DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.06.008

稀土 Ce 变质铸造 Al-12.35Si 合金的组织及性能

解佩佩[1],史　攀[1],李方峰[2],冯增建[2],李艳军[2],崔岩寿[2],刘志伟[1]

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室 材料科学与工程学院，陕西 西安 710049; 2. 滨州渤海活塞有限公司，山东 滨州 256600)

摘　要:以添加 Al-Ce 稀土中间合金的方式对 Al-12.35Si 合金进行变质处理,研究 Ce 的添加量(0~0.8%)对合金微观组织和力学性能的影响规律。结果表明,添加适量的 Ce 可以减小共晶硅的尺寸,细化第二相,减小 α-Al 二次枝晶臂间距,提高合金的力学性能。但是当 Ce 的添加量超过 0.2%时,会出现过变质现象,导致合金组织粗化,降低合金的力学性能。当 Ce 的添加量为 0.2%时,Al-12.35Si 合金的变质效果最为理想且得到了最优的力学性能,与未变质的 Al-12.35Si 合金相比,变质后,合金的抗拉强度从 168 MPa 提升到 223 MPa,伸长率从 0.44%提高到 0.72%。

关键词:Ce;近共晶 Al-Si 合金;变质处理;微观组织;力学性能

中图分类号:TG146.2; TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)06-0475-07

Microstructure and Properties of Rare Earth Ce Modified Cast Al-12.35Si Alloy

XIE Peipei[1], SHI Pan[1], LI Fangfeng[2], FENG Zengjian[2], LI Yanjun[2], CUI Yanshou[2], LIU Zhiwei[1]

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi 'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China. 2. Binzhou Bohai Piston Co., Ltd., Binzhou 256600, China)

Abstract: Al-12.35Si alloy was modified by adding Al-Ce rare earth master alloy. The effect of Ce content (0~ 0.8%) on microstructure and mechanical properties of as-cast Al-12.35Si alloy was studied. The results show that adding appropriate amount of Ce can reduce the size of eutectic silicon, refine the second phase, reduce the secondary dendrite arm spacing of α-Al, and improve the mechanical properties of the alloy. However, when the addition of Ce is more than 0.2%, the over-metamorphism will occur, which leads to the coarsening of the alloy microstructure and reduces the mechanical properties of the alloy. When Ce content is 0.2%, the modification effect of Al-12.35Si alloy is ideal and the best mechanical properties are obtained. Compared with the unmodified Al-12.35Si alloy, the tensile strength of the modified alloy is increased from 168 MPa to 223 MPa, and the elongation is increased from 0.44% to 0.72%.

Key words: Ce; near eutectic Al-Si alloy; modification; microstructure; mechanical properties

近年来,随着世界经济快速发展,汽车的产量逐年上升,预估到 2025 年,全球汽车的年产量将达到 1.14 亿辆[1]。随着汽车产量的大幅度增加,石油的消耗节节攀升。据统计,汽车每减重 100 kg,百公里可节省燃油 0.3 L,汽车重量减重 10%,尾气排放可减少 10%[2]。汽车轻量化主要有 4 种策略，即拓扑改进、形貌改进、参数改进和材料改进[3]。其中,采用轻质合金代替传统钢铁材料，降低汽车自重，减少油耗,实现节能减排,是十分必要的。铝合金比强度高、抗冲击性能好、耐腐蚀性好,而且资源丰富,再回收利用率高,是汽车轻量化的理想材料[4]。Al-Si 合金作为一种常见的铝合金,铸造性能好,广泛应用于汽车的发动机系统、传动与行走系统和散热系统[5]。目前国内外中小型汽车的活塞材料一般采用的是(近)共晶型 Al-Si 合金,Si 的含量一般为 8%~13%。近共晶 Al-Si 活塞合金的综合力学性能主要取决于合金组织中 α-Al 相、共晶 Si 相以及第二相化合物的尺寸和分布[6]。在常规铸造条件下,未变质的近共晶 Al-Si 合金组织中容易出现粗大的块状初生 Si 和长针状共晶 Si,割裂基体,易产生应力集中,降低材料的力学性能。因此,需要对近共晶 Al-Si 合金进行变质处理,使得共晶 Si 相由粗大的片层状转变为细小的片

收稿日期:2021-04-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51974224 和 51604211);陕西省自然科学基金资助项目(2020JM-047);西安交通大学基本科研业务费资助项目(xtr0118008 和 xjj2018002)

作者简介:解佩佩(1997—),女,陕西汉中人,硕士研究生.研究方向:铝及其复合材料.电话:17854160359,Email:17854160359@163.com

通讯作者:刘志伟(1981—),河北正定人,博士,教授.研究方向:铝、镁合金及其复合材料,金属凝固.电话:18066543603,Email:liuzhiwei@xjtu.edu.cn

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

层状或者多分支的纤维状。本研究通过添加 Al-Ce 中间合金的方式对进近共晶 Al-Si 合金进行变质处理，研究 Ce 的添加量对合金微观组织和力学性能的影响规律。

1 实验材料与分析测试方法

1.1 实验材料

采用工业纯铝(纯度为 99.7%)和纯 Ce(纯度为 99.95%)为原材料制备 Al-10%Ce 中间合金。实验所使用的近共晶 Al-Si 合金成分如表 1。

表1 Al–Si合金的化学成分 *w*(%)
Tab.1 Chemical composition of Al–Si alloy

Si	Cu	Mg	Ni	Fe	Mn	Ti	V	Al
12.35	3.23	1.06	2.6	0.42	0.17	0.2	0.3	剩余

1.2 Al–10%Ce 中间合金的制备

将纯 Al 置于高频感应炉中熔化，待 Al 液温度稳定至 810 ℃后，将称量好的稀土 Ce 用铝箔包裹压入熔体中，保温 30 min，保温过程中每隔 10 min 用铌棒搅拌 30 s。之后，对熔体进行 5 min 的超声处理使熔体成分进一步均匀化，扒渣后，将熔体浇注在金属模中得到 Al-10%中间合金。

1.3 Al–Si 合金的变质处理

将 500 g 左右的 Al-Si 合金置于电阻炉中熔化，待熔体温度稳定至 770 ℃时，将用铝箔包裹的 Al-10%Ce 中间合金压入熔体，待中间合金熔化后，搅拌 30 s，随后在 770 ℃保温 30 min，并每隔 10 min 用铌棒搅拌 30 s。30 min 后，加入 0.5%的 C_2Cl_6 精炼，于 770 ℃保温 10 min 后扒渣，最后将熔体浇注在预热至 270 ℃的金属模中。所制备的近共晶 Al-Si 合金中 Ce 含量分别为 0、0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%，标注为 1~6 号试样。

1.4 分析测试方法

采用光学显微镜和扫描电子显微镜观察近共晶 Al-Si 合金和 Al-Ce 中间合金的微观组织。采用 X 射线衍射仪对 Al-Ce 中间合金的相组成进行分析。采用阳极覆膜工艺观察 α-Al 晶粒的演变，所使用的覆膜液为 5 mL 40%HBF_4+200 mL 蒸馏水，工作电压为 25 V，覆膜时间为 60 s。采用拉伸机进行室温拉伸实验，分别检测材料的抗拉强度(UTS)和伸长率(EI)，拉伸试样宽度为 4 mm，厚度为 3.5 mm，拉伸标准采用 ASTM E-8M。

2 实验结果与分析

2.1 Al–10%Ce 中间合金物相与组织分析

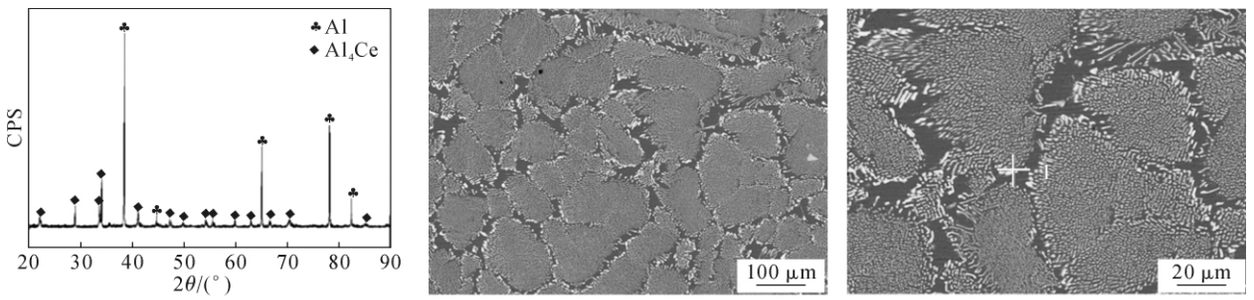
图 1 为 Al-Ce 中间合金的物相及微观组织分析。可以看出，Al-Ce 中间合金中只含有 Al 和 Al_4Ce 两种相。根据 Al-Ce 二元相图，Al-Ce 中间合金在 640 ℃会发生共晶反应，从液相中析出 α-Al 和 Al_4Ce[7]。在 Al 基体上分布第二相为点状和纤维状物质，EDS 分析可知，第二相中 Al-Ce 原子比接近 4:1(如表 2 所示)，可知第二相为 Al_4Ce。

表2 Al–Ce中间合金中第二相EDS分析结果
Tab.2 The EDS analysis of second phase in Al–Ce master alloy

元素	*w*(%)	*a*(%)
Al	38.28	78.60
Ce	54.12	21.40

2.2 Ce 对共晶 Si 的影响及机理分析

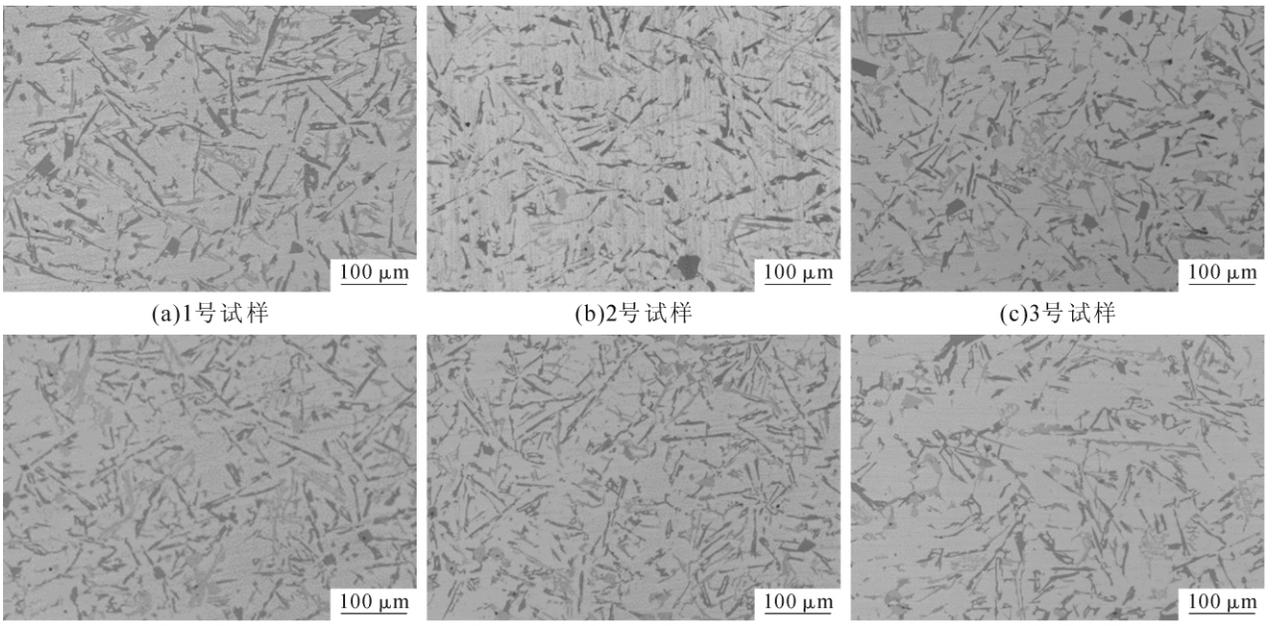
图 2 是不同含量稀土 Ce 变质的近共晶 Al-Si 合金微观组织图。可以看出，当 Ce 的添加量为 0~0.2%时，随着 Ce 添加量的增加，共晶 Si 的尺寸逐渐减小；当 Ce 的添加量超过 0.2%，随着 Ce 添加量的增加，共晶 Si 反而粗化；当加入 0.2%Ce 时，共晶 Si 的尺寸最小。如图 2(a)所示，未变质近共晶 Al-Si 合金中，共晶 Si 为粗大的长针状和块状，经过统计，1 号试样中共晶 Si 尺寸分布为 20~140 μm，平均长度可达 68 μm；如图 2(b)所示，加入 0.1%Ce 后，共晶 Si 尺寸略有减小，共晶 Si 尺寸分布 20~120 μm，平均长度约为 54 μm；如图 2(c)所示，加入 0.2%Ce 后，共晶 Si 尺寸继续减小，共晶 Si 尺寸分布为 10~90 μm，平均长度约为 41 μm；如图 2(d)所示，加入 0.4%Ce 后，共晶 Si 的尺寸开始增加，共晶 Si 尺



(a)XRD图谱　(b)低倍照片　(c)高倍照片

图 1 Al-Ce 中间合金物相及微观组织分析
Fig.1 Phase and microstructure analysis of Al-Ce master alloy

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a)1号试样　(b)2号试样　(c)3号试样

(d)4号试样　(e)5号试样　(f)6号试样

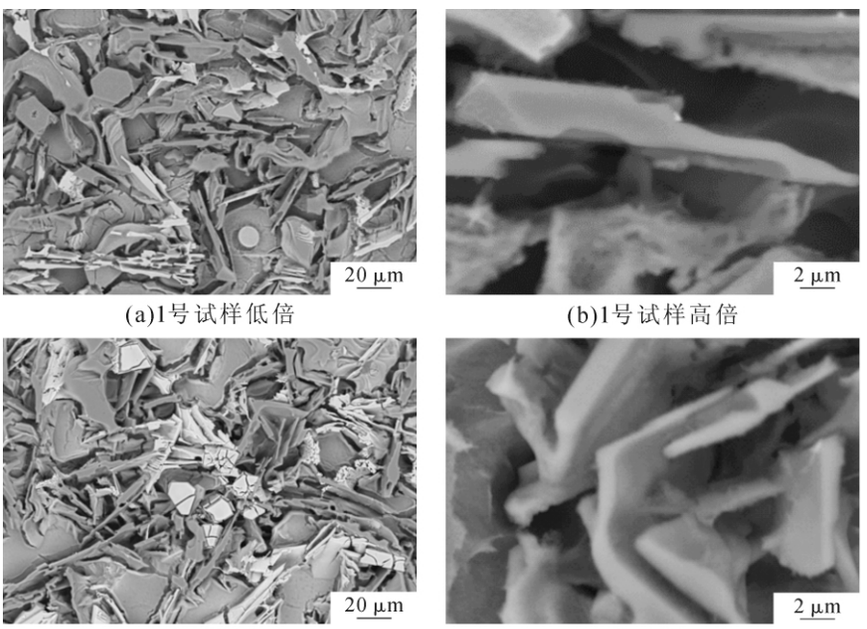
图 2 不同 Ce 含量变质后近共晶 Al-Si 合金的铸态微观组织

Fig.2 The as-cast microstructure of near-eutectic Al-Si alloy modified with different Ce contents

寸分布为 20~130 μm，平均长度约为 63 μm；继续增加 Ce 含量到 0.6%和 0.8%，共晶 Si 的尺寸不再发生较大变化，平均长度为 64 μm 左右。

为了进一步探究 Ce 对共晶 Si 立体形貌的影响，对 1 号试样和 3 号试样进行了 20% NaOH 深腐蚀处理。图 3(a)(b)为 1 号试样深腐蚀后共晶 Si 三维形貌，可以看出，未变质近共晶 Al-Si 合金中共晶 Si 有小平面生长的特点，会沿 <112> 方向迅速生长为片状或者针状，表现出强烈的各向异性生长趋势。从图 3(c)(d)可以看出，加入 0.2%Ce 变质后，共晶 Si 沟槽发达，生长不再具有方向性，成为了高度集中，分支扭曲的结构，尺寸明显减小。

为了探究 Ce 对共晶硅的变质机理，对经过深腐蚀的 3 号试样共晶 Si 附近做了能谱线扫，如图 4 所示。可以看出，共晶 Si 相与 Al 基体之间的界面处 Ce 含量较高且波动较大。由于 Ce 在 Al 基体和共晶 Si 相中的固溶度非常小，由此可以推断出 Ce 会在 Al 基体和共晶 Si 相的界面处富集，吸附在共晶 Si 表面，阻碍共晶 Si 的生长。共晶 Si 表面上有许多不规则的原子台阶或凹槽，这些原子台阶与 Si 晶片基



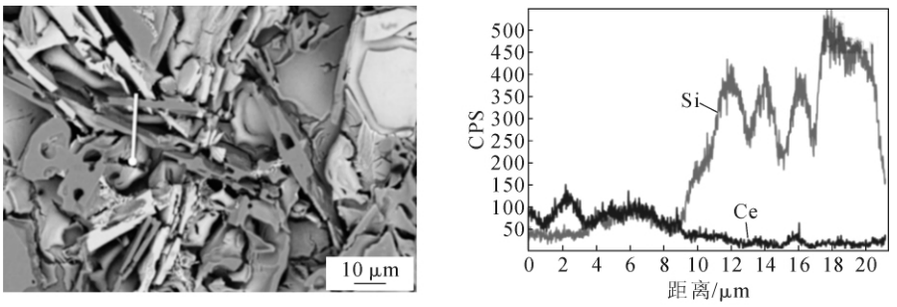
(a)1号试样低倍　(b)1号试样高倍

(c)3号试样低倍　(d)3号试样高倍

图 3 共晶 Si 深腐蚀三维形貌

Fig.3 3D morphology of deep etched eutectic Si

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a)3号试样微观组织　　(b)线扫描能谱

图 4 3 号试样线扫描能谱

Fig.4 Line scan energy spectrum analysis of sample 3

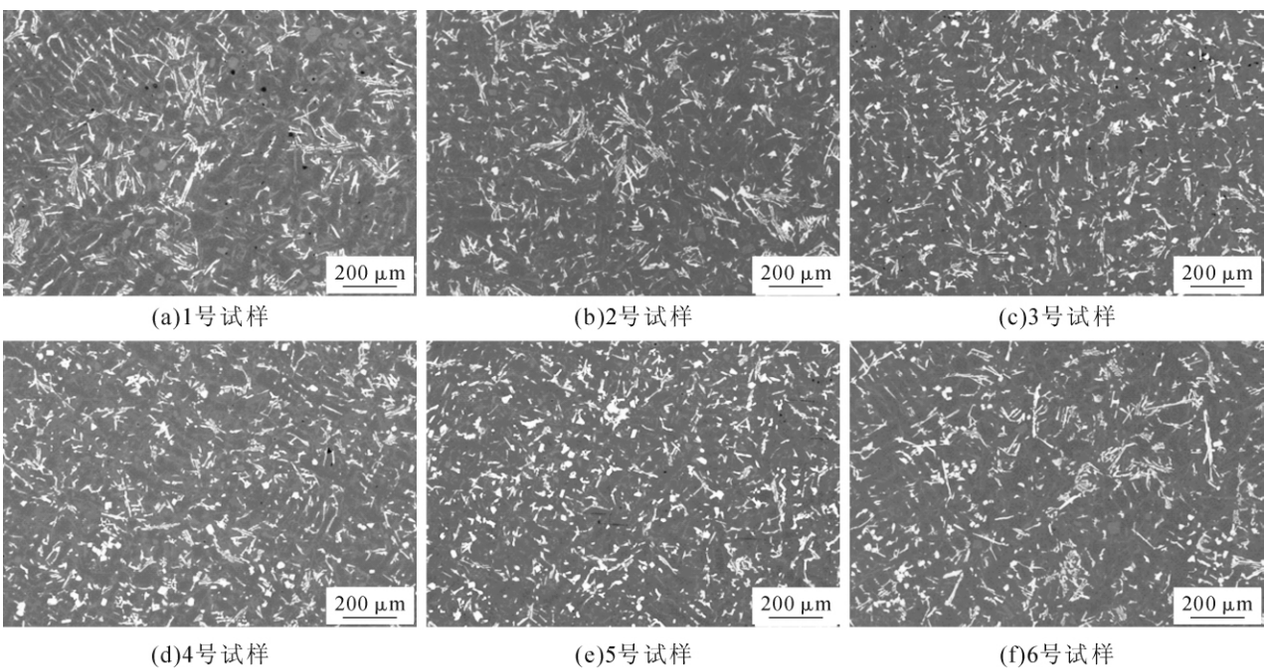
体之间存在孪生关系，在凝固过程中，Ce 原子会优先吸附在这些原子台阶和凹槽处，封闭原子台阶和凹槽，使得 Si 原子向原子台阶和凹槽的扩散减慢，导致共晶 Si 生长方向发生变化，支链不断增加。同时，Ce 原子在共晶 Si 界面台阶处堆积会诱发大量孪晶，形成孪晶凹槽，作为共晶 Si 新的生长源，导致共晶 Si 的生长多样化。

当近共晶 Al-Si 合金中的 Ce 含量超过 0.2% 后，由于多元共晶稀土化合物大量形成使富集在固液界面前沿的稀土原子大量减少，成分过冷减小或消失、变质能力减弱[8]，因此近共晶 Al-Si 合金中的共晶 Si 相尺寸增加。

2.3 Ce 对第二相的影响及机理分析

图 5 为不同 Ce 含量变质后近共晶 Al-Si 合金的背散射电子图像。可以看出，未变质近共晶 Al-Si 合金中第二相分布不均匀，且有团聚现象；加入 0.1%Ce 后，Al-Si 合金中出现了少量块状第二相，第二相团聚程度略微降低；当加入 0.2%Ce 后，第二相分布更加均匀，且尺寸明显减小；当 Ce 含量增加至 0.4%后，块状第二相数量增加且出现了明显的团聚；当 Ce 含量增加至 0.6%，块状第二相团聚数量继续增加；当 Ce 含量增加至 0.8%，出现了较多长针状第二相。这表明，添加适量的 Ce 可以细化第二相，并且使第二相的分布更加均匀，而当 Ce 的添加量过多时，会导致块状化合物的聚集和长针状化合物的形成。

根据 3 号试样的 EDS 分析（图 6）和点扫结果（表 3）可以看出，Ce 元素会在第二相局部聚集。因此可以推断，Ce 元素在局部的聚集会使第二相结晶温度降低，减慢其他合金元素的扩散，抑制第二相的生长，使第二相分布更加均匀[9]。此外，稀土原子具有一定表面活性，会吸附在第二相表面形成一层稀土薄膜，这层薄膜会在第二相长大过程中抑制其他原子的扩散和沉积，阻碍第二相长大[10]。



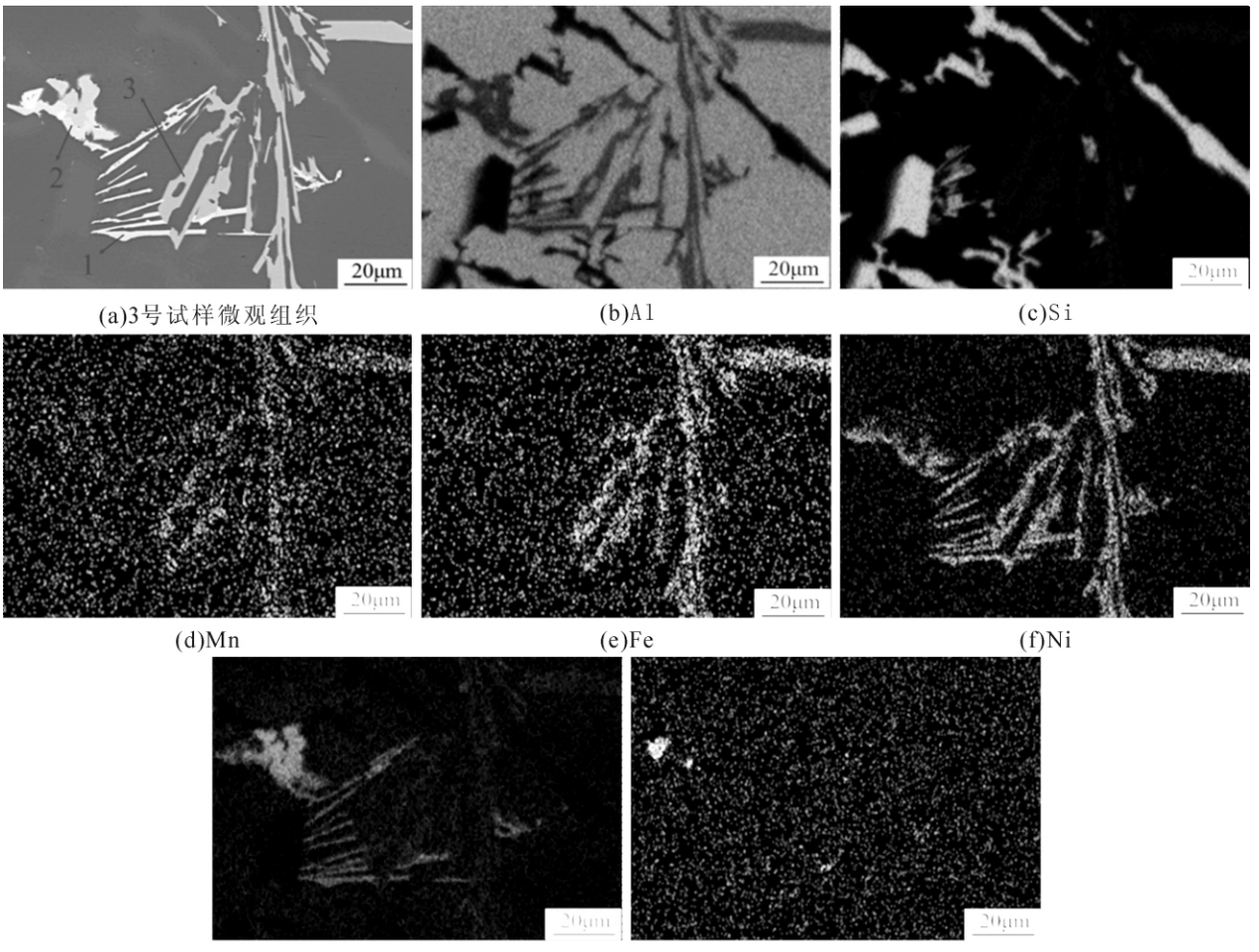
(a)1号试样　(b)2号试样　(c)3号试样

(d)4号试样　(e)5号试样　(f)6号试样

图 5 不同 Ce 含量变质后近共晶 Ai-Si 合金的背散射电子图像

Fig.5 Backscattered electron image of near eutectic Ai-Si alloy with different Ce contents

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a)3号试样微观组织　(b)Al　(c)Si

(d)Mn　(e)Fe　(f)Ni

(g)Cu　(h)Ce

图 6 3 号试样微观组织及 EDS 分析

Fig.6 Microstructure and EDS analysis of sample 3

表3 3号试样第二相元素含量EDS分析 *w*(%)

Tab.3 Element content of the second phase in sample 3 by EDS

元素	Al	Fe	Si	Ni	Cu	Mn	Ti	V	Ce	组成
点 1	38.46	0	4.23	27.71	29.6	0	0	0	0	Al_3CuNi
点 2	68.87	0	1.24	0	4.78	0	3.69	6.47	14.85	富 Ce 相
点 3	53.82	3.65	4.41	27.76	7.86	2.49	0	0	0	AlSiCuNiFeMn 相

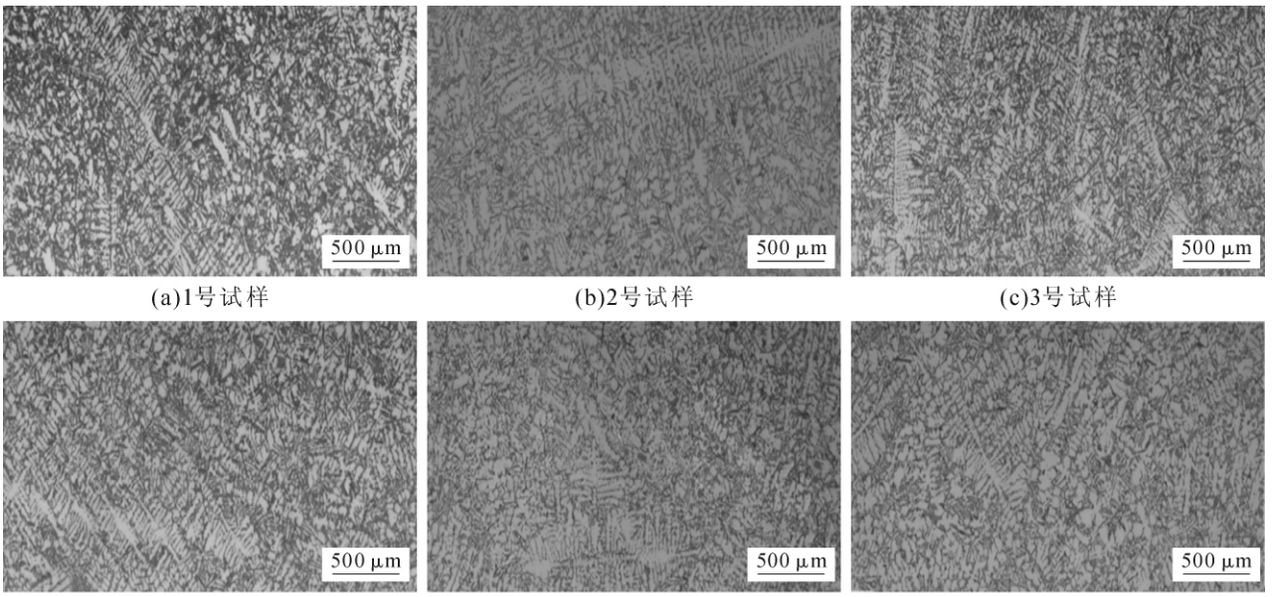
2.4　Ce 对初生 α–Al 的影响

图 7 为不同 Ce 含量变质后近共晶 Al-Si 合金初生 α-Al 形貌图。可以看出，各试样中的初生 α-Al 晶粒都具有发达的树枝晶结构。从图 8 可以看出，0.2%Ce 变质时，α-Al 的二次枝晶臂间距 (SDAS)最小(28.2 μm)，继续提高 Ce 含量，二次枝晶臂间距反而增加。根据 Al-Ce 二元合金相图，在 Al-Ce 中间合金凝固过程中会发生共晶反应，形成 Al_4Ce，Al_4Ce 熔点在 1 200 ℃以上，且与 α-Al 错配度为 8.7%，中间合金中的 Al_4Ce 可以作为异质形核的核心，促进 α-Al 细化。此外，Ce 作为一种表面活性元素，可以降低 Al 熔体界面张力，促进 α-Al 形核，使得 α-Al 细化 [11]。但是当 Ce 的添加量超过 0.2%，α-Al 二次枝晶臂间距反而增大，这是相邻枝晶臂的合并导致的[12]。

2.5　不同 Ce 含量变质近共晶 Al–Si 合金力学性能分析

图 9 是不同 Ce 含量变质后近共晶 Al-Si 合金的室温铸态拉伸性能统计图。可以看出，当 Ce 含量为 0.2%时，其抗拉强度和伸长率为最大值，分别为 223 MPa 和 0.72%，与未变质的近共晶 Al-Si 合金相比，分别提高了 32.7%和 63.6%。当 Ce 的添加量从 0 提高到 0.2%时，试样的抗拉强度和伸长率逐渐上升，当 Ce 的添加量超过 0.2%后，继续提高 Ce 的添加量，近共晶 Al-Si 合金的抗拉强度和伸长率反而下降。众所周知，合金的力学性能由合金的微观结构所决定。当 Ce 的添加量在 0~2% 之间变化时，试样的拉伸性能改善是因为合金组织的细化和均匀化，

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a)1号试样 (b)2号试样 (c)3号试样

(d)4号试样 (e)5号试样 (f)6号试样

图 7 不同 Ce 含量变质后近共晶 Al-Si 合金初生 α-Al 形貌图

Fig.7 Morphology of primary α-Al in near-eutectic Al-Si alloy after modification with different Ce contents

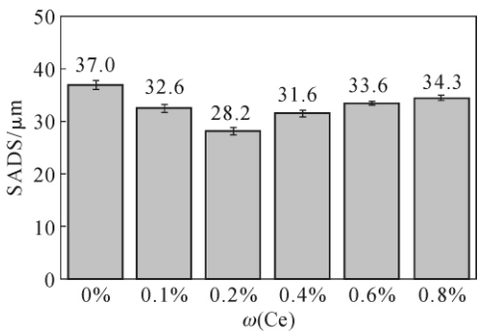


图 8 不同 Ce 含量变质后近共晶 Al-Si 合金初生 α-Al SDAS 统计图

Fig.8 SDAS statistics of primary α-Al in near-eutectic Al-Si alloy after modification with different Ce contents

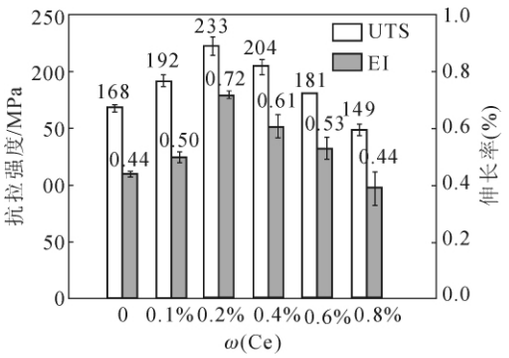


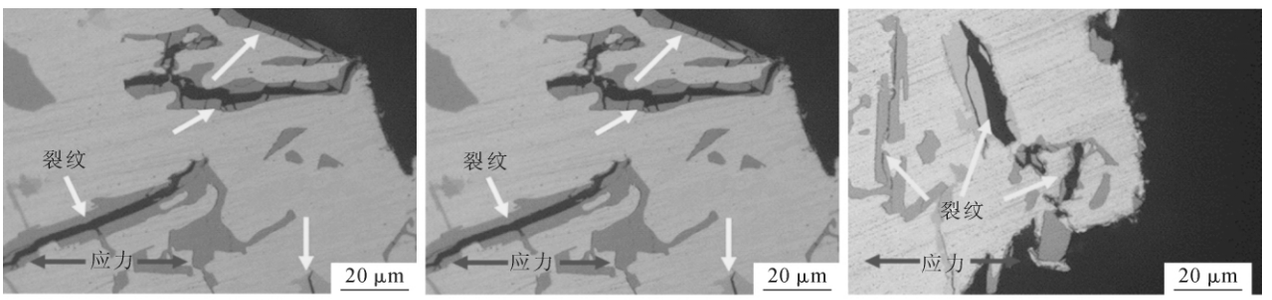
图 9 不同 Ce 含量变质近共晶 Al-Si 合金拉伸性能

Fig.9 Tensile properties of near-eutectic Al-Si alloys after modification with different Ce contents

即共晶 Si 细化、α-Al 二次枝晶臂间距减小以及第二相的细化和均匀化。当 Ce 的添加量超过 0.2%，Ce 对近共晶 Al-Si 合金的变质能力减弱，近共晶 Al-Si 合金微观组织粗化，共晶 Si 再次成为粗大片状和针状，α-Al 二次枝晶臂间距增大，同时第二相粗化、长针状稀土相生成，对拉伸性能产生了不利影响。

2.6 断口分析

图 10 是 1、3、6 号试样拉伸断口微观组织形貌。可以看出，施加载荷后，未变质近共晶 Al-Si 合金中细长粗大的共晶 Si 中出现了较多裂纹，裂纹会进一步扩展到 α-Al 枝晶区域。这是因为施加载荷时，粗大且棱角尖锐的共晶 Si 附近会产生较大应力集中，导致共晶 Si 首先断裂，且 α-Al 的二次枝晶臂间距



(a)1号试样 (b)3号试样 (c)6号试样

图 10 不同 Ce 含量变质后近共晶 Al-Si 合金拉伸断口分析

Fig.10 Tensile fracture surface analysis of near-eutectic Al-Si alloy after modification with different Ce contents

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

大，使裂纹也很容易在 α-Al 基体中扩展。从图 10(b)看出，加入 0.2%Ce 后，近共晶 Al-Si 合金中只出现了很少的裂纹。这是因为经过变质处理之后，共晶 Si 得到了细化，棱角也发生钝化，施加载荷时，不易产生应力集中，因此裂纹不易产生，此外 α-Al 二次枝晶臂减小，意味着枝晶边界更加不连续，因此裂纹扩展的难度也增加。从图 10(c)中可以看出，过变质的近共晶 Al-Si 合金中裂纹大量增加。这是因为共晶 Si 粗化，施加载荷时产生较大应力集中，此外长针状金属间化合物的存在加剧应力集中，导致裂纹产生。

3　结论

(1)在铸造过程中引入超声可以制备出微观组织均匀的 Al-10%Ce 中间合金，通过添加中间合金的方法可以精确控制 Ce 的添加量。

(2)随着 Ce 添加量的增加，近共晶 Al-Si 合金的微观组织先细化再粗化。当 Ce 的添加量为 0.2%时，组织最为细小均匀，继续增加 Ce 含量，会出现过变质现象，导致合金组织粗化。

(3)随着 Ce 含量的提高，近共晶 Al-Si 合金的拉伸力学性能先上升再下降。当 Ce 含量为 0.2%时，具有最好的拉伸力学性能，此时抗拉强度为 223 MPa，伸长率为 0.72%，相比于未变质近共晶 Al-Si 合金，分别提高了 32.7%和 63.6%。

参考文献：

[1] 白颐，马捷，乔冰，等. 化工新材料应用于我国汽车轻量化的机会分析——赴德国赢创工业集团考察的启示 [J]. 化学工业，2018，36(1)：43-47.

[2] 李玉青，吴殿杰. 汽车轻量化以及铝镁铸件的应用[J]. 中国铸造装备与技术，2005(4)：48-50.

[3] 赵玉田. 基于汽车轻量化设计的铝铜合金性能研究 [J]. 铸造技术，2016，37(3)：521-523.

[4] 白云，陈辉. 汽车用铝合金热变形行为与热冲压工艺研究[J]. 铸造技术，2016，37(5)：1004-1009，1028.

[5] 李光霁，刘新玲. 汽车轻量化技术的研究现状综述[J]. 材料科学与工艺，2020，28(5)：47-61.

[6] KOBAYASHI T. Strength and fracture of aluminum alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 280(1): 8-16.

[7] JIANG W, FAN Z, DAI Y, et al. Effects of rare earth elements addition on microstructures, tensile properties and fractography of A357 alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 597 (12): 237-244

[8] 文涛. 稀土 La、Ce 对 ZL101 合金组织及性能的影响 [D]. 焦作：河南理工大学，2007.

[9] 郭松松. 活塞用 Al-Si-Cu-Mg-Ni 合金凝固析出 Si 相和富 Ni 相的调控[D]. 西安工业大学，2017.

[10] 刘相法，边秀房，刘玉先，等. 铝合金中铁相形态的遗传性及其球化机理研究[J]. 金属学报，1997(10)：1062-1068.

[11] LIU Z, HU Y M. Effect of yttrium on the microstructure of a semi-solid A356 Al alloy [J]. Rare Metals, 2008, 27(5): 536-540.

[12] MAO F, YAN GY, XUAN Z J, et al. Effect of Eu addition on the microstructures and mechanical properties of A356 aluminum alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650 (25): 896-906.

均衡凝固技术资料邮购

国家科技成果重点推广计划项目　编号：I-1-5-3
西安理工大学均衡凝固技术科研成果汇编

铸件充填与补缩工艺定量设计理论与实例

《铸件充填与补缩工艺定量设计理论与实例》是西安理工大学均衡凝固技术科研成果的汇编，被列为国家科技成果重点推广计划项目，编号 I-1-5-3。汇编共分 6 章：第一章 铸铁件均衡凝固与有限补缩。第二章 铸铁件冒口补缩设计。第三章 浇注系统当冒口补缩设计方法。第四章 浇注系统大孔出流理论与设计。第五章 铸钢 白口铸铁 铝钢合金铸件的均衡凝固工艺。第六章 铸件充填与补缩工艺定量设计实例。可用于铸件浇注系统，冒口补缩系统的定量设计，包括浇口、冒口的位置、大小、个数，冷铁的放置。也可用于对已有铸件浇口、冒口设计的定量评估，及对已产生的铸造缺陷的分析与防治。浇口、冒口的开设要防止几何热节、接触热节、流动热节的重合；在冒口颈处放冷铁消除冒口根缩孔、缩松缺陷；控制浇口截面比实现垂直分型等压等流量设计等技术，通过生产实例给予展现，可供生产应用参考。汇编邮购价 160 元。

联系地址：710048 西安市金花南路 5 号 西安理工大学 608 信箱

联 系 人：李巧凤 13991824906　QQ：53985132　E-mail:53985132@qq.com
李亚敏：15829361158　QQ：412008096　E-mail:412008096@qq.com
技术咨询：魏 兵 13609155628

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net