



断续时效对 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金厚板力学性能和局部耐腐蚀性能的影响

郑 许^{1,2}, 唐建国^{1,3}, 张 勇^{1,3}, 陈明扬^{1,3}, 刘胜胆^{1,3}, 朱玉涛², 何克准², 张新明^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 广西南铝加工有限公司 广西铝合金材料与加工重点实验室, 南宁 530031;
3. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 本文研究了一种7XXX系铝合金厚板T6I76、T73和T6三种时效状态的硬度、室温拉伸和电导率，并采用晶间腐蚀、剥落腐蚀、极化曲线和交流阻抗测试方法研究了其局部耐腐蚀性能。结果表明：T6I76试样的强度和硬度与T6试样的相当，但局部耐腐蚀性能明显增强，且优于T6试样和T73试样的。T6I76试样经过预时效、淬火和低温长时间时效处理后，晶内沉淀强化相(η' 相)特征与T6试样相似，但强度更大；与T73试样相比，T6I76试样的 η 相中Cu含量更高、Zn含量更低、间距更大，且晶界附近无沉淀析出带宽度更窄，这能有效地阻断沿晶阳极溶解通道，得到更好的局部耐腐蚀性能。

关键词: 7XXX系铝合金；断续时效；力学性能；晶间腐蚀；剥落腐蚀

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2495-15

中图分类号: TG146

文献标志码: A

引文格式: 郑 许, 唐建国, 张 勇, 等. 断续时效对 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金厚板力学性能和局部耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2495–2509. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42316

ZHENG Xu, TANG Jian-guo, ZHANG Yong, et al. Effect of interrupt aging on mechanical properties and local corrosion resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloy thick plate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2495–2509. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42316

7XXX系(Al-Zn-Mg-Cu)铝合金是典型的热处理强化合金，时效后其强度大幅度提高，因而大量用于航空航天领域的结构材料。在实际服役时，这些材料常会暴露于潮湿空气、海水盐雾等环境，发生诸如晶间腐蚀、剥落腐蚀的局部腐蚀。这是因为时效后合金中晶界的 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 相的自腐蚀电位较基体更低，通常充当阳极而优先溶解^[1-3]，导致晶间腐蚀；当材料中存在拉长的扁平状晶粒时，腐蚀产物体积增加导致表面晶粒翘曲甚至大量脱落而出现

剥落腐蚀^[4]。这两种腐蚀形式都会降低材料的拉伸、疲劳等性能^[5]，严重威胁构件安全。因此，如何在保证7XXX系铝合金高强度的同时不断提升其耐腐蚀性能一直是研究热点^[6]。

7XXX系铝合金的强度主要取决于晶粒内部时效强化相的种类、体积分数、尺寸、间距等特征参数^[7-8]，而局部腐蚀性能主要取决于晶界上第二相的化学成分、尺寸、间距等特征参数^[9-11]。改变时效的加热速率、温度、保温时间等工艺参数能够调

基金项目: 南宁市优秀青年科技创新创业人才培训项目(RC20200101); 南宁市创新创业领军人才“邕江计划”项目(2019015);
南宁市培养新世纪学术和技术带头人项目(2020002)

收稿日期: 2021-09-09; **修订日期:** 2021-10-14

通信作者: 张 勇, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830265; E-mail: yong.zhang@csu.edu.cn

控这些特征参数，获得不同性能组合的材料。众所周知，峰值时效状态(T6)时，晶内分布着细小、弥散的GP区和 η' 相，强化效果好，材料的强度高，但晶界上却形成了连续分布的 η 相，腐蚀沿晶界快速扩展，局部耐腐蚀性能差。通过先低温后高温的T73时效工艺，能粗化晶界 η 相，增加其间距，使其从连续分布转变为链状分布，有效地阻断了腐蚀扩展的通道，从而提高局部腐蚀性能；但是高温时效热处理会使晶内的GP区和 η' 相长大，强度与T6状态相比降低10%~15%^[12-13]。回归再时效热处理(RRA)^[14]可以获得高强度和良好局部耐腐蚀性能，但是回归处理需在高温短时保温，对于铝合金厚板难以实现，因为热传导需要一定的时间，板材表层较心层更快达到回归温度，导致厚度方向显微组织及性能不均匀，难以达到预期效果^[15]。后来，人们提出了一种断续时效热处理方法^[16]，用于改善2XXX系(Al-Cu)铝合金的力学性能，并基于此开发了T6I6、T6I4、T9I6、T9I7等系列状态^[17-20]，发现其也能用于提升7XXX系铝合金的性能。例如，BUHA等^[21]研究发现，断续时效可以在7050铝合金中孕育出更多GPII区，得到大量细小弥散的 η' 相，获得比T6状态更高的强度和断裂韧性。韩念梅等^[22]研究发现，7050铝合金在断续时效的低温长时间保温时晶内析出了细小的第二相，产生了额外的强化作用，强度比T6态的更高，同时晶界 η 相粗化且不连续分布，得到了比T6态更高的断裂韧性。7XXX系铝合金的断续时效热处理利用第一次高温时效后的淬火空位调控低温时效的原子团簇或GP区的数量密度，继续高温时效使得低温时效时形成的析出物进一步长大，提高合金的韧性，与T6状态相比，不仅强度相当或提高，而且韧性显著提高^[23]。然而，目前缺乏关于断续时效对7XXX系铝合金局部耐蚀性能影响的认识。

本文针对7475铝合金厚板，研究了一种改进型T6I76断续时效制度，得到了与T6态相当的强度和优于T73态的局部腐蚀性能，基于显微组织表征结果对其影响机理进行了分析探讨。结果能深化对7XXX系铝合金显微组织与性能之间关系的认识，并为时效热处理的设计不断提升综合性能提供参考。

1 实验

1.1 材料及热处理

实验材料为76 mm厚的7475铝合金热轧板，由400 mm厚的7475铝合金铸造扁锭通过热轧机在400~420 °C温度下热变形获得，其化学成分如表1所示。在空气炉中进行(473 °C, 2 h)+(485 °C, 2 h)固溶处理后常温水中淬火。然后分别进行T6工艺、T73工艺和T6I76工艺的时效热处理。T6工艺采用121 °C、24 h单级时效制度；T73工艺采用(120 °C, 4 h)+(160 °C, 24 h)双级时效制度；T6I76工艺采用的是将固溶淬火后的试样升温至130 °C保温0.5 h预时效后淬火至室温，再在65 °C下保温240 h进行低温长时间时效，然后进行120 °C和160 °C的双级再时效。

表1 实验用7475铝合金化学成分

Table 1 Chemical composition of investigated 7475 alloy (mass fraction, %)

Fe	Si	Zn	Mg
<0.08	<0.06	5.85	2.41
Cu	Cr	Mn	Al
1.52	0.22	<0.06	Bal.

1.2 力学性能及电导率测试

从板材的1/4厚度处沿轧向(RD)切取拉伸试样，按照GB/T 228.1—2021在GMT-5305型万能材料力学试验拉伸机上进行拉伸测试，获得屈服强度($R_{p0.2}$)、抗拉强度(R_m)和伸长率(A)，拉伸速率为2 mm/min，每个状态测试三组平行试样获得平均值。硬度测试根据GB/T 4340.1—2009在VH1202型维氏硬度计上进行，载荷为4.9 N，加载时间为10 s，每个试样测试三个硬度值取平均值。

电导率检测根据GB/T 12966—2022，在Fischer SMP350电导率测试仪上进行，测试前先用标准块对电导仪进行校准，然后测量试样轧向-横向(RD-TD)截面的电导率，测量六个位置电导率取平均值。

1.3 局部耐腐蚀性能测试

从板材1/4厚度处切取试样进行局部耐腐蚀性

能测试。晶间腐蚀实验按照GB 7998—2005标准进行, 试样尺寸为40 mm(RD方向)×25 mm(TD方向)×10 mm(ND方向), 每种状态板材取三个平行试样。溶液组成为57 g NaCl+1 L H₂O+10 mL H₂O₂, 试样表面积与试验溶液体积的比值约为10 mm²/mL; 通过水浴将温度控制为(35±2) °C, 浸泡时间6 h。实验结束后拍照记录表面形貌, 并制备TD-ND截面的金相试样, 在Leica DM2700M型光学显微镜下观察和分析晶间腐蚀情况, 并评定等级。

剥落腐蚀浸泡实验按照GB/T 22639—2022标准进行。试样尺寸10 mm厚(ND方向)、100 mm长(RD方向)、50 mm宽(TD方向), 测试面为RD-TD截面, 其余表面用树脂封住; 溶液为4.0 mol/L NaCl+0.5 mol/L KNO₃+0.1 mol/L HNO₃, 溶液体积与试样暴露面积比为20 mL/cm²; 通过恒温水浴将温度控制在(25±3) °C, 浸泡48 h后取出对腐蚀等级进行评价, 并拍照记录表面形貌; 然后制备金相试样, 在Leica DM2700M型光学显微镜下观察RD-ND截面的腐蚀特征, 测量最大腐蚀深度。

电化学测试是在AUTOLAB M204型电化学工作站上进行。采用三电极系统, 其中饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 试样为工作电极。测试面为板材的轧向-横向(RD-TD)截面, 暴露面积为10 mm², 非测试面用树脂密封, 溶液为3.5% NaCl(质量分数)溶液, 温度为常温(约20 °C)。极化曲线测试在-1.2~0.2 V范围内进行, 采用步长为0.1 mV的直流电信号。阻抗谱测试在开路电位下进行, 测试频率为1×10⁵~0.1 Hz, 振幅为10 mV之间变化的交流电信号, 得到不同试样的电化学阻抗谱。每种状态板材测试三个平行试样。

1.4 显微组织表征

透射电镜及扫描透射电镜试样依次用水磨砂纸、金相砂纸磨成大约80 μm厚的薄片, 冲压成直

径3 mm的小圆片, 然后在MTP-1A双喷电解减薄仪上进行减薄, 电解双喷液为30%HNO₃与70%CH₃OH(体积分数)的混合液, 使用液氮将温度控制在-20 °C以下, 电流50~70 mA, 电压25 V。采用FEI G²F20型透射电镜(TEM)观察合金晶内时效析出相的微观特征, 加速电压为200 kV。采用Titan G² 60-300型透射电镜观察晶粒内部沉淀强化相和晶界第二相特征, 加速电压为300 kV。

2 实验结果

2.1 力学性能和电导率

表2给出了不同状态试样的拉伸性能、硬度及电导率。从表2可知, T6试样的强度和硬度最大, 略大于T6I76试样的, T73试样的强度和硬度较小; T6I76试样和T73试样的伸长率和电导率相当, 均高于T6试样的; T6I76试样的屈服强度、抗拉强度和硬度比T73试样分别提高了12.4%、8.8%和15.9%。

2.2 局部耐腐蚀性能

2.2.1 晶间腐蚀

T6试样、T73试样和T6I76试样晶间腐蚀浸泡后试样的表面数码照片和TD-ND截面金相照片如图1所示。从表面数码照片可以观察到, T6试样表面大部分区域被白色的腐蚀产物覆盖(见图1(a)); T73试样表面腐蚀产物较少(见图1(c)); T6I76试样表面的腐蚀产物更少(见图1(e))。进一步对试样的TD-ND截面进行金相观察, T6试样的表面大部分区域能看到沿晶腐蚀的特征, 腐蚀沿着晶界向材料内部扩展, 最大腐蚀深度约为105 μm(见图1(b)); T73试样腐蚀深入的程度比T6试样的浅, 仅出现轻微的晶间腐蚀特征, 最大腐蚀深度大约为32 μm(见图1(d))。T6I76试样表面仅能观察到一些很浅的点腐蚀坑, 没有观察到明显的晶间腐蚀特征, 最大腐

表2 试样的拉伸性能、硬度、电导率

Table 2 Tensile properties, hardness and conductivities of samples

Sample state	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A/\%$	Vickers hardness, HV3	Conductivity/%IACS
T6	467.5±10.6	549.5±6.0	13.1±0.9	182±3	32.7±0.3
T73	416.0±10.9	505.0±8.7	15.8±1.1	157±2	40.5±0.3
T6I76	461.2±9.5	541.0±7.3	16.0±1.2	179±2	40.7±0.3

蚀深度约为 $26\text{ }\mu\text{m}$ (见图1(f))。根据国标GB 7998—2005, T6试样的晶间腐蚀等级为4级; T73试样的晶间腐蚀等级为3级; T6I76试样的晶间腐蚀等级为2级。T6I76试样被腐蚀的区域和最大腐蚀深度明显比T6更小,而且比T73更小。这说明相比T73工艺和T6工艺,采用T6I76工艺对该合金进行时效热处理后获得了更优异的抗晶间腐蚀能力。

2.2.2 剥落腐蚀

T6试样、T73试样和T6I76试样浸泡48 h后剥落腐蚀试样表面的数码照片和RD-ND截面金相照片如图2所示。由图2可知, T6试样表面有大量金属翘起脱落,呈现明显的分层现象,这是典型的剥

落腐蚀特征,可评为EC级(见图2(a))。对T6剥落腐蚀试样的RD-ND截面进行观察,最大腐蚀深度约 $195\text{ }\mu\text{m}$ (见图2(b))。T73试样表面可观察到轻微的爆皮现象,但未看到有明显的分层现象,最大腐蚀深度约 $49\text{ }\mu\text{m}$,可评为EA级(见图2(c)和(d))。T6I76试样表面只能看到一些微小的鼓起,最大腐蚀深度约 $43\text{ }\mu\text{m}$,可评为PC级(见图2(e)和(f))。这说明T6I76试样的抗剥落腐蚀性能大幅优于T6试样,而且略优于T73试样。

2.2.3 极化曲线与阻抗测试结果

开路电位(OCP)越负,通常可以定性说明合金发生腐蚀的倾向性越高。从总体开路电位来看(见

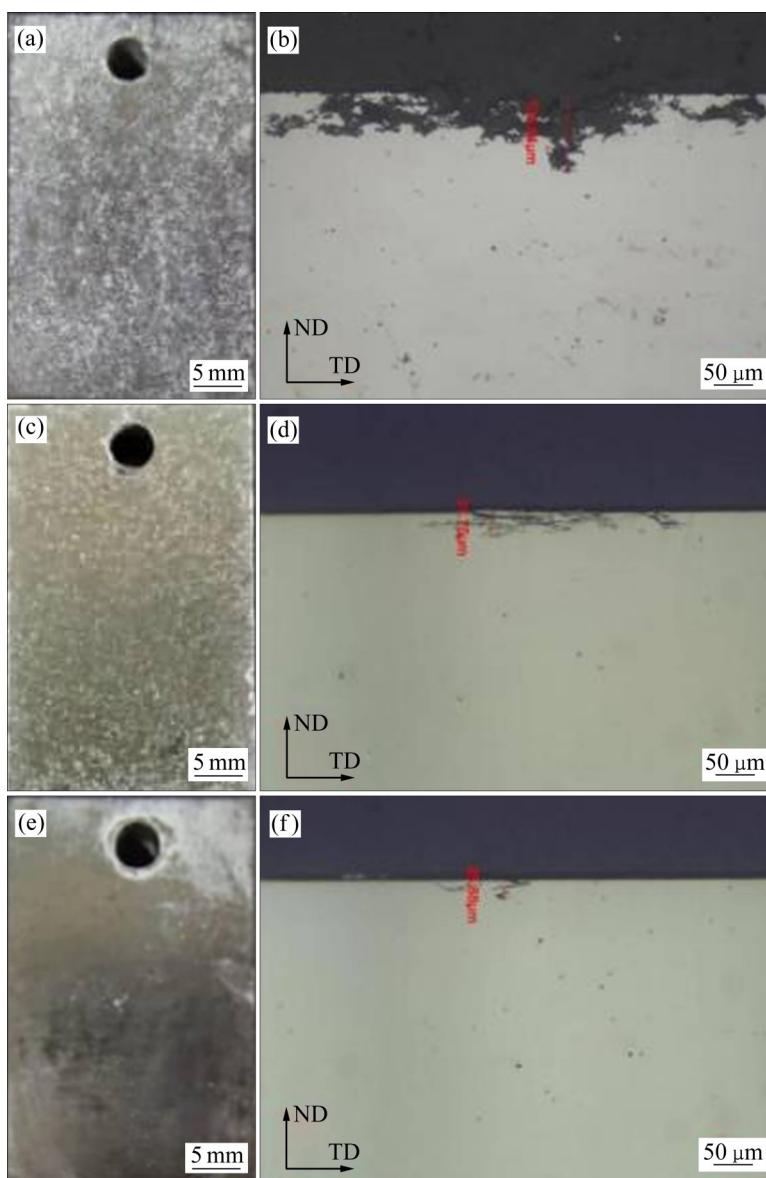


图1 晶间腐蚀浸泡后试样的表面数码照片和TD-ND截面金相照片

Fig. 1 Surface digital photographhs((a), (c), (e)) of samples after intergranular corrosion and TD-ND section metallographgs ((b), (d), (f)): (a), (b) T6; (c), (d) T73; (e), (f) T6I76

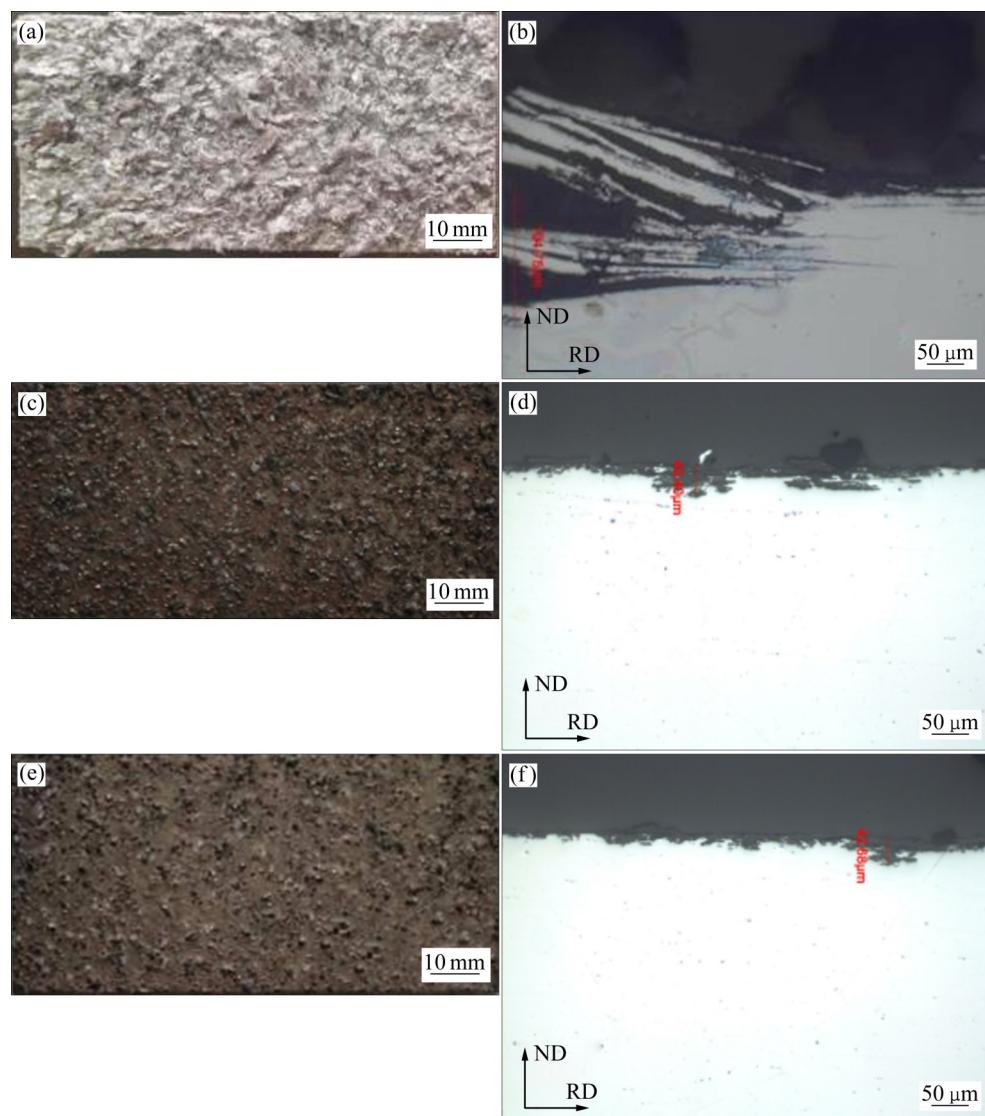


图2 浸泡48 h后剥落腐蚀试样表面的数码照片和RD-ND截面金相照片

Fig. 2 Surface digital photographs ((a), (c), (e)) of samples after 48 h exfoliation corrosion and RD - ND section metallographs ((b), (d), (f)): (a), (b) T6; (c), (d) T73; (e), (f) T6I76

表3), T6I76试样的开路电位为-787 mV, T73试样的开路电位为-810 mV, T6试样的开路电位为-839 mV, 由此可以推断T6试样的耐腐蚀性能最差, T73试样的耐腐蚀性能较好, T6I76试样的耐腐蚀性能最好。

铝合金的耐腐蚀性可以通过极化曲线来评估, 极化曲线所反映的合金的腐蚀电位(φ_{corr})越正、腐蚀电流密度(J_{corr})越低, 则说明合金的耐腐蚀性能越好, 但是极化曲线的腐蚀电位通常容易受到电极极化的影响, 因此, 主要采用极化曲线中的腐蚀电流密度来推断耐腐蚀性能^[24-25]。图3所示为试样典型的极化曲线测试结果。与T6试样、T73试样相比,

表3 不同时效热处理试样的开路电位、极化曲线中腐蚀电位和腐蚀电流

Table 3 Open circuit potential, corrosion potential and corrosion current in polarization curve of different aging heat treatment samples

Sample state	OCP/mV	$\varphi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
T6	-839	-784	2.20
T73	-810	-770	1.78
T6I76	-787	-755	0.66

T6I76试样的曲线整体向右移动。从表3可以看出, T6I76试样、T73试样和T6试样的腐蚀电位分别为

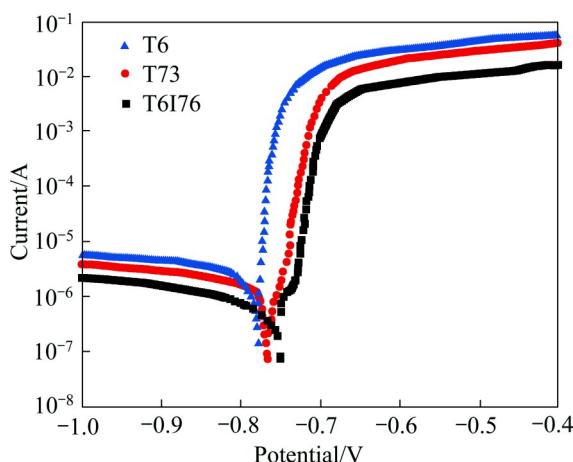


图3 不同时效热处理试样的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of different aging heat treatment samples

-755、-770和-784 mV，腐蚀电流密度分别为0.66、1.78和2.20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这表明T6I76试样比T73试样和T6试样表现出更好的耐腐蚀性能。

图4所示为三种状态试样的交流阻抗谱及等效电路图。通常认为，在交流阻抗图中，高频容抗弧反映的是金属表面与溶液形成的双电层的性质，与界面反应密切相关，该过程包括 Al^{+} 离子在双电层界面的形成，以及 Al^{+} 离子被氧化成 Al^{3+} 后在双电

层界面的迁移过程，同时还有 OH^- 或 O^{2-} 离子的形成^[26]。因此，高频率抗弧的直径对试样表面活性控制下的腐蚀过程具有指示作用，直径越大，表明该合金具有更好的耐腐蚀性能。结合图4(a)的Nyquist图和图4(b)相应的Bode图可以明显看出，T6I76试样的频容抗弧直径、Z模量和相位角的最大值均高于T6试样和T73试样的，这表明T6I76试样具有更优异的耐腐蚀性能。

采用图4(c)所示的等效电路图，并结合ZSimpWin软件对交流阻抗谱数据进行拟合，其结果如表4所示。等效电路中由于最大相位角小于90°，说明实际的电化学界面与理想电容存在偏差^[27]，因此，用常相位角元件CPE_{ct}代替纯电容，对应的n值反映了电化学界面的粗糙度，n值越接近1，说明实际电化学界面与理想界面越接近。 W 表示Warburg阻抗，是由于浓度差极化产生的，与液相传质的速度有关。 R_s 和 R_{ct} 分别表示溶液电阻和电荷转移电阻。 R_{ct} 值越小，说明电荷转移阻力越小，腐蚀速率越大，耐腐蚀性能越差^[28]。T6I76试样、T73试样和T6试样的 R_{ct} 值分别为8710、7336和5473 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，这也进一步表明T6I76试样具有更好的耐腐蚀性能。

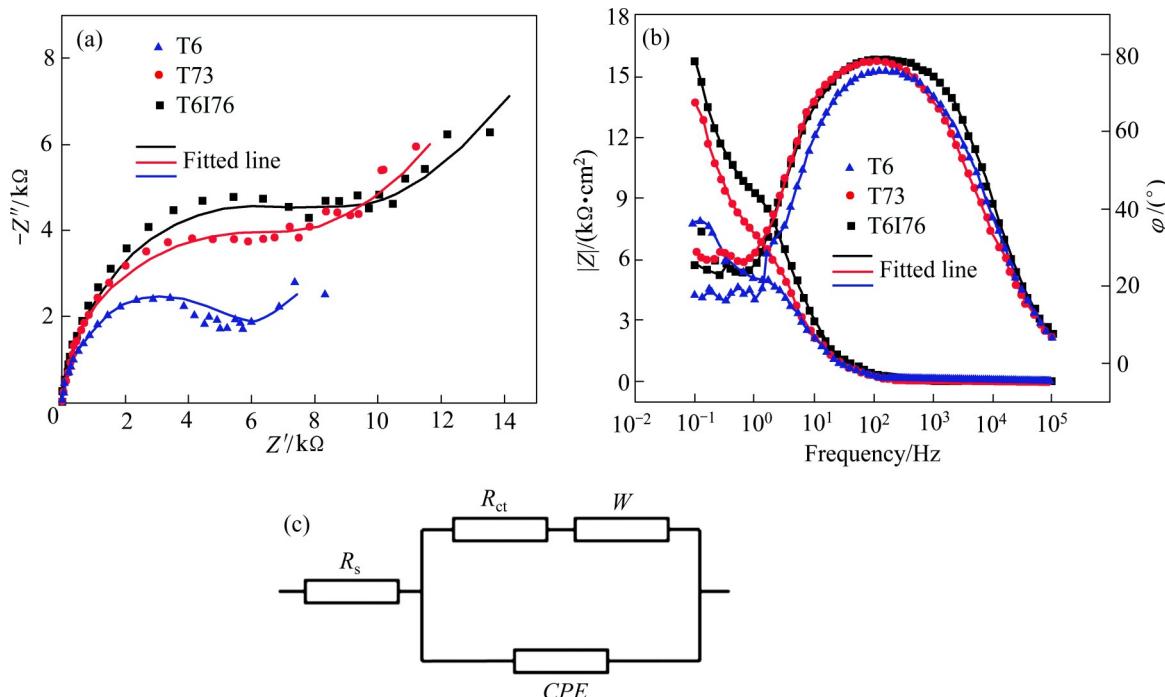


图4 不同时效热处理试样的交流阻抗测试及等效电路图

Fig. 4 AC impedance test and equivalent circuit diagram of sample by different aging heat treatment: (a) Nyquist diagram; (b) Bode diagram; (c) Fitting equivalent circuit diagram of impedance test data

表4 不同时效热处理试样的电化学阻抗拟合结果

Table 4 Electrochemical impedance fitting results of different aging heat treated samples

Sample state	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_{ct}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$
T6	6.483	1.1×10^{-5}	0.88	5473	4.03×10^{-4}
T73	6.788	1.0×10^{-7}	0.90	7336	1.63×10^{-4}
T6I76	6.05	7.1×10^{-6}	0.91	8710	1.40×10^{-4}

2.3 显微组织

T6、T73、T6I76三种时效热处理工艺的晶内析出相的TEM像分别如图5(a)、(c)和(e)所示。T6试样的 $\langle 011 \rangle_{\text{Al}}$ 选区电子衍射花样(SAED)在1/3和2/3 $\{022\}_{\text{Al}}$ 处和 $\{111\}_{\text{Al}}$ 方向能看到衍射斑和亮条纹, 表明图5(a)中的细小析出相是 η' 相^[29], 尺寸约4~7 nm。沿着 $\langle 011 \rangle_{\text{Al}}$ 面析出的盘状 η' 相从 $\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$ 方向观察时就呈现出图5(a)的针状或近圆形的析出相形貌。 η' 相具有六方结构, 其(0001) η' 面与(111)Al面平行, 它在(111)Al呈盘状析出。因此, 在 $\langle 011 \rangle_{\text{Al}}$ 晶带轴附近观察时, η' 相四个变体中的两个呈杆状, 另外两个呈椭圆状。

使用高分辨率TEM对T73试样的晶内析出相进行分析, 从 $\langle 011 \rangle_{\text{Al}}$ 选区电子衍射花样(SAED)发现这些析出相主要 η 相; 从T73试样的明场像看, 析出相的形状与亚稳相 η' 形状类似, 只是尺寸稍大, 尺寸约为7~10 nm, 较大的圆形颗粒约为9~18 nm, 如图5(c)所示。

使用高分辨率(HRTEM)对T6I76试样的晶内析出相进行观察, 从高分辨率透射电镜(HRTEM)及FFT照片可以看出, 发现晶内析出相以亚稳定的 η' 相为主, 这些 η' 相与铝基体之间的界面为共格/半共格关系的界面, 如图6(a)所示; 同时, 晶内析出相中还有少量的与铝基体之间呈非共格关系的 η 相, 如图6(b)所示。从T6I76的TEM明场像可以观察到细小析出相尺寸约为3~8 nm, 呈圆形或杆状存在, 尺寸较大且颜色较深的圆形颗粒尺寸在7~10 nm之间, 如图5(e)所示。

T6、T73、T6I76三种时效热处理工艺的晶界析出相的高角度环形暗场像(STEM-HAADF)如图5(b)、(d)和(f)所示。从T6试样的晶界照片可以观察到连续链状分布的析出相(见图5(b)), 该形貌和分布特征的析出相在腐蚀性环境中与基体形成腐蚀原电池, 并形成腐蚀扩展通道, 导致腐蚀裂纹快速扩展。从图5(d)和(f)可以看出, T6I76试样和T73试

样的晶界析出相均呈岛状分布, 与T6试样相比具有显著差异。值得注意的是: T6I76试样的晶界无沉淀析出带(PFZ)平均约为45 nm, 比T73试样的(平均约为68 nm)更小, 更不易形成晶界的腐蚀通道, 因而腐蚀裂纹在晶界上扩展的速率更低。在腐蚀过程中PFZ也作为阳极相被腐蚀, 促使腐蚀沿晶界产生, 因而更窄的PFZ有利于减缓腐蚀的发生^[30]。

对试样中晶界上 η 相的化学成分进行了分析, 图7给出了T6试样的能谱面扫描分析。据此可知, 晶界上 η 相中主要含有Zn和Mg两种元素, Cu等其他元素含量非常低。经过对T6、T73、T6I76试样各 η 相的EDS分析, 将Mg元素含量拟合为33.3% (摩尔分数), 不同时效热处理试样的晶界 η 相各元素含量如表5所示, 可以发现T6试样的Cu含量均比T73试样和T6I76试样的含量低, 但Zn含量均比T73试样和T6I76试样的高; T73试样的Cu含量比T6I76试样的低, 但Zn含量比T6I76试样的高。

表5 不同时效热处理试样的晶界 η 相各元素含量统计Table 5 Statistical chemical composition of η precipitates at grain boundary of samples with different aging heat treatment

Sample state	Mole fraction/%		
	Mg	Zn	Cu
T6	33.33	48.27	6.90
T73	33.33	43.98	10.11
T6I76	33.33	39.37	12.13

根据显微组织分析数据, 总结出T6I76、T73和T6三种时效热处理工艺的显微组织特征和析出相特征示意图, 分别见表6和图8。总的来说, 晶界析出相间距大、无沉淀析出带(PFZ)宽度小和晶界上 η 相的化学成分都解释了T6I76试样的耐蚀性能优于T6试样和T73试样。

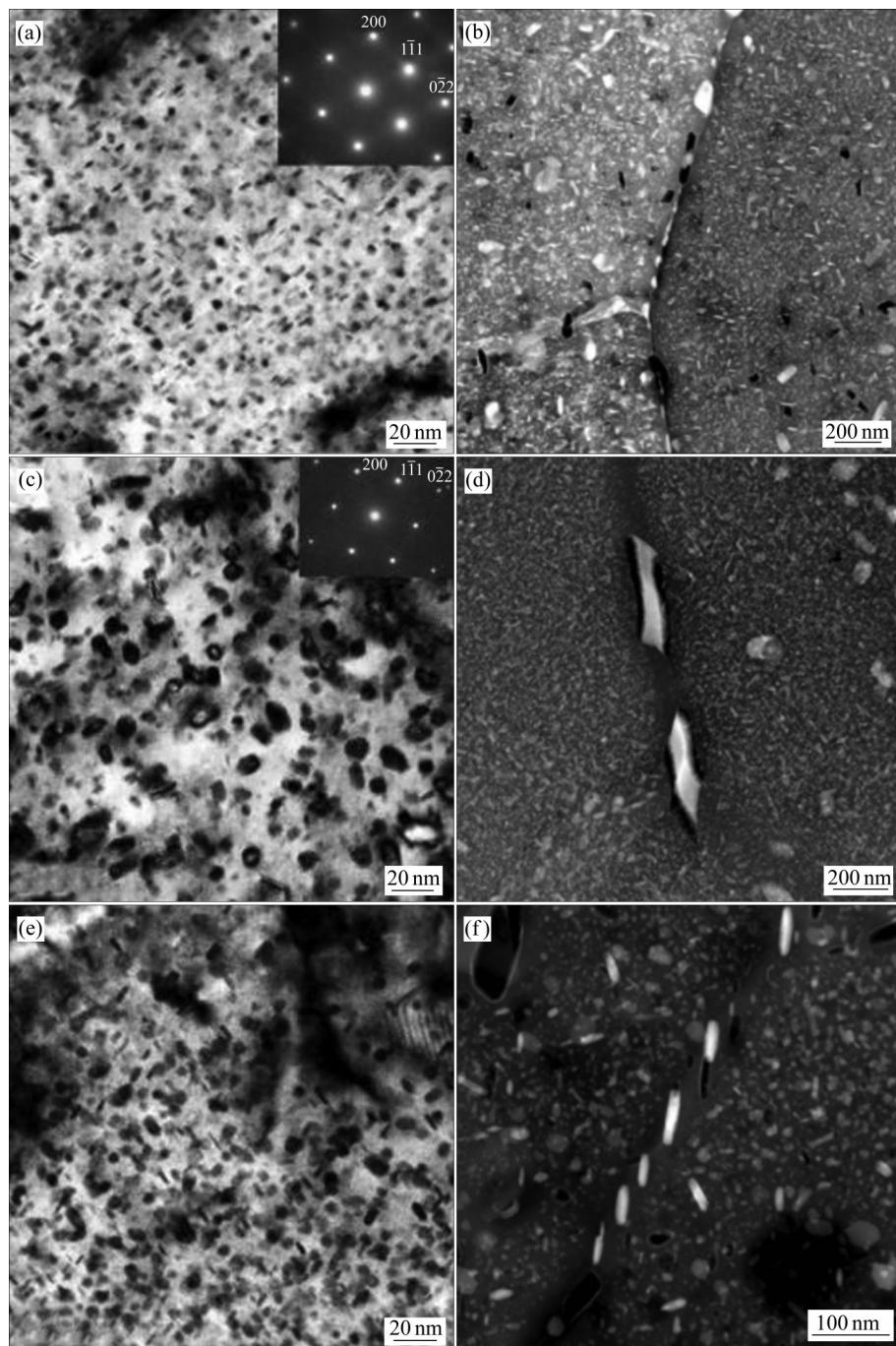


图5 不同热处理试样中晶内析出相的TEM像及晶界析出相的STEM-HAADF像

Fig. 5 TEM images of precipitates within grain ((a), (c), (e)) and STEM-HAADF images of precipitates on grain boundary ((b), (d), (f)) of samples with different heat treatment: (a) Within grain interior, T6 sample; (b) On grain boundary, T6 sample; (c) Within grain interior, T73 sample; (d) On grain boundary, T73 sample; (e) Within grain interior, T6I76 sample; (f) On grain boundary, T6I76 sample

3 分析与讨论

3.1 强度、硬度和塑性

Al-Zn-Mg-Cu铝合金是可热处理强化合金，沉

淀强化是其主要强化机制。晶内小尺寸的球状与杆状析出相为典型的 η' 相。一般认为 η' 相主要是由GP区演变而来，部分也可以由基体直接形成，特别是当时效温度较高时。 η' 相具有六方结构，其(0001) η' 面与(111)Al面平行，它在(111)Al呈盘状析

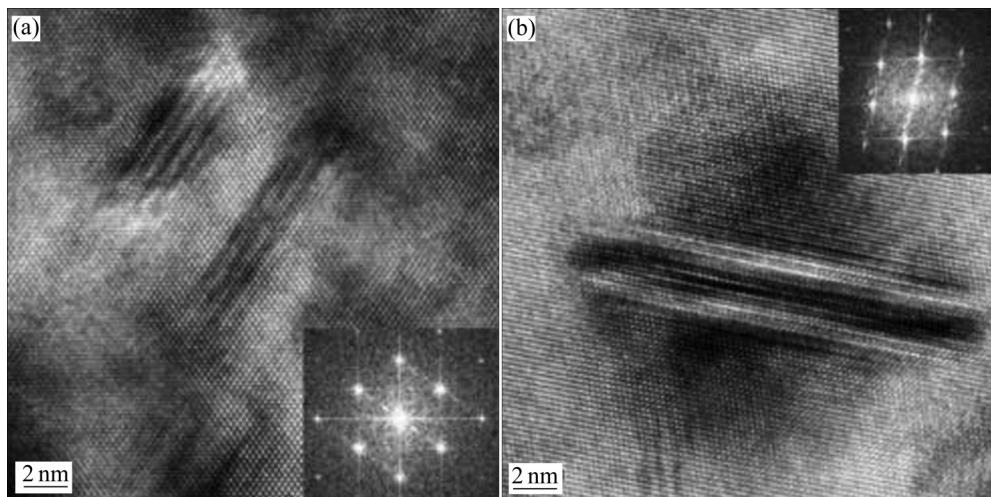


图6 T6I76试样晶内析出相的HRTEM像及对应FFT谱

Fig. 6 HRTEM images and FFT of precipitates within grain interior of T6I76 samples: (a) η' phase of T6I76 sample; (b) η phase of sample T6I76

表6 不同热处理试样的显微组织特征

Table 6 Microstructure characteristics of samples with different heat treatments

Sample state	Precipitate within grain			Precipitate at grain boundary		
	Type	Size/nm		Size/nm	Distance/nm	PFZ width/nm
T6	Mostly η' phases and bits of GP zone	Fine particle: 4~7		5~18	0~18	38±8
T73	Mostly η phases and bits of η' phases	Fine particle: 7~10		11~37	35~176	68±15
		Coarse particle: 9~18				
T6I76	Mostly η' phases and bits of η phases	Fine particle: 3~8		8~21	36~182	45±11
		Coarse particle: 7~10				

出。大量文献表明, η' 亚稳相往往具有更好的强化效果, 而 η 相的强化效果往往稍差^[31~33]。 η' 亚稳相在 $\{111\}_{\text{Al}}$ 面析出, 呈盘状^[34~35]。在塑性变形时, 位错在 $\{111\}_{\text{Al}}$ 面沿着 $\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$ 方向滑移^[36~37]。沿着 $(111)\text{Al}$ 析出的共格盘状的 η' 亚稳相能够有效地阻碍位错的运动, 从而提高材料的强度。因此, T6 试样中高密度细小的 η' 亚稳相使其具有很高的强度和硬度。T73 处理过程中的高温阶段促使了晶内 η' 亚稳相的长大, 并向对强度贡献较小的非共格 η 相转变, 因此, 其强度和硬度低于 T6 试样。T6I76 试样的微观组织中具有大量明显比 T73 试样尺寸更细小、更均匀的对强度贡献高的 η' 相, 而大尺寸 η 析出相的比例更少(见表 5), 因而获得更佳的强化效果(见表 2)。

已有研究认为, 断续时效热处理能够获得比 T6 状态更高的强度是因为实现了析出相细化和高

密度析出^[20]。从铝合金原子团簇的演变规律的研究中发现^[38], 在时效过程中原子团簇的长大过程存在一个临界半径, 小于临界半径的原子团簇将溶解, 大于临界半径的原子团簇将继续长大并转化为 GP 区。固溶淬火后第一阶段预时效的作用是使原子团簇孕育达到临界半径。如果取消预时效热处理, 直接进行低温长时间时效, 则大量的原子团簇将小于临界半径, 回溶至基体中, 不能转变成 GP 区, 导致不能获得细化析出相的效果。低温长时间时效一般是在温度低于 70 °C 下进行, 其原理是依靠低温下相变的临界半径减小, 通过长时间的时效可以使更多的原子团簇稳定生长, 转化为细小、弥散的 GP 区和 η' 相, 获得更优的强化效果^[21~22]。此外, 还有研究认为断续时效热处理能够获得比 T6 试样更高的高强度是因为断续时效热处理能够让基体中的溶质原子更充分地析出。研究认为普通的 T6 热

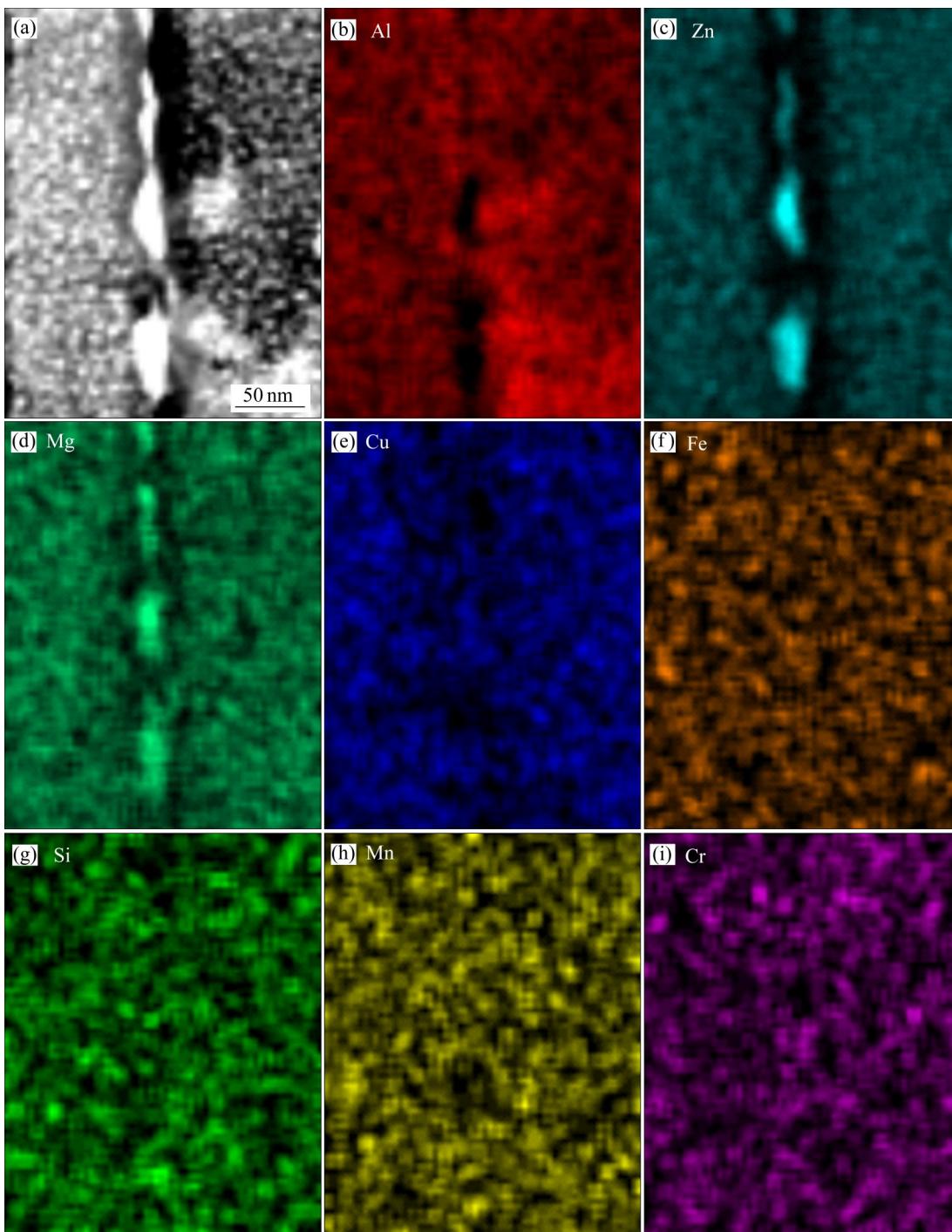


图7 T6试样中晶界 η 相的SEM像及元素面扫描分析

Fig. 7 SEM image(a) and EDS element scanning analysis ((b)–(i)) of grain boundary η phase in T6 sample

处理使强度达到峰值时，仍有一部分溶质原子保持在固溶体中，在过时效状态时才全部析出^[17]。断续时效的预时效阶段孕育了大量达到临界尺寸的原子团簇^[18]，在低温长时间热处理阶段有效地诱导基体中的这一部分溶质原子析出，从而获得更优异的强化效果。

T6试样中细小的 η' 亚稳相在塑性变形时往往被位错切过^[39–40]，容易导致位错在晶界附近的集中，进而引起应力和应变集中，在晶界第二相处萌生微孔洞；随着变形的不断进行，这些微孔洞不断长大、相连，形成微裂纹并沿晶界扩展，不利于获得较高的塑性。相比之下，T73试样中的析出相是

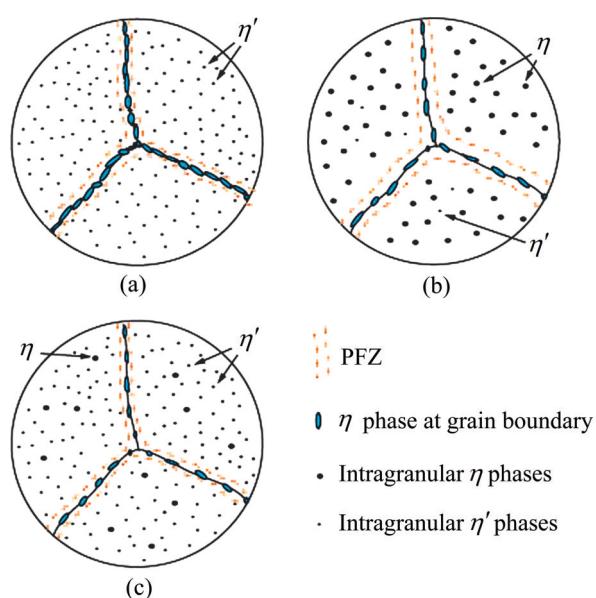


图8 时效热处理的析出相特征示意图

Fig. 8 Schematic diagram of precipitate characteristics of aging heat treatment: (a) T6; (b) T73; (c) T6I76

尺寸更大的 η 相,往往被位错所绕过,不像切过那样容易在晶界位置产生位错和应变集中而演化成微裂纹; T6I76试样的析出相的尺寸比T6试样的稍大,无沉淀析出带的尺寸比T6试样稍宽(见表5),形成塑性变形的缓冲区;这就减少了位错在晶界处的集中,因而与T6试样相比, T73试样和T6I76试样变形时更均匀,塑性也相应更大(见表2)。

3.2 局部腐蚀性能

Al-Zn-Mg-Cu铝合金的腐蚀优先沿着晶界发生和拓展,因此晶界状态是影响腐蚀的主要因素。晶界上 η 相与基体相比电极电位更负^[1-2],在溶液环境下常充当阳极而优先溶解而发生腐蚀。晶界上 η 相分布连续时,腐蚀容易沿着晶界快速扩展至材料内部,形成严重的晶间腐蚀;当晶粒呈扁平状时,腐蚀产物体积膨胀产生很大的楔形力,表层的金属顶起,甚至脱落,形成剥落腐蚀^[4]。T6I76试样和T73试样的晶界析出相均呈岛状分布,而T6试样的晶界析出相呈链状分布。这种特征解释了T6I76试样和T73试样的局部耐腐蚀性优于T6试样的原因。当晶界上 η 相的尺寸增加,间距增加时,控制晶界第二相的尺寸和PFZ,可有效地延缓腐蚀沿晶扩展速率,提高材料的晶间腐蚀、剥落腐蚀及应力腐蚀开裂抗力。耐腐蚀的能力从高到低的排列顺序为

T6I76>T73>T6。

剥落腐蚀的发生一般情况下需要具备以下两个条件:扁长形状晶粒和晶界上沉淀析出相与溶质贫化区形成的通畅电偶腐蚀通道。晶粒形状之所以对抗剥落腐蚀性能有较大的影响,是因为晶粒形状因子越大,腐蚀产物体积膨胀时产生的楔入力往往越大,从而增加了剥落腐蚀的倾向。由于这三种时效状态试样所经历的塑性变形和固溶热处理制度相同,可以认为这三种时效试样的晶粒组织均为相同特征的扁长形晶粒。因此,抗剥落腐蚀性能的差异主要来源于晶内和晶界析出相特征的差异。从T6试样的微观组织看(见图5(b)),连续分布的晶界沉淀相(GBP)形成了腐蚀通道,大幅提高了剥落腐蚀的敏感性。而T73和T6I76试样的晶界沉淀相非连续分布,成功阻断了腐蚀通道(见图5(d)和(f)),因此获得比T6试样更好的抗剥落腐蚀性能。

与T73工艺相比, T6I76工艺增加了预时效、淬火和低温长时间时效处理,对获得更细小、弥散的晶内析出相、增大晶界析出相间距、降低PFZ、提高晶界上 η 相的Cu含量和降低晶界上 η 相的Zn含量,降低晶界上第二相与基体的电极电位差等方面起非常重要的作用。在预时效保温过程中,过饱和固溶体脱溶形成了具有恰当尺寸的原子团簇。值得注意的是,在预时效保温结束后进行快速冷却也非常关键。一方面,淬火使基体中获得较高的空位浓度,这为低温长时间热处理过程中的原子运动提供了有利条件。在低温长时间保温阶段,溶质原子在低温阶段依靠淬火获得的空位进行扩散,可以使扩散速率相对较慢,但对提高晶界耐蚀性能起正面作用的Cu元素获得更充分的扩散时间;使晶内的原子团簇在较缓慢的原子扩散速率下稳定地长大形成尺寸差异更小的超过临界尺寸的原子团簇或GP区,研究表明,小于临界尺寸的原子团簇或GP区在再时效阶段会回溶至基体,让再时效过程获得更优的形核位置,使晶界上的元素偏聚程度降低。另一方面,淬火让晶界附近引入了更多的原子空位,使距离晶界更远的溶质原子可以扩散到晶界附近使PFZ降低。PFZ的形成机理主要有两种解释:晶界附近贫溶质理论和晶界贫空位理论,都在理论上支撑了T6I76热处理可以获得更窄的PFZ的TEM分析结果。T6I76试样的再时效阶段的热处理工艺包含120℃的较低温度阶段和160℃的较高温度阶段,

这与T73试样的双级时效类似。但是，T6I76工艺的前段热处理工艺使组织获得尺寸细小而且均匀的第二相粒子。这些第二相粒子在再时效阶段相互间难以将对方吸收使其成为自己的一部分，因而这些第二相粒子可以均衡地长大。另外，一些学者认为晶界上 η 相中合金元素的含量也会影响局部腐蚀性能^[1,41]。虽然晶界 η 相各元素含量变化对其腐蚀行为有着复杂的影响，但一般认为Zn元素和Mg元素含量升高是不利的^[1,42-43]，而Cu元素含量升高是有利的^[1,41,44]。因此认为这是T6I76试样获得比T6试样和T73试样更高的耐腐蚀性能的关键之一。因此，T6I76工艺使晶内和晶界上析出相的尺寸、形貌和分布都更合理，因而获得了更优异的力学和耐腐蚀性能。

4 结论

1) 与常规T73处理相比，T6I76工艺通过断续时效在保持与T6相当的强度和硬度的基础上，获得更优的抗晶间腐蚀和剥落腐蚀性能。与T6处理相比，T6I76工艺显著地提高了抗晶间腐蚀和剥落腐蚀性能。按强度从高到低的排序为T6I76>T6>T73。按耐腐蚀性能从高到低的排序为T6I76>T73>T6。

2) T6I76工艺预时效阶段和低温长时间保温阶段的析出相调控为后续再时效工艺过程中晶内的析出提供了更有利的形核位置，获得更细小、更弥散的第二相，因此，T6I76工艺获得比T73工艺更高的强度和硬度。

3) T6I76工艺为扩散速率相对较慢但对提高晶界耐蚀性能起正面作用的Cu元素迁移提供了更有利的条件，使晶界上 η 相中的Cu含量提高，而Zn含量控制在较低的水平，因而，晶界上 η 相的尺寸差异更小，且PFZ更窄，耐腐蚀性能比T6工艺和T73工艺更好。

REFERENCES

- [1] KAIRY S K, TURK S, BIRBILIS N, et al. The role of microstructure and microchemistry on intergranular corrosion of aluminium alloy AA7085-T7452[J]. Corrosion Science, 2018, 143: 414-427.
- [2] SONG F, ZHANG X, LIU S, et al. The effect of quench rate and overageing temper on the corrosion behaviour of AA7050[J]. Corrosion Science, 2014, 78: 276-286.
- [3] 张新明, 游江海, 张小艳, 等. 固溶后预析出对7A55铝合金力学及腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(12): 1922-1927.
ZHANG Xin-ming, YOU Jiang-hai, ZHANG Xiao-yan, et al. Effect of pre-precipitation after solution on mechanical properties and corrosion resistance of aluminium alloy 7A55[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(12): 1922-1927.
- [4] 刘铭, 李惠曲, 陈军洲, 等. 航空用7475-T7351铝合金厚板耐腐蚀性能[J]. 材料工程, 2017, 45(9): 129-135.
LIU Ming, LI Hui-qu, CHEN Jun-zhou, et al. Corrosion resistance of 7475-T7351 aluminum alloy plate for aviation[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(9): 129-135.
- [5] 李斌, 董丽虹, 王海斗, 等. 航空航天铝合金腐蚀疲劳研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 106-118.
LI Bin, DONG Li-hong, WANG Hai-dou, et al. Research progress on corrosion fatigue of aerospace aluminum alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 106-118.
- [6] OLIVEIRA A F, DE BARROS M C, CARDOSO K R, et al. The effect of RRA on the strength and SCC resistance on AA7050 and AA7150 aluminium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 379(1/2): 321-326.
- [7] 周炎, 夏涵羿, 史坤, 等. 升温时效对7050铝合金组织及性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(6): 730-733.
ZHOU Yan, XIA Han-yi, SHI Kun, et al. Effects of heating-aging on the microstructure and properties of 7050 aluminum alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6): 730-733.
- [8] DIXIT M, MISHRA R S, SANKARAN K K. Structure-property correlations in Al 7050 and Al 7055 high-strength aluminum alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 478(1/2): 163-172.
- [9] GARNER A, EUESDEN R, YAO Y, et al. Multiscale analysis of grain boundary microstructure in high strength 7xxx Al alloys[J]. Acta Materialia, 2021, 202: 190-210.
- [10] XU D K, BIRBILIS N, ROMETSCH P A. The effect of pre-ageing temperature and retrogression heating rate on the strength and corrosion behaviour of AA7150[J]. Corrosion Science, 2012, 54: 17-25.
- [11] LIN J, LIAO H, JEHNG W, et al. Effect of heat treatments

- on the tensile strength and SCC-resistance of AA7050 in an alkaline saline solution[J]. Corrosion Science, 2006, 48(10): 3139–3156.
- [12] WANG D, NI D R, MA Z Y. Effect of pre-strain and two-step aging on microstructure and stress corrosion cracking of 7050 alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 494(1/2): 360–366.
- [13] KRISHNANUNNI S, GUPTA R K, AJITHKUMAR G, et al. Investigation on effect of optimized RRA in strength and SCC resistance for aluminium alloy AA7010[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 27: 2385–2389.
- [14] CINA B. Reducing the susceptibility of alloys, particularly aluminium alloys, to stress corrosion cracking. US, US3856584 A[P]. 1974.
- [15] KE B, YE L, ZHANG Y, et al. Enhanced strength and electrical conductivities of an Al-Zn-Mg aluminum alloy through a new aging process[J]. Materials Letters, 2021, 304: 130586.
- [16] LUMLEY R N, POLMEAR I J, MORTON A J. Control of secondary precipitation to improve the performance of aluminium alloys[J]. Materials Science Forum, 2002, 396/402: 893–898.
- [17] LUMLEY R N, POLMEAR I J, MORTON A J. Temper developments using secondary ageing[J]. Materials Forum, 2004.
- [18] 贵星卉, 孙大翔, 叶凌英, 等. 时效工艺对2519A铝合金力学性能及抗应力腐蚀开裂性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2021, 42(3): 73–79.
GUI Xing-hui, SUN Da-xiang, YE Ling-ying, et al. Effect of aging process on mechanical properties and resistance to stress corrosion cracking of 2519A aluminum alloy[J]. Transactions of Material and Heat Treatment, 2021, 42(3): 73–79.
- [19] 孙大翔, 董宇, 叶凌英, 等. 形变热处理工艺对2519A铝合金动态变形行为的影响[J]. 材料工程, 2021, 49(2): 79–87.
SUN Da-xiang, DONG Yu, YE Ling-ying, et al. Effect of thermo-mechanical treatments on dynamic deformation behaviors of 2519A aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(2): 79–87.
- [20] 董宇, 叶凌英, 孙大翔, 等. 预时效对T9i6工艺的2519A铝合金力学性能和组织演变的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(6): 1340–1348.
DONG Yu, YE Ling-ying, SUN Da-xiang, et al. Effects of pre-ageing on microstructure and mechanical properties of T9i6 heat-treated 2519A aluminum alloy[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2018, 49(6): 1340–1348.
- [21] BUHA J, LUMLEY R N, CROSKY A G. Secondary ageing in an aluminium alloy 7050[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 492(1/2): 1–10.
- [22] 韩念梅, 张新明, 刘胜胆, 等. 断续时效对7050铝合金强度和断裂韧性的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(9): 3363–3371.
HAN Nian-mei, ZHANG Xin-ming, LIU Sheng-dan, et al. Effects of interrupt aging on strength and fracture toughness of 7050 aluminum alloy[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(9): 3363–3371.
- [23] 张勇, 李红萍, 康唯, 等. 高强铝合金时效微结构演变与性能调控[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(7): 1323–1336.
ZHANG Yong, LI Hong-ping, KANG Wei, et al. Aging microstructure evolution in high strength aluminum alloys and performance controlling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(7): 1323–1336.
- [24] LIANG W, PAN Q, HE Y, et al. Effect of aging on the mechanical properties and corrosion susceptibility of an Al-Cu-Li-Zr alloy containing Sc[J]. Rare Metals, 2008, 27(2): 146–152.
- [25] WU Y, LIAO H. Corrosion behavior of extruded near eutectic Al-Si-Mg and 6063 alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(4): 380–386.
- [26] DEEPA P, PADMALATHA R. Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10: S2234–S2244.
- [27] LI S, DONG H, LI P, et al. Effect of repetitious non-isothermal heat treatment on corrosion behavior of Al-Zn-Mg alloy[J]. Corrosion Science, 2018, 131: 278–289.
- [28] LIU S D, CHEN B, LI C B, et al. Mechanism of low exfoliation corrosion resistance due to slow quenching in high strength aluminium alloy[J]. Corrosion Science, 2014, 91: 203–212.
- [29] 李吉臣, 冯迪, 夏卫生, 等. 7055铝合金的非等温双级时效行为[J]. 金属学报, 2020, 56(11): 1495–1506.
LI Ji-chen, FENG Di, XIA Wei-sheng, et al. The non-isothermal double ageing behaviour of 7055 aluminum alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(11): 1495–1506.
- [30] KNIGHT S P, BIRBILIS N, MUDDLE B C, et al. Correlations between intergranular stress corrosion cracking, grain-boundary microchemistry, and grain-boundary electrochemistry for Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Corrosion

- Science, 2010, 52(12): 4073–4080.
- [31] CHEN Jun-zhou, ZHEN Liang, YANG Shou-jie, et al. Investigation of precipitation behavior and related hardening in AA7055 aluminum alloy[J]. Materials Science & Engineering, 2009.
- [32] LI X Z, HANSEN V, GJØNNES J, et al. HREM study and structure modeling of the η' phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys[J]. Acta Materialia, 1999, 47(9): 2651–2659.
- [33] FENG C, LIU Z Y, NING A L, et al. Effect of low temperature aging on microstructure and mechanical properties of super-high strength aluminum alloy[J]. Journal of Central South University, 2006, 13(5): 461–467.
- [34] ZHANG M, LI C, ZHANG Y, et al. Effect of hot deformation on microstructure and quenching-induced precipitation behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials Characterization, 2021, 172: 110861.
- [35] SHA G, CEREZO A. Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050) [J]. Acta Materialia, 2004, 52(15): 4503–4516.
- [36] MOGHADDAM M, ZAREI-HANZAKI A, PISHBIN M H, et al. Characterization of the microstructure, texture and mechanical properties of 7075 aluminum alloy in early stage of severe plastic deformation[J]. Materials Characterization, 2016.
- [37] YUAN L, GUO M, ZHANG J, et al. Synergy in hybrid multi-scale particles for the improved formability of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 10.
- [38] MARCEAU R K W, SHA G, LUMLEY R N, et al. Evolution of solute clustering in Al-Cu-Mg alloys during secondary ageing[J]. Acta Materialia, 2010, 58(5): 1795–1805.
- [39] LANG Y, CAI Y, HUA C, et al. Effect of strain-induced precipitation on the low angle grain boundary in AA7050 aluminum alloy[J]. Materials & Design, 2011, 32(8/9): 4241–4246.
- [40] JIE T A, FJ A, CL B, et al. Integrated physically based modeling for the multiple static softening mechanisms following multi-stage hot deformation in Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. International Journal of Plasticity, 2020, 134.
- [41] WANG Z, JIANG H, LI H, et al. Effect of solution-treating temperature on the intergranular corrosion of a peak-aged Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 6497–6511.
- [42] RAMGOPAL T, SCHMUTZ P, FRANKEL G S. Electrochemical behavior of thin film analogs of Mg(Zn, Cu, Al)₂[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(9): B348–B356.
- [43] CHEN S, CHEN K, PENG G, et al. Effect of heat treatment on strength, exfoliation corrosion and electrochemical behavior of 7085 aluminum alloy[J]. Materials & Design, 2012, 35: 93–98.
- [44] FENG L, PAN Q, WEI L, et al. Through-thickness inhomogeneity of localized corrosion in 7050-T7451 Al alloy thick plate[J]. Journal of Central South University, 2015(7): 2423–2434.

Effect of interrupt aging on mechanical properties and local corrosion resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloy thick plate

ZHENG Xu^{1,2}, TANG Jian-guo^{1,3}, ZHANG Yong^{1,3}, CHEN Ming-yang^{1,3}, LIU Sheng-dan^{1,3},
ZHU Yu-tao², HE Ke-zhun², ZHANG Xin-ming^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Materials and Processes of Aluminum Alloys,
ALG Aluminium Inc, Nanning 530031, China;
3. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The hardness, room temperature tensile properties and electrical conductivity of a 7XXX series aluminum alloy plate in T6I76, T73 and T6 under three aging conditions were studied and the local corrosion properties of the alloy were investigated by means of intergranular corrosion tests, exfoliation corrosion tests, polarization curve and electrical impedance tests. The results show that the strength and hardness of the T6I76 sample are equivalent to those of the T6 sample, but the local corrosion resistance is significantly better than that of the T6 and T73 sample. The microstructure results of scanning transmission electron microscopy (SEM) and high-angle annular dark-field transmission electron microscopy (HAADF-TEM) show that, due to the extended pre-ageing time at relatively low temperatures, the fine and dense age-hardening η' precipitates seemed to be identical for both T6I76 sample and T6 sample. The results have also shown that the grain boundary η phase in T6I76 temper has a higher Cu content, a lower Zn content than that in T73 temper. The width of the precipitation free zone (PFZ) near the grain boundary is narrower after interrupt ageing treatment, which can effectively block the anode dissolution, therefore a better local corrosion performance is obtained.

Key words: aluminium 7XXX alloy; interrupt aging; mechanical properties; intergranular corrosion; exfoliation corrosion

Foundation item: Project(RC20200101) supported by Nanning Talent Youth Science and Technology Innovation and Entrepreneurship Training Program; Project(2019015) supported by Nanning Innovation and Entrepreneurship Leading Talents “Yongjiang Program”, China; Project(2020002) supported by Program of Cultivating Academic and Technical Leaders in the New Century of Nanning, China

Received date: 2021-09-09; **Accepted date:** 2021-10-14

Corresponding author: ZHANG Yong; Tel: +86-731-88830265; E-mail: yong.zhang@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)