

疏水性安全壳壁面的硅表面微孔结构制备^{*}

赵 维, 樊焕然, 杨 林, 杜王芳

(国家核电技术有限公司 北京研发中心, 北京 102209)

摘 要: 为构建疏水性安全壳内壁面涂层以提高事故中的传热能力, 以 Si 作为功能涂层材料, 在其表面上制备了不同圆孔间距及圆孔深度的微孔阵列样品以研究微米结构对表面疏水特性的影响, 并对其疏水机理进行分析。结果表明, 所制备的微孔样品润湿特性均符合 Cassie-Baxter 模型, 在本征接触角为 69.5° 的 Si 表面通过微孔结构调控可显著提高疏水特性, 获得了具有 140° 接触角的优异疏水特性样品而未进行表面化学修饰。研究结果为设计安全壳涂层材料及其表面微结构提供了技术方案, 为强化核电站非能动安全壳冷却系统传热性能提供了解决思路。

关键词: 疏水性; 涂层; 微观结构; 安全壳; 核电站

中图分类号: TG174.45; TN405.982

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)03-0090-06

Fabrication of Porous Microstructures on Si for Hydrophobic Containment Vessel Surface

ZHAO Wei, FAN Huan-ran, YANG Lin, DU Wang-fang

(State Nuclear Power Technology Research & Development Center, Beijing 102209)

Abstract: To construct hydrophobic containment vessel (CV) surface to enhance heat transfer capability under accident conditions, porous microstructures with various diameters and heights on silicon wafers were systematically prepared, and the hydrophobic mechanism of the microstructures were investigated. Results show that the wetting characteristics of all the samples belong to the Cassie-Baxter model. The hydrophobic properties can be effectively improved by microstructure modulation, and the contact angles are dramatically enhanced from 69.5° to 140° without chemical modifications. The results provide solutions for design of coating materials in CV, as well as the methods for enhancing the heat transfer performance of passive containment cooling system in a nuclear power plant.

Keywords: hydrophobicity; coating; microstructure; containment vessel; nuclear power plant

0 引 言

大型先进压水堆核电站采用非能动安全的设计, 钢制安全壳作为防止放射性物质泄漏的最后一道屏障, 对核电站安全具有极为重要的意义^[1]。因此, 针对未来核电站反应堆功率升高, 一种能够在发生严重事故的条件下, 快速直接排出安全壳内热量, 保证安全壳内温度、压力不超过设计许用范围的方法, 从而提高安全裕度, 对于保持安全壳完整性, 并最终保证核电站乃至周围环境的安全具有重要意义。钢制安全壳作为

安全壳冷却系统^[2]主要的传热界面, 其表面涂层为安全相关的涂层, 在起到防腐作用的同时还必须满足传热性能的相关要求。当前安全壳采用的涂层热导率约为 1.0 W/mK , 干膜厚度在 50 至 $150 \mu\text{m}$, 这将在传热过程中产生较大热阻。另一方面, 涂层表面接触角小于 30° , 蒸汽在其表面将形成膜状凝结^[3]。研究表明, 相对于膜状凝结, 珠状凝结的换热系数可以提高 $1\sim 2$ 个数量级^[4-6], 能够有效强化安全壳的排热能力。而珠状凝结形成于接触角大于 90° 的疏水表面, 且接触

收稿日期: 2015-01-19; **修回日期:** 2015-04-29; **基金项目:** * 国家核电技术公司员工自主创新项目(SNP-KJ-CX-2013-9)

通讯作者: 赵维(1985—), 男(汉), 工程师, 博士; **研究方向:** 核科学与技术; **Tel:** (010)5668 1683; **E-mail:** zhaowei@snptrd.com

网络出版日期: 2015-05-08 10:27; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150508.1027.001.html>

引文格式: 赵维, 樊焕然, 杨林, 等. 疏水性安全壳壁面的硅表面微孔结构制备 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 90-95. Zhao W, Fan H R, Yang L, et al. Fabrication of porous microstructures on Si for hydrophobic containment vessel surface [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 90-95.

角越大珠状凝结效率越高^[7]。因此,研制一种具有高热导且具较有优异疏水特性的安全壳内壁面涂覆材料具有重要的意义。

超疏水材料的制备,主要通过表面微结构构造并进行表面化学修饰^[8-10]。微结构的构造当前研究热点主要集中于低维纳米材料^[11-12];表面化学修饰一般采用氟硅烷等低表面能有机化合物^[13-15]。但低维材料相对表面强度低,且难以大面积可重复性制备,标准化困难;另一方面在核电站服役期间(约60年)有机化合物难以满足耐化学腐蚀、附着性及模拟事故性能^[16]。Si基材料成本低、热导率高、加工技术成熟,可通过化学气相沉积^[17]、脉冲激光沉积^[18]等技术制备于安全壳表面。且其表面自然形成纳米尺度的SiO₂层,物理及化学性能稳定。因此,Si作为安全壳表面功能涂覆材料具有很大优势。因此,文中通过在Si基底上制备不同圆孔间距和圆孔深度的微孔阵列样品,仅依据微结构的调制获得了表面疏水性能的显著提高,并详细分析了疏水特性的形成机理,为设计安全壳表面涂层材料及其结构提供了技术基础。

1 试验部分

1.1 样品的制备和处理

采用光刻模板法在Si(1 cm×1 cm)衬底上制备不同尺寸的圆孔样品。通过光刻掩膜,制备了具有相同圆孔直径 a 、不同圆孔间距 b 的微圆孔阵列结构样品,孔深为 h ,如图1所示。考虑到圆孔直径过小将增加工程应用的制造难度及成本,圆孔直径过大将引入重力等其他效应影响润湿特性^[19],因此文中 a 固定为50 μm。

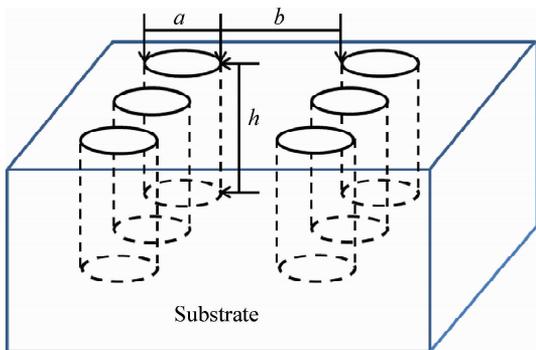


图1 微圆孔样品表面结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the porous micro-array structure

首先将清洗过的硅片在4 000 r/min转速下旋涂一层Shipley S1813正性光刻胶,在115 ℃烘烤3 min以提高光刻胶的附着并清除残留的溶剂,随后覆盖具有微结构阵列的光刻掩膜,使用双面对准紫外光刻机(Karl Suss, Germany)进行真空式紫外线曝光18 s后,浸入显影剂(Ripley, Microposit 351) 30 s并用去离子水清洗,然后于110 ℃烘箱中烘烤10 min使未曝光的光刻胶硬化。等离子体刻蚀机(Oxford Plasmalab System100 ICP180)用于微结构的刻蚀,采用-110 ℃低温刻蚀工艺,工作气压为1.0 Pa,刻蚀气体为SF₆和O₂,刻蚀速率为110 μm/h。通过对刻蚀时间的控制,获得了不同深度 h 的微圆孔样品。

1.2 样品的测试和表征

采用扫描电子显微镜(FEI nova430)对样品表面微观结构进行分析。采用探针式表面轮廓仪(BRUKER DektakXT)进行微结构的刻蚀深度检测。采用光学接触角测量仪(KRUSS DSA100)在室温下测量样品的静态接触角,测量时所用水滴为5 μL蒸馏水并由其配套软件分析测量结果。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌特征

图2为不同圆孔间距样品的表面形貌图像。从图中可以清晰的看出,通过基于模板的刻蚀方法,样品表面获得了排布均匀、整齐的圆孔型周期分布几何形貌,且光刻胶去除完全,基底表面形貌清晰、平整、结构完整,其圆孔孔径圆润无明显毛刺,经测量样品的圆孔直径均为50 μm,圆孔间距 b 分别为250、150、100、70、50、40、30和20 μm(依次命名为样品A至H),该表面形貌与掩膜设计尺寸一致。同时,通过对刻蚀时间的控制,分别获得了深度 h 为5、15和50 μm的3组对比样品,以研究圆孔深度对液滴浸润性能的影响。

2.2 表面润湿特性

图3为上述刻蚀深度 h 为5 μm的具有不同圆孔间距 b 样品的表面接触角测试结果。从图中可以看出,当孔间距 b 为250 μm时(样品A),样品表面接触角约为72°,表现为亲水的润湿特性。而随着孔间距 b 的减小,样品表面接触角逐渐增大到了约110°。同时,通过对圆孔深度 h 为15 μm和50 μm的样品进行测试发现,随孔间距 b 由

250 μm 减小到 20 μm ,其接触角均由约 70° 快速增大到了约 107° ,这和 5 μm 样品的接触角变化规

律一致,即表面接触角未随深度的增加而产生明显变化,其数据详见表 1。

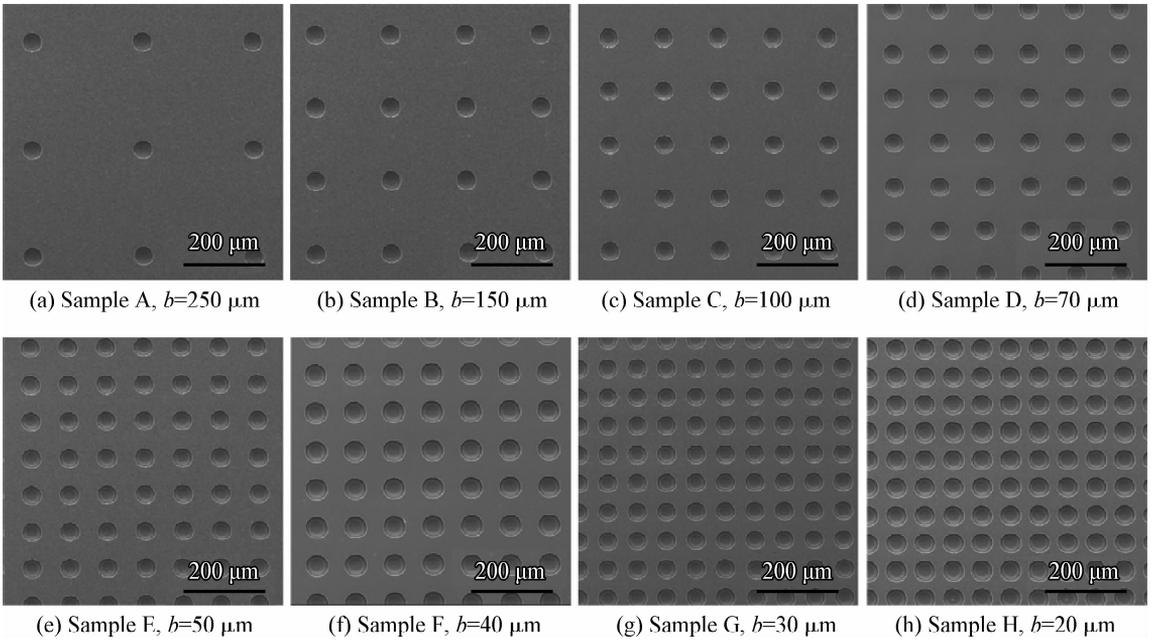


图 2 Si 表面刻蚀微孔样品的表面形貌 ($h=5 \mu\text{m}$)

Fig. 2 Surface morphologies of the porous micro-array surfaces with height of $5 \mu\text{m}$

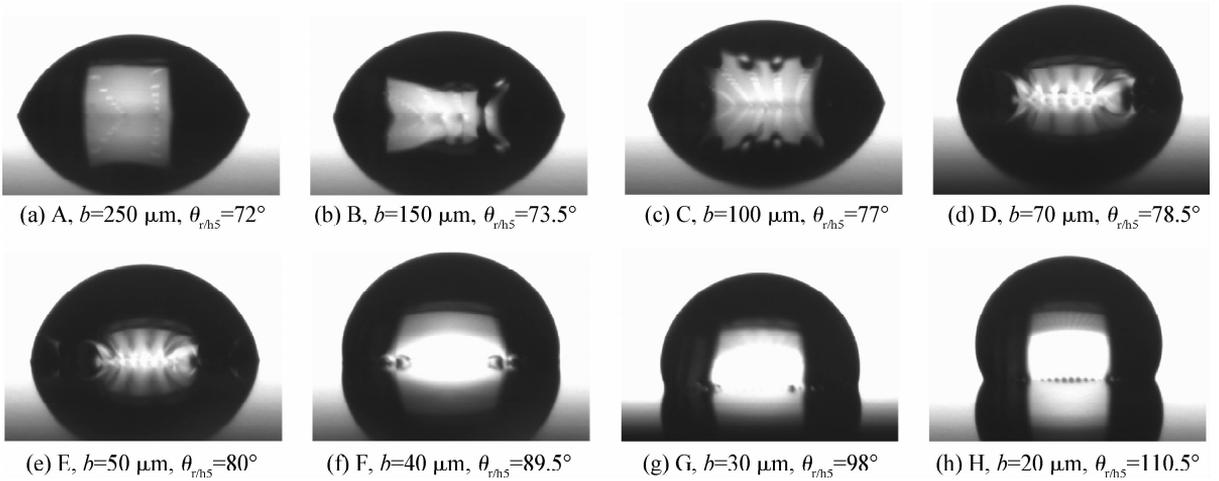


图 3 Si 表面刻蚀微孔样品的接触角状态

Fig. 3 Morphologies of drops on the porous surfaces ($\theta_{v/h5}$ correspond to height of $5 \mu\text{m}$)

2.3 润湿特性机理分析

在传统理论中,液滴与粗糙表面的接触角通常用 Wenzel^[20-21]和 Cassie-Baxter^[22]模型描述。两个模型都认为固体表面的粗糙度能够增强表面的疏水性,但是两者的增强机理并不相同,Wenzel 模型是通过增加固/液接触面来实现表观接触角的增大,而 Cassie-Baxter 模型则是通过

减少固/液接触面积来实现接触角的增大。

Wenzel^[20-21]首次在润湿现象中引入了表面粗糙度的概念。在 Young's 方程^[23]的基础上,综合考虑了粗糙度对于润湿性的影响,定量描述了固体表面粗糙结构对于润湿性的影响。Wenzel 方程可表述为:

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_s \quad (1)$$

表 1 Si 表面刻蚀微孔样品的几何参数与接触角

Table 1 Geometric parameters and CAs of porous surfaces

Sample	$b/\mu\text{m}$	$\theta_{r/h5}/(^{\circ})$	$\theta_{r/h15}/(^{\circ})$	$\theta_{r/h50}/(^{\circ})$
A	250	72.0	66.5	72.0
B	150	73.5	73.0	72.5
C	100	77.0	80.5	82.0
D	70	78.5	85.5	86.0
E	50	80.0	92.5	94.0
F	40	89.5	98.0	97.5
G	30	98.0	103.0	99.5
H	20	110.5	109.0	107.0

Notes: $\theta_{r/h5}$, $\theta_{r/h15}$ and $\theta_{r/h50}$ correspond to height of 5, 15 and 50 μm , respectively

式中 r 是粗糙度因子, 为无量纲数, 是实际固/液界面的接触面积与表观固/液界面接触面积之比, θ_w 为平衡状态时粗糙固体材料表面的表观接触角, θ_s 为固体表面本征接触角。实验中, 经过刻蚀获得的材料表面为具有圆孔阵列的粗糙表面, 如图 2 所示。则粗糙度因子 r :

$$r = \frac{(a+b)^2 + \pi ah}{(a+b)^2} \quad (2)$$

实际测得 Si 表面的本征接触角 θ_s 为 69.5° 。依据公式(1)和公式(2), 对于试验中圆孔直径为 $50 \mu\text{m}$, 不同圆孔间距 b 、刻蚀深度 h 对粗糙度因子 r 及基于 Wenzel 方程的表观接触角 θ_w 的结果详见表 2。

表 2 微孔样品的几何参数对粗糙度因子 r 及表观接触角 θ_w 的影响

Table 2 Characteristics of the prepared porous surfaces: geometric parameters, roughness factor r and apparent CAs θ_w

Sample	$b/\mu\text{m}$	r_{h5}	r_{h15}	r_{h50}	$\theta_{w/h5}/(^{\circ})$	$\theta_{w/h15}/(^{\circ})$	$\theta_{w/h50}/(^{\circ})$
A	250	1.01	1.03	1.09	69.3	69	68
B	150	1.02	1.06	1.20	69.1	68	65
C	100	1.04	1.11	1.35	68.8	67	62
D	70	1.06	1.16	1.55	68.3	66	57
E	50	1.08	1.24	1.79	67.8	64	51
F	40	1.10	1.29	1.97	67.4	63	46
G	30	1.12	1.37	2.23	66.8	61	39
H	20	1.16	1.48	2.60	66.0	59	24

从表 2 中可以看出, 根据 Wenzel 模型, 当刻蚀深度为 $5 \mu\text{m}$ 时, 因粗糙度因子变化较小, 即使圆孔间距 b 从 $250 \mu\text{m}$ 减小到了 $20 \mu\text{m}$, 表观接触角 $\theta_{w/h5}$ 分布在 69.3° 至 66.0° 的范围内仅有约 3.3° 的变化, 并表现为亲水的润湿特性, 且表观接触角 $\theta_{w/h5}$ 低于 Si 的本征接触角 θ_s ; 当刻蚀深度为 $15 \mu\text{m}$ 时, 表观接触角 $\theta_{w/h15}$ 分布在 69° 至 59° 的范围内; 而当刻蚀深度继续增加到 $50 \mu\text{m}$ 时, 表观接触角 $\theta_{w/h50}$ 显示出从 68° 快速减小至 24° 。但根据表 1 所示的实际接触角, 在不同刻蚀深度条件下, $\theta_{r/h5}$ 、 $\theta_{r/h15}$ 和 $\theta_{r/h50}$ 均由约 70° 快速增大到了约 108° , 因此基于 Wenzel 模型的表观接触角 θ_w 和观测值 θ_r 之间存在较大的差别。这说明液滴在样品表面接触方式不符合 Wenzel 模型, 即液滴没有完全浸润到圆孔之中。综上所述, 初步分析液滴与样品表面的接触方式应属于 Cassie-Baxter 模型。

Cassie^[22] 等通过研究自然界的大量超疏水表面结构认为, 水滴与粗糙表面接触时, 水滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 而是与粗糙表面形成一个复合平面, 被限制在表面凹陷部分的空气增大了接触角, 从而提高了表面的疏水性, 这时的表观接触角 θ_c 应由 Cassie-Baxter 公式进行计算:

$$\cos\theta_c = f_s \cos\theta_s + (1-f_s) \cos\theta_l \quad (3)$$

式中 f_s 为分形因子, 表征实际接触面积与表观接触面积之比且 $f_s < 1$, $1-f_s$ 则表征液滴下方空气面积与表观接触面积之比。 θ_l 是液体与固体表面的本征接触角。因液滴与空气的接触角为 180° , Cassie-Baxter 公式可以转换为:

$$\cos\theta_c = f_s \cos\theta_s + f_s - 1 \quad (4)$$

对于圆孔形结构:

$$f_s = \frac{(a+b)^2 - \pi a^2 / 4}{(a+b)^2} \quad (5)$$

将 f_s 值带入公式(4)可以获得不同圆孔间距样品的表观接触角 θ_c , 详见表 3。

依据 Cassie-Baxter 模型, f_s 值只与圆孔直径 a 和圆孔间距 b 有关而与刻蚀深度 h 无关。从表 3 中可以看出, 随孔间距 b 从 $250 \mu\text{m}$ 减小到 $20 \mu\text{m}$ (样品 A 至样品 H), f_s 值由 0.98 显著减小至 0.6 , 其对应的接触角理论值 θ_c 由 71.3° 显著增大到 101° , 这与接触角实际测量结果 $\theta_{r/h5}$ 、 $\theta_{r/h15}$ 和

θ_r/h_{50} 相一致。 f_s 与 θ_r 及 θ_c 值的对比如图 4 所示, 图中实线为依据 Cassie 模型计算表观接触角 θ_c 。从图中可以明显看出, 实测值 θ_r 与基于 Cassie-Baxter 模型的表观接触角 θ_c 有很高的符合度。

表 3 微孔样品的几何参数对分形因子 f_s 、表观接触角 θ_c 的影响

Table 3 Characteristics of the prepared porous surfaces: geometric parameters, fraction f_s , and apparent CAs θ_c

Sample	$b/\mu\text{m}$	f_s	$\theta_c / (^\circ)$
A	250	0.98	71.3
B	150	0.95	73.5
C	100	0.91	76.6
D	70	0.86	80.4
E	50	0.80	85.1
F	40	0.76	88.7
G	30	0.69	93.7
H	20	0.60	101.0

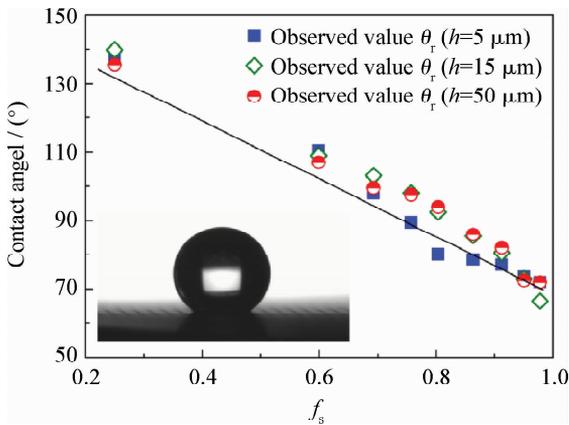


图 4 微孔样品的分形因子 f_s 与接触角 θ_r 的关系曲线, 以及 $f_s = 0.25$ 时样品的接触角图像

Fig. 4 Wetting characteristics of samples: plots of f_s as a function of θ_r , and morphologies of drops on surface with $f_s = 0.25$

Patankar^[19]通过对方柱列表面的理论研究表明, 柱间沟槽的深度对 Cassie-Baxter 态向 Wenzel 态的润湿状态转变起重要作用, 因为润湿状态的转变需要克服一附加能垒, 而当沟槽深度增大时, 润湿状态转变需要克服的能垒也越高。Porcheron^[24]等人采用平均场理论验证了沟槽深度较小时会形成 Wenzel 接触而深度较大则形成

Cassie-Baxter 接触。而根据文中微孔列表面的实验结果可知: 即使圆孔深度仅有 $5 \mu\text{m}$, 液滴亦未发生 Cassie-Baxter 态向 Wenzel 态的润湿状态转变。这表明对于微孔列表面, 在孔径 a 为 $50 \mu\text{m}$ 条件下, $5 \mu\text{m}$ 的深度已能够产生足够高的能垒抑制润湿状态的转变。这使得能够在较小孔深度下获得尽可能大的接触角, 一方面可以简化加工工艺, 另一方面可以极大地减薄安全壳涂覆材料的厚度, 减小导热热阻, 增强传热性能。

上述试验结果显示, 通过样品 A 至样品 H 的结构调控, 接触角最大值仅达到约 110° , 仍不足以作为高效的疏水表面。但通过分析, 当孔深大于一临界值时, 微孔结构表面的润湿特性符合 Cassie-Baxter 模型而不会发生润湿特性的转变。因此在文中微孔阵列已具有足够的深度情况下, 根据公式(4)所描述的 Cassie-Baxter 模型, 要获得更高的接触角, 在不改变固体表面本征接触角的条件下, 应进一步减小液滴与固体表面的接触面积所对应的 f_s 值, 即减小孔间距 b 或增大孔径 a 。因此我们采用相同的方法在 Si 衬底上制备了 f_s 值为 0.25 的样品 ($a = 500 \mu\text{m}$) 以验证上述推论。如图 4 内所示的接触角测试结果可知, 液滴与固体表面的接触面积减小时, 样品表面接触角进一步增大至 140° , 这与根据 Cassie-Baxter 模型的预测结果相符, 从而在未进行低表面能化学修饰的情况下, 使 Si 表面获得了高疏水性。

3 结论

(1) 采用光刻掩膜法在 Si 基底上制备了不同表面结构的微孔阵列样品。通过表面微孔结构的系统设计, 实现了表面疏水特性的显著提高。通过机理分析表明, 不同圆孔间距和圆孔深度的样品表面润湿特性均符合 Cassie-Baxter 模型。

(2) 根据模型预测, 通过调控表面微结构制备了分形因子为 0.25 的样品, 在未经低表面能化学修饰的条件下获得了 140° 的接触角。通过其表面优异的疏水特性, 有望形成高效的珠状凝结, 从而强化安全壳表面涂层的传热性能; 同时该方法不依靠表面化学修饰, 故在核电站服役过程中不易发生老化、脱落失效, 可降低在役检查和定期维保技术难度。

参考文献

- [1] 叶成, 郑明光, 王勇, 等. AP1000 钢制安全壳厚度对传热性能的影响 [J]. 原子能科学技术, 2014, 48(3): 457-61. Ye C, Zheng M G, Wang Y, et al. Effect of AP1000 steel containment thickness on heat transfer performance [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(3): 457-61 (in Chinese).
- [2] Sha W, Chien T, Sun J, et al. Analysis of large-scale tests for AP-600 passive containment cooling system [J]. Nuclear Engineering and Design, 2004, 232(2): 197-216.
- [3] Liu Z, Sunden B, Yuan J. VOF modeling and analysis of filmwise condensation between vertical parallel plates [J]. Heat Transfer Research, 2012, 43(1): 47-68.
- [4] Chen C H, Cai Q J, Tsai C L, et al. Dropwise condensation on superhydrophobic surfaces with two-tier roughness [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(17): 173108.
- [5] Chen X, Wu J, Ma R, et al. Nanograsped micropyrnidal architectures for continuous dropwise condensation [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(24): 4617-23.
- [6] Ma X, Wang S, Lan Z, et al. Wetting mode evolution of steam dropwise condensation on superhydrophobic surface in the presence of noncondensable gas [J]. Journal of Heat Transfer, 2012, 134(2): 021501-10.
- [7] Koch G, Kraft K, Leipertz A. Parameter study on the performance of dropwise condensation [J]. Revue générale de thermique, 1998, 37(7): 539-48.
- [8] Si Y, Guo Z. Superhydrophobic nanocoatings: from materials to fabrications and to applications [J]. Nanoscale, 2015, 7(14): 5922-46.
- [9] Wang J N, Zhang Y L, Liu Y, et al. Recent developments in superhydrophobic graphene and graphene-related materials: from preparation to potential applications [J]. Nanoscale, 2015, 7(16): 7101-14.
- [10] Yu S, Guo Z, Liu W. Biomimetic transparent and superhydrophobic coatings: from nature and beyond nature [J]. Chemical Communications, 2015, 51(10): 1775-94.
- [11] Checco A, Ocko B M, Rahman A, et al. Collapse and reversibility of the superhydrophobic state on nanotextured surfaces [J]. Physical Review Letters, 2014, 112(21): 216101.
- [12] Checco A, Rahman A, Black C T. Robust superhydrophobicity in large-area nanostructured surfaces defined by block-copolymer self assembly [J]. Advanced Materials, 2014, 26(6): 886-91.
- [13] 李龙阳, 李玉新, 曾志翔, 等. 电弧喷涂 Zn-Al 合金与硅氧烷自组制备超疏水涂层 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 50-57. Li L Y, Li Y X, Zeng Z X, et al. Preparation of super-hydrophobic Zn-Al alloy coating and self-assembled siloxane by arc spraying [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 50-57 (in Chinese).
- [14] 张洪敏, 汪涛, 鱼银虎, 等. 类蝴蝶翅膀表面微纳结构的制备及其疏水性 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 131-36. Zhang H M, Wang T, Yu Y H, et al. Preparation and hydrophobic properties of the micro-nano structure of butterfly wing surface [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(5): 131-36 (in Chinese).
- [15] Shi Y, Yang W, Feng X, et al. Fabrication of superhydrophobic ZnO nanorods surface with corrosion resistance via combining thermal oxidation and surface modification [J]. Materials Letters, 2015, 151: 24-27.
- [16] 林克培. AP1000 核电涂料国产化可行性分析 [J]. 中国涂料, 2011, 26(5): 13-17. Lin K P. Analysis on the feasibility of localization of AP1000 nuclear power coatings [J]. China Paint, 2011, 26(5): 13-17 (in Chinese).
- [17] Huang S h, Liu J, Jing W k, et al. Fabrication and electrical properties of polycrystalline Si films on glass substrates [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 49: 71-75.
- [18] Biserni E, Xie M, Brescia R, et al. Silicon algae with carbon topping as thin-film anodes for lithium-ion microbatteries by a two-step facile method [J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 252-59.
- [19] Patankar N A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces [J]. Langmuir, 2004, 20(17): 7097-102.
- [20] Wenzel R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-94.
- [21] Wenzel R N. Surface roughness and contact angle [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1949, 53(9): 1466-67.
- [22] Cassie A, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-51.
- [23] Sendner C, Horinek D, Bocquet L, et al. Interfacial water at hydrophobic and hydrophilic surfaces: Slip, viscosity, and diffusion [J]. Langmuir, 2009, 25(18): 10768-81.
- [24] Porcheron F, Monson P A. Mean-field theory of liquid droplets on roughened solid surfaces: application to superhydrophobicity [J]. Langmuir, 2006, 22(4): 1595-601.