DOI: 10.3901/JME.2019.15.010

激光增材制造 WNbMoTa 高性能高熵合金*

李青宇 张 航 李涤尘 王兴理想 陈子豪 黄 胜

(西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室 西安 710049)

摘要: 随着工业实践中高端装备耐温部件整体制造要求的提高, 现有合金材料体系、制造工艺难以满足需求。研究将高熵合金材料与激光增材制造技术耦合, 为我国大尺寸、复杂高端装备零部件的整体制造提供了新的解决方案。一方面, 通过激光熔覆沉积技术成形了 WNbMoTa、NbMoTa 等多种高性能高熵合金, 成形的高熵合金晶粒尺寸细小且无微观成分偏析。其中 NbMoTa 高熵合金 1 000 °C 下屈服强度达到 530 MPa, 高于国内应用于航空发动机涡轮叶片的 GH4169、DZ125 高温合金和应用于航空航天工业的 T111、C103、Nb-1Zr 难熔合金。另一方面, 通过基于有限差分-有限元数值模拟的方法对高熵合金材料成形过程中的热应力与应变进行数值模拟, 解决了选区激光熔化成形高熵合金过程中样件易翘曲的问题。

关键词: 高端装备; 激光增材制造; 高熵合金

中图分类号: TH164

Manufacture of WNbMoTa High Performance High-entropy Alloy by Laser Additive Manufacturing

LI Qingyu ZHANG Hang LI Dichen WANG Xinglixiang CHEN Zihao HUANG Sheng

(State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: With the universal improvement of the manufacturing requirements of temperature-resistant high-end equipment in industry, the existing alloy systems and traditional manufacturing processes have difficulties in meeting the current requirements. High-entropy alloys and laser additive manufacturing technology are coupled to provide a new solution for the overall manufacturing of large-size and complex high-end equipment parts in China. On the one hand, a variety of high-entropy alloys such as WNbMoTa and NbMoTa are formed by the laser cladding deposition. The grain size of the formed alloys is small and the constitutional segregation is not obvious. Among them, the yield strength of NbMoTa alloy under 1 000 °C reaches to 530 MPa, higher than GH4169, DZ125 high-temperature alloys used in domestic aero-engine turbine blades and T111, C103, Nb-1Zr refractory alloys used in domestic aerospace industry. On the other hand, the thermal stress and strain during high-entropy alloys forming are simulated based on FD-FE simulation, solving the problem that the samples are easy to warp in the process of selective laser melting.

Key words: high-end equipment; laser additive manufacturing; high-entropy alloy

0 前言

在工业实践中, 伴随着高端装备制造技术的不断进步, 先进的高度复杂和精密的热、动力机械对结构高耐温部件的整体制造提出了更高要求, 并且基于应用对象不同, 更提出对部件专项性能或个性结构的特别要求。比如, 核工程领域的核岛压力容器底托板的耐温应大于 UO_2 熔点 2 800 °C, 具有耐辐照性, 以有效包容融堆产生的放射性物质, 同时

还应有良好的力学性能和耐腐蚀性能; 航空领域的发动机涡轮叶片, 推重比高达 15~20, 其使用温度逼近 1 900 °C, 远超现有高温合金的熔点; 航天领域的高超声速飞行器飞行速度超过 5 马赫, 机体前端和翼面前缘承受高动压和气动加热效应, 温度达到 1 800 °C。传统合金设计中始终是以一种金属元素为主元, 主元金属元素的质量分数一般超过 50%, 合金的综合力学性能主要通过添加微量的副元元素加以提高, 这种传统的合金体系的发展已趋于完备, 难以跟上高端装备日新月异的发展。2004 年, 台湾学者叶均蔚教授^[1]首次提出高熵合金(High-entropy alloys, HEAs)的概念。高熵合金一般被定义为由多种原子按照 5%~35%摩尔比例经过混合形成的合

* 国家自然科学基金(51505366)和中国博士后科学基金(2015M570827)资助项目。20181109 收到初稿, 20190116 收到修改稿

金, 合金中存在多个主元, 具有热力学上的高熵效应^[2]、结构上的晶格畸变效应^[3]、动力学上的迟滞扩散效应^[4]及性能上的“鸡尾酒”效应^[5]。作为近几十年来合金化理论的三大突破之一, 其颠覆传统的合金设计理念与独特的高熵效应使合金具备耐高温、高强度、高硬度、耐腐蚀和抗辐照等优异性能。

超高温高熵合金作为一种高性能高熵合金, 一般包含 W、Mo、Ta、Nb、V 等高熔点元素, 组成的合金具有耐高温、高强度等优异特征。2010 年美国国家空军实验室^[6-7]首次采用真空电弧熔炼工艺获得了 WNbMoTa 和 VWNbMoTa 两种高熵合金, 两种材料熔点均高于 2 500 °C, 前者在 1 600 °C 下的屈服强度为 405 MPa, 后者为 477 MPa, 均高于目前应用于航空发动机涡轮叶片的 Inconel 718、Haynes 230 镍基高温合金。随后, 超高温高熵合金研究引起了国内外学者广泛关注。但是由于高熔点合金脆性及高熵合金原子晶格畸变引起的材料脆硬变化, 使超高温高熵合金的加工和应用受到了一定限制。2015 年, 苏黎世联邦理工学院 ZOU 等^[8]在 Nature Communication 上发表了关于纳米尺寸 WNbMoTa 高熵合金的研究结果, 在纳米尺寸下 WNbMoTa 高熵合金的屈服强度超过 10 GPa, 压缩塑性应变可达 30% 以上, 其压缩强度是目前已报道的所有微/纳米金属材料中最高的。针对超高温高熵合金的室温脆性问题, 2017 年, 清华大学 HAN 等^[9]通过在上述合金中引入塑性 Ti 元素, 制备出了 TiWNbMoTa 和 TiVWNbMoTa 两种高熵合金, 在没有大幅度削弱材料高温力学性能的情况下, 在一定程度上改善了上述两种超高温高熵合金的室温脆性。受制于材料本身熔点极高的特性, 目前国内外超高温高熵合金一般多采用真空电弧熔炼的方法制备, 仅能成形简单形状铸锭, 无法实现复杂结构零部件的制造, 距离在高超飞行器, 航空涡轮叶片等高端装备中的应用存在一定的距离。

激光增材制造(Laser additive manufacturing, LAM)技术作为近年来快速发展的数字化成形技术被广泛引入到国民制造的各个领域。主要包括激光熔覆沉积(Laser cladding deposition, LCD)技术与选区激光熔化(Selective laser melting, SLM)技术。作为一种先进的制造方法, 该技术在成形超高温高熵合金材料上具有颠覆性优势: 激光输入的高能量密度能够快速熔化 W、Nb、Mo、Ta 等高熔点金属材料^[10]; 可以实现宏观结构与微观组织同步制造^[11]; 无需模具, 成形尺寸, 结构不受限制^[12]。在超高温高熵合金激光增材制造成形研究领域, 德国的波鸿鲁尔大学的 DOBBELSTEIN 等^[13]通过激光熔覆

沉积工艺中制备出了 WNbMoTa 高熵合金, 对其成分均匀性、宏观偏析进行了分析, 但未对微观组织与力学性能进行深入的研究; 波兰华沙军事科技学院的 KUNCE 等^[14]采用激光熔覆沉积的方法对 TiZrNbMoV 等高熵合金进行加工, 获得了成分均匀的高熵合金枝晶组织, 用于储氢材料研究。

总体而言, 国内外开展超高温高熵合金激光增材制造研究相对较少, 已有的研究主要在于揭示高熵合金材料本质或特有性质, 以工程需求为驱动, 耦合这种新材料与激光增材制造成形方法的研究更是凤毛麟角。近年来, 西安交通大学李涤尘教授课题组^[15-16]结合激光增材制造的技术优势, 开展了超高温高熵合金一系列系统的研究, 为高超飞行器, 航空涡轮叶片等高端装备复杂结构零部件精整制造提供了可行方案。

1 高熵合金激光增材制造试验方法

西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室金属组采用图 1 所示的球形单质 W, Mo 和 Ta 等高熔点金属粉末, 借助 SYH 系列三维运动混合机将金属单质粉末混合后, 通过 LCD-1000A 型激光熔覆沉积系统, 选区激光熔化系统对 WNbMoTa、NbMoTa、NbMoTaTi 等几种超高温高熵合金进行了成形试验研究。其中, 激光熔覆沉积系统搭载感应加热辅助设备对基板材料进行加热, 成形示意图如图 2 所示, 目的在于提高基板材料温度, 降低熔覆层与基板温度梯度, 使结合面呈现良好的冶金结合。之后通过 Bruker D8 Advanced A25 X 射线衍射设备, TESCAN MIRA3 LMH 扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)、CMT4304 多功能力学试验机 etc 对超高温高熵合金的物相、化学

图 1 激光熔覆沉积用高熔点金属粉末电镜照片

图 2 感应加热辅助激光熔覆沉积系统示意图

成分与微观组织以及综合力学性能进行了分析, 比较了真空电弧熔炼技术与激光增材制造技术在成形超高温高熵合金的异同点。

2 高熵合金显微组织与力学性能分析

采用激光熔覆沉积工艺, 课题组实现了 WNbMoTa 超高温高熵合金材料系研究, 获得了试验样件, 如图 3 所示。并进一步对高熵合金成形件的物相、组织和性能开展了研究工作。

图 3 激光熔覆沉积超高温高熵合金样件

2.1 高熵合金的物相分析

针对 WNbMoTa 超高温高熵合金, 采用 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)对合金样件的横截面进行衍射分析, 如图 4 所示, X 射线衍射图谱上的所有衍射峰都被标定, 与 BCC 相一致。同时在 XRD 结果的分析中没有发现任何其他的相位峰。结果表明, 虽然这四种单质金属元素的晶格参数不同, 但都形成了单一 BCC 相的无序固溶体结构。

图 4 激光熔覆沉积 WNbMoTa 高熵合金 X 射线衍射图

WNbMoTa 高熵合金的理论晶格参数遵守休谟·罗瑟里定则

$$a_{\text{mix}} = \sum c_i a_i \quad (1)$$

式中, a_{mix} 为合金的晶格参数; c_i 为单质金属元素所占摩尔分数; a_i 为单质金属元素的晶格参数, 根据上述公式计算, WNbMoTa 高熵合金的理论晶格参数 $a=3.223\text{\AA}$ 。通过对 XRD 衍射结果计算得出通过激光熔覆沉积工艺制备的 WNbMoTa 高熵合金试验

晶格参数为 $a=3.216\text{\AA}$, 较真空电弧熔炼方法^[6] ($a=3.213\text{\AA}$)来说晶格参数更接近理论值, 证明通过激光熔覆沉积工艺成形 WNbMoTa 超高温高熵合金具备可行性, 为后续试验开展建立了基础条件。

2.2 高熵合金的成分与组织研究

通过背散射电子仪(Backscatter electron, BSE)与能量色散 X 射线光谱仪(Energy dispersive spectroscopy, EDS)对合金成分面扫描对激光熔覆沉积成形的超高温高熵合金的组织结构进行分析, 如图 5、6 所示。超高温高熵合金在激光熔覆沉积过程中形成柱状晶, 晶粒平均尺寸一般小于 $20\text{ }\mu\text{m}$, 枝晶粒平均尺寸约 $4\text{ }\mu\text{m}$, 小于通过真空电弧熔炼制备的超高温高熵合金的晶粒尺寸($200\text{ }\mu\text{m}$); W、Nb、Mo、Ta 元素在高熵合金中均匀分布, 无明显微观偏析。高能量密度的激光束使高熔点金属单质粉末在极短的时间内($10^{-3}\sim 10^{-2}\text{ s}$)发生合金化反应^[17]。一方面, 由于粉末材料本身熔点偏高, 材料与基板温度梯度较大($>2000\text{ K}$), 合金化后的粉末材料由液相到固相的相变速度高于一般激光增材制造近快速凝固温度; 另一方面, 高熵合金的晶格畸变效应使各原子随机占据晶体结构中的各个点阵位置, 没有溶质原子和溶剂原子的区分, 固溶极限增大。因此超高温高熵合金在激光熔覆沉积成形过程中, 微观组织结构上形成尺寸细小的柱状晶粒且几乎无微观成分偏析。

(a) 激光熔覆沉积成形 WNbMoTa 高熵合金

(b) 真空电弧熔炼成形 WNbMoTa 高熵合金

图 5 超高温高熵合金显微结构图

图 6 超高温高熵合金成分分布图

根据 Hall-Petch 效应

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_1 D_{GB}^{-1/2} \quad (2)$$

式中, σ_0 和 k_1 为常数(σ_0 为位错移动时产生的晶格摩擦因数), D_{GB} 和 σ_y 为材料的晶粒尺寸和屈服强度。由公式可知, 通常当试验材料的晶粒不属于纳米晶时, 材料的屈服强度与晶粒尺寸呈负相关关系^[18-19]。2016 年, 中国台湾清华大学^[20]通过细化晶粒提高了 HfNbTaTiZr 超高温高熵合金的屈服强度和塑性, 验证了超高温高熵合金同样满足 Hall-Petch 效应。即高熵合金晶粒尺寸的细化有助于提高合金的屈服强度, 因此通过比较晶粒尺寸, 可以初步判断激光熔覆沉积成形的超高温高熵合金在理论上屈服强度与塑性应高于通过真空电弧熔炼制造的高熵合金。

2.3 高熵合金的力学性能测试

通过对超高温高熵合金进行综合力学性能分析, 以 NbMoTa 合金为例^[21], 工程压缩应力-应变曲线如图 7 所示。NbMoTa 合金在 25 °C 室温下的极限抗压强度 $\sigma_m=1\,140$ MPa, 延伸率 $\varepsilon_p=5.8\%$; 相较于真空电弧熔炼制造的 WNbMoTa 高熵合金, 室温塑性有一定幅度提升^[7]; 在 1 000 °C 下的屈服强度 $\sigma_b=530$ MPa, 极限抗压强度 $\sigma_m=684$ MPa, 延伸率 $\varepsilon_p>8\%$ 。1 000 °C 下屈服强度高于国内应用于航空发

图 7 NbMoTa 高熵合金应力-应变曲线

动机涡轮叶片的 GH4169、DZ125 高温合金^[22]和应用于航空航天工业的 T111、C103 和 Nb-1Zr 合金^[23], 如表 1 所示。证明激光熔覆沉积超高温高熵合金在航空航天领域中具备一定的可研究价值。

表 1 超高温合金高温下屈服强度对比

合金类型	1 000 °C 屈服强度/MPa
GH4169	138
DZ125	420
T111	505
C103	144
Nb-1Zr	113
NbMoTa	530

3 模拟辅助高熵合金工艺优化

课题组在采用选区激光熔化工艺成形 WNbMoTa 超高温高熵合金过程中, 由于材料熔点与基板温度梯度较大, 结合面处热积累严重时, 易产生如图 8 所示的翘曲现象^[15], 严重影响合金性能的同时, 难以实现大尺寸复杂结构高端部件的精密制造。

图 8 选区激光熔化过程中高熵合金翘曲现象

为了细致分析激光增材制造加工过程, 提高工艺优化效率, 课题组开展了基于有限差分-有限元 (FD-FE) 耦合的激光选区熔化成形工艺模拟研究。进而直观的分析选区激光熔化成形过程中温度场分布、热应力分布、熔池尺寸等, 可以低成本、高效率地进行合金微观组织演化以及工艺参数优化^[15]。

通过自主开发软件对成形过程中熔池形貌进行仿真, 如图 9 所示。已成形的超高温高熵合金熔覆

图 9 选区激光熔化过程中激光微区温度分布

层与混合合金粉末处温度场呈不对称分布;之后随沉积高度的升高,温度场趋于周期性变化,熔池的形状呈“彗尾”状,与实际成形过程近似。

基于上述温度分布数据对高熵合金成形过程的热应力与应变进行模拟,在原始工艺条件下,样品与基板间的变形应力值超过 450 MPa,边缘出现明显塑性变形,如图 10 所示^[15]。该模拟结果与图 8 中样品的同一边缘上出现的翘曲变形一致。采用模拟技术,通过对激光功率、扫描速度等工艺窗口进行调整,在保证粉末充分熔化的同时,降低能量输入密度,仿真结果如图 11 所示^[15],样件边缘变形应力小于 360 MPa,且未出现明显塑性变形,基板与熔覆层冶金结合较好。在优化后的工艺窗口下进行选区激光熔化验证试验,成功制造了具有如图 12 所示的无翘曲超高温高熵合金样件、复杂航空发动

图 10 原始工艺条件下选区激光熔化超高温高熵合金应力应变模拟结果

图 11 优化工艺条件下选区激光熔化超高温高熵合金应力应变模拟结果

机涡轮叶片。研究表明采用 FD-FE 方法可以对选区激光熔化成形超高温高熵合金进行模拟预测和工艺优化,为后续激光增材制造大尺寸复杂高端部件提供了支撑。

图 12 选区激光熔化超高温高熵合金样件

4 结论

(1) 将 W、Nb、Mo、Ta 等高熔点金属单质粉末混合后,通过激光熔覆沉积、选区激光熔化两种制造方法,辅助感应加热技术,可成形 WNbMoTa、NbMoTa 等多种超高温高熵合金。

(2) 由于激光快速凝固特性和合金晶格畸变效应,高熵合金在显微组织上表现为晶粒细小,成分均匀,且在高温下展现出优异的力学性能,高于一些目前应用于航空航天工业的传统合金材料。证明在我国高端装备耐温部件制造中存在一定的可研究价值。

(3) 通过基于有限差分-有限元(FD-FE)耦合的选区激光熔化成形工艺仿真,对超高温高熵合金成形过程中的应力-应变场进行模拟,有效解决了样件翘曲问题,为后续超高温高熵合金工艺窗口优化,开裂问题提供了解决方案。

参考文献

- [1] YE H J W, CHEN S K K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced

- Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] YE H J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. European Journal of Control, 2006, 31(6): 633-648.
- [3] ZHANG Yong, ZUO Tingting, TANG Zhi, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61(8): 1-93.
- [4] YE H J W, CHANG S Y, HONG Y D, et al. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements[J]. Materials Chemistry & Physics, 2007, 103(1): 41-46.
- [5] ZHANG Yong, LÜ Zhaoping, MA Shengguo, et al. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys[J]. Mrs Communications, 2014, 4(2): 57-62.
- [6] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [7] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.
- [8] ZOU Yu, MA Huan, SPOLENAK R. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales[J]. Nature Communications, 2015, 6: 7748.
- [9] HAN Zhidong, CHEN Na, ZHAO Shaofan, et al. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2017, 84: 153-157.
- [10] 王华明, 张凌云, 李安, 等. 高性能航空金属结构材料及特种涂层激光熔化沉积制备与成形研究进展[J]. 金属热处理, 2008, 33(1): 82-85.
- WANG Huaming, ZHANG Lingyun, LI An, et al. Progress on laser melting deposition processing and manufacturing of advanced aeronautical metallic structural materials and coatings[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(1): 82-85.
- [11] 李涤尘, 贺健康, 田小永, 等. 增材制造: 实现宏微结构一体化制造[J]. 机械工程学报, 2013, 49(6): 129-135.
- LI Dichen, HE Jiankang, TIAN Xiaoyong, et al. Additive manufacturing: Integrated fabrication of macro/microstructures[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49 (6): 129-135.
- [12] 张安峰, 李涤尘, 梁少端, 等. 高性能金属零件激光增材制造技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2016, 517(22): 16-22.
- ZHANG Anfeng, LI Dichen, LIANG Shaoduan, et al. Research and development of laser additive manufacturing technology for high performance metal parts[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2016, 517(22): 16-22.
- [13] DOBBELSTEIN H, THIELE M, GUREVICH E L, et al. Direct metal deposition of refractory high entropy alloy MoNbTaW[J]. Physics Procedia, 2016, 83: 624-633.
- [14] KUNCE I, POLANSKI M, BYSTRZYCKI J. Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using laser engineered net shaping (LENS)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(18): 9904-9910.
- [15] ZHANG Hang, XU Wang, XU Yunjing, et al. The thermal-mechanical behavior of WTaMoNb high-entropy alloy via selective laser melting (SLM): Experiment and simulation[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 96(5): 1-14.
- [16] 李青宇, 李涤尘, 张航, 等. 激光熔覆沉积成形 NbMoTaTi 超高温高熵合金的组织与强度研究[J]. 航空制造技术, 2018, 61(10): 60-66.
- LI Qingyu, LI Dichen, ZHANG Hang, et al. Study on structure and strength of the NbMoTaTi refractory high entropy alloy fabricated by laser cladding deposition[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018, 61(10): 60-66.
- [17] 黄卫东. 激光立体成形: 高性能致密金属零件的快速自由成形[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2007.
- HUANG Weidong. Laser stereoscopic forming: Rapid free forming of high performance and dense metal parts[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007.
- [18] YOSHIDA S, BHATTACHARJEE T, BAI Y, et al. Friction stress and Hall-Petch relationship in CoCrNi equi-atomic medium entropy alloy processed by severe plastic deformation and subsequent annealing[J]. Scripta Materialia, 2017, 134: 33-36.
- [19] GWALANI B, SONI V, LEE M, et al. Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy[J]. Materials & Design, 2017, 121: 254-260.
- [20] JUAN C C, TSAI M H, TSAI C W, et al. Simultaneously increasing the strength and ductility of a refractory high-entropy alloy via grain refining[J]. Materials Letters, 2016, 184: 200-203.
- [21] LI Qingyu, ZHANG Hang, LI Dichen, et al. WxNbMoTa refractory high-entropy alloys fabricated by laser cladding deposition[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2019, 12(3): 1.
- [22] 中国航空材料手册委员会. 中国航空材料手册.2, 变形高温合金、铸造高温合金[M]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- China Aviation Materials Handbook Committee. China

aviation materials manual.2 , deformation of high-temperature alloy, casting high-temperature alloy[M]. Beijing: China Standard Press, 1989.

- [23] EL-GENK M S, TOURNIER J M. A review of refractory metal alloys and mechanically alloyed-oxide dispersion strengthened steels for space nuclear power systems[J].

Journal of Nuclear Materials, 2005, 340(1): 93-112.

作者简介: 李青宇, 男, 1992 年出生, 博士研究生。主要研究方向为高熔点合金激光增材制造。

Email: liqingyu9206@126.com

张航(通信作者), 男, 1985 年出生, 博士, 副教授。主要研究方向为高熔点合金激光增材制造、增材制造计算机数值模拟。

E-mail: zhanghangmu@mail.xjtu.edu.cn