预测主要是依靠各类物理化学参数进行判断, 具体包含 Ω 判据、 $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ 判据以及 VEC 判据等^[4-6]。根据文献[7, 8]中相关公式计算后得到 (Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})₇₅Y₂₀Si₅ 高熵非晶合金的混合熵 $\Delta S_{\text{mix}}=14.36 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$, 混合焓 $\Delta H_{\text{mix}}=-43.47$

kJ/mol, 原子尺寸差 $\delta=15.20\%$, 热力学熵焓比值 $\Omega=0.553$, 价电子浓度 VEC=5.675, 该计算结果与理论判定准则相吻合^[9]。

图 2 是 4 种高熵非晶合金从 313 K 加热至 1073 K 的 DSC 曲线。从图中可以发现, 随着 Cu 含量的降低, 高熵非晶合金放热峰峰强愈加明显, 但都比未加入 Cu 元素的 Cu₀ 高熵非晶合金放热量小。从图中还可以看出, 在 DSC 曲线上没有明显的玻璃转变迹象, 这是因为合金熔液中存在局部小范围的多元短程序, 因而导致淬态预存核的存在。在 DSC 测试中, 随着温度的升高, 这些淬火核会逐渐长大, 该过程为放热过程, 而玻璃转变为吸热过程, 从而有可能由于淬火核的晶化长大, 使高熵非晶合金不经历形核过程, 晶化与玻璃转变相互重叠, 导致观察不到玻璃化转变温度 T_g ^[10,11]。表 1 为 4 种高熵非晶合金的第 1、第 2 晶化峰值温度 T_{p1} 与 T_{p2} 。由表 1 可知 Cu₀ 高熵非晶合金的晶化峰值温度是最高的, 说明其热稳定性也是 4 种高熵非晶合金中最高的。

2.2 合金的硬度

图 3 为采用七点均值法对 4 种高熵非晶合金条带进行硬度测试所得到的结果。从图中能够发现, Cu₀ 与 Cu₁₀、Cu₁₅ 合金带材试样的硬度值相差不大。因为高熵非晶合金同样具有结构上的晶格畸变效应与性能上的“鸡尾酒”效应, 所以也会影响合金的宏观性能。进一步分析比较, 4 种高熵非晶合金薄带的硬度值可

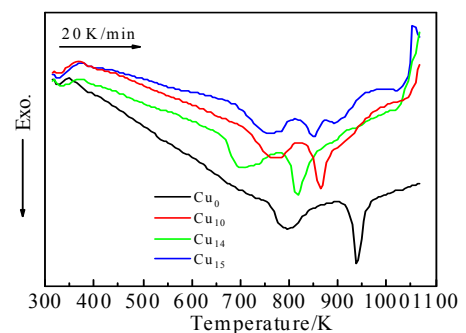


图 2 4 种高熵非晶合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of Cu₀, Cu₁₀, Cu₁₄, Cu₁₅ HEAA ribbons

表 1 4 种高熵非晶合金的晶化峰值温度

Table 1 Crystallization peak temperature of Cu₀, Cu₁₀, Cu₁₄, Cu₁₅ HEAA ribbons (K)

Alloy	T_{p1}	T_{p2}
Cu ₀	791	940
Cu ₁₀	776	864
Cu ₁₄	703	817
Cu ₁₅	755	850

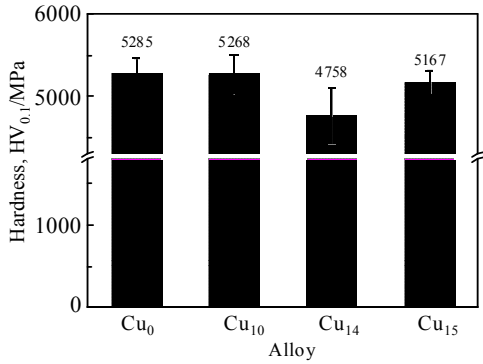


图 3 4 种高熵非晶合金的硬度测试结果
Fig.3 Hardness of Cu₀, Cu₁₀, Cu₁₄, Cu₁₅ HEAA ribbons

达常见的 Al₈₆Ni₆Co₂Y_{2.5}La_{1.5}Ce₂ 与 Al₈₆Ni₆Co₂Y_{4.5}La_{1.5} 铝基非晶合金薄带的 3 倍左右^[12]。利用阿基米德排水法测得 4 种合金的密度值均小于 6 g/cm³, 属于轻质高熵合金范畴^[13]。

2.3 合金的耐腐蚀性能

采用恒电位法对 4 种高熵非晶合金条带在 3.5%NaCl 水溶液中进行动电位极化曲线的测试。由图 4 可知, 4 种合金材料均属于活性溶解材料^[14], 它们在腐蚀环境中未出现明显钝化行为。表 2 是 4 种高熵非晶合金与常见镁合金及 Q235 碳素结构钢等典型的活性溶解材料在 3.5%的 NaCl 腐蚀溶液中的电化学参数^[15,16]。由表分析可知, 4 种高熵非晶合金的自腐蚀电位均比 AZ91 镁合金与 Q235 结构钢更正。随着高熵非晶合金中 Cu 元素的添加, 合金的自腐蚀电位逐步提高, Cu₁₅ 合金自腐蚀电位较 Cu₁₀ 与 Cu₁₄ 合金更正; 但当合金中不添加 Cu 时, Cu₀ 高熵非晶合金自腐蚀电位是最高的, 为 -0.248 V。因为自腐蚀电位仅可从热力学角度描述材料的腐蚀倾向, 而合金材料实际的腐蚀速率还需考虑动力学因素, 所以进一步比较自腐蚀电流密度可以发现, Cu₁₀ 合金的自腐蚀电流密度较 Cu₁₄、Cu₁₅ 合金更小, 但 Cu₀ 合金的自腐蚀电流密度是 4 种合金中最小的, 为 1.63 μA/cm², 比 AZ91 镁合金的低 3 个数量级。极化电阻表征了体系对腐蚀过程

的阻力, 其值越大材料耐蚀性能越好, Cu₀ 合金的极化电阻为 24.56 kΩ·cm², 说明其抗腐蚀能力是 4 种高熵非晶合金材料中最佳的。

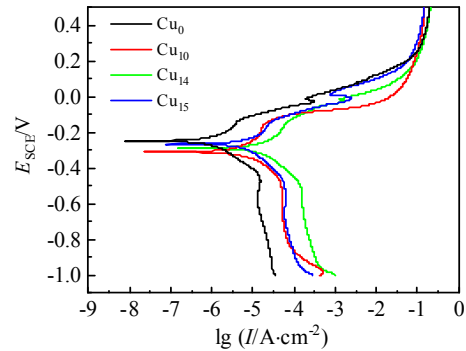


图 4 4 种高熵非晶合金的动电位极化曲线
Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of Cu₀, Cu₁₀, Cu₁₄, Cu₁₅ HEAA ribbons

图 5 是 4 种不同高熵非晶合金条带在 3.5%NaCl 水溶液中的 Nyquist 图。因 Cu₀ 和 Cu₁₀ 这 2 种高熵非晶合金具有较大的容抗弧, 说明在腐蚀溶液中合金的实际腐蚀速率也越小, 这与动电位极化曲线及其拟合的电化学参数结果相吻合。其中, Cu₀ 合金的 Nyquist 图表现为阻值很大的半圆形容抗弧, 具体反映出活性电子转移阻力逐渐增大, 电化学腐蚀过程中钝化膜逐渐生成; Cu₁₀ 合金的 Nyquist 图仅有 1 个时间常数, 表现为溶液与金属表面形成的双电层导致的单一容抗弧, 即 Cu₁₀ 合金仅受到电荷传递过程的控制。结合表 2 与图 5 可以进一步推测该 4 种合金在 3.5%NaCl 水溶液中的耐腐蚀性能强弱依次为 Cu₀>Cu₁₀>Cu₁₅>Cu₁₄。

图 6 分别为 Cu₀ 与 Cu₁₀ 合金的等效电路图, 其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 和 C_{ct} 分别为电化学反应的电荷转移电阻和相应的双电层电容; CPE 为常相位角元件, 可以描述电极表面非理想状态; R_f 代表钝化膜层电阻^[17]。因为代表数据拟合质量卡方检验值(χ²)均处于 10⁻³ 数量级, 且所有参数的拟合误差在 10%以内, 所以该拟合电路较为准

表 2 4 种高熵非晶合金以及 Q235 钢、镁合金在 3.5%的 NaCl 腐蚀溶液中的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of Cu₀, Cu₁₀, Cu₁₄, Cu₁₅ HEAA ribbons, Q235 steel and Mg-alloy in 3.5% NaCl corrosive solution^[15,16]

Alloy	E _{corr} /V	I _{corr} /μA·cm ⁻²	R _p /kΩ·cm ²	β _A /mV·dec ⁻¹	β _C /mV·dec ⁻¹
Cu ₀	-0.248	1.63	24.56	231.9	152.5
Cu ₁₀	-0.309	8.78	5.48	274.2	185.8
Cu ₁₄	-0.288	24.00	1.90	255.1	178.6
Cu ₁₅	-0.265	13.63	3.87	310.5	199.6
Q235 carbon structural steel	-0.570	0.71			
AZ91 Mg-alloy	-1.543	2012.00			

Note: β_A is the slope of anodic polarization curve; β_C is the slope of cathodic polarization curve

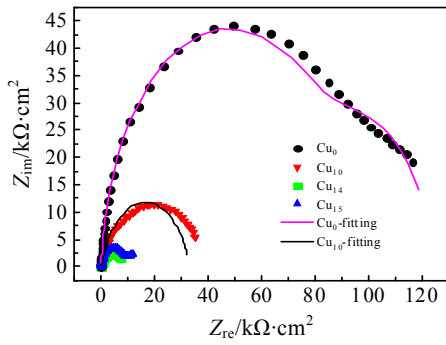


图 5 4 种高熵非晶合金的 Nyquist 图

Fig.5 Nyquist plots of Cu₀, Cu₁₀, Cu₁₄, Cu₁₅ HEAA ribbons

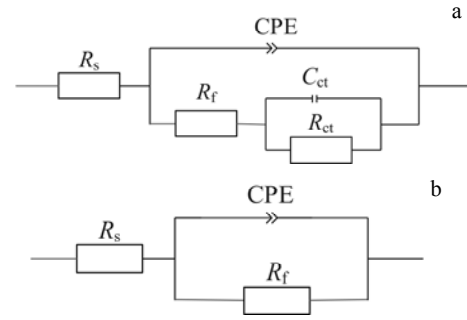


图 6 Cu₀ 与 Cu₁₀ 高熵非晶合金的等效电路图

Fig.6 EIS equivalent circuits of Cu₀ (a) and Cu₁₀ (b) HEAA ribbons

表 3 Cu₀ 与 Cu₁₀ 高熵非晶合金的交流阻抗拟合参数

Table 3 AC impedance fitting parameters of Cu₀ and Cu₁₀ HEAA ribbons

Alloy	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$	n	$R_f/k\Omega\cdot\text{cm}^2$	$C_{ct}/\mu\text{f}\cdot\text{cm}^{-2}$	$R_{ct}/k\Omega\cdot\text{cm}^2$
Cu ₀	3.488	5.603×10^{-6}	0.950	93.660	176.7	29.310
Cu ₁₀	3.221	2.005×10^{-5}	0.786	33.280	-	-

确。Cu₀ 与 Cu₁₀ 合金的拟合结果见表 3，溶液电阻 R_s 的大小主要与溶液环境有关，所以随时间变化无明显规律； Q_{dl} 与 n 分别为双电层电容与偏离纯电容的弥散系数。一般而言，电荷转移电阻 R_{ct} 越小，其腐蚀速率越大；膜层电阻 R_f 越大，越能阻碍腐蚀性离子侵入^[18]。由拟合结果可知，当 Cu 含量分别为 0% 与 10% (原子分数) 时，Cu₀ 合金的膜层电阻更大，因而具有最佳的耐腐蚀性能。

3 结论

1) 在 3.5%NaCl 水溶液的腐蚀环境中，新型 (Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})₇₅Y₂₀Si₅ 六元高熵非晶合金随着 Cu 元素的添加，合金的自腐蚀电流密度也增大。当少量添加 Cu 元素时，Cu₁₀ 七元高熵非晶合金的自腐蚀电流密度与六元合金处于同一数量级，因而实际腐蚀速率相差不大。

2) (Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})₇₅Y₂₀Si₅ 高熵非晶合金时，合金的玻璃形成能力未出现明显改变，但过量 Cu 元素添加会使合金耐腐蚀性能大幅降低。因此，在保证实际腐蚀速率差异不大的情况下，少量添加 Cu 元素可提高合金的耐海洋微生物腐蚀性能。

3) 因为受到结构上的晶格畸变效应和性能上的“鸡尾酒”效应双重影响，本研究中的 4 种高熵非晶合金普遍具有密度小、硬度高的特点。结合抗腐蚀性比较分析，(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})₇₅Y₂₀Si₅ 高熵非晶合金材料可作为一种潜在的可用于海洋环境下具有防腐

-耐磨双重功效的涂层材料。

致谢：东南大学沈宝龙教授为本文的合金熔炼与制备提供了实验场地；科学指南针实验室(www.shiyanjia.com)程皓琬老师对本文的 XRD 测试工作提供了帮助，在此一并表示感谢。

参考文献 References

[1] Zhao K, Xia X X, Bai H Y *et al. Applied Physics Letters*[J], 2011, 98 (14): 141 913

[2] Zhang Shuyan(张舒研), Zhang Zhibin(张志彬), Gao Yangyang(高洋洋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2215

[3] Cai M J, Luo Q, Zeng Q S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2021, 528: 167 817

[4] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534

[5] Guo S, Hu Q, Ng C *et al. Intermetallics*[J], 2013, 41: 96

[6] Wang Z, Guo S, Liu C T. *JOM*[J], 2014, 66(10): 1966

[7] Chen Y, Dai Z W, Jiang J Z. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2021, 866: 158 852

[8] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2000, 41(11): 1372

[9] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448

[10] Ren Zhaodi(任招娣), Chen Xueding(陈学定), Hu Yong(胡勇) *et al. Journal of Lanzhou University of Technology*(兰州理工大学学报)[J], 2005, 31(2): 5

- [11] Perepezko J H, Hebert R J, Wu R I *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2003, 317(1-2): 52
- [12] Zhou Guorong(周国荣), Zhang Mingming(张明明), Teng Xinying(滕新营) *et al. CN Patent*(中国专利), 107779683[P], 2018
- [13] Zhao Haichao(赵海朝), Qiao Yulin(乔玉林), Liang Xiubing(梁秀兵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1457
- [14] Zhang Zhibin(张志彬), Liang Xiubing(梁秀兵), Xu Binshi(徐滨士) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S1): 439
- [15] Zhou Jian(周 健), Zhao Jiefang(赵洁芳), Xu Shuigen(徐水根) *et al. Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2020, 38(6): 907
- [16] Qiu X W. *Results in Physics*[J], 2019, 12(3): 1737
- [17] Sun Y H, Rong Y J, Zhao Y *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 179: 109 104
- [18] Zhu Ruitong(朱睿童), Zhang Xiangni(张湘妮), Chen Deshan(陈德山) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程), 2019, 42(6): 62

Effect of Copper Content on Glass-Forming Ability and Corrosion Resistance of Novel AlNiZrCoYSi High Entropy Amorphous Alloy

Zhang Shuyan^{1,2}, Zhang Zhibin², Wang Xin², Gao Yangyang¹, Liang Xiubing², Wang Lizhong¹

(1. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China)

(2. National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences of the PLA of China, Beijing 100071, China)

Abstract: A new type of high entropy amorphous alloy (HEAA) ribbons $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75}Y_{20}Si_5$ was prepared by high vacuum arc melting spray forming technology. The effect of Cu content on corrosion resistance of the $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75}Y_{20}Si_5$ HEAA was studied. The glass-forming ability and hardness of the alloy were studied by XRD, differential scanning calorimetry (DSC) and microhardness tester. The corrosion resistance of these ribbons in 3.5wt% NaCl corrosive solution at room temperature was investigated by potentiodynamic polarization curves (Tafel) and Nyquist plots. The results show that four kinds of $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75-x}Cu_xY_{20}Si_5$ ($x=0, 10, 14, 15$) near equiatomic HEAA ribbons present typical amorphous diffraction peaks. The Cu content has little effect on the glass-forming ability of the $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75}Y_{20}Si_5$ HEAA ribbons, but it will reduce the corrosion resistance. The Vickers microhardness of the above alloys is over 4700 MPa. The $(Al_{1/4}Ni_{1/4}Zr_{1/4}Co_{1/4})_{75}Y_{20}Si_5$ HEAA ribbon has the best corrosion resistance, whose corrosion potential (E_{corr}) is -0.248 V, corrosion-current density (i_{corr}) is 1.63 $\mu A/cm^2$, and the polarization resistance (R_p) is 24.56 $k\Omega \cdot cm^2$. And this material has demanding application potential to solve the problem of anti-corrosion and wear resistance in harsh marine environment.

Key words: high entropy amorphous alloy; corrosion resistance; glass-forming ability; thermal stability; copper

Corresponding author: Liang Xiubing, Ph. D., Professor, National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences of the PLA of China, Beijing 100071, P. R. China, E-mail: liangxb_d@163.com