

Al-Cu-Ge合金的热物理性质与快速凝固规律研究*

王小娟 阮莹[†] 洪振宇

(教育部空间应用物理与化学重点实验室, 应用物理系, 西北工业大学, 西安 710072)

(2013年12月21日收到; 2014年1月24日收到修改稿)

Al-Cu-Ge合金是典型的三元共晶体系, 在工业上有重要的应用价值, 对其进行研究有助于了解该合金的热物理性质和提高该合金的结构性能. 本文选择了 $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{20}$ 和 $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$ 三种成分合金作为研究对象, 对合金的固态比热和热膨胀系数进行了测量, 并对比分析了合金在近平衡凝固和落管快速凝固条件下的组织特征和凝固路径. 研究发现, 合金比热随Al含量的增大和Ge含量的减少而增大. 这三种成分合金的软化温度均为666 K, 物理热膨胀系数 α 在370—650 K温度范围内基本一致, 约为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. 近平衡凝固条件下合金凝固过程中最后一步反应生成的均为(Al)+(Ge)二相共晶而不是三元共晶, 这表明(Al)、(Ge)和 CuAl_2 相在这三种成分的Al-Cu-Ge合金中难以同时形核并协同生长. 然而, 在快速凝固条件下, 初生相的形核和生成受到抑制, 合金中更易于形成二相共晶和三元共晶组织.

关键词: 固态比热, 热膨胀系数, 快速凝固, 深过冷

PACS: 81.05.Bx, 65.40.Ba, 65.40.De, 81.30.-t

DOI: 10.7498/aps.63.098101

1 引言

了解和掌握合金的物理化学性能是使用合金材料的基础, 而良好的物理化学性能取决于合金的热物性参数与凝固组织特征. 固态比热和热膨胀系数是材料重要的热物性参数. 固态比热决定材料的吸热、储热与放热能力^[1,2], 而热膨胀性能直接决定了材料的结构稳定性, 影响到材料的应力分布状态及抗热震性能^[3-5]. 除此以外, 凝固组织特征直接关系到材料的力学性能^[6-8], 而凝固组织受凝固条件(过冷度与冷却速率等)影响较大^[9-13]. 在快速凝固条件下, 合金中各相的形核次序、生长方式、组织形态和溶质分布都会出现新的规律. 因此, 对合金的热物理性质和凝固组织规律进行研究具有重要的实际意义.

Al-Cu-Ge合金是典型的三元共晶合金系, 由

于熔点低、流动性好, 通常被应用于锻铝的钎焊工艺中. 其合金系涉及Al-Cu, Al-Ge二元共晶合金系和Cu-Ge二元包晶合金系. 目前, 对于这三种二元合金系在热物性和凝固组织特征的研究方面已经积累了较丰富的实验数据^[14-17], 但对于三元Al-Cu-Ge合金的研究还不多. 一些研究主要集中在探讨增大其中某元素成分或添加其他元素对相关合金性能的影响上. 周娴^[18]研究了微量Ge对Al-1.5%Cu-4.0%Mg合金时效行为及微观组织的影响. 张晓丽等^[19]发现在Al-Si钎料中加入合金元素Cu, Ge能显著降低钎料熔点, 并能够实现低熔点铝合金LY12的钎焊, 增大焊后接头的抗剪强度. Stadnik等^[20]研究了Al-Cu-Ge-Mn二十面体合金的磁性能. Kanibolotsky等^[21]对Al-Cu-Ge合金的焓变及吉布斯自由能进行了实验测量和理论模型的计算. 因此有必要对Al-Cu-Ge本身的热物理性

* 国家自然科学基金(批准号: 11104223和51001087)、西北工业大学基础研究基金(批准号: JC201157)和西北工业大学翱翔人才计划资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: ruany@nwpu.edu.cn

从图中可以看出, Al-Cu-Ge 合金的比热随 Al 元素含量的增加和 Ge 元素含量的减少而增加. 温度小于约 470 K 时, 合金的比热测量曲线与 Neumann-Kopp 法则预测的曲线基本一致. 但是, 在 470—640 K 的温度范围内实验测量曲线出现下凹现象, 其值明显低于由 Neumann-Kopp 公式计算的曲线. 图 2(b) 是这三种成分合金在此温度范围内的 DSC 加热曲线. 可以看出, 合金均存在一个对应的小放热峰. 根据这些测量结果, 可以确定在加热过程中这三种成分合金在 470—640 K 的温度范围内均发生放热现象.

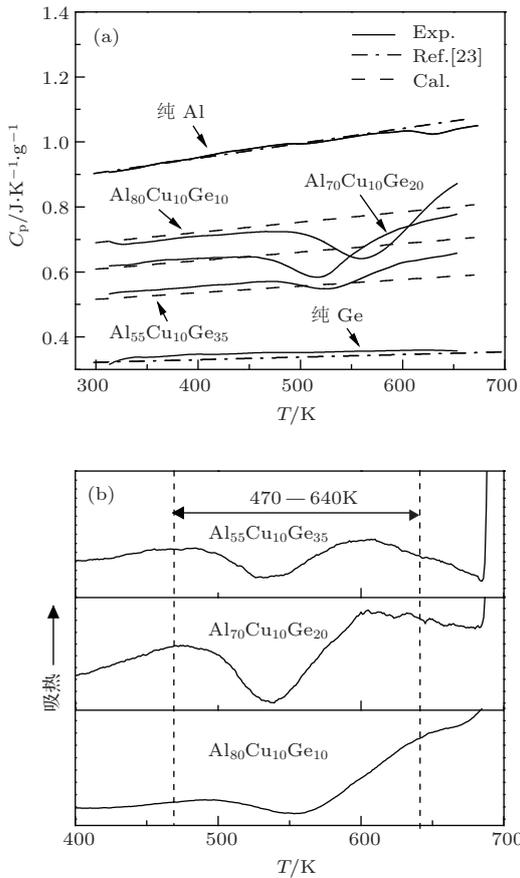


图 2 Al-Cu-Ge 合金的比热随温度的变化关系 (a) 比热曲线; (b) DSC 加热曲线的局部放大

Al-Cu-Ge 合金在 470—640 K 温度范围内的放热现象可能是由固态相变引起的. 首先, 根据 Al-Cu-Ge 三元合金相图(图 1), 加热过程中 Al-Cu-Ge 合金发生液态相变的最低温度是 690 K, 此温度对应平衡条件下三元共晶转变成液相的温度, 而 470—640 K 的温度远低于 690 K. 其次, 三种合金在 470—640 K 的温度范围内加热过程中发生的是放热现象而不是吸热现象. 第三, Al, Cu 和 Ge 都为非磁性材料, 合金不会随温度变化发生磁性转变.

3.2 固态热膨胀特性研究

在 350—700 K 温度范围内测量了 Al-Cu-Ge 合金的热膨胀系数, 测量结果如图 3 所示. 从图 3(a) 中可以看出, 三种成分合金的软化点温度均为 666 K. 此温度比 Al-Cu-Ge 合金的起始熔化温度 690 K 低 24 K. 随着温度的升高, Al-Cu-Ge 合金的相对伸长量 dl/l_0 随 Al 含量的增加和 Ge 含量减小而增大. 根据测量结果计算了三种成分合金在 370—650 K 温度范围内的物理热膨胀系数 α , 如图 3(b) 所示. 可以看出, 在此温度范围内三种成分合金的物理热膨胀系数 α 均在 $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 值附近波动. 另外, 与比热测量结果相比较, 热膨胀曲线在 470—640 K 温度范围内并没有出现异常变化, 这说明加热过程中在 470—640 K 温度范围内发生的微小放热现象对于热膨胀系数没有明显的影响.

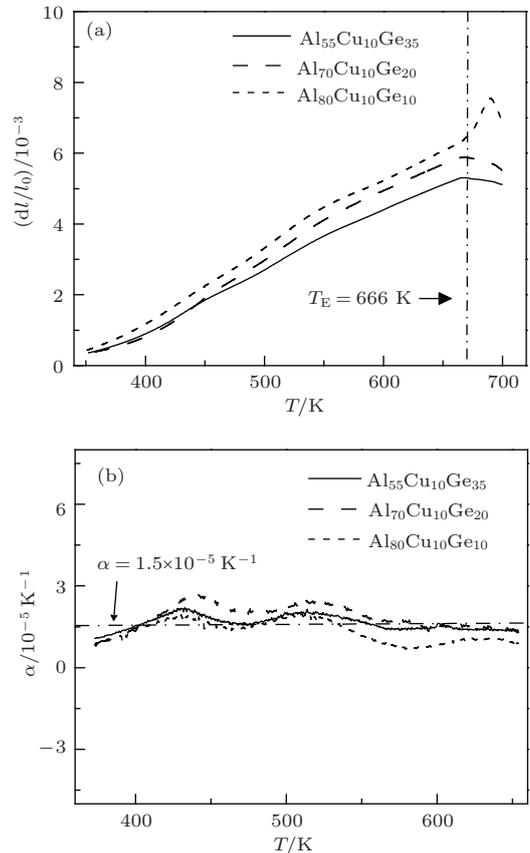


图 3 Al-Cu-Ge 合金的热膨胀特性研究 (a) 相对热膨胀量随温度的变化关系; (b) 物理热膨胀系数 α 随温度的变化关系

3.3 近平衡凝固条件下的凝固组织特征

3.3.1 相组成和相转变温度分析

利用 X 射线衍射仪对 $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{20}$ 和 $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$ 合金的近平衡凝

固样品进行了相组成分析, 结果如图 4(a) 所示. 可以看出, 这三种成分合金都由固溶体相 (Al), (Ge) 和金属间化合物 CuAl_2 组成.

图 4(b) 是三种成分合金的 DSC 曲线. 从熔化曲线可以看出, 三种成分合金的起始熔化温度均为 690 K. 从凝固曲线可以看出, 三种成分合金在凝固过程中都经历了三次相转变. $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$ 合金的三次相变温度分别为 813 K, 748 K, 667 K, 液相线温度为 845 K; $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{20}$ 合金的三次相变温度分别为 748 K, 679 K, 671 K, 液相线温度为 775 K; $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$ 合金的三次相变温度分别为 769 K, 757 K, 675 K, 液相线温度为 784 K.

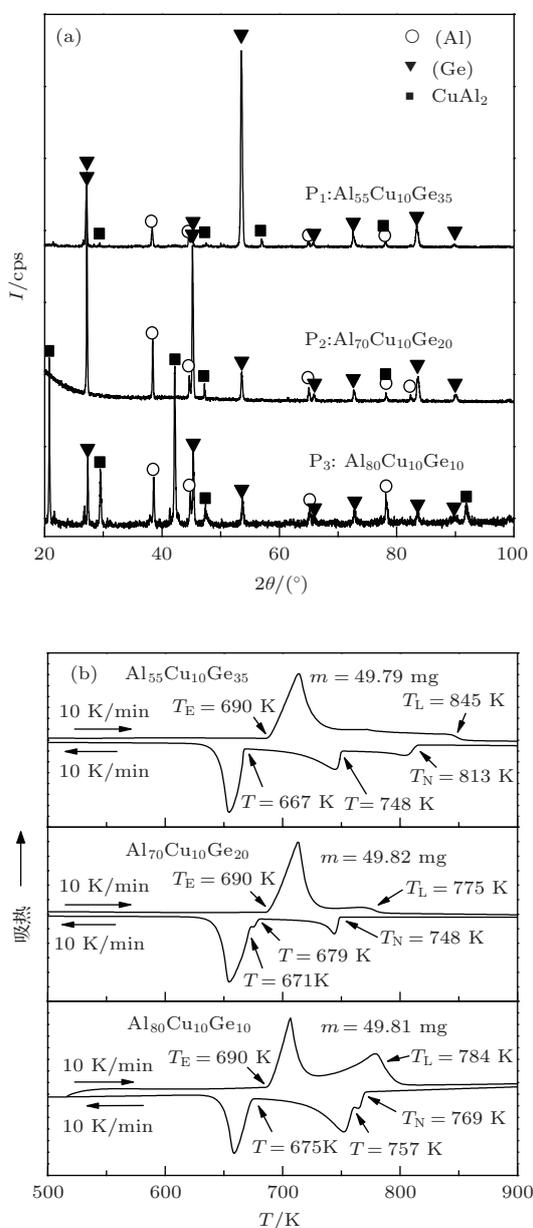


图 4 Al-Cu-Ge 合金 XRD 衍射分析及热分析 (a) XRD 图谱; (b) DSC 曲线

3.3.2 近平衡凝固条件下合金的凝固组织与凝固路径分析

图 5 是 $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{20}$ 和 $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$ 合金在近平衡凝固条件下的微观组织形貌. 其中, 黑色相为 CuAl_2 相, 白色相为 (Al) 相, 灰色相为 (Ge) 相.

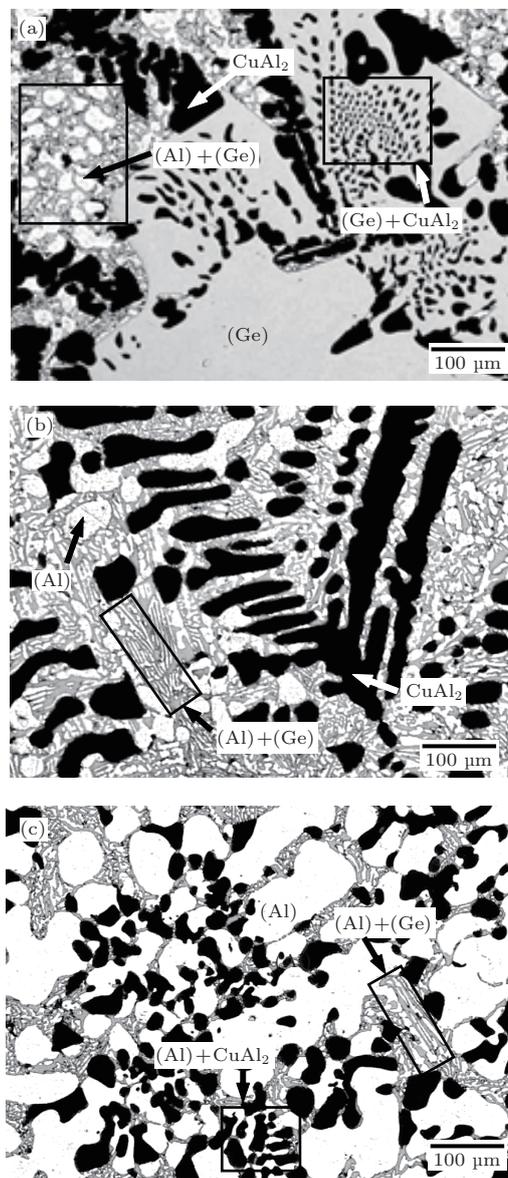


图 5 近平衡凝固条件下 Al-Cu-Ge 合金的凝固组织形貌 (a) $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$; (b) $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{20}$; (c) $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$

下面结合 DSC 曲线和凝固组织特征对合金的近平衡凝固路径进行分析. 从图 5(a) 中可以看出, $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$ 合金的近平衡凝固组织中存在粗大的具有小平面结构特征的 (Ge) 相, 粗大的 CuAl_2 树枝晶, 不规则的 (Al)+(Ge) 二相共晶. 此成分点虽然位于三元 Al-Cu-Ge 合金相图中的

(Ge)+CuAl₂ 二相共晶线上,但是在本实验条件下,块状(Ge)相总是优先形核,次生相为CuAl₂相,并与(Ge)相形成(Ge)+CuAl₂共晶.当合金熔体成分到达三元共晶点时,只有(Al)+(Ge)二相共晶析出,没有三元共晶生成.即近平衡条件下该合金的凝固路径为L → (Ge) → (Ge) + CuAl₂ → (Al) + (Ge).

Al₇₀Cu₁₀Ge₂₀合金的凝固组织中存在粗大的CuAl₂树枝晶,少量(Al)枝晶,(Al)+(Ge)二相共晶(图5(b)).在近平衡条件下,初生CuAl₂相优先形核生成粗大枝晶,由于其析出温度与后续相变转变间隔较大,合金中有大量的CuAl₂相生成.随着温度的继续降低,少量的(Al)相单独形核析出.表现在该合金的DSC凝固曲线上发生第二次相变时放热峰很小.与Al₅₅Cu₁₀Ge₃₅合金一样,Al₇₀Cu₁₀Ge₂₀合金没有三元共晶的生成,最后残余液相转变为(Al)+(Ge)二相共晶.所以,近平衡条件下该合金的凝固路径为L → CuAl₂ → (Al) → (Al) + (Ge).

Al₈₀Cu₁₀Ge₁₀合金的近平衡凝固组织是由粗大的(Al)相枝晶,(Al)+CuAl₂二相共晶,以及(Al)+(Ge)二相共晶组织构成,如图5(c)所示.在冷却过程中,(Al)相优先从合金熔体中形核,由于与第二次相变发生的温度间隔很小,因此,在初生(Al)相生长的同时,析出的CuAl₂相和(Al)相形成二相共晶.随着温度的继续降低,最终生成(Al)+(Ge)二相共晶而不是三元共晶.因此,该合金的近平衡凝固路径为L → (Al) → (Al) + CuAl₂ → (Al) + (Ge).

根据上述关于合金凝固路径的讨论,可以确定DSC曲线中的起始熔化温度690 K(图4(b))就是(Al)+(Ge)二相共晶的起始熔化温度.该值与Al-Ge二元合金中共晶转变温度697.8 K较为接近.

3.4 快速凝固条件下的凝固组织特征

采用落管无容器处理技术获得的Al₅₅Cu₁₀Ge₃₅, Al₇₀Cu₁₀Ge₂₀和Al₈₀Cu₁₀Ge₁₀合金液滴的直径均介于100—600 μm.液滴自由下落过程中所获得的冷却速率主要取决于液滴尺寸的大小,并由此影响晶体生长与凝固组织形貌.采用牛顿冷却模型^[24]计算了三种成分合金液滴下落过程中的冷却速率 R_C 随粒子直径 D 的变化关系,如图6所示.计算中所需的合金比热值是根据(4)—(6)式获得.可以看出,三种成分合金的冷却速率具有相似的变化趋势,随着液滴直径从600 μm减小到100

μm,冷却速率约从 1.6×10^3 K/s增大至为 4.5×10^4 K/s.液滴直径越小,冷却速率越大,其凝固路径越偏离近平衡凝固路径.

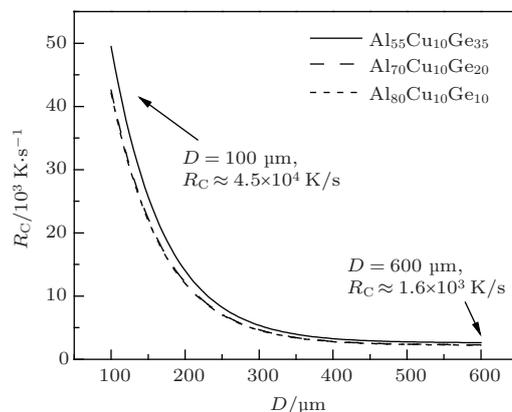


图6 冷却速率与液滴直径的关系

图7是Al₅₅Cu₁₀Ge₃₅, Al₇₀Cu₁₀Ge₂₀和Al₈₀Cu₁₀Ge₁₀合金液滴的快速凝固组织形貌,其直径分别为270 μm, 325 μm和200 μm.其中,图7(b), (d), (f)是图7(a), (c), (e)的局部放大.

Al₅₅Cu₁₀Ge₃₅合金液滴的凝固组织主要由(Ge)+CuAl₂共晶团及间隙中分布的(Al)相构成(图7(a), (b)).图7(a)是 $D = 270$ μm合金液滴截面的凝固组织全貌.图中组织较细处是形核点位置,晶体的快速生长导致其周围熔体的温度迅速回升,冷却速率大大降低,最终生成较为粗大的辐射对称组织.从图7(b)可以看出,该合金中CuAl₂相与具有小面相特征的(Ge)相形成不规则的(Ge)+CuAl₂共晶团,(Al)相分布在二相共晶团的晶界处.在快速凝固条件下,合金熔体达到深过冷,初生(Ge)相的优先形核生长受到抑制. Al₅₅Cu₁₀Ge₃₅合金直接形成大量的(Ge)+CuAl₂共晶团,在共晶间隙中的残余液相最后转变为(Al)相.这表明快速凝固条件下该合金的凝固路径发生改变,即L → (Ge) + CuAl₂ → (Al).

Al₇₀Cu₁₀Ge₂₀合金快速凝固组织是由碎断CuAl₂枝晶、(Al)相和不规则(Al)+(Ge)二相共晶组织构成,如图7(c)和(d)所示.与近平衡凝固情况相比,快速凝固条件下该合金的凝固路径未发生改变,但是晶粒尺寸显著减小,尤其是初生CuAl₂相.这一方面是因为在快速凝固条件下,晶体形核率大;另一方面是因为晶体在快速形核和长大过程中释放潜热的速率也较快,在很短的时间内合金温度出现暂时骤增,枝晶重熔碎断^[25].

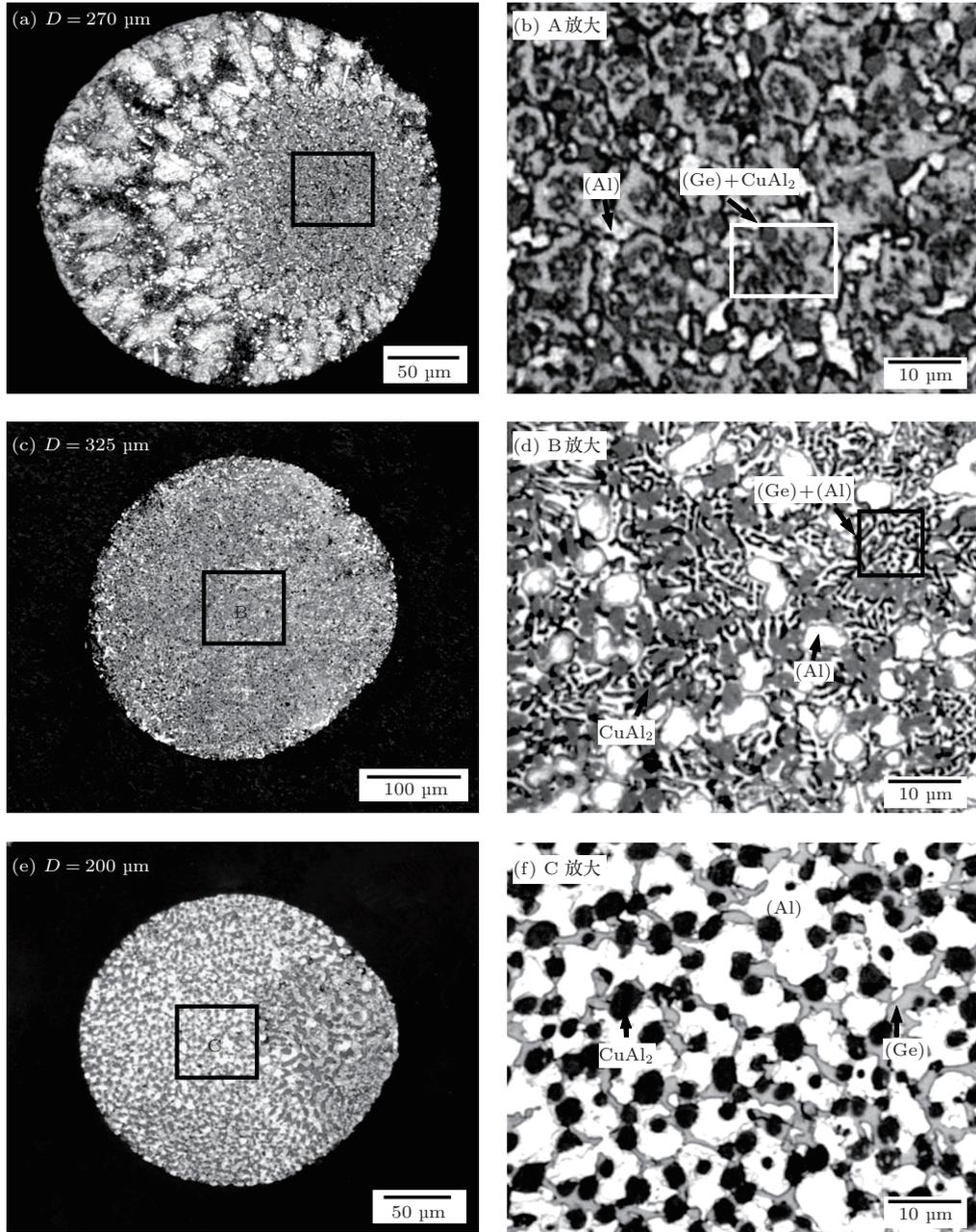


图7 不同冷却速率下 Al-Cu-Ge 合金液滴的凝固组织形态 (a), (b) $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$; (c), (d) $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{20}$; (e), (f) $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$

$\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$ 合金液滴的凝固组织主要由均匀分布的三元不规则 $(\text{Al})+\text{CuAl}_2+(\text{Ge})$ 离异共晶组成(图 7(e)). 在三元离异共晶中, (Al) 相尺寸明显大于 CuAl_2 相和 (Ge) 相. 这是因为, 在快速凝固过程中, (Al) 相先形核, 其后依次析出 $(\text{Al})+\text{CuAl}_2$ 和 $(\text{Al})+(\text{Ge})$. 由于三次相变温度差距非常小, 以致于后来析出的 (Al) 相依附于先生成的 (Al) 相形核生长, 最终形成三元离异共晶的组织形态. 因此, 该合金的快速凝固路径是 $\text{L} \rightarrow (\text{Al})+\text{CuAl}_2+(\text{Ge})$.

总之, 近平衡凝固条件下, 三种成分的 Al-Cu-Ge 合金中均发生三次相变, 最后一次相变始终生

成 $(\text{Al})+(\text{Ge})$ 二相共晶而不是 $(\text{Al})+\text{CuAl}_2+(\text{Ge})$ 三元共晶. 这表明 (Al) 、 CuAl_2 和 (Ge) 三相难以同时协同生长形成三元共晶. 快速凝固条件下微观组织显著细化, 初生相的单独形核和生长受到抑制, 连续发生的相变之间的温度差距缩小, 这使得凝固组织中更易于形成二相共晶或三元离异共晶组织.

4 结 论

对 $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{20}$ 和 $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$ 合金的热物理性质和快速凝固规律研究主

要得到以下结论:

1. 在 310—650 K 温度范围内合金的固态比热随 Al 含量的增加和 Ge 含量的减少而增加, 比热曲线在 470—640 K 温度范围内都出现下凹, 这可能是由于固态相变引起的.

2. 合金的软化点温度均为 666 K, 物理热膨胀系数 α 在 370—650 K 温度范围内近似为常数, 其值约为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

3. 合金的凝固组织均由 (Al), (Ge) 固溶体相和 CuAl_2 金属间化合物相组成, 快速凝固组织较近平衡凝固组织明显细化. 快速凝固条件下, $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$ 合金的凝固路径由近平衡凝固条件下的 $\text{L} \rightarrow (\text{Ge}) \rightarrow (\text{Ge}) + \text{CuAl}_2 \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Ge})$ 转变为 $\text{L} \rightarrow (\text{Ge}) + \text{CuAl}_2 \rightarrow (\text{Al})$; $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{20}$ 合金的凝固路径与近平衡凝固路径一致, 即 $\text{L} \rightarrow \text{CuAl}_2 \rightarrow (\text{Al}) \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Ge})$; $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$ 合金的凝固路径由近平衡凝固条件下的 $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) \rightarrow (\text{Al}) + \text{CuAl}_2 \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Ge})$ 转变为 $\text{L} \rightarrow (\text{Al}) + \text{CuAl}_2 + (\text{Ge})$.

4. 快速凝固使得合金中连续发生的相变温度差距缩小, 初生相的形核与生成受到抑制, 凝固过程中更易形成二相共晶或三元离异共晶组织.

感谢魏炳波教授对论文工作的支持与指导, 感谢马晓波、吕鹏等同学在实验和分析过程中的帮助.

参考文献

- [1] Sun J Q, Zhong R P 2007 *Ptca(Part: A Phys. Test.)* **43** 112 (in Chinese) [孙建强, 钟润萍 2007 理化检验-物理分册 **43** 112]
- [2] Yan J, Shan L, Luo Q, Wang W H, Wen H H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 704
- [3] Wu M M, Peng J, Cheng Y Z, Xiao X L, Chen D F, Hu Z B 2013 *J. Alloys Compd.* **577** 295
- [4] Rudajevová A 2007 *J. Alloys Compd.* **430** 153
- [5] Wang B L, Mai Y W, Zhang X H 2004 *Acta Mater.* **52** 4961
- [6] Sayir A, Farmer S C 2000 *Acta Mater.* **48** 4691
- [7] Shabestari S G, Moemeni H 2004 *J. Mater. Process. Tech.* **153** 193
- [8] Luo A A, Fu P H, Peng L M, Kang X Y, Li Z Z, Zhu T Y 2011 *Metall. Mater. Trans. A* **43** 360
- [9] Yan N, Wang W L, Dai F P, Wei B B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036402 (in Chinese) [闫娜, 王伟丽, 代富平, 魏炳波 2011 物理学报 **60** 036402]
- [10] Ruan Y, Lu X Y 2012 *J. Alloys Compd.* **542** 232
- [11] Pan X H, Hong Y, Jin W Q 2005 *Chin. Phys. Lett.* **11** 2966
- [12] Yi X H, Liu R S, Tian Z A, Hou Z Y, Wang X, Zhou Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5386 (in Chinese) [易学华, 刘让苏, 田泽安, 侯兆阳, 王鑫, 周群益 2006 物理学报 **55** 5386]
- [13] Pan X H, Jin W Q, Liu Y, Ai F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 699
- [14] Qu M, Liu L, Zhao M 2010 *International Conference on Advances in Materials and Manufacturing Processes* ShenZhen, Peoples R. China, November 6–8, 2010 p729
- [15] Xu R, Zhao H, Li J, Liu R, Wang W K 2006 *Mater. Lett.* **60** 783
- [16] Anusionwu B C, Adebayo G A, Madu C A 2009 *Appl. Phys. A* **97** 533
- [17] Kanibolotsky D S, Bieloborodova O V, Kotova N V, Lisnyak V V 2002 *J. Therm. Anal. Calorim.* **70** 975
- [18] Zhou X 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** 1513 (in Chinese) [周娴 2011 中国有色金属学报 **21** 1513]
- [19] Zhang X L, He D Y, Li X Y, Jiang J M 2009 *Mater. Sci. Technol.* **17** 65 (in Chinese) [张晓丽, 贺定勇, 李晓延, 蒋建敏 2009 材料科学与工艺 **17** 65]
- [20] Stadnik Z M, Stroink G 1991 *Phys. Rev. B* **43** 894
- [21] Kanibolotsky D S, Kotova N V, Bieloborodova O A, Lisnyak V V 2003 *J. Chem. Therm.* **35** 1763
- [22] Villars P, Prince A, Okamoto H 1997 *Ternary Alloy Phase Diagrams* (2nd Ed.) (New York: ASM International) p3216
- [23] Brandes E A, Brook G B 1992 *Smithells Metals Reference Book* (7th Ed.) (Great Britain: Bath) pp8–41
- [24] Lee E, Ahn S 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 3231
- [25] Dragnevski K, Cochrane R F, Mullis A M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 215502

Thermophysical properties and rapid solidification of Al-Cu-Ge alloys*

Wang Xiao-Juan Ruan Ying[†] Hong Zhen-Yu

(MOE Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 21 December 2013; revised manuscript received 24 January 2014)

Abstract

Al-Cu-Ge alloy system, a typical ternary eutectic alloy system, has been used widely in the industries. Our research is helpful for better understanding its thermophysical properties and improving its structural performance. In this paper, the specific heat values and thermal expansion coefficients of $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{35}$, $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{20}$ and $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{10}$ alloys are investigated. The microstructural characteristics and the solidification paths of these alloys under near-equilibrium solidification and rapid solidification conditions are studied comparatively. Their specific heat values increase as Al content increases and Ge content decreases. The softening temperature is 666 K, and the thermal expansion coefficient fluctuates around $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ in the temperature range of 370–650 K. Under a near-equilibrium solidification condition, the last formation microstructure is (Al)+(Ge) pseudobinary eutectic instead of ternary eutectic. This means that (Al), (Ge), and CuAl_2 phases are difficult to nucleate simultaneously or grow cooperatively. In comparison, during rapid solidification, the nucleation of primary phase is depressed, pseudobinary eutectic and ternary eutectic are much easier to form in these alloys.

Keywords: specific heat, thermal expansion coefficient, rapid solidification, undercooling

PACS: 81.05.Bx, 65.40.Ba, 65.40.De, 81.30.-t

DOI: 10.7498/aps.63.098101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104223, 51001087), the NPU Foundation for Fundamental Research, China (Grant No. JC201157), and the NPU Excellent Personnel Supporting Project of Aoxiang Star.

[†] Corresponding author. E-mail: ruany@nwpu.edu.cn