

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2026.5260

选区激光熔化成形 Cu-Ag-Zr 合金致密化行为及其组织性能研究

杨成淑瑜^{1,2}, 姚磊³, 张浩², 郑永健², 黄波¹, 邱子翔², 王海轩², 杨阳², 黄其忠²,

梁力文², 方世民², 汤超越², 刘树义², 徐佳程⁴, 郭岳⁵

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201; 3. 中国核动力研究设计院, 四川成都 610213; 4. 宁波中科祥龙轻量化科技有限公司, 浙江宁波 315336; 5. 北京宇航系统工程研究所, 北京 100076)

摘要: 随着工业快速发展, 选区激光熔化(selective laser melting, SLM)成为航空、航天、军工等领域高强高导铜合金复杂零部件成形的重要技术手段。针对高热导/高光反射性 Cu-Ag-Zr 合金难以实现 SLM 高致密成形的加工难题, 本文通过正交实验优化工艺参数, 结合重熔工艺实现了合金高致密成形。系统分析了激光功率、扫描速度及扫描间距对 Cu-Ag-Zr 粉末 SLM 成形致密化行为、微观组织、硬度和热导率的影响。在特定粉末粒径(20~53 μm)、重熔工艺以及激光功率为 420~500 W, 体积能量密度约为 300 J/mm³ 的 SLM 参数组合下, 充足的激光能量输入显著改善了微观熔池分布, 有效减少了未熔合孔隙, 同时 SLM 过程特有的快速凝固使合金元素均匀分布, 可制备出相对密度达 99.87% 的合金块体, 其打印面存在 <001>/BD 织构。优化制备的 Cu-Ag-Zr 合金显微硬度达 122.6 HV_{0.5}, 热导率达 252 W/(m·K)。

关键词: Cu-Ag-Zr 合金; 选区激光熔化; 近红外激光; 孔隙; 微观组织; 显微硬度

中图分类号: TG146; TG113

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2026)02-0141-12

Research on the Densification Behavior and Microstructural Properties of Cu-Ag-Zr Alloy Fabricated by Selective Laser Melting

YANG Chengshuyu^{1,2}, YAO Lei³, ZHANG Hao², ZHENG Yongjian², HUANG Bo¹, QIU Zixiang²,
WANG Haixuan², YANG Yang², HUANG Qizhong², LIANG Liwen², FANG Shimin²,
TANG Chaoyue², LIU Shuyi², XU Jiacheng⁴, GUO Yue⁵

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China; 4. China Scilong Lightweight Technology Co., Ltd., Ningbo 315336, China; 5. Beijing Institute of Aerospace Systems Engineering, Beijing 100076, China)

Abstract: With rapid industrial development, selective laser melting (SLM) has emerged as a critical manufacturing technique for forming complex components made of high-strength, high-thermal-conductivity copper alloys in the aerospace, aviation, and defense sectors. To address the processing challenge of achieving high-density SLM for highly thermally conductive/highly light-reflective Cu-Ag-Zr alloys, orthogonal experiments were employed to optimize the process parameters and combine remelting techniques to realize high-density alloy formation. The effects of the laser power, scanning speed, and hatch spacing on the densification behavior, microstructure, hardness, and thermal conductivity of

收稿日期: 2025-11-25

基金项目: 重点新材料研发及应用国家科技重大专项(2025ZD0609200); 中国科学院国际伙伴计划(181GJHZ2023132MI); 国家重点研发计划(2023YFB4605604); 浙江省“领雁”项目(2024C01121); 甬江人才工程科技创新领域青年项目(2021A-112-G, 2022A-202-G); “3315 计划”C 类创新团队(2020A-27-C)

作者简介: 杨成淑瑜, 2002 年生, 硕士生。研究方向为金属材料的增材制造。Email: 18869528589@163.com

通信作者: 郑永健, 1982 年生, 博士, 高级工程师。主要从事先进金属材料及其增材制造。Email: yongjian.zheng@nimte.ac.cn

黄波, 1987 年生, 博士, 副研究员。研究方向为非晶合金的微观结构与性能。Email: huangb@shu.edu.cn

引用格式: 杨成淑瑜, 姚磊, 张浩, 郑永健, 黄波, 邱子翔, 王海轩, 杨阳, 黄其忠, 梁力文, 方世民, 汤超越, 刘树义, 徐佳程, 郭岳. 选区激光熔化成形 Cu-Ag-Zr 合金致密化行为及其组织性能研究[J]. 铸造技术, 2026, 47(2): 141-152.

YANG C S Y, YAO L, ZHANG H, ZHENG Y J, HUANG B, QIU Z X, WANG H X, YANG Y, HUANG Q Z, LIANG L W, FANG S M, TANG C Y, LIU S Y, XU J C, GUO Y. Research on the densification behavior and microstructural properties of Cu-Ag-Zr Alloy fabricated by selective laser melting[J]. Foundry Technology, 2026, 47(2): 141-152.

the SLM-processed Cu-Ag-Zr powder were systematically investigated. Under a specific powder size range (20~53 μm), with remelting applied, and within a laser power range of 420~500 W and a volumetric energy density of approximately 300 J/mm^3 , sufficient laser energy input significantly improves the distribution of melt pools and effectively reduces the lack of fusion pores. Moreover, the characteristic rapid solidification of SLM promotes a uniform distribution of alloying elements, resulting in a relatively dense bulk alloy with a relative density of 99.87%. A pronounced <001>//BD texture is observed on the printed surface. The optimized Cu-Ag-Zr alloy has a microhardness of 122.6 $\text{HV}_{0.5}$ and a thermal conductivity of 252 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

Key words: Cu-Ag-Zr alloy; selective laser melting; near-infrared laser; pores; microstructure; microhardness

凭借较高的强度与优良的导电、导热性,铜合金在航空、航天、军工等领域的电子元器件热管理中得到了广泛应用^[1-3]。为满足特定工况对材料性能的精准要求,可通过合金化设计实现对铜及铜合金性能的定向调控。在 Cu-Ag 二元体系中,Ag 元素可显著改善焊接性,通过降低液相线温度提高熔池流动性,促进界面熔合;在此基础上,在 Cu-7%Ag(质量分数)等体系中引入 Zr 元素,可有效抑制晶粒粗化与沉淀相非连续析出,优化微观组织结构^[4]。Ag 与 Zr 的协同添加在提升强度的同时,对铜合金导电性影响较小,如 Cu-7Ag-0.15Zr 合金经过时效硬化后强度可超过 800 MPa,同时电导率保持在约 70% IACS 的高水平,具有较强的商业应用潜力^[5]。然而,受到铜合金自身物理特性的制约,以及传统制造工艺在几何自由度方面的局限^[6],复杂结构铜合金零件的制备仍然面临挑战。

为满足电子元器件热管理部件对性能与结构日益增长的需求^[7-9],将具备优异导电与强度匹配特性的 Cu-Ag-Zr 作为材料,与选区激光熔化(selective laser melting, SLM)工艺相结合,受到学术界与工业界的广泛关注。SLM 技术以高强度激光作为能量源,在金属粉末中逐层熔化选定区域,可突破传统制造工艺限制,直接成形复杂三维构件,且能够更好地发挥合金-结构一体化设计潜能^[4,10-11]。

SLM 技术可实现镍基高温合金、钛合金、模具钢等多种较高激光吸收率、低热导率合金的复杂构件成形^[12]。铜合金属于高导热高光反射合金,对激光波长的敏感性较高。波长较短的绿光激光虽能有效提升铜合金对激光的吸收率,但其光学系统稳定性与成本高等问题仍制约了工业推广^[13]。近红外激光(1 064~1 080 nm)在吸收率方面虽不具备优势^[14],但其具有能量密度可调范围宽、光束质量稳定、成本较低及易于规模化生产等,通过采用较大能量密度输入的近红外激光技术手段制备铜合金仍是一种主流的工艺途径。

目前已开展了诸多基于近红外激光器的 SLM 成形铜合金的研究工作。Wu 等^[15]采用 200 W 激光

器,通过正交实验优化工艺参数制备了 Cu-Al-Mn 合金,但其相对密度(99.18%)较低。Ma 等^[16]和 Salvan 等^[17]分别采用 400 和 480 W 的近红外光纤激光器优化 SLM 工艺参数,成功将 Cu-Cr-Zr 合金相对密度提高至 99.43%与 99.4%,但在激光功率不高于 400 W 的条件下,难以实现相对密度大于 99.5%的铜及铜合金的高致密成形。张莎莎等^[18]利用高功率光纤激光器获得了高体能量密度,成功制备出相对密度达 99.9%的高铜合金部件。尽管高功率激光有助于提升相对密度,但当使用高于 600 W 的输出激光功率时,SLM 设备中的光学镜会因激光背反射而受损^[19]。Robinson 等^[20]在开展不同 Ag 含量(10%、20%和 30%)Cu-Ag 合金的 SLM 原位合金化研究时,仍选用 400 W 激光器以规避反射风险。前期工作多集中在 Cu-Cr-Zr、Cu-Al-Mn 和 Cu-Ag 等商用合金或模型合金的激光成形研究,针对极具商用前景的高强高导的 Cu-Ag-Zr 三元合金的近红外光纤激光器 SLM 成形致密化行为尚缺乏深入研究。

本文以名义成分 Cu-7Ag-0.2Zr(质量分数,%)合金为研究对象,采用配置波长 1 064 nm 的近红外光纤激光器的 SLM 成形装备,通过正交实验优化工艺参数,结合重熔工艺提升合金相对密度,确立高致密成形工艺窗口,通过微观结构表征深入分析孔隙形成机理,系统探讨工艺参数对合金组织与性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验使用的原材料为气雾化方法制备的 Cu-Ag-Zr 合金粉末。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES, SPECTRO ACROS)分析粉末的化学成分,如表 1 所示。通过扫描电子显微镜(SEM, ZEISS, G300)进行粉末表征,如图 1a 和 b 所示,可见粉末具有较高的球形度,无明显空心粉,仅存在少量卫星粉末。采用激光微米粒度仪(Mastersizer, 3000)对 Cu-Ag-Zr 粉末的粒径分布进行测定,其特征粒径 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别为 20.75、33.32 和 53.10 μm ,粒径分布较为集中,如图 1c 所示。进一步使用紫外

表1 实验用Cu-Ag-Zr粉末化学成分分析

Tab.1 Chemical composition analysis of the experimental Cu-Ag-Zr powder

(mass fraction/%)							
Element	Ag	Zr	Fe	C	O	N	Cu
Content	7.06	0.17	<0.01	<0.001	0.022	<0.001	Bal.

可见近红外分光光度计(PerkinElmer, Lambda 1050+)对粉末 250~1 500 nm 波长内的光反射率进行测试,结果如图 1d 所示。在 1 064 nm 波长处,Cu-Ag-Zr 粉末的吸收率为 37.5%,表现出较高的激光反射特性。

1.2 实验方法

利用汉邦 HBD-400 工业级 SLM 增材制造系统成形 Cu-Ag-Zr 合金。该系统配备 1 064 nm 波长近红外光纤激光器,最大输出功率为 500 W。所有打印过程均在氩气保护气氛下进行,并严格控制工艺腔室内的氧浓度小于 0.08%。实验采用预热至 120℃ 的不锈钢基板作为成形基底,具体工艺参数如表 2 所示,主要包括激光功率 150~500 W,扫描速度 200~1 000 mm/s,扫描间距 40~150 μm,铺粉层厚为 30 μm,上下相邻

表2 Cu-Ag-Zr合金SLM成形参数

Tab.2 SLM processing parameters for the Cu-Ag-Zr alloy

Laser power/W	Scanning speed / $(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	Hatching space/ μm	layer thickness/ μm	Scanning Strategy
150~500	200~1 000	40~150	30	67° angle rotation

两层使用旋转 67° 的扫描方式(图 2a)。为进一步提升材料相对密度,引入重熔工艺,其体能量密度(volumetric energy density, VED) 设定为初始工艺的60%。打印完成后,使用线切割工艺将所有样品从基板上分离。

为便于描述,对 SLM 加工过程中样品方向作如下定义:①刮刀方向(recoater direction, RD)为样品长度方向(X);②垂直刮刀方向(vertical recoater direction, VRD)为样品宽度方向(Y),因为旋转 67°,X 与 Y 方向在性能上无明显差异;③打印方向(building direction, BD)为样品高度方向(Z)。SLM 成形试块尺寸统一为 10 mm×10 mm×10 mm。图 2b 展示了成形质量较好的 Cu-Ag-Zr 合金实物,样品外形完整,未见气孔、裂纹和缩松等宏观缺陷。

1.3 样品表征

在 Cu-Ag-Zr 样品打印完成后,采用德国自动热镶嵌机(ATM, Opal 410)对试块进行镶样,并依次经磨抛工序制备金相试样。使用光学显微镜(OM, Axio observer 5)进行显微组织观察,采用两种腐蚀液对合金进行腐蚀,分别为 5g FeCl₃+50 mL HCl+100 mL H₂O 溶液(晶界腐蚀)和 10%(NH₄)₂S₂O₈ 溶液(熔池腐蚀)。进一步利用 SEM 及 EDS 对打印态样品进行显微结构与成分表征,并与相同成分的变形态 Cu-Ag-Zr 合金进行对比。采用配备电子背散射衍射(EBSD, ZEISS, G300)系统的热场发射扫描电镜对

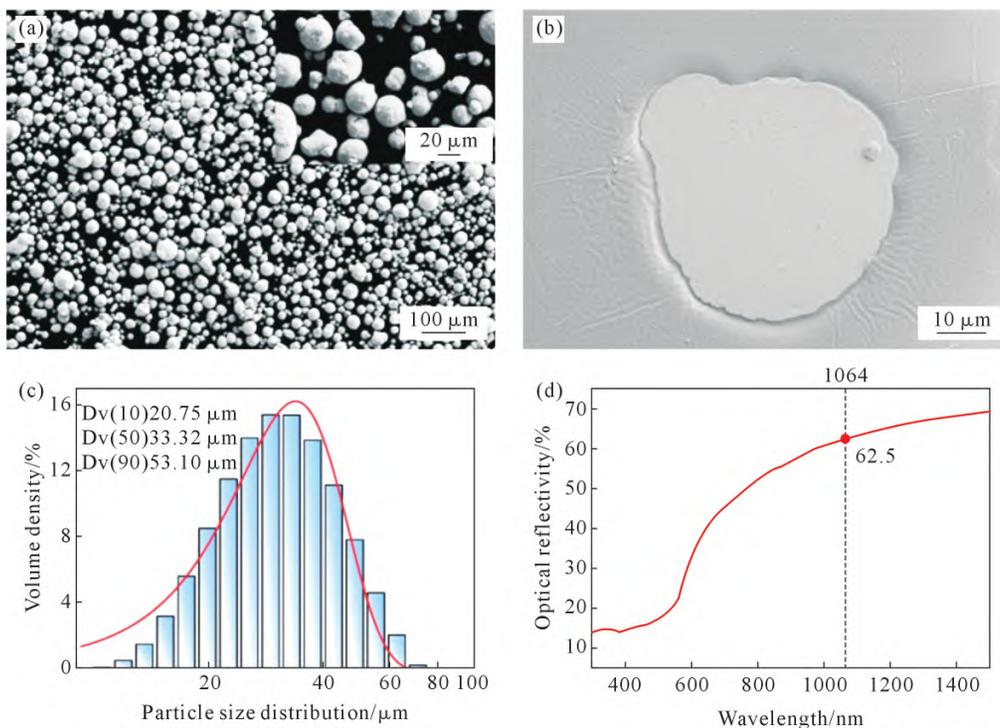


图1 Cu-Ag-Zr 合金粉末特性表征:(a) SEM 照片;(b) 截面 SEM 照片;(c) 粉末粒径分布(PSD);(d) 粉末反射率-激光波长关系
Fig.1 Characterization of the properties of the Cu-Ag-Zr alloy powder: (a) SEM image; (b) SEM cross-sectional image; (c) powder size distribution (PSD); (d) powder reflectance versus laser wavelength

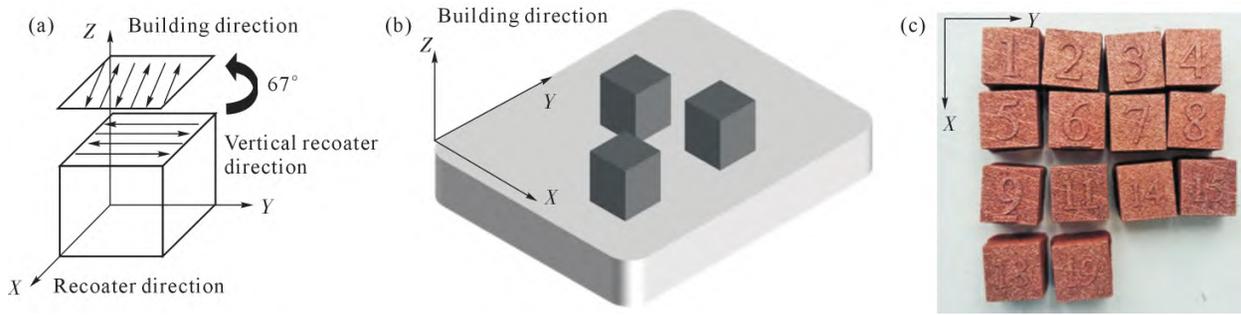


图2 SLM成形Cu-Ag-Zr合金的扫描策略和样品:(a)变角度扫描;(b)合金试样模型;(c)SLM制备Cu-Ag-Zr合金实物
Fig.2 Scanning strategies and samples for SLM-formed Cu-Ag-Zr alloys: (a) variable-angle scanning; (b) alloy specimen model; (c) photograph of SLM-fabricated Cu-Ag-Zr alloy

打印面(XOY面)和侧面(XOZ面)进行晶体取向与显微组织分析,EBSD试样由机械抛光方法制备。

采用维氏显微硬度计(Wilson, VH 3000)对SLM成形样品进行显微硬度测试,实验条件为5 N载荷、保载10 s,每个样品至少测定5个有效点并取平均值作为最终结果。合金的热导率通过激光导热仪(NETZSCH, LFA 10)进行测定。

2 实验结果及讨论

2.1 工艺参数对SLM Cu-Ag-Zr合金缺陷的影响

在SLM制备Cu-Ag-Zr合金过程中,激光功率(P)、扫描速度(v)与扫描间距(h)是影响样品成形质量与打印效率的关键参数,采用正交实验方法,系统探索适用于该合金粉末的SLM工艺窗口。图3a

展示了在固定h条件下,不同P与v所对应的VED与样品相对密度(ρ)之间的关系。图3b则为在相同P下,改变v与h时的VED- ρ 响应曲线。结果表明,Cu-Ag-Zr合金的SLM成形工艺窗口较小。从图3a可见,在VED \approx 300 J/mm³附近出现相对密度的峰值,且VED的轻微波动显著影响合金致密化程度。例如,在P=450 W,v=450 mm/s条件下可制备出高致密样品($\rho=99.87\%\pm 0.1\%$),而当扫描速度降至350 mm/s时,密度下降至约99%,类似规律在P=430 W时亦被观察到。在P=440 W与460 W条件下,随着v从300 mm/s增至900 mm/s, ρ 呈现先增后降的趋势,尤其在P=440 W时密度差异高达1.67%,进一步表明P和v对Cu-Ag-Zr合金粉末的SLM加工行为具有显著影响。在h作为变量的情况下,尽管受实验条件

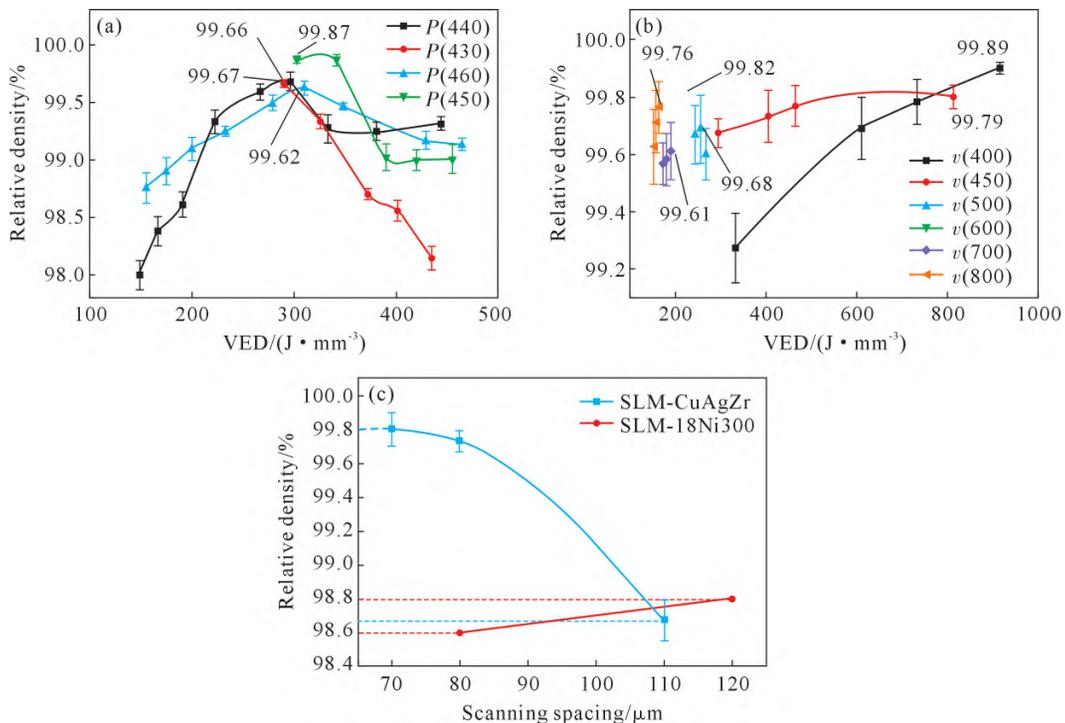


图3 体能量密度对样品相对密度(ρ)的影响曲线:(a)h不变,改变v与P施加不同的VED;(b)P不变,改变v与h施加不同的VED;(c)h对SLM成形Cu-Ag-Zr与其他合金 ρ 的影响曲线

Fig.3 Curve of the effect of the VED on the relative density (ρ) of the sample; (a) keeping h constant, varying v and P to apply different VED; (b) keeping P constant, varying v and h to apply different VED; (c) influence curve of SLM forming on the ρ of Cu-Ag-Zr and other alloys

限制未观察到明显的密度峰值,但在 $v=400$ mm/s, h 从 110 降低至 60 μm 时, ρ 从约 99.2% 升至约 99.9%, 其中最佳相对密度 ($\rho=99.89\%\pm 0.02\%$) 出现在 $v=400$ mm/s, $h=60$ μm 的工艺组合下, 如图 3b 所示。相同 VED 下采用更高激光功率有助于提升致密化效果, 但在 VED 为 200 ~ 400 J/mm^3 范围内, $P=460$ W 时该规律并不适用。综合分析表明, 即使 VED 相近, 采用不同 P - v - h 参数组合所获得的合金密度仍可能差异显著。这说明对于 Cu-Ag-Zr 这类高反射率金属材料, 仅凭 VED 无法全面解释其致密化行为; 扫描间距作为独立于 P 与 v 的关键变量, Cu-Ag-Zr 在 SLM 成形过程对其具有较高敏感度 (图 3c), 与合金的相对密度存在强非线性关系, 这一特征也明显区别于其他金属材料的 SLM 工艺规律^[21]。

图 4 对比了文献中不同 VED 成形的铜及铜合金与本文中 Cu-Ag-Zr 合金的相对密度^[14,16-17,22-27]。通过重熔工艺, 本文在约 300 J/mm^3 条件下制备的 Cu-Ag-Zr 合金展现出更优的致密化水平, 致密度达 99.87%, 表明结合工艺参数优化和重熔工艺可利用近红外激光 SLM 成形设备制备高致密的 Cu-Ag-Zr 合金, 与绿激光光纤设备制备的铜合金相对密度相当。

图 5 为以 P 和 v 为变量的未腐蚀样品的打印面 (XOY 面) 的金相照片及对应的相对密度结果, 箭头所指方向为 P 和 v 的增加方向。样品中可同时观察到未熔合孔隙 (蓝色实线箭头标示) 与近圆形气孔 (红色虚线箭头标示), 各图像右上角标注了相应试

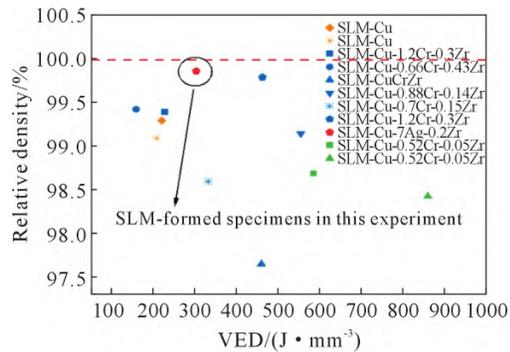


图 4 SLM 成形铜及铜合金的相对密度与 VED 关系
Fig.4 Relationship diagram between the relative density and VED of SLM-formed copper and copper alloys

样的实测相对密度。结果表明, 在固定 v 下, 样品 ρ 随 P 的提高而增加。在所有 v 下, P 低于 200 W 时制备的试样均出现沿扫描轨迹分布的未熔合孔隙, 表明较低的功率水平不足以实现 Cu-Ag-Zr 粉末的完全熔化。在其他参数不变的情况下, 提高 P 将使 VED 上升, 粉末吸收能量增加, 使得 Cu-Ag-Zr 粉末熔化更加充分, 更高的能量输入不仅扩大了熔池的深度与宽度, 延长了熔体高温停留时间, 同时改善了合金熔液的铺展性能, 有助于消除粉末颗粒间的空隙, 降低孔隙率, 进而提高相对密度。反之, 当激光功率过低时, 粉末吸收的能量变得太低而无法完全熔化, 熔体的黏度增高、流动性下降, 导致熔道之间的搭接质量恶化、连续性中断, 产生未熔合缺陷, 并削弱后续层间结合力^[28]。 P 对合金相对密度的影响存在两个阶段, 当 P 从 164 W 提升至 400 W 时, 合金

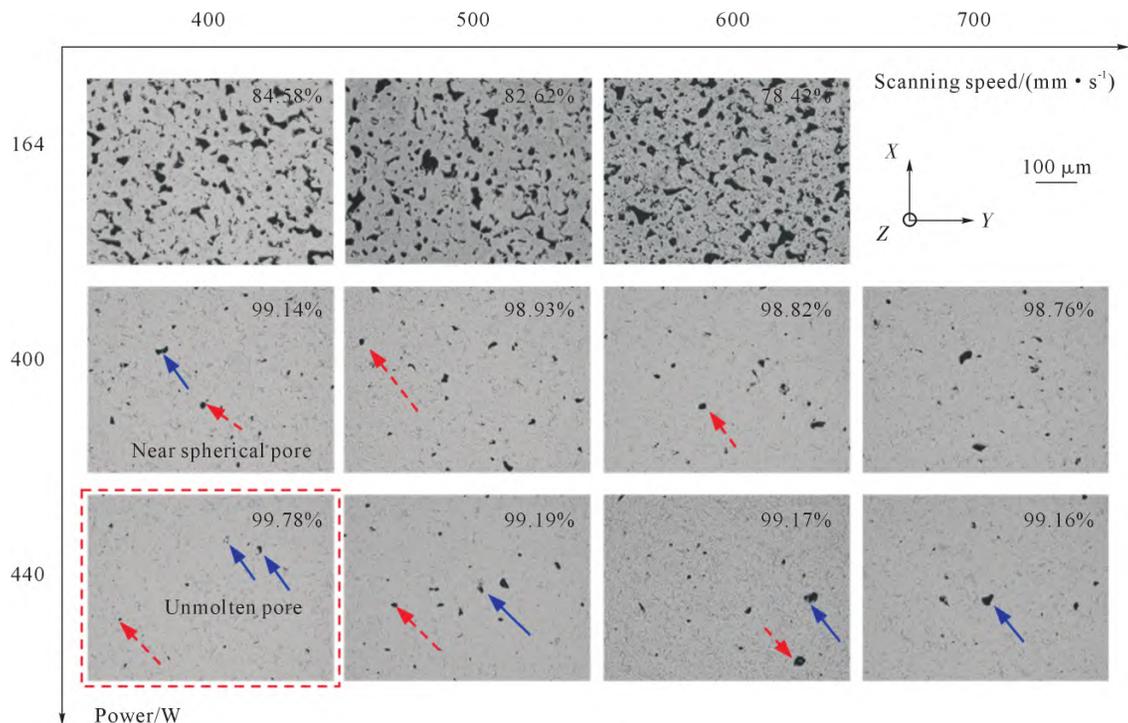


图 5 不同激光参数成形 Cu-Ag-Zr 合金试样腐蚀前 OM 图像及其相对密度

Fig.5 Optical microscope images and relative densities of the Cu-Ag-Zr alloy samples before etching with different laser parameters

相对密度显著提高;然而功率从 400 W 进一步增至 440 W 时,改善效果不明显。特别需要指出的是,即使在 400~460 W 较高功率区间,若扫描速度超过 400 mm/s,仍会出现未熔合缺陷。 P 对相对密度影响权重较大,但仍需结合 v 、 h 等参数共同解释最终成形密度的变化规律。在其他工艺参数恒定的条件下,在 164~440 W 范围内,随着 v 的提高,Cu-Ag-Zr 合金试样的 ρ 呈现逐渐下降的趋势。当 v 较低时,形成的缺陷主要为尺寸小于 10 μm 的近圆形孔洞。在粉末吸收能量较高的情况下($v \leq 400 \text{ mm/s}$),熔池具有强烈的马兰戈尼效应,导致保护气体卷入熔池且凝固时来不及从熔池中逸出,最终形成近似圆形的气孔^[13]。高导热铜合金的熔池凝固较快,降低了凝固过程中气体逸出的可能性^[23],提高了孔隙形成的几率。当 v 较大时粉末吸收的激光能量不足,导致粉末熔化不充分且降低了层间与熔道间结合质量^[18],形成以未熔合为主的不规则孔隙,致使材料相对密度降低。

图 6 是以 h 和 v 为变量的未腐蚀样品的打印面 (XOY 面)光学显微照片,图中黑色箭头所指方向为 h 和 v 的增加方向。当 h 过低时($<60 \mu\text{m}$)熔池重叠严重,导致能量过度积累、温度梯度升高、内应力增大。

铜合金的高导热特性加剧了熔池失稳,形成了尺寸为 20~100 μm 的不规则匙孔(如红色直线箭头所示)。当 h 在 60 μm 时,相邻熔道之间重叠区域的粉末熔化充分,且能使其形成的熔体充分铺展,有效抑制了孔隙形成。当 h 过高时(120 μm),相邻熔道重叠区过小甚至完全分离,导致能量输入过低和大量未熔化粉末残留^[29],形成尺寸达 100~150 μm 的未熔合孔隙,表现为沿扫描轨迹规则分布的孔洞(如无箭头直线所示)。

2.2 选区激光熔化 Cu-Ag-Zr 合金微观组织分析

为深入探究 SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金的致密化机制,对 $\text{VED} \approx 300 \text{ J/mm}^3$ 下成形的试样进行了系统的微观组织分析。图 7 为 SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金不同方向、不同腐蚀液腐蚀后的光学显微照片。由于重熔工艺引起的相邻熔道及层间多次重熔与搭接,SLM 成形的 Cu-Ag-Zr 合金块体 YOZ 面呈现不规则的“鱼鳞”状特征(图 7a)。重熔工艺不仅形成了复杂的熔池轮廓,还促使首次扫描中未充分熔化的粉末颗粒发生二次熔化,从而有效减少了未熔合孔隙,如图 8 所示,合适的 VED 下重熔后未熔合孔隙明显减少。经特定腐蚀剂(5g FeCl_3 +50 mL HCl +100 mL H_2O)

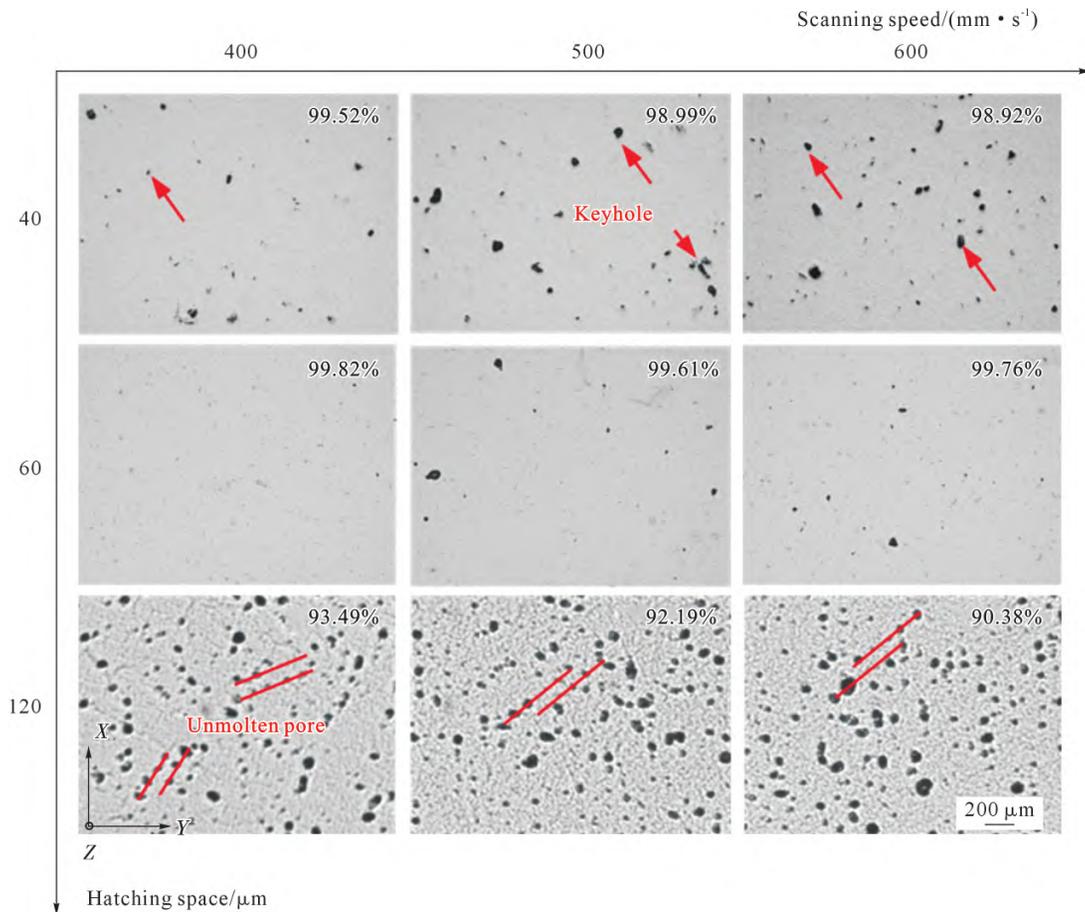


图 6 不同激光参数成形 Cu-Ag-Zr 合金试样腐蚀前 OM 图像及其相对密度

Fig.6 Optical microscope images and relative densities of the Cu-Ag-Zr alloy samples before etching with different laser parameters

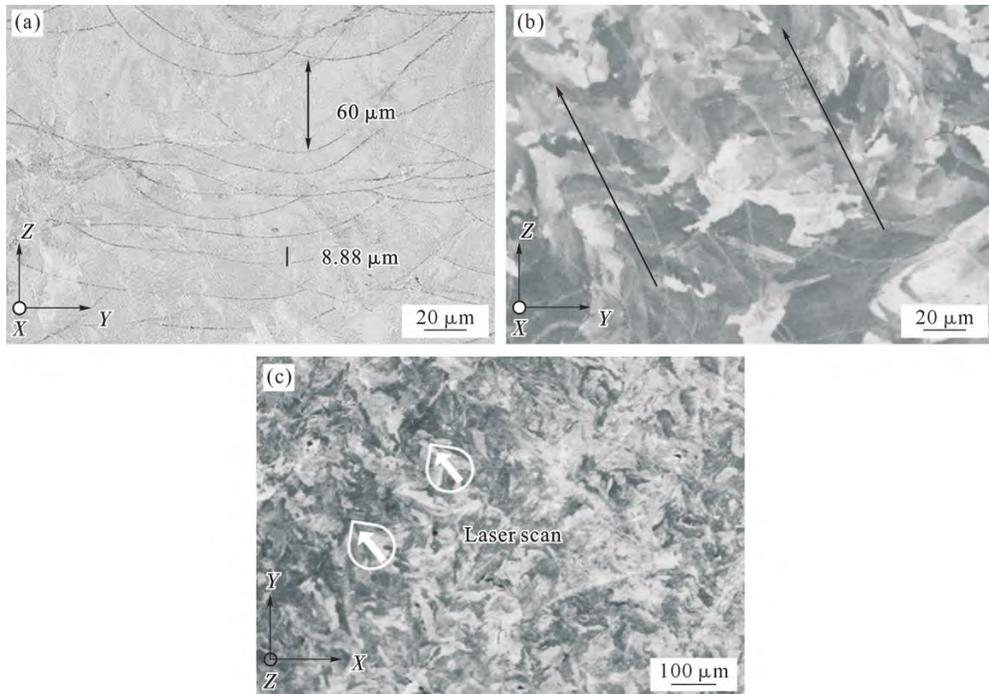


图 7 SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金光学显微照片:(a) 10% (NH₄)₂S₂O₈ 腐蚀的 YOZ 面;(b, c) 5g FeCl₃+50mL HCl+100 mL H₂O 腐蚀的 YOZ 面和 XOY 面

Fig.7 SLM-formed Cu-Ag-Zr alloy optical microscope photographs: (a) YOZ surface etched with 10% (NH₄)₂S₂O₈; (b, c) YOZ surface and XOY surface treated with 5 g FeCl₃+50 mL HCl+100 mL H₂O

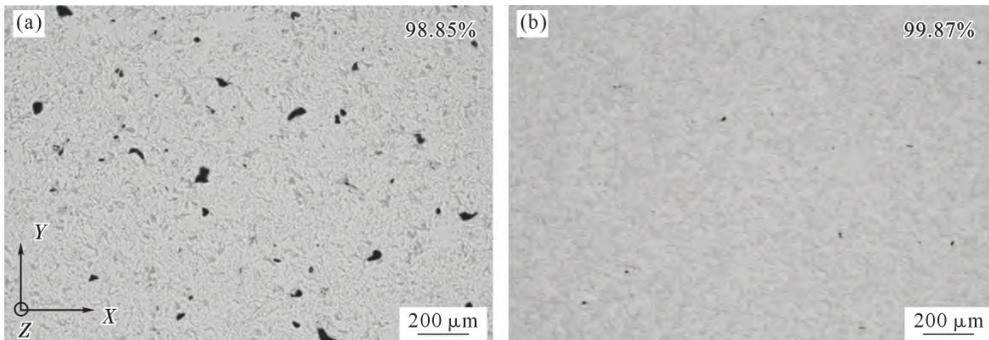


图 8 VED≈300 J/mm³ SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金重熔前后孔隙数量对比:(a) 重熔前;(b) 重熔后

Fig.8 Comparison of the pore counts in Cu-Ag-Zr alloy before and after remelting during SLM processing at VED≈300 J/mm³:

(a) before remelting; (b) after remelting

处理后,SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金的“鱼鳞”状特征不再明显,但呈现出显著的柱状外延生长特征,且晶粒尺寸较大。由于打印过程中的多次重熔,合金组织未出现明显的热影响区、熔池区及熔合区的典型分区,未形成符合高斯热源分布特征的传统微观组织

形貌(图 7b 和 c)。

图 9 展示了 VED≈300 J/mm³ 下成形 Cu-Ag-Zr 合金的 SEM-BSD 像。Cu-Ag-Zr 合金存在局部组织不均匀的特征,低倍下呈细小点状分布(图 9a),高倍下深坑状衬度明显(图 9b 虚线框内所示)。在不同晶

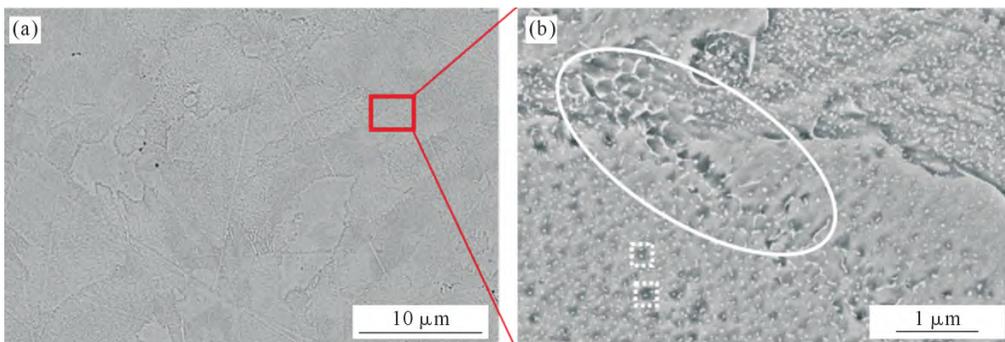


图 9 SLM 成形 Cu-Ag-Zr 样品的 SEM-BSD 像:(a) 细小点状分布组织;(b) (a)中某区域放大图

Fig.9 SEM-BSD images of SLM-formed Cu-Ag-Zr samples: (a) fine dot-like microstructure; (b) magnified view of a region in (a)

粒间发现完全熔合的网格状共晶结构,该组织(实线圈内所示)由凝固末期形成的 Cu-Ag 共晶相混合物构成^[30]。该合金高倍下无未熔合粉末颗粒,表明 Ag 与 Zr 元素的添加有效改善了铜合金的成形性能。

图 10 进一步展示了 VED \approx 300 J/mm³ 下 SLM 成形和传统铸锻造工艺制备的 Cu-Ag-Zr 试样微观组织与元素分布的差异,SLM 成形合金组织无明显元素偏析。EDS 元素面分布如图 10b 所示,Cu(绿色)与 Zr(蓝色)分布均匀;Ag(黄色)虽存在一定分布不均,但未形成析出相。相比之下,传统铸锻态试样中可观察到明显的富 Ag 相(图 10c),与锻造态相比,SLM 成形样品中 Ag 在基体中的固溶程度远高于锻造态。SLM 过程中冷却速率可达 10⁶~10⁸ K/s,远高于传统铸造工艺的冷却条件^[31],抑制了 Ag 元素在凝固过程中的析出,从而使其更多地保留在铜基体中。

利用 EBSD 对 SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金的微观组织与织构进行进一步表征。测试面分别为合金试样的打印面(XOY 面)与侧面(XOZ 面),其坐标系与图 2a 设定一致,即 X//RD、Y//VRD、Z//BD。

图 11 展示了 VED \approx 300 J/mm³ 下 SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金的 EBSD 分析结果。图 11a~d 与图

11e~h 分别对应打印面与侧面的晶粒取向图、反极图、晶界分布图及晶粒尺寸分布。打印面与侧面的平均晶粒尺寸分别约为 2.57 与 2.83 μ m(图 11d 和 h)。打印面晶粒多数小于 22.38 μ m,存在大量熔道交叠形成的细小等轴晶;侧面晶粒尺寸大多低于 23.87 μ m。统计结果显示,打印面的晶粒数量明显多于侧面,但晶粒大小却小于侧面。打印晶粒多呈柱状晶外延生长,因此从侧面观察到的晶粒为柱状晶截面,显示出较大的晶粒尺寸。

从图 11a 可见,晶粒的 <001> 晶向(FCC 金属中晶体生长最快的方向)主要沿着 BD 方向分布。SLM 成形过程中熔池内沿打印方向的垂直热梯度驱动晶粒主要沿 <100> 方向生长,且重熔能够进一步强化该现象^[32]。但除打印方向外,扫描方向上的熔池边缘与中心之间也会产生温度梯度^[33],导致凝固过程中晶粒向中心生长^[34],如图 11a 中虚线箭头所示的激光扫描轨迹,这种水平热梯度会干扰和分散晶粒的生长取向,导致晶粒沿诸如 <101> 等其他方向生长。这两种热梯度的共同作用,扰乱了单一的 <100>//BD 择优生长,因此最终在样品中形成的 <100>//BD 织构较弱^[35]。BD 方向上的反极图(图 11b)也表明 <001>

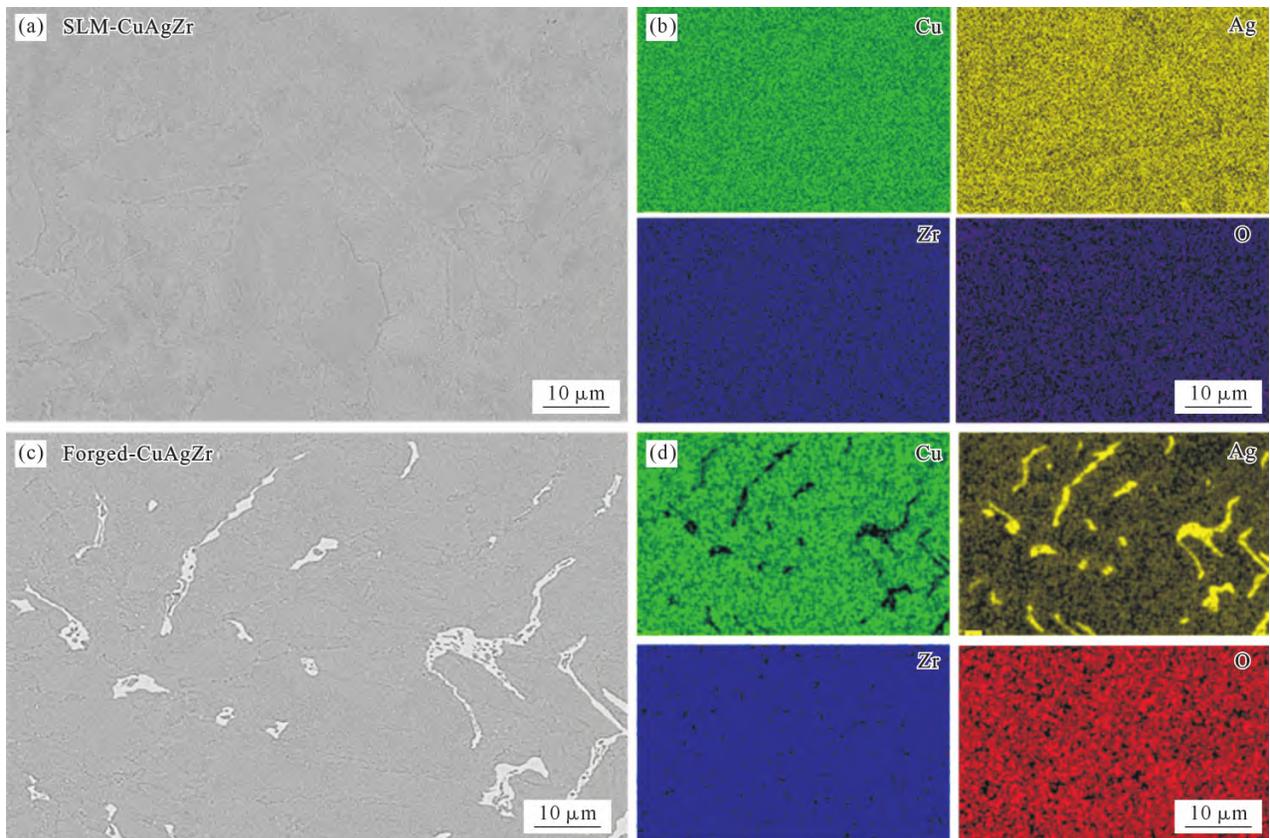


图 10 Cu-Ag-Zr 合金试样微观组织及成分分析:(a) SLM 成形合金 BSD 像;(b) 对应于图(a)中的 EDS 元素分布;(c) 锻造态合金 BSD 像;(d) 对应于(c)中 EDS 元素分布

Fig.10 Microstructure and composition analysis of the Cu-Ag-Zr alloy samples: (a) BSD image of the SLM-formed alloy; (b) corresponding EDS elemental distribution map for (a); (c) BSD image of the forged alloy; (d) corresponding EDS elemental distribution map for (c)

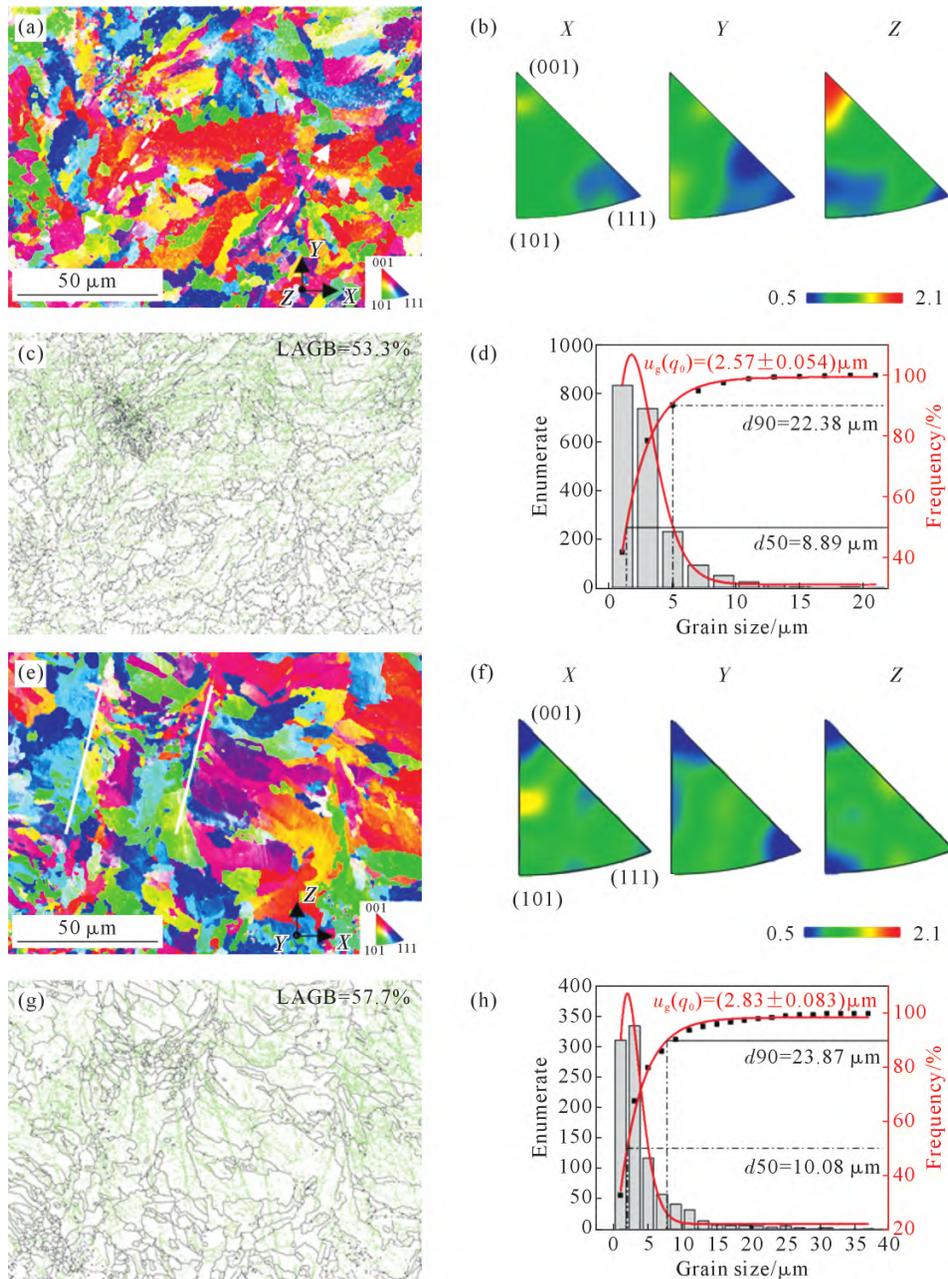


图 11 SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金样品 EBSD 分析:(a, e) XOY 面及 XOZ 面晶粒取向;(b, f) XOY 面及 XOZ 面反极图(Z//BD); (c, g) XOY 面及 XOZ 面晶界分布图;(d, h) XOY 面及 XOZ 面晶粒尺寸分布

Fig.11 EBSD analysis of SLM-formed Cu-Ag-Zr alloy samples: (a) grain orientations of the XOY plane and XOZ plane; (b, f) reverse polarity maps of the XOY plane and XOZ plane (Z//BD); (c, g) grain boundary distribution maps of the XOY plane and XOZ plane; (d) grain size distribution maps of the XOY plane and XOZ plane

晶向与 BD 方向趋于一致, 形成 $\langle 001 \rangle // \text{BD}$ 的弱织构, 最高极密度 2.1。该织构特征意味着沿打印方向拉伸时材料可能表现出较高的屈服强度。侧面晶粒未表现出明显的择优取向, 该结论亦得到相应反极图验证(图 11e 和 f)。

图 11c 和 g 分别展示了打印面与侧面的晶界分布, 其中绿色线表示取向差为 $2^\circ \sim 15^\circ$ 的小角度晶界 (large angle grain boundary, LAGB), 黑色线表示取向差 $> 15^\circ$ 的大角度晶界 (high angle grain boundary, HAGB)。统计结果显示, 打印面 LAGB 比例为 53.3%, HAGB 为 46.7%; 而侧面 LAGB 比例较高, 达 57.7%,

HAGB 为 42.3%。侧面可反映出比打印面更多的 SLM 成形熔池特征。熔池边缘区域温度梯度方向不同, 导致晶体生长方向发生局部偏转, 促使大量取向相近的晶粒相互交汇形成 LAGB, 促使侧面 LAGB 比例较高。SLM 工艺固有的极高冷却速率导致合金非平衡凝固, 使其晶粒内部产生大量晶格畸变和位错; 高相对密度样品所对应的高能量输入也引入了较高的残余应力, 这些因素使得合金中 LAGB 整体含量维持在较高水平。HAGB 处原子排列混乱, 易引起电子散射增强, 从而降低材料的导电率^[36]; 试样中较低的 HAGB 含量有助于提升其导电性能。

2.3 不同工艺参数对 Cu-Ag-Zr 硬度的影响

在 h 固定的条件下, 对 P 为 400~450 W、 v 为 500~900 mm/s 区间内制备的样品进行打印面的维氏硬度测试, 测试结果如图 12a 所示。硬度值受打印层间缺陷与组织各向异性影响存在一定波动, 但整体仍集中分布于 110~120 HV_{0.5} 范围内。其中, 在 $P=420$ W、 $v=600$ mm/s 的工艺参数组合下, 样品硬度达到最高值 122.6 HV_{0.5}。该峰值硬度可归因于以下两方面机制: ①适宜的工艺参数促使形成均匀微观组织, 避免元素偏析, 使 Ag 在 Cu 基体中保持较高固溶度, 产生固溶强化效应; ②组织中较高比例的

LAGB 及其构成的位错网络能够有效阻碍位错运动, 从而提供显著的位错强化贡献^[37]。

图 12b 展示了固定 P , 不同 h 对 SLM 成形样品硬度的影响。结果表明, 在不同 v 条件下, 样品硬度值均随 h 的增大呈现先升高后降低的趋势。 h 较小时, 相邻扫描轨迹重叠区域能量叠加, 易造成局部过热、熔池失稳及残余应力累积, 导致成形件相对密度下降, 进而力学性能下降。当 h 过大时, 熔池宽度无法充分覆盖预设间距, 致使未熔粉末残留并形成规则分布的孔隙缺陷^[38]。因此硬度值呈现先增后降的非单调变化。

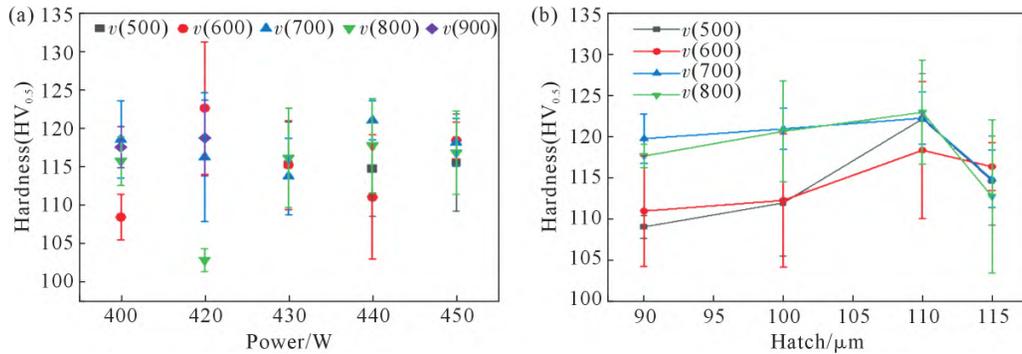


图 12 SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金硬度分析: (a) h 不变时, 400~450 W 对应的 500~900 mm/s 下打印的样品对应的 YOZ 面维氏硬度值; (b) P 不变时, 不同扫描间距对应的 500、600、700、800 mm/s 扫描速度的维氏硬度值
Fig.12 Hardness analysis of SLM-formed Cu-Ag-Zr alloys: (a) Vickers hardness on the YOZ plane for samples printed at 500~900 mm/s under 400~450 W conditions with constant h ; (b) Vickers hardness values at scanning speeds of 500, 600, 700, and 800 mm/s corresponding to different scan spacings under constant P conditions

本文结合工艺筛选和重熔工艺制备的 Cu-Ag-Zr 合金实现了高硬度与高导热性的良好结合^[14,16,26,39-44] (图 13)。研究显示, 该合金在硬度方面达到或超过已报道的 SLM 成形 Cu-Cr-Zr 合金水平, 并优于传统工艺制备的 Cu-Ag-Zr 合金; 热导率达到了 252 W/(m·K), 高于多数 SLM 成形纯铜及 Cu-Cr-Zr 材料。SLM 工艺在制备高强高导 Cu-Ag-Zr 合金方面具有很强的可行性。

3 结论

(1) 在选定粉末粒径 (20~53 μm)、基板预热温度 (120 °C) 条件下, 结合重熔策略可通过近红外激光 SLM 成形系统成功制备高致密块体 Cu-Ag-Zr 合金 ($\rho=99.87\%$)。相对密度超过 99% 的 Cu-Ag-Zr 合金的工艺窗口 $P=420\sim 500$ W, $VED\approx 300$ J/mm³。

(2) SLM 成形合金块体相对密度受激光功率 (P)、扫描速度 (v) 及扫描间距 (h) 共同影响。 $P<200$ W 时, 成形过程能量不足导致粉末未完全熔化, 合金块体中存在大量未熔合孔隙; $P>400$ W 且 $v\leq 400$ mm/s 时, 合金块体中未熔合孔隙减少, 但出现少量匙孔。低 v 时, 气体易卷入熔池, 形成近圆形孔洞; 高 v 时, 合金块体则因能量不足产生未熔合孔隙。 $h<60$ μm 时, 熔池过度重叠能量累积, 合金块体相对密度下降; $h>60$ μm 时, 熔池区能量过低, 导致合金块体中出现分布规则的未熔合孔隙。

(3) SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金在重熔作用下形成了复杂的熔池形貌并有效减少了未熔合孔隙。合金呈现出无明显元素偏析、Ag 与 Zr 过饱和固溶的均匀组织, 其晶粒沿打印方向外延生长并形成 $\langle 001 \rangle // BD$

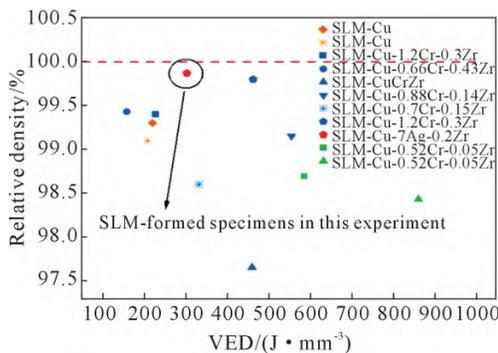


图 13 SLM 成形 Cu-Ag-Zr 合金和多种方式制备的铜及铜合金热导率与硬度的关系
Fig.13 Relationships between the thermal conductivity and hardness of SLM-formed Cu-Ag-Zr alloys and copper and copper alloys prepared via various methods

结构,且打印面晶粒尺寸显著细化;组织中小角度晶界占比高,具有较高的残余应力。

(4)通过 SLM 技术制造的高致密 Cu-Ag-Zr 合金块体,在固溶强化与位错强化的共同作用下,协同达成了较高的导热性能(252 W/(m·K))和力学性能(硬度 122.6 HV_{0.5})。

参考文献:

- [1] 蔡国飙,田辉,俞南嘉. 固液混合火箭发动机技术[J]. 载人航天, 2009, 15(1): 15-18.
CAI G B, TIAN H, YU J N. Hybrid rocket motor technology[J]. Manned Spaceflight, 2009, 15(1): 15-18.
- [2] 王莉. 我国液体火箭发动机的发展及其标准体系探讨[J]. 航天标准化, 2006(3): 23-26.
WANG L. Development of liquid rocket engines in China and discussion on its standard system[J]. Aerospace Standardization, 2006 (3): 23-26.
- [3] OGBUJI L. A table-top technique for assessing the blanching resistance of Cu alloys[J]. Oxidation of Metals, 2005, 63(5): 383-399.
- [4] 闻光远. 火箭发动机内衬 CuAgZr 合金时效析出行为及力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
WEN G Y. The ageing behavior and mechanical properties of CuAgZr alloy for combustion chamber liner in rocket engine [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [5] BITTNER F, YIN S, KAUFFMANN A, FREUDENBERGER J, KLAUB H, KORPALA G, KAWALLA R, SCHILLINGER W, SCHULTZ L. Dynamic recrystallisation and precipitation behaviour of high strength and highly conducting Cu-Ag-Zr-alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 597: 139-147.
- [6] SING S L, HUANG S, YEONG W Y. Effect of solution heat treatment on microstructure and mechanical properties of laser powder bed fusion produced cobalt-28chromium-6molybdenum[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 769: 138511.
- [7] WANG M, LI R, YUAN T, Chen C, ZHANG M, WENG Q, YUAN J. Selective laser melting of W-Ni-Cu composite powder: Densification, microstructure evolution and nano-crystalline formation[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2018, 70: 9-18.
- [8] GUO X, ZHANG L, ZHANG D, LI Y, ZHAO X, WANG E. Effect of Cr addition on the microstructure evolution, precipitation behavior and properties of Cu-Ag alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 894: 146186.
- [9] GUO L, ZUO P, ZHANG Z, ZHANG Q, ZHAO M, HOU X, WU J, ZHANG B. A Review of Cu-Ni-Sn alloys: Processing, microstructure, properties, and developing trends[J]. Materials, 2023, 16(1): 444.
- [10] JAFARI D, WITS W W. The utilization of selective laser melting technology on heat transfer devices for thermal energy conversion applications: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 91: 420-442.
- [11] JOHNSON T E, GAYNOR A T. Three-dimensional projection-based topology optimization for prescribed-angle self-supporting additively manufactured structures [J]. Additive Manufacturing, 2018, 24: 667-686.
- [12] DEBROY T, WEI H L, ZUBACK J S, MUKHERJEE T, ELMER J W, MILEWSKI J O, BEESE A M, WILSON-HEID A, DE A, ZHANG W. Additive manufacturing of metallic components-process, structure and properties[J]. Progress in Materials Science, 2018, 92: 112-224.
- [13] 陈兴宇,李昊,陈乔雨,徐海升,谢凡轩,李正,黄田野,关凯,尹作为,郝亮,殷杰. 激光增材制造铜铬钨合金研究进展:成形行为、微观组织和综合性能(特邀)[J]. 中国激光, 2024, 51(4): 149-167.
CHEN X Y, LI H, CHEN Q Y, XU H S, XIE F X, LI Z, HUANG T Y, GUAN K, YIN Z W, HAO L, YIN J. Recent progress in laser additive manufacturing using copper-chromium-zirconium alloys: Formation, microstructure, and comprehensive properties[J]. Chinese Journal of Lasers, 2024, 51(4): 149-167.
- [14] TANG X, CHEN X, SUN F, LI L, LIU P, ZHOU H, FU S, LI A. A study on the mechanical and electrical properties of high-strength CuCrZr alloy fabricated using laser powder bed fusion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 924: 166627.
- [15] WU M W, HU Z F, YANG B B, TAO Y, LIU R P, MA C M, ZHANG L. Additive manufacturing of Cu-Al-Mn shape memory alloy with enhanced superelasticity[J]. Rare Metals, 2023, 42(12): 4234-4245.
- [16] MA Z, ZHANG K, REN Z, ZHANG D Z, TAO G, XU H. Selective laser melting of Cu-Cr-Zr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154350.
- [17] SALVAN C, BRIOTTET L, BAFFIE T, GUETAZ L, FLAMENT C. CuCrZr alloy produced by laser powder bed fusion: Microstructure, nanoscale strengthening mechanisms, electrical and mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 826: 141915.
- [18] 张莎莎,张宝鹏,张文奇,杨欢庆,郑伟,王云,彭东剑,朱海红. 激光选区熔化成形高铜合金致密化行为及其组织性能[J]. 中国激光, 2022, 49(16): 1602005-1602010.
ZHANG S S, ZHANG B P, ZHANG W Q, YANG H Q, ZHENG W, WANG Y, PENG D J, ZHU H H. Densification behavior and microstructure of high strength and high conductivity copper alloy fabricated by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(16): 1602005-1602010.
- [19] JADHAV S D, DADBAKSH S, GOOSSENS L, KRUTH J P, HUMBEECK V J, VANMEENSEL K. Influence of selective laser melting process parameters on texture evolution in pure copper[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 270: 47-58.
- [20] ROBINSON J, ARJUNAN A, STANFORD M, LYALL I, WILLIAMS C. Effect of silver addition in copper-silver alloys fabricated by laser powder bed fusion in situ alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857: 157561.
- [21] HUANG W, ZHANG W, CHEN X. Effect of SLM process parameters on relative density of maraging steel (18Ni-300) formed parts [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 774(1): 12027.
- [22] LYU G, FENG Y, WANG R, PENG C, WU X. Microstructure evo-

- lution and mechanical properties for rapidly solidified Cu-3Ag-0.5Zr alloy during isothermal compression[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 800: 140198.
- [23] JADHAV S D, GOOSSENS L R, KINDS Y, HOOREWEDER B V, VANMEENSEL K. Laser-based powder bed fusion additive manufacturing of pure copper[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 42: 101990.
- [24] GUAN P, CHEN X, LIU P, SUN F, ZHU C, ZHOU H, FU S, WU Z, ZHU Y. Effect of selective laser melting process parameters and aging heat treatment on properties of CuCrZr alloy[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(11): 1165c1.
- [25] WANG Q, ZHANG Y, WANG K, LIU S, ZHANG X, SHAO H. Effect of process parameters and heat treatment on the microstructure and properties of CuCrZr alloy by selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 857: 144054.
- [26] YANG X, QI Y, ZHANG W, WANG Y, ZHU H. Laser powder bed fusion of C18150 copper alloy with excellent comprehensive properties [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 862: 144512.
- [27] WALLIS C, BUCHMAYR B. Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 744: 215-223.
- [28] LI J, KUAI Z, LI Z, LIU B, CHEN Y, LU S, NIE Y, YANG Z. Effects of process parameters on the relative density and properties of CuCrZr alloy produced by selective laser melting[J]. *Metals*, 2022, 12(5): 701.
- [29] 李超, 孟冬雪, 牛金豪, 赵永峰, 杜君莉, 王朝华, 朱华, 王章洁. 激光粉末床熔融制备 WC 增强 Cu 基复合材料[J]. *特种铸造及有色合金*, 2025, 45(8): 1205-1213.
- LI C, MENG D X, NIU J H, ZHAO Y F, DU J L, WANG C H, ZHU H, WANG Z J. Fabrication of WC reinforced Cu matrix composites by laser powder bed fusion[J]. *Special Casting & Non-ferrous Alloys*, 2025, 45(8): 1205-1213.
- [30] LUPI G, POULIN M, GOBBER F, GRANDE M A, CASATI R. Improving laser powder bed fusion processability of pure Cu through powder functionalization with Ag[J]. *Powder Technology*, 2024, 444: 120044.
- [31] SONG X, ZHANG Y. Progress of high-entropy alloys prepared using selective laser melting[J]. *Science China Materials*, 2023, 66(11): 4165-4181.
- [32] GUAN J, JIANG Y, ZHANG X, CHONG X. Microstructural evolution and EBSD analysis of AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser remelting[J]. *Materials Characterization*, 2020, 161: 110079.
- [33] ZHOU X, LI K, ZHANG D, LIU X, MA J, LIU W, SHEN Z. Textures formed in a CoCrMo alloy by selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 631: 153-164.
- [34] MAO Z, ZHANG D Z, JIANG J, FU G, ZHANG P. Processing optimisation, mechanical properties and microstructural evolution during selective laser melting of Cu-15Sn high-tin bronze[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 721: 125-134.
- [35] 王纪兵. 激光增材制造 Cu-15Ni-8Sn 合金的组织调控及强化机制的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- WANG J B. Research on microstructural modification and strengthening mechanisms of laser additive manufacturing Cu-15Ni-8Sn alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.
- [36] ZHANG F, WU D, HE J. The roles of grain boundaries in thermoelectric transports[J]. *Materials Lab*, 2022, 1(1): 220012-220016.
- [37] 黄海友, 王伟丽, 刘记立, 谢建新. 高性能 Cu 基形状记忆合金组织设计研究进展[J]. *中国材料进展*, 2016(11): 16-20.
- HUANG H Y, WANG W L, LIU J L, XIE J X. Progress in structure design of high performance Cu-based shape memory alloys[J]. *Materials China*, 2016(11): 16-20.
- [38] YAP C Y, CHUA C K, DONG Z L, LIU Z H, ZHANG D Q, LOH L E, SING S L. Review of selective laser melting: Materials and applications[J]. *Applied Physics Reviews*, 2015, 2(4): 041101.
- [39] 宋练鹏, 孙伟, 尹志民. Ag 和 Zr 对 Cu-Ag-Zr 合金组织和性能的影响[J]. *金属热处理*, 2006(8): 46-48.
- SONG L P, SUN W, YIN Z M. Effects of Ag and Zr on microstructures and properties of Cu-Ag-Zr alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2006(8): 46-48.
- [40] HUANG J, YAN X, CHANG C, XIE Y, MA W, HUANG R, ZHAO R, LI S, LIU M, LIAO H. Pure copper components fabricated by cold spray (CS) and selective laser melting (SLM) technology[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 395: 125936.
- [41] LI H, JIE J, CHEN H, ZHANG P, WANG T, LI T. Effect of rotating magnetic field on the microstructure and properties of Cu-Ag-Zr alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 624: 140-147.
- [42] 肖世玲, 尹志民, 宋练鹏, 李杰. 热处理工艺对 Cu-Ag 和 Cu-Ag-Zr 合金性能的影响[J]. *中南工业大学学报(自然科学版)*, 2003(1): 49-53.
- XIAO S L, YIN Z M, SONG L P, LI J. Influence of heat treatment on the properties of Cu-Ag and Cu-Ag-Zr alloys[J]. *Journal of Central South University of Technology (Natural Science Edition)*, 2003(1): 49-53.
- [43] 任秀峰, 阴中炜, 邓太庆, 陈永来, 涂罡. Cu-Ag-Zr 合金的组织与性能优化[J]. *航空材料学报*, 2014, 34(6): 40-46.
- REN X F, YIN Z W, DENG T Q, CHEN Y L, TU G. Optimization of microstructure and properties of Cu-Ag-Zr alloy[J]. *Journal of Materials for Aeronautics*, 2014, 34(6): 40-46.
- [44] 肖世玲. Cu-Ag-Zr 合金组织与性能[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- XIAO S L. Microstructure and properties of Cu-Ag-Zr alloys[D]. Changsha: Central South University, 2004.

(责任编辑:李亚敏)