

Er 对 Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)板材性能的影响

赵 倩¹ 高 艳¹ 袁晓光² 黄宏军²

(1.扬州市职业大学机械工程学院; 2.沈阳工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 通过常温拉伸性能测试、硬度测试、ODF 图、OM、SEM、TEM 及 EDS 等分析,研究了 Er 对 Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)组织和性能的影响,并解释了 Er 的作用机制。结果表明,随着 Er 含量增加,合金强度和硬度均增加,伸长率降低,平面各向异性降低,晶粒细化,织构强度变弱,再结晶形核机制改变;Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)主要织构为 Brass{110}<112>织构;Er 的加入起到了细晶强化、抑制再结晶、降低铝合金层错能及减弱合金变形时的平面滑移所引起的局部应变集中的作用。

关键词 Al-Mg-Si-Zr-Er 合金板材;Er;T4 处理;织构;各向异性

中图分类号 TG146.21;TG335.5

文献标志码 A

DOI10.15980/j.tzzz.2023.10.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Influence of Er on Properties of Al-Mg-Si-Zr-Er(T4) Alloy Sheets

Zhao Qian¹, Gao Yan¹, Yuan Xiaoguang², Huang Hongjun²

(1.School of Mechanical Engineering, Yangzhou Polytechnic College;

2.School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology)

Abstract: Effects of Er content on microstructure and properties of Al-Mg-Si-Zr-Er(T4) alloy sheets were investigated by tensile testing, micro-hardness test, ODF, OM, SEM, TEM and EDS analysis, and the mechanism was also analyzed. The results indicate that as Er content increases, the strength and microhardness of the T4 treated alloy are enhanced, while the elongation and in-plane anisotropy are decreased. Moreover, the grain is refined, the texture intensity is weakened and recrystallization nucleation mechanism is also transformed. The texture of Al-Mg-Si-Zr-Er alloy is dominated by Brass{110}<112>. The addition of Er plays a role of refining grain, inhibiting recrystallization process, and reducing stacking fault energy as well as local strain concentration caused by plane slipping during deformation.

Key Words: Al-Mg-Si-Zr-Er Alloy Sheets, Er, T4 Treatment, Texture, Anisotropy

在“双碳目标”引领下,车身轻量化对汽车工业高速发展具有重要意义。6000 系 Al-Mg-Si 合金综合性能较好,是较理想的铝制车身板材,但其冲压成形性与深冲钢板相比还有差距,且存在强度和成形性匹配优化的问题。铝合金板材的冲压成形性与其生产过程中形成的织构类型有关,微合金化后的铝合金中通常会形成第二相颗粒,会对铝合金织构产生影响^[1-2]。近些年,在改善合金的性能方面,稀土元素因为其有效、稳定的变质作用,受到了研究者的大量关注^[3-8]。稀土元素不仅可以细化晶粒,使合金中形成新的第二相颗粒,还可影响主强化相的析出行为,进而对合金组织性能产生影响。研究表明,添加微量 Er 和 Zr 后,合金中可形成含 Er 和 Zr 的第二相,直接影响合金性能^[9-12]。本研究对自主研

发的 Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)板材性能和组织进行研究,探讨 Er 的作用机制,旨在为 Er 微合金化提高铝合金汽车板材的成形性能提供参考。

1 试验材料与方法

试验 Al-Mg-Si-Zr-*x*Er 合金中添加了不同含量的 Er 元素,合金化学成分见表 1。

试验合金的熔炼和铸锭浇注分别选用井式电阻炉和石墨模具;修整后的铸锭经过 520 ℃×12 h 的均匀化处理后,采用挤压比为 13:1 的固态成形模具进行挤压,制成 15 mm 的挤压板材;挤压板材再经热轧-冷轧后,制成 2 mm 的轧制板材;轧制板材经 540 ℃不同时间固溶后水淬,经自然时效 15 d,用于硬度测试;轧制板

收稿日期:2022-11-20;修改稿收到日期:2023-01-05
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51875365);江苏省科技副总项目(FZ20211306);扬州市“绿扬金凤”计划优秀博士资助项目;扬州市职业大学中青年学术带头人科学项目
第一作者简介:赵倩,女,1984 年出生,博士,江苏扬州(225009),E-mail:qian2006118@126.com
通信作者:袁晓光,男,1963 年出生,教授,沈阳(110870),E-mail:yuanxg@sut.edu.cn
引用格式:赵倩,高艳,袁晓光,等. Er 对 Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)板材性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(10):1 395-1 399.
ZHAO Q, GAO Y, YUAN X G, et al. Influence of Er on properties of Al-Mg-Si-Zr-Er(T4) alloy sheets[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(10):1 395-1 399.

表 1 Al-Mg-Si-Zr-xEr 合金 (T4 态) 板材的化学成分

Tab.1 Chemical composition of Al-Mg-Si-Zr-xEr (T4)

合金 编号	alloy sheets						%
	Er	Si	Mg	Mn	Cu	Zr	
1	0.1	1	0.8	0.2	0.8	0.15	余量
2	0.2	1	0.8	0.2	0.8	0.15	余量
3	0.3	1	0.8	0.2	0.8	0.15	余量

材经 540 ℃×1 h 固溶后水淬,并自然时效 15 d,用于拉伸试验、组织、织构和第二相测试。

硬度测试选用 HB-3000 型布氏硬度计;采用 CSS-55100 电子万能拉伸试验机测定轧制板材的拉伸力学性能;试样选取方式见图 1,RD 为板材轧向,TD 为横向,以轧制方向为基础,不同取向条件拉伸试样在与轧向成 0°、30°、45°、60°、90°方向选取。织构测定在 D/max-ⅢA 型 X 射线衍射仪上进行,用 Schulz 背反射法测量{111}、{200}和{220}3 张不完整极图,并采用二步法计算 $L_{\max}=16$ 时的 ODF,结果用 $\varphi_2=45^\circ$ 时的 ODF 截面图表示。采用 Observer.A1m-AXIO 型光学显微镜、配有能谱分析系统的 JSM-6301F 型冷场发射扫描电镜和 JEM-2100F 型透射电镜观察分析合金的微观形貌、合金中的相组成。

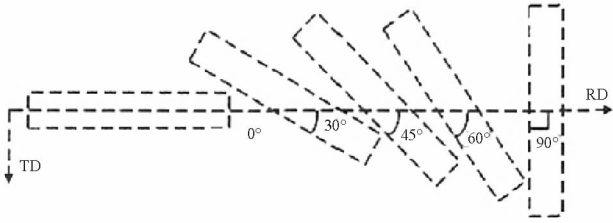
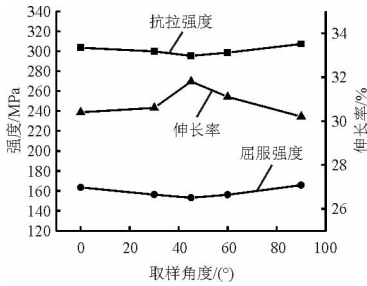
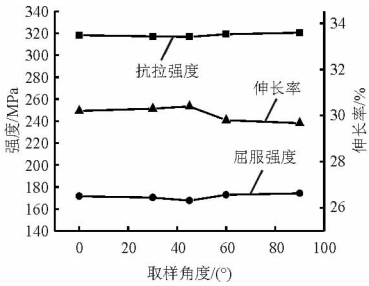


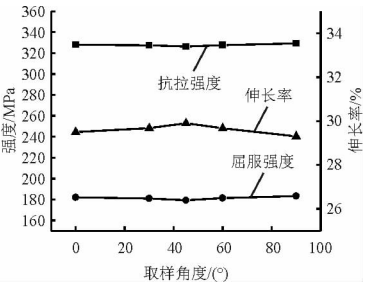
图 1 Al-Mg-Si-Zr-xEr 合金 (T4 态) 板材拉伸试样取样方向
Fig.1 Sampling direction of tensile specimens of Al-Mg-Si-Zr-xEr-T4 alloy sheets



(a) 1 号



(b) 2 号



(c) 3 号

图 3 不同 Er 含量 Al-Mg-Si-Zr-xEr 合金 (T4 态) 不同取向力学性能

Fig.3 Performance of Al-Mg-Si-Zr-xEr-T4 alloys with various Er contents in different orientation

表 2 Al-Mg-Si-Zr-xEr 合金 (T4 态) 板材的 I_{PA} 值

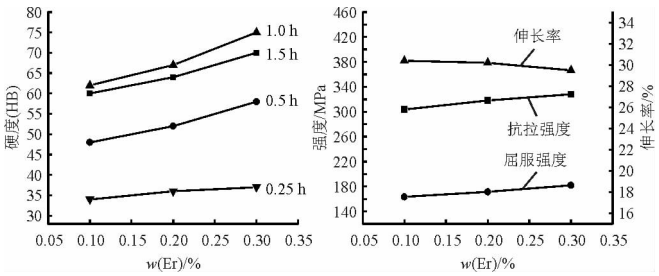
Tab.2 I_{PA} value of Al-Mg-Si-Zr-xEr-T4 alloy sheets

合金编号	I_{PA}			%
	抗拉强度	屈服强度	伸长率	
1	2.57	5.14	3.69	
2	0.79	2.11	1.34	
3	0.60	1.27	1.21	

2 试验结果与分析

2.1 T4 态铝合金板材的力学性能

图 2 为 T4 态铝合金板材的力学性能。可以看出,随固溶时间延长,不同 Er 含量铝合金板材的硬度均呈现先增加后降低的趋势,在固溶时间为 1 h 时,硬度达到最大值;合金板材的抗拉强度、屈服强度和硬度均随 Er 含量的增加而提高,伸长率随 Er 含量的增加略微下降。



(a) 硬度 (b) 强度和伸长率
图 2 不同 Er 含量 Al-Mg-Si-Zr-xEr 合金 (T4 态) 板材性能
Fig.2 Properties of Al-Mg-Si-Zr-xEr-T4 alloys sheets with various Er contents

2.2 T4 态铝合金板材的各向异性

图 3 为 T4 态 Al-Mg-Si-Zr-Er 合金不同取向的力学性能。可以看出,拉伸取向在 0°~90°的变化过程中,随着角度增大,铝合金的强度呈现出先降低后上升的趋势,而伸长率则相反,为先上升后下降。与 Er 含量为 0.2%、0.3% 的铝合金力学性能变化幅度相比,Er 含量为 0.1% 的铝合金随拉伸取向发生变化时,力学性能变化幅度较大。

表 2 为 T4 态 Al-Mg-Si-Zr-Er 合金的平面各向异性指标 I_{PA} 值^[13]:

$$I_{PA} = \frac{[(N-1)X_{\max} - X_{\text{mid1}} - X_{\text{mid2}} - \dots - X_{\text{mid}(n-2)} - X_{\min}]/[(N-1)X_{\max}]}{\times 100\%}$$

式中, $X_{\max}$ 、 $X_{\min}$ 、 X_{mid} 分别表示力学性能指标 (σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 、 δ) 各自所对应 N 个方向上的最大值、最小值及中间值。

结果显示,当 Er 含量达到 0.2% 时,T4 态 Al-Mg-

Si-Zr-Er 合金 I_{PA} 值明显下降,而 Al-Mg-Si-Zr-0.3Er 合金的 3 项平面各向异性指标 I_{PA} 值最低,分别为 0.60%、1.27%、1.21%,说明随着 Er 含量增加,T4 态 Al-Mg-Si-Zr- x Er 合金板材的各向异性有所降低。

2.3 T4 态铝合金的显微组织

图 4 为 T4 态铝合金的显微组织。可以看出,经固

溶处理和自然时效后的铝合金,晶粒形态仍呈纤维状。当 Er 含量为 0.1% 时,发生了再结晶,出现部分等轴晶粒(见图 4a 箭头处);当 Er 含量大于 0.2% 时,等轴晶粒明显较少,说明 Er 的加入起到了抑制再结晶的作用;当 Er 含量为 0.3% 时,铝合金中形变组织细化程度相对较高,即 Er 可使晶粒细化,与已有研究结果一致^[10-12]。

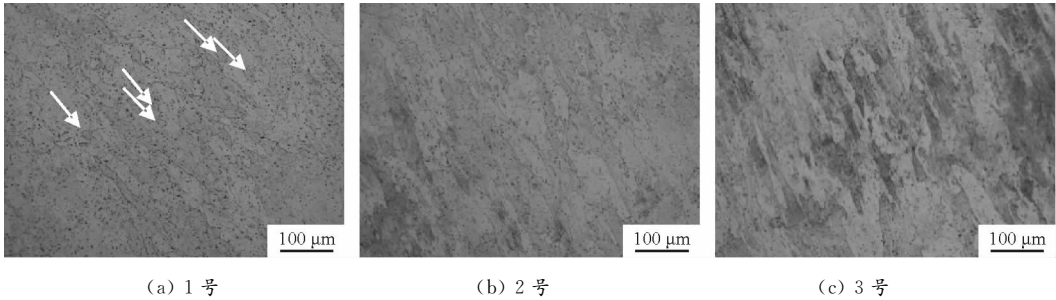


图 4 不同 Er 含量 Al-Mg-Si-Zr- x Er 合金(T4 态)板材显微组织
Fig.4 Microstructure of Al-Mg-Si-Zr- x Er(T4) alloys sheets with various Er contents

2.4 T4 态铝合金的微观取向和第二相

汽车车身用 Al-Mg-Si-Zr-Er 合金板材出现了“各向异性”现象,板材的各向异性与合金织构关系密切,合金中第二相粒子会影响织构的类型和强度^[14-15]。图 5 为不同 Er 含量铝合金织构 $\varphi_2 = 45^\circ$ 时的 ODF 图。可以看出,T4 态 Al-Mg-Si-Zr-0.1Er 合金织构类型为合金型织构 Brass $\{110\} \langle 112 \rangle$ 和再结晶织构 Cube_{ND} $\{001\} \langle 310 \rangle$,其中 Brass 取向的比例较高,保持了形变织构

的特征。Er 含量增加到 0.2% 后,合金织构取向密度下降,分布漫散,只存在较弱的 Brass 织构。

研究表明,合金中的 Er 含量只能影响含 Er 第二相颗粒的含量,不会影响其形成,因此,以 Er 含量为 0.3% 合金为例分析 T4 态铝合金中第二相^[10-12]。图 6 为 T4 态 Al-Mg-Si-Zr-0.3Er 合金 SEM 第二相及 EDS 分析,图 7 为核壳状第二相的 TEM 及 EDS 分析。可以看出,经过固溶处理和自然时效后,铝合金中的 Mg、Cu

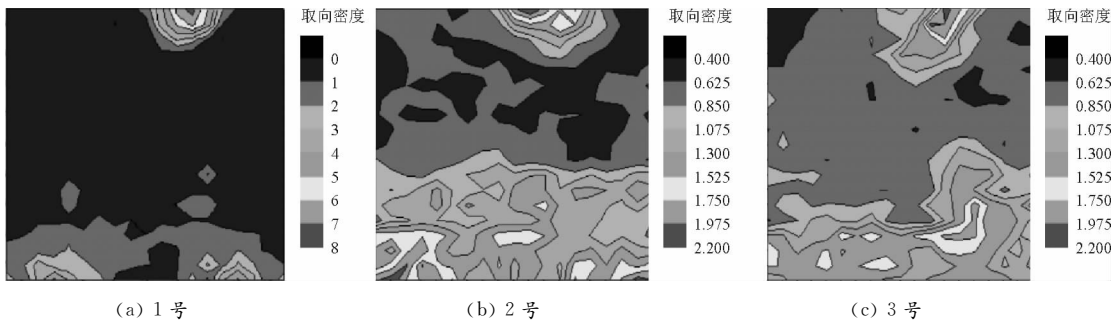


图 5 不同 Er 含量 Al-Mg-Si-Zr- x Er 合金(T4 态)ODF 图($\varphi_2 = 45^\circ$)
Fig.5 ODF images for Al-Mg-Si-Zr- x Er(T4) alloys with various Er contents($\varphi_2 = 45^\circ$)

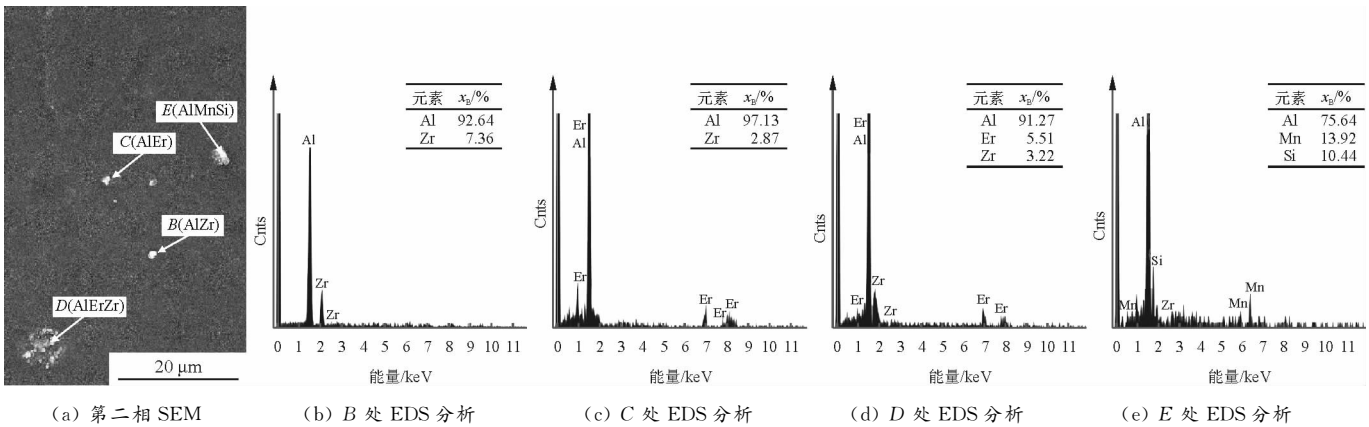


图 6 Al-Mg-Si-Zr-0.3Er 合金(T4 态)SEM 和 EDS
Fig.6 SEM microstructures and EDS analysis for Al-Mg-Si-Zr-0.3Er(T4) alloys

和大部分 Si 元素仍溶于基体中,而 Er、Zr 和 Mn 元素没有完全溶解。虽然此时 β'' 相和 Q 相等还没有大量析出,但铝合金基体中仍存在较多第二相颗粒,Al 元素与 Er、Zr 元素结合形成了近似颗粒状的 AlErZr 相、AlEr 相及 AlZr 相。此外,Al 元素还与 Mn 和 Si 形成了 AlMnSi 相。根据已有研究,合金板材中颗粒复合相 AlErZr 相应为 $Al_3(Er,Zr)$ 相,AlEr、AlZr 相为 Al_3Er 相和 Al_3Zr 相,AlMnSi 相为 $Al_4Mn_3Si_2$ 相^[16]。复合相 $Al_3(Er,Zr)$ 粒子非常细小,直径约为 20 nm,内部有衬度的差别,呈深浅相间的典型核壳结构。

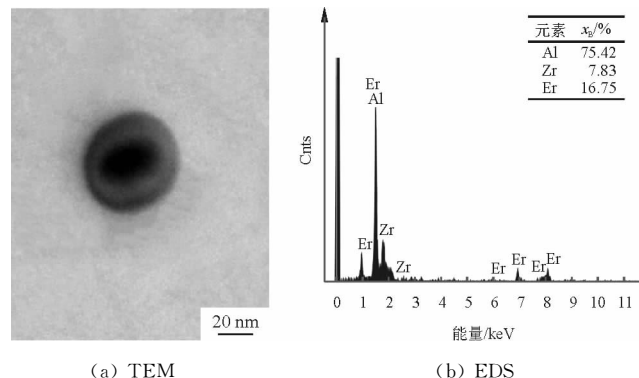


图 7 Al-Mg-Si-Zr-0.3Er 合金(T4 态)TEM 和 EDS
Fig.7 TEM microstructures and EDS analysis for Al-Mg-Si-Zr-0.3Er(T4) alloys

3 讨论与分析

Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)中存在细小弥散的含 Er 第二相颗粒,随着 Er 含量增加,更多的含 Er 第二相颗粒会在 Al-Mg-Si-Zr-Er 合金的晶界和晶内析出^[10-12]。这些第二相颗粒不仅可以细化晶粒,还能改变再结晶形核机制、影响合金组织类型和强度,进而影响板材的性能。

(1)对组织类型的影响 一般来说,面心立方金属中常见的 4 种形变组织为 Copper、Brass、S 和 Goss,不同面心立方金属层错能高低不同,形变实现的方式也不尽相同。低层错能金属,形变主要是通过滑移和孪生实现,形变组织主要为 Brass,而中高层错能金属,形变主要通过滑移实现,形变组织中 Copper 所占比例较高,Brass 较少。纯铝的层错能约为 170 MJ/m²,因此,一般认为铝合金为中高层错能合金,形变组织主要组分应以 Copper 为主。加热后的冷变形金属将发生再结晶,铝合金中常见的再结晶组织有 Cube、Cube_{RD}、Cube_{ND}、Goss、P、R 和 Q^[15]。由图 5 可知,试验 T4 态铝合金主要组织为 Brass,其中 Al-Mg-Si-Zr-0.1Er 合金中 Brass 组织密度最高,为 $f(g)=7.5$,仍保持形变组织特征,这说明 Er 起到了抑制再结晶和降低铝合金层错能的作用。

试验铝合金中的 Brass 组织不能通过静态再结晶转变为 Copper 组织,这与图 4 中显微组织分析一致。试验铝合金经过挤压和冷热轧后,不仅将分布在晶界处的第二相颗粒细化,同时在这些颗粒周边也形成了位错密度较高的形变区,使基体点阵发生旋转,形成与周围的基体有较大取向差的位错胞状组织,抑制再结晶^[17]。Er 在铝合金中的固溶度很低,大部分以金属间化合物的形式存在。随着 Er 含量增加,更多的 Er 形成的第二相颗粒会在位错附近偏聚,降低了合金的层错能。

(2)对再结晶形核机制的影响 Er 的含量只能影响含 Er 第二相在合金中的含量,随着 Er 含量增加,合金中含 Er 第二相也会增加^[10-12]。由图 5 可见,Al-Mg-Si-Zr-0.1Er 合金中形成了少量的再结晶组织 Cube_{ND},密度为 $f(g)=3.6$,但当 Er 含量达到 0.2% 后,未见该类型组织。Al-Mg-Si-Zr-0.1Er 合金中存在少量的再结晶组织 Cube_{ND},说明合金再结晶的形核过程被 PSN 机制所控制,即颗粒刺激形核是 Al-Mg-Si-Zr-0.1Er 合金再结晶的形核机制。研究表明,如合金中有细小的第二相颗粒,就会使 PSN 形核临界颗粒尺寸增加,提升再结晶难度,若合金中含有大量细小的第二相颗粒,将抑制 PSN 形核^[18-19]。当 Er 含量增加至 0.2% 后,试验合金中未发现再结晶组织 Cube_{ND},说明此时合金中已存在较多细小的第二相颗粒,细小颗粒会对晶界产生钉扎作用,阻碍再结晶,PSN 效应被完全抑制。

(3)对板材性能的影响 合金板材各向异性源于滑移系数,产生平面滑移时合金的变形不均匀^[20]。从图 5b、图 5c 可以看出,当 Er 含量增加至 0.2% 后,合金组织组分的取向密度 $f(g)=2$,明显降低,表明合金组织随机组分占很大比例,说明 Er 含量达到 0.2% 后,合金的组织组态将有利于降低由组织造成的板材各向异性,这与不同取向条件下力学性能试验结果相符,见图 3 和表 2。根据 Blankenship C P 公式 $[N = f^{1/2}r^{1/2}LC_p/(C_b b)]$,其中, N 为位错数; f 为第二相体积分数; r 为第二相半径; L 为滑移长度; b 为柏氏矢量; C_p 、 C_b 为常数^[21],可以看出,当晶内第二相颗粒尺寸(r)和体积分数(f)变低时,滑移长度(L)上的位错数目(N)也会减小,滑移面上可滑移的位错也就相应减少,单一滑移面的滑移被抑制,其他滑移面的滑移相对变得容易,更多的滑移面参与滑移,使合金的力学性能各向异性降低。根据分析可知,当 Er 含量增加至 0.2% 后,合金中存在较多细小的第二相颗粒,在晶内弥散分布的含 Er 第二相颗粒有助于减弱合金变形时的平面滑移所引起的局部应变集中,使变形均匀。已有研究表明,Er 通过细化晶粒,细化主强化相,促进主强化相析出来提高铝合金的力学性能^[10]。在 T4 态时,虽然试验

铝合金此时 β'' 相和 Q 相等还没有大量析出,但细小的含 Er 第二相颗粒仍可通过对晶界的钉扎作用,阻碍晶粒再结晶长大,产生细晶强化,提高合金强度。由图 2、图 3 和表 2 可知,随着 Er 含量增加,合金屈服强度、抗拉强度和硬度均增加,各向异性降低,说明 Al-Mg-Si-Zr-0.3Er 合金(T4 态)的强度和成形性匹配较优。

4 结 论

(1)随着 Er 含量增加,Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)的抗拉强度、屈服强度增加,伸长率降低,板材的各向异性降低,Al-Mg-Si-Zr-0.3Er 合金各向异性值分别为 0.60%、1.27%、1.21%。

(2)Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)显微组织呈纤维状,随 Er 含量增加,合金组织细化程度提高,T4 态合金中的第二相颗粒主要为 $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Zr})$ 相、 Al_3Er 相、 Al_3Zr 相及 $\text{Al}_4\text{Mn}_3\text{Si}_2$ 相, β'' 相和 Q 相等还没有完全析出。

(3)Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)主要织构为 Brass $\{110\}<112>$,Al-Mg-Si-Zr-0.1Er 合金中尚存在少量的再结晶织构 $\text{Cube}_{\text{ND}}\{001\}<310>$,PSN 效应是其再结晶的形核机制之一;随着 Er 含量增加,合金织构强度变弱,再结晶形核机制发生转变。

(4)Al-Mg-Si-Zr-Er 合金(T4 态)板材中 Er 形成的第二相颗粒起到了细晶强化、抑制再结晶、降低铝合金层错能及减弱合金变形时的平面滑移所引起的局部应变集中的作用。

参 考 文 献

- [1] 刘刚,张鹏,杨冲,等.铝合金中的溶质原子团簇及其强化[J].金属学报,2021,57(11):1484-1498.
- [2] 段晓鸽.汽车用 6000 系铝合金的各向异性及烤漆硬化效应研究[D].北京:北京科技大学,2021.
- [3] COLOMBO M, GARIBOLDI E, MORRI A. Er addition to Al-Si-Mg-based casting alloy: Effects on microstructure, room and high temperature mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 1234-1244.
- [4] DORIN T, RAMAJAYAM M, BABANIARIS S, et al. Micro-segregation and precipitates in as-solidified Al-Sc-Zr-(Mg)-(Si)-(Cu) alloys[J]. Materials Characterization, 2019, 154: 353-362.
- [5] AMER S M, BARKOV R Y, PROSVIRYAKOV A S, et al. Structure and properties of new heat-resistant cast alloys based on the Al-Cu-Y and Al-Cu-Er systems[J]. Physics of Metals and Metallography, 2021, 122(9): 908-914.
- [6] SHI W N, ZHOU H F, ZHANG X F. Effects of $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ phase on corrosion behavior of Al-Cu-Mg alloy with Er addition[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 33(10): 1379-1387.
- [7] 岳春雨,黄宏军,左晓姣,等.稀土 Pr、Sm、Y 对 Al-Cu 合金组织的影响[J].特种铸造及有色合金,2022,42(6):712-716.

- [8] 余聪,陈乐平,周全.稀土元素对铝合金组织与性能影响的研究进展[J].特种铸造及有色合金,2021,41(2):241-246.
- [9] ZHANG C M, YIN D F, JIANG Y, et al. Precipitation of L_{12} -phase nano-particles in dilute Al-Er-Zr alloys from the first-principles[J]. Computational Materials Science, 2019, 162: 171-177.
- [10] 赵倩,袁晓光,黄宏军,等.Al-Mg-Si-Zr-xEr 合金 β'' 相析出动力学研究[J].稀有金属材料与工程,2016,45(11):2889-2894.
- [11] 赵倩,袁晓光,黄宏军,等.T6 处理 Al-Mg-Si-Zr-xEr 合金板材的组织性能[J].特种铸造及有色合金,2015,35(11):1217-1220.
- [12] 赵倩,黄宏军,袁晓光,等.含 Er 和 Zr 元素的 Al-Mg-Si 合金板材时效析出与强化行为[J].材料热处理学报,2015,36(11):40-46.
- [13] 张显峰,陆政,高文理,等.2A66 铝锂合金板材各向异性研究[J].材料工程,2017,45(7):7-12.
- [14] 邵勇,赵鹏飞,刘启航,等.7055-T7951 铝合金热轧厚板微观组织及非均匀力学行为[J].稀有金属材料与工程,2020,49(12):4199-4206.
- [15] 汪小锋.汽车用 Al-Mg-Si-Cu 系合金冲压成形性能的优化及其相关机理研究[D].北京:北京科技大学,2015.
- [16] 赵倩,袁晓光,林海波,等. Al-Mg-Si 变形合金的铸态组织特征[J].特种铸造及有色合金,2015,35(1):19-22.
- [17] 刘晓清,李伯龙,李红梅,等. 钕对固溶处理 Al-Mg-Si-Mn 合金性能和组织的影响[J].中国稀土学报,2008,26(4):455-460.
- [18] VATNE H E, ENGLER O, NES E. Influence of particles on recrystallisation textures and microstructures of aluminium alloy 3103[J]. Materials Science and Technology, 1997, 13(2):93-102.
- [19] BENUM S, NES E. Effect of precipitation on the evolution of cube recrystallisation texture[J]. Acta Materialia, 1997, 45(11):4593-4602.
- [20] 朱玉涛. Mg 含量对 6016 合金折弯性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2020,40(12):1334-1338.
- [21] 付静波,聂祚仁,金头男,等.微量 Er 对 1420 合金力学性能各向异性的影响及其机制研究[J].材料工程,2006(7):3-6.

(编辑:栗万仲)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- | | | |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网 | ● 行业动态 | ● 联系我们 |
| ● 微商城 | ● 铸造前沿 | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例 | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂 | ● 产品库 |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库 |