摘 要

本文采用连续定向凝固技术－热型连铸方法成功制备了 Φ8 的亚共晶 Cu-1.0Cr 自生复合材料连续线材，探讨了凝固工艺参数的选择及其对 Cu-Cr 自生复合材料试样表面质量的影响；利用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、图像分析技术等多种分析测试手段，考察并对比了体积凝固(退火态)与连铸态试样的组织形貌特征、演变过程以及两相生长机制的多方面的凝固特性，并且明确凝固参数与凝固组织的对应关系；研究了 Cu-Cr 自生复合材料线材的常温力学性能，探讨了该材料的断裂特征和断裂机制，利用微欧计测量试样的电阻，对其导电性能本质及与凝固参数之间的关系进行了分析探讨，实验成果与结论表明：

通过理论分析和实践操作得出了最佳工艺参数，且制备出了表面质量良好的棒材。亚共晶Cu-Cr合金具有一定的结晶温度范围，在本实验中，铸型前沿存在固液两相（糊状区）共存区域，固液两相区域的液/固液界面和固液/固相界面的位置控制对铸棒表面质量的好坏有着重要的影响。在线材制备过程中出现了表面裂纹、冷隔、轴向沟槽条纹、波状弯曲、拉断等宏观缺陷，主要为工艺参数搭配不当所致，可以通过调整参数使之消除。

亚共晶Cu-1.0Cr自生复合材料连铸态组织表现为：初生α相和（α+β）共晶组织混合相间组织，（α+β）共晶组织与初生α相均匀相间、平行于凝固方向生长，最终呈长/短纤维状排列。组织经过宏观晶粒淘汰演化，稳定凝固阶段的所有晶粒沿(200)晶面及[100]最优取向一致生长。随着凝固速率的提高，凝固界面形态的演化，在速率保持稳定后会出现平面晶组织——胞晶组织——胞/枝状晶——粗树枝晶组织——细树枝晶组织等一系列的形貌变化。初生α相的一次胞/枝晶间距λ_1随凝固速率的增大呈现先增大后减小的趋势，λ_1大小的调整由“分枝”、“淹没”两种机制来共同作用；共晶组织的数量呈现单调递减趋势。（α+β）共晶组织受到初生α相形貌影响而且还受到凝固前沿热场、溶质分布以及生长空间等因素的影响。Cr元素在晶界处偏析量最大，宏观上为正偏析，并且随着凝固速率的增大，胞/枝晶间Cr元素偏析程度降低；β-Cr相由共晶反应生成，其与共晶中的α相一起构成强化相达到强化作用。

连铸态 Cu-Cr 自生复合材料试样具有良好的塑性性能、强度及小的屈强比，但其指标参数都随凝固速率的增加而增加；该材料具有良好的二次加工能力。凝固速率没有改变试样的断裂形式，但引起了特征尺寸的变化；拉伸断口上分布着大量的韧窝，韧窝通过撕裂棱相互连接起来；随着凝固速率的增加，韧窝的尺寸均匀、细小密集，并且具有一定的方向性，在韧窝内壁发现大量的滑移线及二次裂纹。滑移为试样变形的主要机制；在滑移发生的同时试样的断裂部位附近还出现了表面转动现象。连铸态 Cu-Cr 自生复合材料试样的导电性能随着凝固速率的增加呈现增大趋势，这主要因为试样内部组织在沿电流传输方向逐渐挺直、平滑，减少了横向晶界，并且没有空洞、气泡等缺陷的干扰；材料制备的工艺、参数对试样的导电性能具有一定的影响。

关键词： Cu-Cr 自生复合材料； 连续定向凝固；微观组织形貌；力学性能；导电性能

ABSTRACT

In this paper. hypoeutectic Cu-1.0Cr in-situ composites wires were prepared perfectly by continuous unidirectional solidification & heated-mould continuous casting method. Selection and effect of solidification parameters on the surface quality of Cu-1.0Cr in-situ composites wire were discussed. The properties of microstructure characteristics , morphology evolution and mechanism of two phases growth in the normal solidification samples and continuous casting samples were researched and compared, by means of optical microscope(OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) , X-ray Diffraction (XRD) and image analysis technique etc, and relationship of parameters and microstructure was established. Mechanical property of under room temperature was tested , and fracture characteristics and fracture mechanism were researched; Electric resistance of continuous casting sample is tested with microhmmeter and the relationship between solidification processing controlling and the essence of conductivity was analyzed for Cu-Cr in-situ composites wire. The main subjects and conclusions are as follows:

The optimal parameters were obtained by theoretical analyse and practical operation , and the sample with good surface quality was prepared with the optical parameters. In this test, there was a solid-liquid mixing zone (pasty zone) in the front of the mould because of broad field of temperature for hypoeutectic Cu-Cr alloys solidification. It's important to control the position of liquid phase interface and solid phase interface of the zone for surface quality of the bar. In the processing, some defects appeared on the surface of the wire such as crack, cold lap, axial groove, caving wave, abruption etc .These defects could be slaked by adjusting the parameters.

It's found that the microstructures of the hypoeutectic Cu-1.0%Cr in-situ composite were made up of primary α phase and eutectic (α+β), which arrayed by each other and regular along the directional orientation as long or short fiber forms. The microstructures grew along the (200) crystal plane with [100] orientation after the

microstructure's evolution. The primary α phase underwent a series of change from plane front, cystiform, cystiform & dendrite, thick dendrite to thin dendrite after rate is steady , with the increase of solidification rates and the interface morphology evolution . The 1st dendrite space (λ_1) is increasing initially and then reducing with solidification rates increasing , whose dimension is answered for "bifurcation" and " submersion" mode, but eutectic content always reduces. Not only thermal field, solute distribution and space of the front edge for solidification but also the primary α phase have effects on eutectic (α+β) growth. There was the maximal aliquation of Cr, normal segregation , which reduce with the solidification rates creasing. (β-Cr) phase is formed from eutectic reaction . (β-Cr) phase play a role of strengthening together with the primary α phase of the eutectic.

The samples of continuous casting have good plastic property , strength, and less yield ratio, which increase with the solidification rates increasing, and good ability of secondary machining. There is no change of fracture form but the size because of the solidification rates changing. Lots of toughness nests lie in the nick, which are connected each other by tearing edges and become uniform ,smaller, dense, directional with the solidification rates increasing. It is found that there are more glide lines and the second cracks on the inwall of toughness nests. Sliding is the major factor of the sample's deforming, but surface turning appear close to the field of failure. The conductivity of continuous casting is better because there are less transverse crystal boundary ,smooth and straight microstructures and no cavity and inner vesicle in the sample, in fact, the optimal parameters and processes are effective on the conductivity of the continuous casting bar.

Keywords: Cu-Cr in-situ composites; continuous unidirectional solidification; microstructure ; mechanical property; electrical conductivity

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

自上世纪 70 年代以来，电气化铁路发展十分迅速，特别是近年来，高速铁路运输取得了令人瞩目的进步，现今列车速度达 300km/h 甚至 515km/h（法铁 TGV），成为今天的世界纪录。接触导线(Contact Cable)，是电气化铁路、工矿电机车等用滑接馈电线的总称；随着电气化铁路运行向中、高速发展，首先要求加大接触线的悬挂张力，提高接触网的稳定性、波动传播速度，改善机车受流质量，因此要求接触线在具有良好导电性的同时，还应有高的强度[1]。

目前，国外电车线的接触线材主要采用铜及铜基材料。此类铜基材料有银铜、锡银铜、锡铜、铬铜和镁铜等；其中，Cu-Ag 合金导线在德国已经通过了试验，并已投产，其标准也得到了国际上的认可。在铜中加入合金元素后，一般都会使材料导电率降低，通常为 60%-75%（IACS），只有含银的铜基合金材料接触导线其导电率与纯铜相近，可以达到 97%（IACS）以上。加入少量 Cd 之后导电率虽下降约 10%，但其耐磨性可提高 30%-40%，在铜中加入少量 Sn 之后导电率虽下降约 20%，寿命可提高 40%左右。我国的 CTHA120 (TB/T2821-1997)其性能与德国 DIN43141 Ris 型银铜接触线相当，这类线在德国 Re250 型接触网中已使用，时速可达 250km/h，适宜于低速，准高速电气化铁路。我国自行研制的 0.04Ag-0.07Sn-Cu 铜合金接触线抗拉强度和导电率分别达 409Mpa 和 90%IACS，目前在铁道部科学研究院京东环行试验场挂线试运营，运行速度可达 180-200km/h。日本采用含 0.3%Sn 的锡铜接触线，我国开发的 CTHC-120 (TB/T2821-19) 抗拉强度和导电率分别为 360Mpa 和 70%IACS，此类接触线可用于 200Km/h 以下的接触网中[2,3,4]。但是，目前国内铁路的电车线主要是纯度较高的纯铜导线，纯铜具有高传导性(导热性、导电性)、易于成型和良好的耐蚀性等特征而引人注目，并得到广泛的应用。这种导线虽然导电率很高，但因其单纯依靠冷作硬化（轧制、挤压、锻造、拉拔等手段）来提高强度，效果往往有限，使得这类电车线强度不高；而且，随着时间的推移，由于自然时效作用的影响，其力学强度将会逐渐减小，特别在大载荷电流通过时产生的热效应作用下，强度衰减更加显著。由于纯铜的抗软化温度低，耐热性能差，强度低，特别是高温强度低，其综合性能已不能满足科学技术日益发展对材料的特殊要求[5]。在铜中加入少量的银、铬等元素，在导电率下降甚少的情况下，显著提高合金的高温力学性能和软化温度，是当前铜合金研究的主要方向之一。目前，我国电力线路每 10 年全部更换，

每年还必须进行检修，因线路有效运行率降低造成整体运输效率降低所造成的损失是很大的。因此，为适应我国高速电气化铁道的需要，研制开发具有高导高强的铜合金接触网系统，将在降低运输成本、提高运输效率、节约开支等方面为我国高速电气化的发展做出贡献。

开发铜基材料遇到的问题是材料的导电性与强度难以兼顾的矛盾，即导电率高则强度低，强度的提高是以损失导电率为代价。现阶段的铜基材料的接触导线主要运用上引法以及连铸连轧法制备，利用加工硬化(变形率一般不小于 75%)，同时辅助以固溶强化、析出强化、过剩相弥散强化、细晶强化等其他强化手段。但是采用轧制、锻造和多道次拉拔等塑性变形方法造成大变形量，形成高密度位错、孪晶、空位，阻碍了晶粒的滑移，从而使合金得到强化，这是以损害导电率为代价的。因为声子、杂质、溶质原子、空位、位错和晶界对电子的散射作用的综合效应，使铜基材料的电阻率增大[6,7]。近年来，自生复合（定向凝固共晶自生复合、塑性变形自生复合等）铜基材料接触导线已经被人们所重视，通过单向散热控制凝固组织的方向性，从而改变材料的微观组织结构以改善合金的力学性能；或者大变形量塑性变形改变增强相的形态，以及改变增强相的尺寸及其间距、空间排列，得到纤维增强复合材料。Cu-Cr 自生复合材料是其中的一种[8]。

本文正是以 Cu-Cr 自生复合材料为研究对象，依据材料自生复合原理，运用连续定向凝固技术－热型连铸方法控制线材的制备过程，使铜基体和强化相在凝固过程中形成定向、相间、整齐排列的自生复合材料，从而充分发挥铜基体的高导电性和纤维状第二相的强化作用，达到综合提高接触导线性能的目的。热型连铸方法制备 Cu-Cr 自生复合材料线材是一种有益的尝试，此项技术的研制成功将为我国高速铁路接触导线的国产化作技术上的基础准备工作。

1.2 Cu-Cr 自生复合材料的研究现状

Cu-Cr 自生复合材料是通过一定的制备工艺手段，使铜合金内部原位生成增强相，与基体铜一起构成复合材料。Cu-Cr 自生复合材料具有优良的综合物理性能和力学性能，可广泛用于电气电子、军工、建筑、机械、运输等行业。Cu-Cr 自生复合材料具有良好的导电性能和高弹性特征，可替代铍青铜作为理想的弹性元件；并且其拥有高强度、高塑性及优良导电性能，可用作集成电路的引线框架材料；此外，还可用于滚焊机的电极、触头材料、电枢、高速涡轮发动机的转子、架空导线等。鉴于其广阔的应用前景，近年来有关 Cu-Cr 自生复合材料的研究已经引起了众多学者的兴趣[9-17]。

目前 Cu-Cr 自生复合材料的制备方法主要有以下几种方法：塑性变形法、快速凝固

法、定向凝固法。

1.2.1 塑性变形方法

塑性变形制备 Cu-Cr 自生复合材料的原理是：往铜中加入过量的合金元素 Cr，过量元素 Cr 以单相形式、呈枝晶状结构存在于凝固态合金中，经过大变形量塑性变形，使枝晶状结构转变成为一种能有效地阻止位错运动的纤维结构，从而使合金成为纤维增强复合材料。图 1-1 为塑性变形制备的 Cu-15%Cr 自生复合材料微观组织[10]，Cu-Cr 合金经过大变形量塑性变形后被拉长而形成的纤维组织。

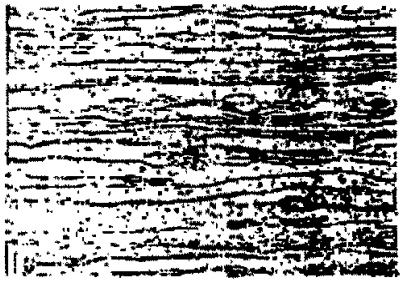
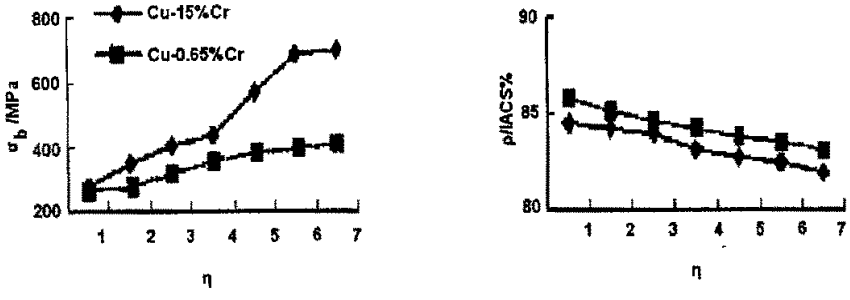


图 1-1 塑性变形 Cu-15%Cr 的显微组织

Fig.1-1 Microstructure of as-processe Cu-15wt%Cr in-situ composite

图 1-2 是塑性变形 Cu-15%Cr 自生复合材料和 Cu-0.65%Cr 合金在不同断面收缩系数 η(η=A_0/A_a，A_0 为初始断面积；A_a 为变形后的断面积)与抗拉强度、导电率的关系曲线。由图可知， Cu-Cr 自生复合材料的纤维强化作用明显，其纵向导电性能基本保持很高水平。



（a）抗拉强度　　（b）导电率

图 1-2 Cu-15wt%Cr 自生复合材料和 Cu-0.65%Cr 的抗拉强度和导电率随断面收缩系数 η 的变化

Fig.1-2 Variation of tensile strength and electrical conductivity withηfor Cu-15wt%Cr in-situ composite and Cu-0.65%Cr alloy

近年来，对于塑性变形法制备 Cu-Cr 自生复合材料的研究仅限于 Cr 浓度较低的纤维形貌上，对 Cr 浓度较高、多组元的研究还没见报道。有关塑性变形 Cu-Cr 自生复合材料的重点研究方向为：

(1) 解决增强体的尺寸、间距、形态控制问题；

(2) 解决固溶进铜中的合金元素导致导电性恶化问题；

(3) 以优化综合性能为目标的添加元素选择问题；

(4) 各阶段的热力学、动力学机理的理论研究。

1.2.2 快速凝固方法

快速凝固法制备 Cu-Cr 合金不同于塑性变形复合材料法和定向凝固技术，其原理是：通过提高冷却速度或凝固速率(G_L 一定时)来扩展溶质原子在基体中的固溶度极限，使原来在基体中很少溶解或几乎不溶的元素能大量溶入固溶体中，然后依靠时效手段得到细小弥散的第二相分布，实现材料强度的提高并保证良好综合性能，其主要强化手段是颗粒弥散强化。除此之外，通过快速凝固，在一些合金中可获得常规条件下不存在的中间相，可以改善合金性能提供一定的条件。这种工艺可改变中间相的结构和性能，使以中间相为基体的合金得以走上实用阶段；而且，在一定条件下，快速凝固可得到非晶或准晶结构，是制造金属玻璃和准晶体的有效途径。近年来，英、美等国相继开展了这方面的研究[11,12,13]，我国学者在这方面的成果也初见报道[14,15]。研究表明，采用快速凝固方法制备 Cu-Cr 合金，可使 Cr 在 Cu 中的固溶度从原浓度极限 0.65%Cr 提高到最高为 3.3%Cr[16,17]。快速凝固后进行时效处理，产生大量细小、弥散的析出相，弥散强化效果增强。就导电率而言，由于固溶态的铬原子对合金的电阻率影响较大，使得快速凝固的铜铬合金因固溶度增大而电阻率增加。但是在时效过程中，随着合金元素的析出降低了固溶态的铬含量，从而使合金的导电率得到一定程度的恢复。

表 1-1[9]表明快速凝固 (RS)相对于常规固溶处理 (CSIT)及纯铜的强度、硬度、导电率优势。

表 1-1 纯铜和 Cu-0.8%Cr 合金 CSIT 处理、 RS 处理的性能对比

状态	显微硬度/HV	抗拉强度/MPa	导电率/%IACS
Cu(RS)(773K,1h)	101	203	96
Cu-0.8%Cr(RS)(773K,0.5h)	185	478	76
Cu-0.8%Cr(CSIT)(773K,0.5h)	126	350	80

快速凝固技术制备 Cu-Cr 合金的主要优点在于：

(1) 形成的共晶组织弥散、细密，冷速进一步提高时有大量初晶的亚共晶或过共晶可能形成包状结构，通过时效后增强相颗粒细小、分布均匀，时效析出的颗粒大多与基体间保持共格关系，产生所谓的“共格强化效应”。

(2) 由于快速凝固时，铜基体固溶体内 Cr 的高度饱和、组织的弥散度增加以及点缺陷、内应力增加等原因，使得材料强度大幅度提升：其抗拉强度比铸态合金高一倍左右。

(3) Cr 在铜基体中固溶度大幅度增加，在时效过程中，该元素的大部分都会析出，导电率也基本得到恢复。

快速凝固技术制备 Cu-Cr 合金的研究已有十多年历史，目前单辊旋铸急冷技术较为

成熟，但其产品有规格上的局限性，应用范围较窄，无法生产异型截面、大断面产品。因此，设备的不断改进、添加元素对性能的进一步提高、工艺 (特别是时效工艺)的进一步优化等是快速凝固制备 Cu-Cr 系合金的研究重点。

1.2.3 定向凝固方法

定向凝固制备 Cu-Cr 自生复合材料是指：借助于控制共晶合金的凝固特性，通过一定的定向凝固工艺，使其形成基体相与增强相沿特定方向均匀、相间、整齐排列的自生复合显微组织结构，从而使材料既沿导电方向保持铜基体相的导电特性，又获得纤维相的强化作用，而材料的强度主要取决于纤维的强度及体积分数。利用该方法进行铜基材料的制备，具有以下优点：

(1) 均匀、定向排列的第二相纤维使第二相强化作用得到最大发挥；第二相是在凝固过程中析出，两相界面结合强度高，有利于应力从基体向纤维传递；两相是在高温接近热力学平衡条件下缓慢生长而成，界面处于低能面状态，因而具有良好的热稳定性。因此自生复合材料机械性能高且稳定性好；

(2) 自生复合材料电导率具有各向异性，当电流方向与纤维排列方向一致时，可有效地增加材料的电导率；纤维在凝固过程中自动形成，避免了大塑性变形对导电性能的不良影响；而且自生复合材料无人工复合材料中常常存在的诸如复合技术、界面润湿、化学反应或相容性等不足，提高了材料的完整性，这些都减小了铜电导率降低的程度。

(3) 纤维分布较均匀，不会造成人工结合时的污染和损伤等。特别提到的是无须使用价格昂贵的纤维，因而具有独特的优越性。并且定向凝固方法易于与连续铸造相结合，可大幅度降低铜合金材料的生产成本，特别适于如各种电线电缆铜材的制造。

(4) 定向凝固方法可以与连续铸造技术相结合，从而大幅度降低制造成本。在 80 年代初，日本的大野笃美教授首次把定向凝固技术和连铸技术相结合，发明一种称之为 Ohno Continuous Casting(OCC)的铸造新方法[18]。目前，以 OCC 法为基础，可用于制备铜单晶及铜基自生复合材料的上引连续铸造机的研制工作也在进行之中。但由于定向凝固对温度梯度控制要求严格，对设备要求相对较高，因而离大截面的铜基材料的规模化生产还有一定距离，其研究工作还主要集中在实验室阶段，只有部分工艺和所制备的材料进入试用阶段。

虽然一些学者以导电方面的应用为主要目的设计并制备了 Cu-Cr 自生复合材料，并对其性能进行了研究，然而，这一领域的探索还处于起步阶段，还有诸多尚未认识清楚的方面，例如对其凝固特性、组织的形成及其综合性能方面的研究和探讨还很少，具体

如下：

1) 凝固参数对凝固组织影响的规律

凝固速率和温度梯度是定向凝固过程中两个重要参数，两者的共同作用影响着凝固界面形态，从而影响凝固组织的形貌。Cu-Cr 合金的共晶组织为规则共晶，定向凝固时在凝固前沿共同耦合长大，可以看作是在一个方向上无限延伸的组织。依据界面稳定性理论，当固液界面为稳定的平面时，比较容易获得规则组织；而当凝固界面失稳时，两相耦合生长将被破坏，各相离异生长并出现侧向分枝，导致树枝状组织的形成。因此，控制定向凝固参数对复合组织的形成是非常重要的。

2) 组织结构的形成规律

描述二元共晶合金系的定向凝固过程中复合组织形成规律的出发点是“竞争生长”，即：在定向凝固过程中，初生相和共晶体的生长是一个相互竞争选择的过程。α 枝晶、β 枝晶和 α-β 共晶在一定的过冷度下，生长速度是不同的，生长速度与合金成分、过冷度有关。对于规则共晶，在共晶成分范围内两个共晶相的共同生长要快于初生相的单独生长，从而形成全部的共晶组织。如果共晶中的两相的熔化熵很不一样，则具有较小熔化熵的初生相比共晶体的生长速度高，相应得到的组织就是初生枝晶和枝晶间共晶的混合物，则初生枝晶的生长必然影响到共晶的生长。而在共晶共生区发生偏离的情况下，对于过共晶合金，在较高的过冷度条件下，也有可能形成 α 相枝晶组织。所以，基于竞争生长机制，有必要探讨组织结构的形成规律，才能通过组织结构的控制实现最佳的组织构成。

3) 增强相的形态及其分布规律

根据 Jachsen 和 Hunt 的几何界面积计算得出 $\beta_{共晶}$以棒状形态生长，对复合材料的强化方式主要为纤维增强机制。$\beta_{初生}$生长形态是由相的本性决定，同时也受凝固条件的影响。若 $\beta_{初生}$受定向传热的影响较弱，就可能以枝晶状或颗粒状等形态出现，其分布状态可能是被排斥而偏聚在晶粒边界或者被捕捉而分布在基体中，其强化方式可能表现为颗粒增强机制；若 $\beta_{初生}$受定向传热的影响较强，就可能平行于热流方向以纤维状形态出现，其强化方式就可能是纤维增强机制。可见，强化机制取决于 β 相形态的变化，最终反映到材料宏观性能的差异。目前，对于 β 相的形态以及分布机制的研究还未见报道。对这一方面的研究不仅可填补目前研究的空白，更能为获得最佳组织形态的复合材料、改善材料性能提供有力的理论指导。

1.3 定向凝固

1.3.1 定向凝固理论

定向凝固是使金属或合金熔体在凝固时晶粒定向生长的一种工艺方法：在凝固过程中采用强制手段，在凝固金属和未凝固金属熔体中建立起特定方向的温度梯度，从而使熔体沿着与热流相反的方向，按要求的结晶取向进行凝固的技术[19]。这一个是在外部强加的正温度梯度下的凝固过程，其热流方向与内部组织生长方向相反。

目前，定向凝固理论已经有了很大的发展和深入，随着 Chalmers 等[20,21]的对成分过冷理论阐述及 Mullins 等[22]对界面稳定动力学理论(MS 理论)的研究，介于以上的基础研究，人们对亚共晶合金定向凝固过程中初生相的凝固理论研究也有了进一步的认识，主要包括以下两方面：

(1) 凝固界面形态

金属凝固界面按形态可分为平面状、胞状、树枝状界面，其中，平界面是稳定形态，枝晶界面是不稳定形态，胞状界面则是介于两者之间的过渡形态，亚共晶合金的初生相生长界面形态也是类似。固-液界面形态及其稳定性在很大程度上决定了金属凝固及生长方式，成为现代凝固理论研究的一个重要内容。

1953 年，Tiller 和 Chalmers 等人发现合金凝固中固液界面前沿的溶质富集产生的成分过冷是导致平界面失稳的根本原因，首次提出了成分过冷理论和界面稳定性的概念，建立了标志现代凝固理论开端的成分过冷理论，其平界面临界稳定性的成分过冷判别式为：

$$\frac{G_L}{V}=\frac{mC_O(k_O-1)}{k_O D_L} \tag{1-1}$$

式中，G_L是液相温度梯度，V是界面生长速率，m是液相线斜率，C_0是合金平均成分，k_0是平衡溶质分配系数，D_L是溶质在液相中的扩散系数。

1964 年，Mullins 和 Sekerkaz 针对成分过冷理论存在的不足[23, 24]，在准稳态假设基础上，通过线性稳定性分析，建立了包括界面张力因素和固液相传热、传质上的差异等影响低速平界面稳定性因素的严格的界面稳定性理论(简称 M-S 理论)，其数学推导出 MS 理论判别式为：

$$S(\omega)=-T_m\Gamma\omega^2-\frac{1}{2}(g_S+g_L)+m_L G_C\left(\frac{\omega^*-V/D_L}{\omega^*-V/D_L(1-k_0)}\right) \tag{1-2}$$

式中，$\Gamma = \gamma / \Delta S$，$g_S = (k_S / \bar{k}) G_S$，$g_L = (k_L / \bar{k}) G_L$，$\bar{k} = \frac{1}{2}(k_S + k_L)$，

$$\omega^* = (V / 2D_L) + [(V / 2D_L)]^2 + \omega^2]^{\frac{1}{2}}。$$

MS 理论指出，固液界面的稳定性取决于$S(\omega)$的符号。当$S(\omega) > 0$时，界面不稳定；当$S(\omega) \le 0$时，界面就稳定。由式(1-2)可知，正的温度梯度、不足的界面扩散和界面能对界面稳定性有贡献作用。

M-S 理论扩充和发展了成分过冷理论，不但在低速条件下忽略界面张力的稳定化效应和固、液相之间传热、传质上的差异时能回到成分过冷理论，而且在快速凝固过程中也得到了广泛的应用，并预言了绝对稳定性这一全新的现象，给出了定量的判据：

$$A \equiv \frac{V}{D_L \Delta T_0 / k_0 \Gamma} = 1 \quad 或 \quad V_a = \frac{D_L \Delta T_0}{k_0 \Gamma} \tag{1-3}$$

式中，V_a为固液界面达到绝对稳定性的临界凝固速率，A 称为绝对稳定性常数或无纲量速率，ΔT_0为平衡结晶温度间隔。从式(1-3)可知，使界面达到绝对稳定的临界速率 V_a与温度梯度无关，这种绝对稳定性是界面能的稳定化作用完全克服溶质扩散的不稳定化效应出现的新现象。对于金属合金，V_a值一般为 1m/s 的数量级。

(2) 凝固组织形态转变

M-S 界面稳定性理论比较全面的考虑了凝固过程溶质场、温度场及界面能等因素对成分过冷判别式的综合影响，并成功地预言了：随着生长速度的提高，固液界面形态将经历从平界面→胞晶→树枝晶→胞晶→带状组织→绝对稳定平界面的转变。

a.、平胞转变

根据成分过冷理论，由式（1-1）可得出，平胞转变的临界速率：

$$V_{CD} = \frac{G_L D_L}{\Delta T_0} \tag{1-4}$$

b、胞/枝转变

胞/枝转变的实质是原来稳定的胞状晶侧面失稳的结果。目前关于胞/枝转变的条件都是从尖端扩散场的分析中间接推断。Kurz 和 Fisher[25]在分析一次间距和尖端半径模型时，由于尖端行为在 $Vc > Vc / k_0$和 $Vc < Vc / k_0$的两个区域完全不同，认为这种不同的尖端行为反映了胞晶和枝晶的区别，因此提出了 $Vtr = Vc / k_0$为胞/枝转变的条件：

$$V_{tr}=\frac{V_C}{k_0}=\frac{G_L D_L}{\Delta T k_0} \tag{1-5}$$

Trivedi[26]提出了胞/枝转变的最小 Peclet 数判据，即胞/枝转变出现在按 Trivedi 稳定扩散场模型计算的最小 Peclet 数处：

$$V_{tr}=V_p \tag{1-6}$$

按该模型确定的 V_{tr} 稍大于 V_c/k_0 。

c、枝/胞转变

随着 V 的进一步提高，将发生枝/胞转变，耿兴国等[27]根据 Trivdi 模型简化的柱形界面稳定条件，得出：

$$V_{DC}=\left[\frac{j^2\sigma^{\#}}{8(1-k_0)^2}\right]\left(\frac{\Delta T D_L}{\Gamma}\right) \tag{1-7}$$

其中： j 是晶体结构决定的对称性参数，对于立方晶体 j=6；

$\sigma^{\#}$是缪勒-克鲁姆哈尔的边缘稳定性判据临界值，范围在 0.018-0.025；

Γ 是吉布斯-汤姆逊参量；

式(1-7)的计算结果与 Al-Mn 合金已有的实验结果进行了对照，结果基本吻合。

毛协民等[28]则给出了无侧枝生长的时空条件判据：

$$4.1\left(\frac{D_L \Gamma G_L^{\ 2}}{\Delta T_0 k_0 V \Delta T'^2}\right)^{\frac{3}{8}} \geq 1 \tag{1-8}$$

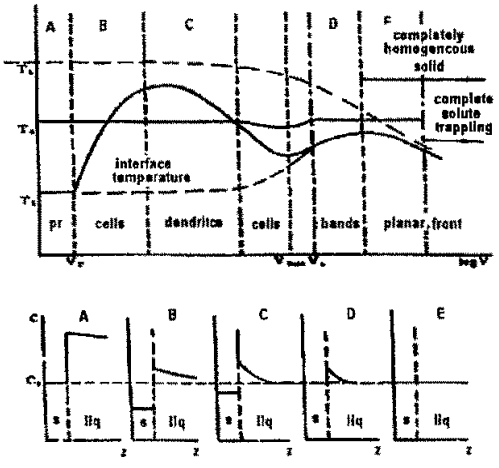


图 1-3 固液界面形态与生长速度、界面温度的关系

Fig.1-3 Variation of interface morphology with solidification rates and gradient temperature

该时空条件判据可以定性地解释枝/胞转变的条件，在高速下 $\Delta T'$ 随 V 增大而迅速减小，

所以无论增大 V 还是 G 都将导致枝/胞转变。

以上枝/胞转变的条件为充分条件，没有包含温度梯度的作用和影响，实际上温度梯度对枝/胞转变有重大的影响。根据李建国等[29]的实验结果，当温度梯度足够高时，可以得到完全消除树枝晶生长的定向凝固过程。

图 1-3 为固液界面形态与生长速度和温度的关系[30]。由图可看到，随着凝固速率的增加，固液界面形态从近平衡状向胞状和树枝状发展，进一步增加凝固速率，凝固界面形态由树枝状又演变成细胞状、针状，进而向细胞晶层和无微观偏析组织层形成的带状结构发展，最终达到 M-S 理论预言的绝对稳定平界面。

1.3.2 定向凝固技术

1.3.2.1 常规定向凝固方法

定向凝固技术为定向凝固理论的研究和发展提供了实验基础，到目前为止，定向凝固技术已发展了多种，广泛采用的有以下几种[31]：

1、发热铸型(EP)法

这是最早的定向凝固方法。这种工艺冷却效果有限，所获得的温度梯度也很小并且很难控制，难以保证单向热流，也就无法保证重复性，难以生产高质量的发动机高温合金叶片。但该法生产成本低，工艺简单，在小批量、性能要求不高的产品生产中仍有所应用。

2、功率降低法 (PD 法)

这种工艺在于控制位于铸件外部的炉子的功率。在凝固过程中金属熔体内的温度梯度是逐渐减小的，柱状晶在高度上的粗化比较严重，设备复杂，且能耗大，限制了该方法的应用。

3、高速凝固法 (HRS 法)

这种方法的冷区速度是 PD 法的 7 倍以上。因获得较高的温度梯度和冷却速率，可获得致密均匀的柱状晶，使铸件的性能得以提高，所以它成为人们设计制造定向凝固装置时常用的参考装置之一。

4、液态金属冷却法 (LMC 法)

Giamei[33]等人于 1976 年提出了液态金属冷却法。目前来讲，LMC 法是工业上应用较理想的一种定向凝固技术，已被美国、俄罗斯等国应用于航空发动机叶片的生产：

1.3.2.2 新型定向凝固方法

（1）区域熔化液态金属冷却法 (ZMLMC 法)

为了进一步提高温度梯度，傅恒志、李建国等[34]经过十多年的研究，把区域熔炼技术(Zone Melting)和液态金属冷却法(LMC)相结合发展了一种新型定向凝固技术——区域熔化液态金属冷却法，即 ZMLMC 法。该方法将区域熔化与液态金属冷却相结合，利用感应加热集中对凝固界面前沿液相进行加热，从而有效地提高了固液界面前沿的温度梯度。高温度梯度定向凝固技术在现代凝固理论特别是高性能材料制备中起着重要作用。

（2）深过冷定向凝固

该种方法首先由 B.Lux 等在 1981 年提出，其基本方法是在一个激冷基座上放一盛有金属液的坩埚，金属液受底部动力学过冷，因而金属液内就建立起一个自下而上的温度梯度，冷却过程中温度最低的底部先形核，晶体呈树枝状自下而上生长，从而获得了定向凝固组织[35]。

（3）电磁约束成形定向凝固

电磁约束成形定向凝固技术是将电磁约束成形技术与定向凝固技术相结合而产生的一种新型定向凝固技术[36]。该技术利用电磁感应加热熔化感应器内的金属材料，并利用在金属熔体表层部分产生的电磁压力来约束已熔化的金属熔体成形。但该技术涉及电磁流体力学、冶金、凝固以及自动控制等多学科领域，目前还处于研究阶段。

（4）激光超高温度梯度快速定向凝固

自上世纪七十年代大功率激光器问世以来，在材料的加工和制备过程中得到了广泛的应用。在激光表面快速熔凝时，凝固界面的温度梯度可高达 5000K/cm，凝固速率高达数米每秒。但一般的激光表面熔凝过程并不是定向凝固，因为熔池内部局部温度梯度和凝固速率是不断变化的，且两者都不能独立控制；同时，凝固组织是从基体外延生长的，界面上不同位置的生长方向也不相同。然而，激光能量高度集中的特性，使它具备了在作为定向凝固热源时可能获得比现有定向凝固方法高得多的温度梯度的可能性[37]。

可以说，定向凝固技术发展的历史就是不断提高温度梯度和凝固速率的历史。

1.4 连续定向凝固

传统定向凝固方法为金属凝固理论的研究提供了一个有效的手段，但是也暴露出一些缺陷：传统的定向凝固方法得到的铸件(或铸锭)的长度是有限的，在铸锭的顶部也就是最后凝固的部分易出现杂晶，且晶粒粗大；传统定向凝固冷却速率太慢，温度梯度不够高，散热方向很难控制在一维方向。因此，晶体有充分的时间长大，而且形成比较大的树枝晶，在凝固末期还会会形成等轴晶。这样就造成了晶粒粗大，枝晶偏析，得不到比较规则的柱状晶和单晶。连续定向凝固技术综合了连续铸造和定向凝固的优点，避免了

传统定向凝固的不足，可以制备具有理想定向凝固组织、任意长度和断面形状终型线材或管材，并且可以得到规则的柱状晶和单晶材料。连续定向凝固技术的出现标志着定向凝固技术进入了一个新的阶段，也为金属的凝固理论研究以及新型高温合金的发展提供了一个极其有效的手段。

1.4.1 连续定向凝固技术原理及发展

最早期的连续定向凝固方法是 Verhoeven[38]及 Lawson[39]等人于 1971 年提出的。之后在两种等轴晶形成理论的支持下出现了两种不同的连续定向凝固方法。一种为美国 Fliemings 教授发明的 HGC 法(High Temperature Gradient Process)。其是在等轴晶形成机理的"成分过冷说"的支持下，在复合材料研究中提函了 HGC 连续定向凝固方法，它的目的就是追求高的温度梯度，实现的方法就是通过上部强制加热和底部强制冷却，实现高的温度梯度，通过降低金属熔体的深度使金属熔体达到近似于薄膜的程度。但此法没有被广泛的采用和发展。二是日本的大野笃美教授发明的 OCC 法(Ohno Continuous Casting Process)又称热型连铸法，该方法主要特点是通过对铸型加热，避免了合金液在铸型的表面凝固。凝固过程释放的热沿已凝固的固相一维传导，从而凝固过程按照定向凝固的方式进行；该方法的导热条件是连续定向凝固生产单晶材料的理想传热方式，并在铝及铜的单晶线材连续生产中获得成功。该种技术虽然诞生只有二十多年的时间，但发展速度很快，在日本已经投入小批量的工业生产，在加拿大、美国、韩国及我国台湾等国家和地区也都开展了这一技术的开发与应用研究。所以，这种连续定向凝固方法具有很大前途。但是以上两种方法的共同特点是：保持固液界面基本为平面；固液界面前沿液体中无晶粒出现；已经凝固的固相连续离开铸型；熔体的热量连续沿铸锭轴向传出。

本次试验中所采用的实验方法是热型连铸法，所以以下对该方法进行重点阐述：

1.4.2 热型连铸工艺原理、特点及方法[40]

热型连铸技术原理如图 1-4 所示，采用加热结晶器铸型代替传统定向凝固冷铸型，使型内壁的温度在金属凝固温度以上，铸锭的冷却在铸型外进行，这样就使铸锭在没有等轴晶从型壁上生成和游离的条件下进行凝固；同时，由于型外冷却作用，使热流沿着拉铸方向由铸型出口向冷却区传输，从而形成了强烈的定向凝固条件。热型连铸方法具有下述特点：

1) 可以得到完全单方向凝固的柱状晶组织。在铸型出口和冷却点之间有悬殊的温度差和高的温度梯度，型内金属液的热量主要沿拉铸方向单方向传输形成了定向凝固条件

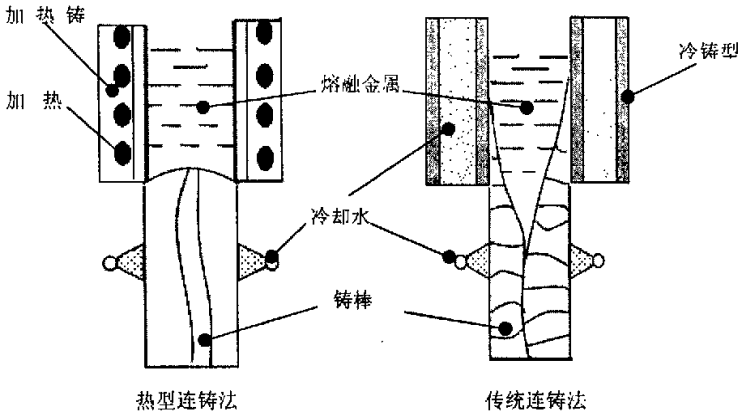


图 1-4 热型连铸法与传统连铸法比较

Fig. 1-4 Schematic of the heated mould continuous casting process & the cooled mould continuous casting process

可以得到单向生长的柱状晶组织，合理地控制工艺条件，通过晶粒的竞争生长，则可实现单晶连铸。

2) 可以得到任意断面形状的镜面铸锭。熔体在铸型的出口端甚至型外凝固，铸型和铸锭间的摩擦力显著减小，可以进行复杂截面型材的连铸。因此，热型连铸法作为一种近终型制造技术，可以制造那些通过塑性加工难以成形的硬脆合金及金属间化合物的线材、板材、复杂管材及超细超薄精细产品的优质胚料。

3) 铸锭的性能显著提高。该方法容易实现固一液界面呈凸出状，因而铸锭没有气孔、夹杂、偏析、缩孔等缺陷，有利于后续的冷加工，可直接进行压延或冷拔而无需中间退火，可以改善金属的电气性能、耐腐蚀性能及疲劳性能，开发材料的应用潜力，例如铜还能带来优良的功能材料特性。

4) 该方法熔炼、铸造设备紧凑具有近终型的生产能力，可以生产出高质量的铸件，并能经济地进行小批量的生产。

目前，热型连铸方法按其铸锭的引出方向可分为下拉、上引、水平三种形式。其原理简图、特点如图 1-5 所示，因为因需要严格控制凝固在熔体脱离结晶器的瞬间进行，实际应用中操作不非容易。

各种方法特点：

（1）下拉法：熔体内气提、杂质物易上浮；冷却方便易行；铸锭的尺寸不受限制凝固控制困难易拉漏；

（2）上引法：杂质物不易排除、结晶器温度易控制、不存在拉漏的危险；易拉漏、冷却水容易经入熔体；装置复杂；凝固速率较低；

（3）水平法：结晶器温度容易控制；全部装置比较简单；拉漏炮火的危险较小；截面的尺寸受限；气体、杂质物不易排除；铸锭上下的冷却强度不均。

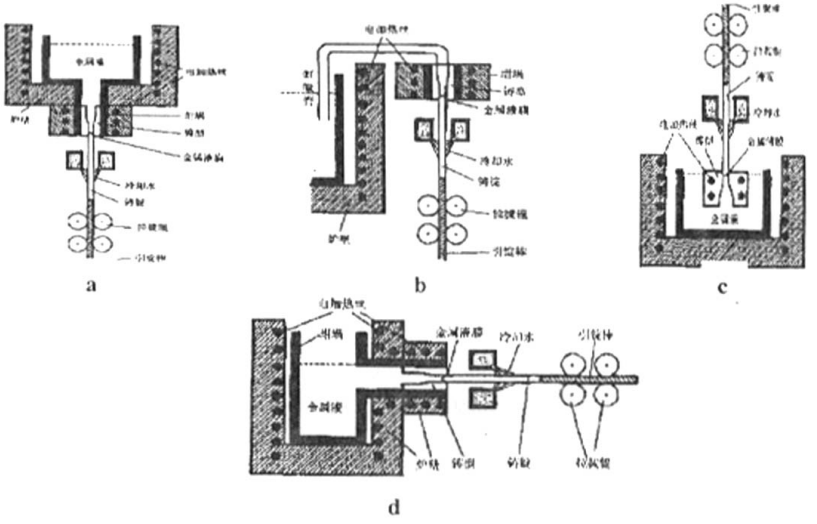


图 1-5 热型连铸种类示意图

a&b 下拉法　　c 上引法　　d 水平法

Fig. 1-5 Schematic of the sorts of different heated mould continuous casting equipments

a&b down-lead　c up-lead　d horizontal-lead

在这三种方法中，水平式最易实现连续定向凝固，所以是最常用的方法。其优点在于设备简单，铸型温度易于控制，冷却装置易于制造和安装，但该法由于重力作用，铸锭在上下方向的尺寸受到限制，适于生产细棒材、小直径管材及薄壁板类型材，水平引锭方案是目前研究和应用最多的，而且也是最为成功的。

热型连铸方法在工艺方面已有较深入的研究，通过大量的试验得出了主要工艺参数诸如熔体温度、铸型温度、冷却条件、抽拉速率等之间的匹配原则及其合理的控制条件操作规程。成形工艺方面的研究主要取得了以下成果[41]：

1) 引锭操作规程。在引锭开始时，由于铸材与引晶棒导热能力的不同且开始时铸型出口处温度有波动（潜热释放），因此启动速度是一个递增的过程；

2) 液面高度。为保证引晶顺利和防止漏液，铸型出口处的压力应严加控制，对水平引锭而言，熔体液面浮动不超过 3cm，液面压力不足易形成波纹，表面粗糙。

3) 固－液界面位置。大野笃美认为，对于纯金属和共晶合金，固－液界面应保持在型外 1-2mm 处。但不同的材料、不同的工艺，对固液界面位置有不同的要求。水平引锭时固－液界面应保持在型内适当位置（由已凝固的部分支撑），泄漏只取决于型口处液相

的多少，因此某些合金（如 Sn-55%Pb）用热型连铸法制备时十分困难，除非棒很细或型温低于液相线；当包铸光纤时，为了不使光纤暴露和获得高的表面质量，必须将固液界面控制在型内距型口 2mm 处。而 H. Soda 在连铸 Φ2Al-1.5-7wt%Y 线时，固液界面能保持在型外 7mm 处。

4) 工艺参数对固液界面位置的影响。 H. Soda 的研究表面：随冷却水量的增加固液界面移向铸型内，当达到一定量后，再增加则对固液界面位置几乎无影响；冷距不同界面位置对拉速的变化速率不同，冷距大时，拉速的少许波动就可能会引起泄漏，冷距小时，界面位置则对冷距更加敏感；当型温就在熔点附近时，型温的变化对界面位置影响更加明显，但型温的变化不会改变界面位置对拉速的相关联性。

固－液界面位置对连铸的稳定性和连铸件的质量有极大的影响，在一定的条件下，固液界面位置随拉速成线性变化，当拉速、型温、冷距变化引起固-液界面内移时，铸锭将会因和型壁的摩擦而产生裂纹。

5) 固液界面形状。从理论上讲该方法有微凸的固液界面，有利于晶体的竞争生长和淘汰，但为了得到完整的单晶有必要保持平界面凝固。

6) 当固液界面在型内时，铸锭和铸型之间的作用对铸锭的表面质量有很大的影响，因此铸型的内壁要有很好的光洁度，好的铸型能增加得到优质铸件的工艺参数范围。OCC 的铸型不是传统意义上的凝固铸型，而是形状决定器和熔体盛纳器，因此对铸型的加工精度要高，且铸型可尽量地短。同时，尽量短的铸型也有利于在铸型出口附近获得理想的温度分布。

1.4.3 热型连铸技术的应用

热型连铸的方法的理论研究在采用低熔点金属实现原理试验及工艺研究的基础上，例如：Zn 及 Zn 合金、Sn 及 Sn 合金、Bi 及 Bi 合金、Ti 及 Ti 合金等[42]，较多的实用性开发研究则是以 Al、Cu 及其合金为主，近年来在高熔点合金方面也取得了进展如 Mo、Co、不锈钢、耐磨合金、Ni 基高温合金等[43]。工业应用主要集中在生产单晶材料、截面形状复杂型材及其他工艺难以加工的连铸材。但对如何提高生产率和保证工艺过程的稳定性等具体的工艺细节却极少报道，如何把自动控制技术应用到热型连铸技术的参数控制中，是进一步发展的关键。

1）金属单晶材料[44]

单晶信号线热型连铸技术的一个重要应用，利用该方法连铸制备的线材由于具有光洁的表面和极少甚至没有晶界，因而具有极强的塑性加工性能，可拉制成细丝或压延成

箔。Nippon Light Metal Co 曾将 Al-1%Si 的铸棒拉制成直径 25μm 的合金线，用作集成线路的引线，这是热型连铸技术的第一次工业应用。随后古河电器公司(Furakawa Electric)和住友电器公司(Sumitomo Electric)也大量成功地连铸出不同直径的铜棒线材，目前用这些铜线生产的单晶信号线已广泛地用于通讯业和音响业中，这是 OCC 技术最成功的应用。金属单晶材料具有极好的耐蚀性、耐疲劳性、抗高温蠕变性以及优异的电磁学性能[45]，目前在日本、台湾已有与此相关的产品。应用 OCC 技术生产的ϕ8 的 18K 金棒可直接拉成ϕ0.25mm 的金线用于制作项链，日本 Ljima Kin-Gin Kogyo Co.已应用 OCC 技术在东京郊外的 Tsukuba 市建造了一家集熔铸成形于一体的加工厂，成功地解决了 18K 金、Sn-Bi 合金的断丝问题。纯镁的塑性加工性能是很差的，但是镁却是制备扬声器振动膜的好材料。大阪富士公司热型连铸开发室制造的单晶连铸宽 75mm，厚 5mm 镁板，可轧制成 0.05mm 的薄箔，并深冲成扬声器的振动膜。因此，连铸单晶由于它的塑性加工性能好，利用它制成的工件可以加工成超细的线和超薄的箔，作为生产集成电路、大型计算机以及电子仪器、音响设备所需的高级材料的原材料。采用热型连铸技术也可以制造高纯度的材料。例如，热型连铸技术可以制备纯度为 99.9996%的铝铸件，作为雾化沉积材料；还能制备纯度为 99.999%或较高纯度的铜材料。

2）截面形状复杂的薄壁型材及管件[46]

热型连铸技术可以制造截面形状复杂的薄箔型材。日本三井公司目前已成功地开发了各种截面形状复杂的热型连铸铜管，例如拥有内外翅片、双层壁、多通道等特征的铜管，其翅片厚仅有 0.3mm，管壁厚 0.5mm，可用于高性能换热器、热管和感应加热线圈等，用作空调换热器的带翅片铜管的传热系数是无翅铜管的 3～5 倍。

3）其他工艺难以加工的型材[47]

用热型连铸技术还可生产表面异常光洁、尺寸精度高的近终型型材，如高温合金、硬质合金、不锈钢及高硬度 Al-Cu 合金焊条（丝）等，日本大阪富士公司生产的 Al-35%Cu 合金焊条用于柴油机活塞环槽的硬面堆焊提高其高温耐磨性及铝合金件磨损表面的焊补，OCC 法连铸的含钴 stellite 合金焊条，可以完全消除气孔、夹杂、缩孔（松）等内部缺陷且表面质量及生产率都高于积压焊条。Sn-Zn 共晶合金是塑性加工性能较差的材料，在压缩率超过 30%时就会出现裂纹，而用 OCC 法制得的Φ4mm 线材可直接拉成Φ0.1mm 的丝而无需任何中间退火。

4）金属包铸复合材料及包铸光纤[48]

这是热型连铸技术近年来的新发展，目前已成功连铸出 Sn 包铸 Sn-Pb、Sn--Bi、Sn-Zn

共晶管材和 Al 包覆 Al-Cu 共晶管材，并对其工艺过程进行了研究。金属包铸光纤克服了不锈钢套保护光纤的昂贵、施工不便的缺陷[49]。试验表明，金属包铸的光纤完好无损，信号传递正常。同时，OCC 技术也广泛用于合金的连铸以及用于制造磁性材料、复合材料及形状记忆合金线。

我国近年来对 OCC 技术的研究也取得了一定的进展，完成了各种材料不同直径尺寸的单晶型材连铸[50]。西安交通大学完成了技术原理的研究和初步的工艺试验，可惜没有继续研究，直到 90 年代中期，鉴于 OCC 技术广阔的应用前景，我国对该技术的研究才重新升温，目前以 OCC 法为基础，可以用于制备铜单晶及铜基自生复合材料的上引连续铸造机已由上海大学和上大高科技发展公司联合研制成功，并连铸出定向凝固自生复合材料；广东工业大学对低熔点锡铅合金和连续包铸光纤进行了研究；西北工业大学凝固技术国家重点实验室自行研制了一台小型水平连铸设备并完成了纯铝、纯铜的单晶连铸，并对其组织性能进行了初步研究，在国内处于领先地位[51]；1998 年初，甘肃工业大学也开始了工业纯铝的初步工艺性研究，同时，超高梯度定向凝固技术被应用到 OCC 法中，大大提高了固液界面位置的稳定性，降低了工艺参数的控制难度。

1.5 本文研究内容及目的

本论文的主要内容及目的有以下几方面：

（1）利用自行研制的定向凝固热型水平连铸装置进行亚共晶 Cu-Cr 自生复合材料线材的制备，并对其制备工艺及相关参数进行优化设计。借助金相技术、电镜技术、图象处理技术等多种分析测试手段，对不同凝固速率下制备的试样进行组织观察分析，考察工艺参数（主要为凝固速率）对组织的影响，建立凝固过程控制与凝固组织的对应关系。

（2）考察组织中共晶相（纤维相）的生长形态、初生相生及共晶相的生长机制；对共晶相中 Cr 元素的分布及偏析程度进行测试， 并对 β 相析出机制进行探讨，阐明其增强的原理。

（3）在常温条件下，对制备复合材料的机械力学、导电性能进行测试，考察工艺参数及组织对性能的影响，建立几者之间相互关系的规律性认识；并探讨材料拉伸试验过程中断裂特征和断裂机制，并分析材料导电性能的本质。

程中断裂特征和断裂机制，并分析材料导电性能的本质。

第 2 章　实验内容和方法

2.1 研究方案及路线

本文采用亚共晶 Cu－1.0Cr 合金为研究对象，采用实验研究与理论分析相结合的方法对连续定向凝固－热型连铸方法制备的连续材料线材组织及性能进行了深入研究。具体涉及到了合金系的选择、母合金熔配、连铸态试样制备及组织分析、性能测试、分析研究等多个环节，具体的试验方案如图 2-1 所示。

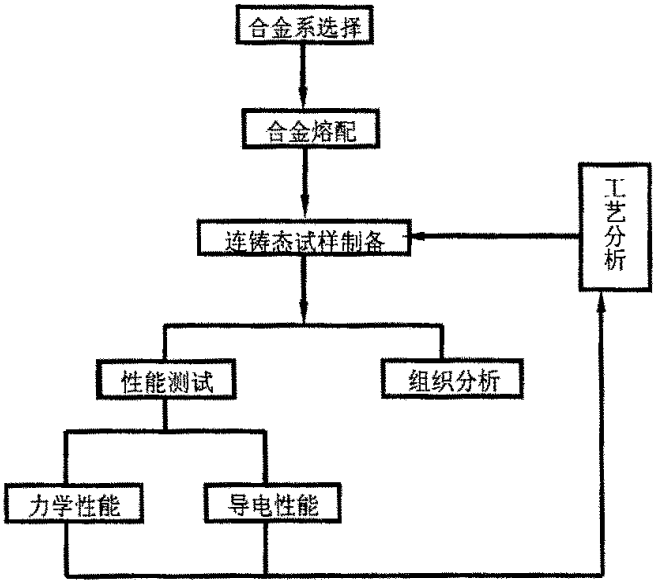


图 2-1　试验研究总体方案

Fig.2-1　General project of the experiment

2.2　实验材料

试验材料合金系的选择及其成分的确定是整个实验工作的前提和基础，不仅关系到材料的性能，而且对后续工艺也有很大程度的影响。多元合金常常使凝固过程复杂化，为了便于凝固组织的控制，选择二元简单合金。这样，参考有关相图可以清楚合金所处的位置及其凝固路径。基于本实验内容的背景，选取 Cu-Cr 合金作为实验材料，Cu-Cr 合金是一类典型的二元共晶合金，其二元相图如 2-2 所示[52]，固态铬中不溶解铜，铜熔化后可溶解一部份铬，当温度超过 1076℃后

存在一个液固两相区，室温下为铜和铬的机械混合物。从整个相图来看，左边富 Cu 端属于液态时无限溶解、固态时有限溶解但并不形成化合物的一类共晶反应相图，见图 2-3 所示[53]。含 Cr 量为 1.28%点是共晶点，1076℃的水平线是共晶温度线，含 Cr 量为 0.65%点是 α 固溶体（Cr 在 Cu 中形成的固溶体）的最大固溶度点，在常温下 Cr 在 Cu 中的固溶度不足 0.01%。Cu-1.28%Cr 共晶合金在共晶温度以上时，Cr 完全溶解于液态 Cu 中而形成液溶体。当温度缓慢降到 1076℃时发生共晶转变，即 $L_{1.28} \longrightarrow \alpha_{0.65}+\beta_{0.1}$，直到共晶转变完成，液相全部转变为固相。其中，$\beta_{0.1}$ 是 Cu 在 Cr 中形成的固溶体，由于固溶度较低，一般被看成是被液态铜溶解过又析出的 Cr 原子的结晶体。该合金材料的主要强化手段是固溶强化和时效强化相结合。但由于性能的局限（强度和导电率不能兼顾）以及存在的成分不均匀、热裂等现象，使其不能直接作为高强度导电铜合金使用。目前，由传统方法制备的 Cu-Cr 合金是指在 Cr 共晶成分附近进行配料，而后进行熔炼、浇铸制得的合金。

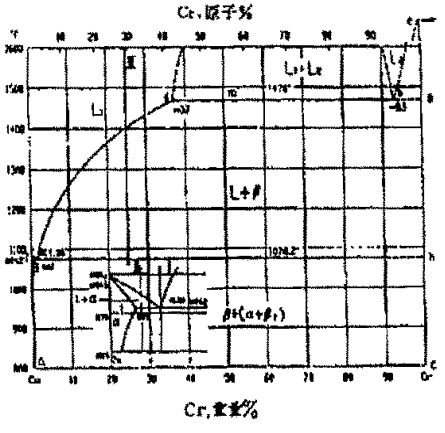


图 2-2　Cu-Cr 合金相图

Fig.2-2　Phase diagram of Cu-Cr alloy

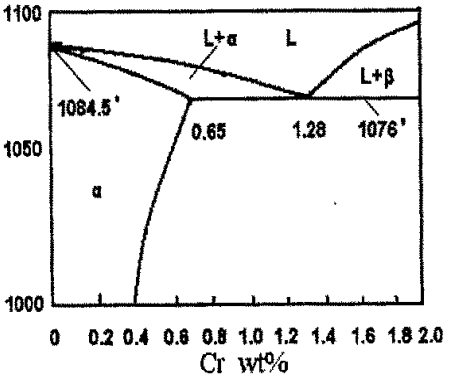


图 2-3 Cu-Cr 合金相图的富 Cu 角

Fig.2-3　Diagram of Cu-Cr alloy (Cu-rich corner)

本次实验研究选择的合金为 Cu-1.0Cr，主要基于以下几方面考虑：

（1） Cu－Cr 合金是一种常见的二元合金，人们对其热物理参数进行了细致的测定，已经建立了较完整的参数体系。Cu 和 Cr 的部分物理性质见表 2-1。根据界面凝固理论[53, 54]，代入有关数据后，计算得到的 Cu 和 Cr 界面因子数分别为 1.01、0.93，两者均小于 2，构成规则的 nf-nf 型共晶，具备了形成自生复合材料的重要条件。

表 2-1 Cu 和 Cr 的物理性质

Table 2-1 Physical properties of Cu and Cr

	密度 (g/cm^3)	熔点 (℃)	熔化潜热 (J/mol)	热导率 (W/m.℃)	热膨胀系数 (10^{-6}/℃)	比热容 (KJ/kg.℃)	晶体结构
Cu	8.9	1084	11413	391	17.6	0.49	面心立方
Cr	7.1	1875	16303	67	6.2	0.46	体心立方

（2） 铬在铜中的最大固溶度仅为 0.65wt%，在铜中的溶解度随温度降低而减小很快，常温下不足 0.01wt%。合金在共晶凝固之后，固态脱溶相变可不考虑，这样方便了组织的分析，并且合金元素不同程度的固溶将对铜导电性能产生不良影响。因此，选择低溶质浓度成分的合金。

（3） 根据连续定向凝固原理及 Cu-Cr 二元相图，在材料制备过程中位于铸型口会存在固一液两相区域，这样会造成制备工艺的很大难度。采用较低溶质的合金会减小合金的结晶潜热，并且减少凝固过程中的溶质的偏析，使得制备过程可以相对进行顺利。

2.3 试样制备

2.3.1 原始合金的制备

原始合金的选用 Cu-50%Cr 中间合金和纯度为 99.99%的工业纯铜作为原料，按实验需要熔配成分为 Cu-1.0%Cr 的原始合金。具体过程是：将合金原料以稀硫酸清洗去除表面的氧化层和杂质，用工业酒精清洗晾干后备用；按比例配置原料，利用精度为$\times10^{-3}$g 电子天平进行准确称量；后置于纯石墨坩埚内，在 25Kg 的 MBD-3M 中频感应真空炉内进行熔炼，温度升至 1350℃~1400℃熔炼并净化合金液，然后降至 1250℃浇入容量为 3Kg 的胶泥坩埚，铸成 1.5～2.0Kg 原始合金锭。熔炼合金时，Cu 和 Cr 应该有顺序加入炉中，若 Cu 和 Cr 一起加进去，金属 Cr 容易团聚、包裹在一起，影响合金的成分的均匀性。

原始合金配置完成后其进行取样采用化学分析方法检测其实际成分是否合格，若所得测定值在容许误差范围内，可认为原始试样的成分熔配合格。经检验，所熔炼原始合金的含 Cr 量为 0.99%，符合熔配要求。

2.3 2 连续定向凝固试样的制备

连续铸造态试样在自行研制的高梯度连续定向凝固热型连铸装置上进行制

备，具体步骤如下为：

将熔配好的 Cu-Cr 原始合金锭加入到坩埚，合金熔化后将坩埚温度保持在1380℃上下，并且持续保温两个小时左右；在合金熔化后开始加热铸型，型口温度应保持在 1280℃-1300℃之间，并且型口必须充氩气或者是氮气，以保护石墨铸型不被氧化亦防止型口内壁表面变得粗糙。与此同时，开启冷却水，流量控制在为 10L/h 左右，冷却距离为 25－30mm，且冷却距离应保持固定不变。随后进行线材的连续拉铸，在室温下，纯铜引锭杆导热性远远大于 Cu-Cr 合金，所以连铸开始时为了避免冷却水和引锭的激冷作用使铸型温度急剧降低；慢牵引速度开始拉铸，然后逐渐加速，但是需随时调整冷却水流量，以防止潜热的释放和拉铸出 Cu-Cr 合金后导热性急剧下降时温度迅速回升。待铸型温度稳定之后，进入晶体稳定生长阶段，牵引速度可保持恒定。实际操作当中，引锭作为连铸最重要的操作，有较大的难度和技巧。

2.4　实验装置

如图 2-4 所示，为本次试验所用实验装置结构示意图以及实物图，其是以 O.C.C 技术为基础，结合高梯度定向凝固技术与连铸技术，将有传统连铸中冷却铸型改成加热铸型和与逾期之分离的冷却器，　形成了自行研制成的高梯度热型水平连铸设备。利用该装置，已经成功制备出百米以上，表面呈镜面状态，内部无缩孔缩松等缺陷具有严格定向组织金属和单晶金属型材，如：单晶铜、单晶银等。该装置主要有五个系统组成：熔化保温系统、加热铸型系统、抽拉牵引系统、冷却系统以及包括气体保护和电源系统在内的辅助系统。

(1) 熔化保温系统

为了保证在制备过程中材料的纯度，避免熔体的污染，因此对坩埚材质的选择有较高的要求，同时坩埚要求有良好的导热性能和较长的寿命。本文选用咸阳陶瓷所最新烧结的 Si_3N_4/SiC 复合陶瓷坩埚，最高工作温度为 1500℃，并且可以长时间保温。为了满足加热体熔化速度快且能长时间保持所要求的温度的需求，并考虑操作安全、控制方便和耐高温的要求，采用 GDU 型 SiC 棒作为加热体。该加热体具有温度高、热效率大、耐急冷急热、高温下不易变形等特点，其最高工作温度为 1350℃，试验中采用自动控制技术控制熔体的温度，减小熔体温度的波动，稳定凝固界面；

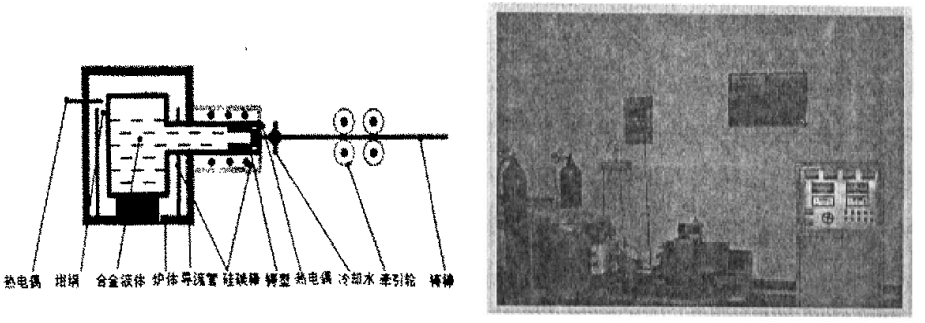


图 2-4 热型连铸设备结构及实物图

Fig 2-4 Scheme of structure and picture about heated-mould continuous casting equipment

(2) 加热铸型系统

装置的型口温度控制极为关键，为了得到理想的型内温度分布和最少的热损失，采用分段加热的内辐射电阻炉对铸型进行加热。导流管材料必须要符合具有良好的导热性能、高温强度、以及不污染金属熔体的要求，所以采用了西工大超高温实验室研制的高温材料导流管。选用石墨作为铸型原材，这是由于石墨具有良好的高温强度、良好的导热性及优良的机械加工性能并且加工后铸型具有一定的尺寸精度和光洁度，更重要的是石墨和铜液不润湿（1150℃时润湿角为 140）且不会污染熔体（1500℃时石墨在铜中的溶解度只有 0.003wt%）。为了测定和保证结晶前沿熔体的温度梯度，在铸型内放置了热电偶。在实际抽拉过程中常出现引锭阻力大拉不动现象，除了包括引锭阻力除铸锭铸型间表面因高低不平而引起的摩擦力外，还包括因石墨铸型有一定的孔隙度而引起的粘连阻力，因此应当用高致密度、细结构的石墨作铸型并提高铸型内表面的光洁度；或将铸型加工成具有一定的拔模斜度以减少引锭阻力，这些设计优点都在试验中得到了证实。另外，石墨在高温工作时极易氧化，这样会导致铸型变质、尺寸误差加大、增加制备操作难度，并且浪费较大，所以铸型口处设计一气体保护装置，通氩气对发热铸型进行保护。

(3) 抽拉牵引系统

热型连铸线材制备是靠抽拉系统不断抽拉试棒而实现的，为了能在较大的速度范围内考察凝固特性并保证抽拉系统的平稳以减少机械振动对结晶过程的影响，要求拉速连续可调、平稳且具有良好的导向性，为此本次试验的抽拉牵引系统由直流调速电机、减速器和无振动支架组成，可以满足上诉的要求。

(4) 冷却系统

冷却的作用是当金属液体顺着引锭杆定向凝固时使之急剧冷却以达到快速凝固的目的，同时在固液界面处形成较大的温度梯度，使金属晶体定向生长，最终达到定向凝固的目的。冷却系统主要由冷却水套、保护钢管、冷却水箱以及丝杆压紧传动机构等组成。本实验利用流量计来调节水量。在拉铸出铸棒以前，由于纯铜引锭杆导热性好使铸型温度难以上升，为使铸型出口处的温度顺利升到设定温度，不发生拉不动、卡死的情况，需要调节冷却水量到最小，甚至停止冷却水以保证可以铸锭可以顺利拉出，在引锭成功以后要在此调节冷却水量，使得熔体结晶过程中的固液界面在到合适位置，并且获得所得到理想凝固组织所需要的温度梯度。冷却水通过喷头对铸件冷却，汇集在冷却水收集器中，流入回水箱，实现循环使用达到节水效果，但是如果要连续进行拉铸需要对冷却水进行降温，否则会影响冷却效果。

(5) 辅助系统

辅助系统这部分包括气体保护以及电源系统等。采用气体保护主要为了防止在熔炼及拉铸过程中对合金液体进行保护，防止氧、氢等杂质元素的。电源系统包括熔化保温炉及加热铸型炉以及各处的温度采集，转换、控制、牵引等都实行了参数的闭环控制，大大提高了控制精度。当铸锭连续抽拉到一定长度，为了便于收料和有效地利用空间，自行设计了一套收线设备，其可以将拉出线材自动圈成圆圈状，收料的电机转速与拉铸速度相匹配，以保证连铸过程的顺利进行。

2.5　组织分析与测试

在连续态试样上切取纵、横截面进行微观组织观察。采用一般腐蚀技术，腐蚀剂选用和配比为：$K_2Cr_2O_4$（10g），H_2SO_4（5ml），HCl（2~3drops），H_2O（100ml）。

将体积凝固态试样和连铸态试样制成光学金相试样，粗磨、细磨、抛光、腐蚀后，在NEOPHOT-II型光学显微镜进行低倍组织形态观察，在OLYMPUS-G3倒置式金相显微镜上进行金相的微观组织经一步观测与存储，采用LEO-1450型扫描电镜（SEM）和KYKY型Finder-1000能谱仪进行高倍组织分析和相的成分测定，并对组织内部元素偏析量进行具体测试，对其偏析程度进行定量统计。在Quaintmet 500 图相分析系统上进行定量金相分析，测量枝晶间距、体积分数

等特征参数，每个试样选取多个视场进行测量分析，然后取其平均值。

2.6 性能测试

性能测试包括力学性能和导电性能。所测试样连铸态试样及体积凝固态试样，以鉴定两者的区别。

2.6.1 力学性能测试

为了保证力学性能数据的准确性，测量力学性能所用的试样按图 2-5 所示的尺寸进行车削加工，以去除表层可能存在的缺陷、微裂纹等，然后在 Instron 落地式万能拉伸试验机上进行常温拉伸实验，测量强度指标，延伸率、断面收缩率等塑性指标。拉伸试验时加载 5KN，拉伸速度在屈服前为 0.5mm/min， 屈服后为 15mm/min。实验机自动记录出应力-应变拉伸曲线，以求得屈服强度σ_s，抗拉强度σ_b数据。每种试样均做三次拉伸试验，试验结果取其平均值。

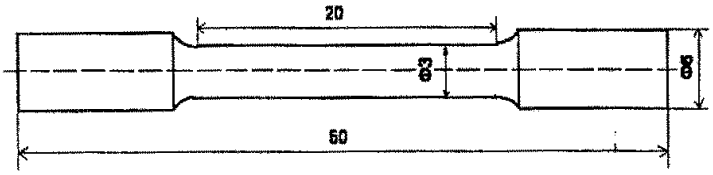


图 2-5 力学性能测试试棒

Fig.2-5 Diagram of samples for tensile property test

试样拉伸断裂后，将断口试样妥善保管，对断口进行超声波清洗后，在 LEO-1450 型扫描电镜上观察断口形貌。

2.6.2 导电性能测试

本实验采用 SW-II 型数字式微欧计测量实验材料的电阻，测量的试样尺寸为 Φ6mm×500 mm，测量误差为 <±0.0002Ω。测量在同一温度下进行，电阻率按欧姆定律计算：

$$\rho = R \bullet \frac{S}{L} \qquad (2\text{-}1)$$

式中：ρ——试样电阻率，$\Omega \cdot m$；

R—— 测量的电阻，Ω；

S—— 试样的截面积，m^2；

L—— 测量电阻时电压测取点之间的距离，m。

在导电材料方面，导电率常用国际退火铜标准（International Annealed Copper Standard），单位为 IACS%。为了保证测量结果的准确性，其测量条件要求极为严格，因此本文实验中以退火铜的电阻值作为标准，用所测得的 Cu-Cr 自生复合材料阻值与之比较，并以前者所占后者百分率即“相对导电率”σ_r来表示 Cu-Cr 合金的导电性能，以便在相同测量条件下进行比较。

第 3 章 连铸态 Cu-Cr 自生复合材料线材表面质量分析

3.1 引言

线材表面质量的好坏可以反映出组织与性能品质的优劣，所以如何通过合理搭配制备过程的工艺参数来控制线材的表面质量显得尤为重要。研究认为，一般制备线材的表面质量主要受到液面高度、铸型温度、牵引速度及冷却距离等工艺参数的影响，当这些参数配合不合理时，会引起一系列的表面和组织缺陷。由 Cu-Cr 合金相图可知其凝固前沿存在一定的结晶温度区域，因此，热型连铸过程中在温度梯度一定的时，Cu-Cr 合金凝固前沿会存在一定长度的固一液两相区。所以如何通过优化连铸工艺参数来控制固一液两相区域界面的位置是获得良好表面质量 Cu-Cr 线材的关键。本章在自行研制的高梯度热型连铸设备上研究了铜铬合金在连续定向凝固中各种工艺参数之间的匹配关系及对显微组织的影响，分析了 Cu-Cr 连续线材的表面缺陷形成的原因，并提出了防止缺陷出现的措施。

3.2 铸型温度场分布与连铸参数及界面位置的确定

热型连铸的关键技术之一是加热铸型的温度要高于合金的熔点，在避免型壁形核的同时，要保证铸型与引锭（或线材）冷却区域形成定向凝固条件，在实验过程中，可以通过适时的优化工艺参数来控制线材的表面质量和内部组织，并且使之连续生长。

3.2.1 铸型温度场分布

首先，炉内温度及铸型温度都要高于 Cu-1.0Cr 合金固液两相区域液相线温度（1077.8℃），把装有热电偶的耐火材料套管固定在引锭杆前端中心位置然后伸入铸型内，测定加热铸型内的温度分布（如图 3-1 所示）；可以看出在铸型长度范围内，其内部温度变化比较均匀，其平均温度梯度为 35k/cm。

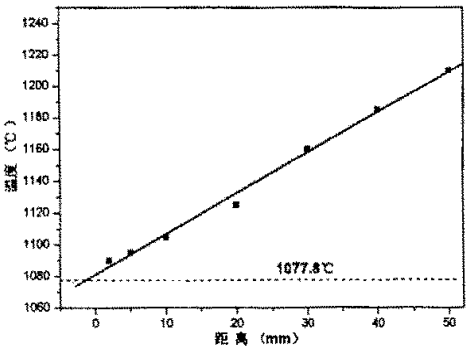


图 3-1 铸型温度场分布图样

Fig. 3-1 Temperature profile of casting mould

3.2.2 连铸参数的确定

（1）连铸速度及冷却距离的确定

试验表明，热型连铸的过程中起始阶段的引晶是一个逐步加速至稳定阶段的过程，初始速度的大小对拉铸过程是否可以顺利过渡到稳定阶段有着非常重要的作用。在本实验中，在引锭开始阶段，由于冷却水和引晶杆的激冷作用使得铸型温度急剧降低，以及连铸 Cu-Cr 合金工艺的特殊性（将在 **3.2.3** 中讨论），此时为低速牵引；然后缓慢的加速，直到冷却器可以直接冷却新的铸锭；待到铸型温度稳定后，线材组织进入稳定生长阶段，牵引速度可以保持某个定值不变，以获取组织一致的线材。合金的热型连铸过程实际上也是合金定向凝固的过程，其连铸速度受到一定条件的限制，速度的合适与否也将要影响到线材的质量。而连铸稳定速率（引锭杆的抽拉速率）的控制要建立在对合金凝固速率预测的基础上。资料[55]显示，在制取纯金属单晶时，晶体的极限生长速率除了受材料性质和生长参数的约束，主要受到界面稳定性的临界条件的影响，其最大连铸速度为$V_{\max}=\frac{\lambda_S}{\rho_L}\left(\frac{\partial T_S}{\partial x}\right)$，而对于低溶质合金有

$V_{\max}=\frac{D_L[k_0-(1-k_0)\exp(-\frac{R}{D_L}\delta N)]}{-m_L\bar{c}_L(1-k_0)}-(\frac{\partial T_L}{\partial x})$，但是该式忽略了液相的梯度和相变潜热，实际晶体生长是很复杂的，文献[56]做了理想的假设，优化了连铸边界条件，在考虑了关键影响因素的简约数学模型基础上，得出了单相合金（低溶质合金）连铸速度的一般式，如式 3-1：

$$V=\frac{\lambda_S G_S-\lambda_L G_L}{\rho_m L}-\frac{q}{\pi R^2 L\rho_m} \qquad (3\text{-}1)$$

其中 L：生长单位质量的晶体所释放的结晶潜热，下标 S、L 分别表示晶体和熔体，ρ_m：熔点温度时的密度，V：连铸速度，λ：导热系数，R：铸棒半径，G（dT/dx）表示温度梯度。

由本次试验的 Cu-Cr 合金含 Cr 量为 1.0%为低溶质合金，所以在实验过程中采用上式来预算拉住速度，试验中测得$G_s=\frac{T_m-T_0}{L_{MC}}$（℃/mm），$L_{mc}$ 冷却距离可以控制在 20－55mm，再代入文献[57]中合金组分的物性参数，可以得到连铸的速度范围为 0～4.7mm/s (0－28.329mm/min)。本次试验设备的抽拉电机特性，其初始启动带动引锭

线速度 V=50μm/min，所以确定低速恒定线速度为 V_{min}=50μm/min，电机最大稳定线速度为 V_{max}=79.6mm/min，可以看出实际电机的稳定极限速度在理论计算的速度区间以内，试验当中以电机带动引锭杆的实际速度为标准。

（2） 熔体液面高度的确定

制备过程中，坩埚内熔体表面和铸型出口处的液体之间存在一定液体压力差，其主要作用是克服熔体在导流管和铸型型腔中流动的摩擦阻力和表面张力，保证充型和连铸过程的平稳；若液体压力太小，在引锭阶段难以引出晶体，在连铸过程中又会充型不足，铸锭失去应有的形状，表面粗糙形成波纹；若液体压力过大，则位于铸型出口处的液体受力过大，金属堆积，固液两相区域位置难以控制，容易泄漏，因此熔体的液面应控制在适当的范围内。本实验参考文献[58]，结合试验当中坩埚的以及导流管尺寸，设定坩埚内熔体的液面高度要比导流管内上测液面高 2－3cm 范围内，这一控制的实现要通过金属原料的续给来实现，具体为每隔 10 分种添加原料 100g，但是要结合观察液面高度和连铸速度来灵活进行。

（3） 冷却条件的确定

热型连铸是一个定向凝固的过程，冷却条件是这个过程实现的关键。冷却水是形成强制定向过程的具体条件，以维持固液界面的形状[59]，当冷却水量达到 40L/h 是再增加冷却水量对凝固界面位置几乎没有影响，针对本文冷却设备的客观条件，冷却水量控制在 20L/h～40L/h 范围内，冷却距离为 25～30mm。

（4） 铸锭直径的确定

在本实验中，铸锭的直径为 8mm，这主要取决于本实验室热型连铸设备铸型特征以及历史相关性，铸锭的尺寸不能过大。对于热导率比较大的铜合金、铝合金的连铸过程来讲，主要依赖于固相的传热，随着铸锭的增大，固相的导热热阻也在增大，不能够再维持轴向的一维散热条件。而且铸锭较大时，铸型内液相对流将引起铸锭成型后成分、组织的不对称，导致铸锭的质量不高。

（5） 熔体温度的确定

在生产小直径铸棒（Φ<10mm）时，熔体温度对晶体生长的影响不大，但是必须有适当过热度[60]，熔体的温度不能太高，否则会引起熔体烧损和吸氢；也不能太低，否则液相流动性差，影响连铸试验的进行。本实验中，根据合金熔点以及设备特性参数，熔体的温度控制在了 1380℃左右，以保证熔体受热、坩埚的寿命以及增大对

铸型口部的辐射热量，增加铸型口部液相的温度梯度。

经过反复理论分析和多次实践，本实验中的 Cu-1.0 Cr 自生复合材料连铸的最佳工艺参数如下表 3-1 所示：

冷却水量 (L_{mc})/mm	冷却水流量 (Q)L·h^{-1}	炉膛温度 (T_1)/°C	型口温度 T_2/°C	连铸速度 (v)mm/min
25	20～40	1380	1200	0.3－79.6

表 3-1 热型水平连铸 Cu-Cr 自生复合材料工艺参数

Tab3-1 Suitable parameter of the horizontal heated-mould continuous casting

3.2.3 固液界面的确定

本次试验选用亚共晶Cu-1.0wt%Cr合金作为研究材料，根据Cu-Cr合金二元相图可知其存在一定的结晶温度，与纯金属(或共晶合金)的热型连铸过程有所不同，其在热型连铸的凝固过程中存在固液两相（糊状区）共存区，如果要制备出稳定的连铸态线材，铸型口部的固液两相区域应控制合适的长度，并且液/固液界面及固液/固界面位置的控制亦很关键。如图3-2所示为合金在连铸制备过程中铸型口部的固液两相区域凝固界面位置及分布示意图。

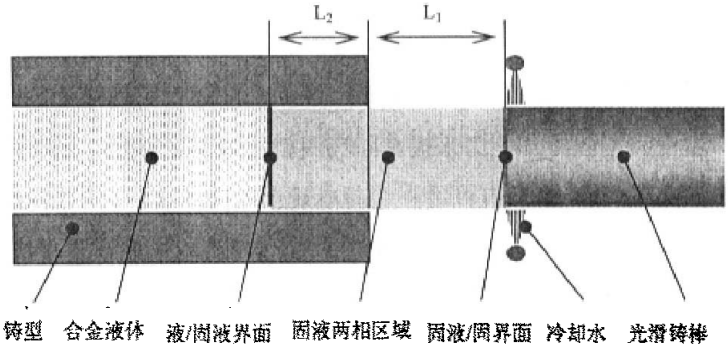


图3-2 简化的热型水平连铸固液界面位置及分布示意图

Fig.3-2 Simplified analysis model of the solidification of horizontal heated-mould

由图3-2可知，在固液两相区域存在两个界面，其中一个界面在铸型内，另一界面则在铸型外，它们所对应的等温面分别是液相线温度和固相线温度，简称之为液/固液界面和固液/固界面。为研究方便，本文中引入固相距离L_1(固液/固界面与铸型出口端面之间的距离)和液相距离L_2 (液/固液界面与铸型出口端面之间的距离)。热型连铸本质上是定向凝固过程，其须有严格的单向散热条件，在两界面之间的两相共存

区内，固相组织应该是优先生长并定向排列的胞/枝状柱晶。但是，当液/固液界面太靠铸型内侧或两相共存区太长，先前凝固且具有胞/枝状的组织与铸型发生摩擦或者由于树枝晶前端温度的偶尔波动都会导致柱状晶的断裂而出现等轴晶，摩擦过大时还会损坏铸型内壁而出现铸棒表面划痕缺陷甚至发生铸棒拉断情况；当固液/固界面在铸型出口外并且远离出口时，部分液态金属未能及时凝固而会从先凝固的胞/枝晶间隙中渗出使得铸棒表面粗糙，甚至会导致漏液的发生。在连铸过程中，各个工艺参数如炉内温度、炉口温度、冷却水距、冷却水量、拉铸速度等的控制和配合尤为重要，任何一个参数设置不当，都将影响线材能否顺利拉铸。分析认为对固液两相区域界面位置影响因素最重要的是冷却强度（包括冷却水距和冷却水量）及拉铸速度。冷却水距越小冷却强度越大，这使得金属液体的液／固液界面向型内移动，固液/固界面相型口移动甚退缩至铸型口内部，L_1 显著增大，影响拉铸的顺利进行；而当连铸速度的增大会使L_2增大，当超过最大极限的时候会导致液体渗出，甚至拉漏。型口温度和液面高度的变化会影响液/固液界面位置，无论是型口温度的升高还是液面高度的增大都会使得液/固液界面外移即L_1减小，但是其对固液/固界面的影响不大；根据热型连铸制备具有一定结晶温度的合金的原理，在连铸过程中一方面通过提高型口温度和液面高度以减小液相距离L_1，另一方面，应该增强冷却能力、减小连铸速度以减小固相距离L_2。考虑到液面高度过高带来的危险性和连铸速度过低而影响连铸效率等原因，本试验中在确定某一液面高度和一定连铸速度时，主要是通过提高型口温度和增强冷却能力来提高固液两相区域温度梯度。试验结果表明：在表3-1所示的最佳工艺参数下可以得到表面质量良好的Cu-Cr自生复合材料线材；此时，结合Cu-Cr相图以及图3-1可以估算出合金凝固前沿固液两相区域的长度为4.5mm，其中在铸型内部部分约2mm。

3.3 表面质量分析

在多次试验中发现，在工艺参数不完全匹配的情况下，拉铸线材会产生如表面裂纹、冷隔、波状弯曲及条纹表面沟槽、拉断等缺陷，具体如下：

3.3.1 热裂纹

在热型连铸过程中线材表面出现热裂纹，其沿垂直于线材轴线方向呈环状分布，裂纹宽度和深度不一，且裂纹所在周区域线材表面粗糙无金属光泽 （如图3-3 a所示）。分析认为裂纹产生的原因主要是：

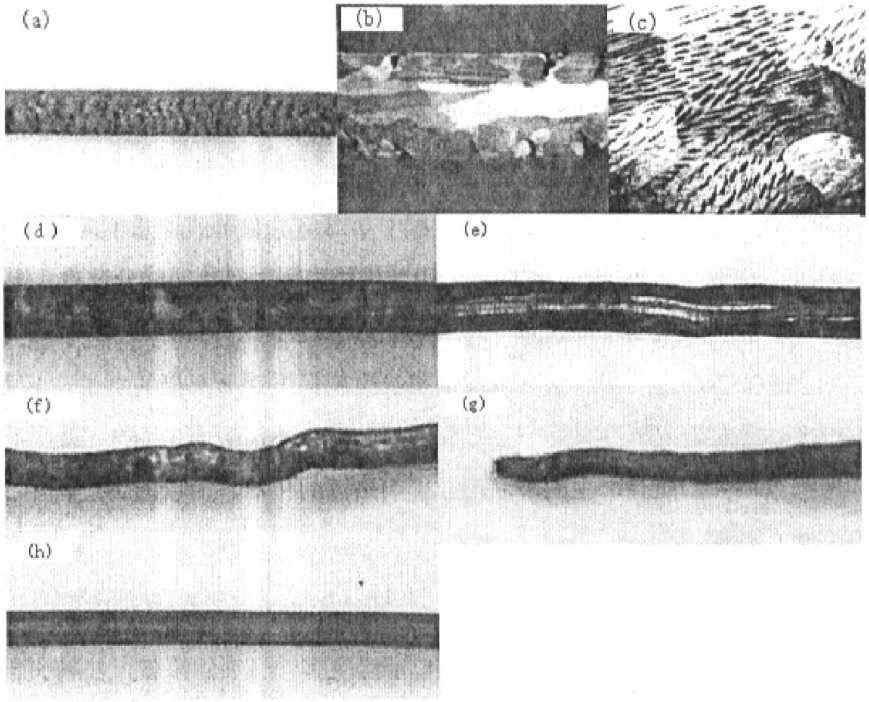


图 3-3 热型水平连铸 Cu-Cr 线材宏观缺陷

a) 热裂纹 b) &c) 杂晶 d) 冷隔 e) 条状沟槽 f) 波状弯曲 g) 拉断

Fig.3-3 Macroscopic irregularities of Cu-Cr bar at the heated-mould continuous casting method

(a) crack (b) (c) microphotograph (d) cold lap (e) groove (f) wave flexure (g) abruption

a. 铸型内壁表面不够光滑，当型口温度较低或者拉速太慢，固液两相区域液/固液界面过于向铸型内侧靠近，凝固过程在铸型内部发生，在拉拔过程中铸锭和铸型表面之间产生摩擦，摩擦力的作用使得铸型内部铸锭表面产生应力，应力达到一定值的时候，表面开裂形成裂纹。

b. 由于在装配设备的时候工艺误差，拉铸引杆的中心轴线和铸型的中心轴线不同心，拉拔过程中，固液两相区域的金属铸锭产生了一个较大的应力，当应力超过了凝固时晶粒与晶粒间液膜的高温强度时，晶粒与晶粒间的液膜就会开裂，从而形成了裂纹。

c. 虽然金属液相中含有少量Cr，试验所用的铸型是石墨材质，资料[61]表明只要Cr的含量超过0.5%，石墨和Cr在高温条件下会发生反应生成了化合物Cr_2C_3，出现了“反应润湿”现象，这使得固液两相区域合金的铸型内壁发生粘连，在拉铸过程中金属铸锭表面和铸型内壁产生粘接力，当作用力达到一定程度，金属铸锭表面被撕裂

形成裂纹。本次试验采用了“三高”石墨，目的在于减少石墨与Cr之间的反应，防止裂纹的产生。

对表面有裂纹的试样进行研磨，取得其纵向宏观组织照片，除了可以观察到沿轴向的定向组织以外，在裂纹附近发现了大量的杂晶，如图3-3 b、c所示。分析认为图中杂晶的产生的原因主要有：拉铸过程中凝固前沿金属液体是单向散热的，在液相中具有正的温度分布，因此在凝固前沿的液相中因为过冷（成分过冷、温度过冷）而形核几乎是不可能的，而在金属固液两相区靠近铸型里面的时候，在靠近铸型内壁的金属液体会发生异质形核，形成的裂纹更能促进异质形核的发生，从而在金属液体中形成新的晶粒产生数目繁多的杂晶；此时，不仅铸型和线材（或固液两相区）之间摩擦力增大，而且产生的杂晶还会影响热流的传输，所以连铸过程中工艺参数需要不断的调整。

3.3.2 冷隔

在实验过程中各种原因会导致铸型口部温度有时会突然降低，拉铸突然停止，再提高型口温度后可继续拉铸，这时候会发现在线材拉铸停顿的地方有一个明显的深色（粘结石墨或者表面氧化）的金属圆晕有的甚至是裂纹，如图3-3 d所示。根据一般钢件冷隔形成机理：在充型过程中，由于金属流股中断而产生了凝固阻塞，即金属液充型时，两股液流流头汇合处产生了凝固壳，导致两股流头不能够正常融合，从而产生冷隔[40]。在Cu-Cr线材的连铸过程中，由于拉铸停止时由于铸型内外的固液相区径向收缩率不同，前端金属凝固以后填充满铸型腔体，晶粒生长停止。此时，如果牵引设备继续拉拔引锭，会使得在固液两相区域产生很大应力，使靠近固液/固界面处液相金属的下表面产生了凝固壳，金属液不能向下流动来愈合横向裂纹，从而在这一区域线材表面产生深色金属圆晕，形成了冷隔。

3.3.3 波状弯曲及条状表面沟槽

如图3-3e 、f所示，在拉铸过程中线材表面出现了沟槽状条纹和沿轴向高低起伏波状弯曲。分析认为：当铸型口部温度过高而冷却能力不够，合金固液两相区域过长，或者当铸型温度到达一定的时候，随着拉速的增加，固液两相区域过分外移。此时金属的结晶潜热来不及释放，铸型口处的铸棒呈半固态且温度高、强度低，因为设备本身各种因素引起的振动使得型口的铸棒在自身重力作用下下坠，发生热塑性变形，在随后的冷却过程中凝固成弯曲状，而形成的弯曲不直的线材；随着拉铸

的继续，形成了连续的波浪状线材继续作为引锭杆在通过抽拉系统压轮时，会使得引锭杆发生幅度更大的振动，破坏晶体生长的稳定性。如此周而复始，线材出现了周期性的波浪状弯曲，形成表面缺陷。为了避免发生这种缺陷的发生，装配前应对引锭杆进行严格的校正，拉铸过程中保持设备的稳定，减少振动。

当拉速非常大的时，铸型口部由于长时间使用发生氧化或者合金在铸型口部零星凝固；当合金液体固液两相区域大部分甚至完全处在铸型以外，使得固液区域热态凝固部分由于自生重力作用与铸型口之间产生轴向摩擦力。在摩擦力的作用下发生热塑性变形行为，从而形成了如图所示的轴向的槽状条纹。

3.4.4 拉断

当石墨铸型温度控制过低的时，在拉铸过程中出现线材拉断的现象，如图3-3g所示。分析认为：原因一为凝固前沿的合金溶液在铸型壁上产生新的晶粒，造成了线材和铸型之间很大的粘结力；原因二是由于裂纹的产生引发的杂晶或者机械振动使得固液区域的枝晶发生破碎，而前沿金属液体在铸型中是单向散热，温度的差别会引起内部液体对金属前沿的冲刷。这样，在小的金属前沿温度梯度和大的牵引速度条件下，破碎的枝晶在靠近铸型壁的附近长成为新的等轴晶粒，而其跟早期正常生长的胞/枝柱状晶结合力非常脆弱，当铸型壁和铸锭摩擦力大到一定程度的时候，热态的铸棒会很容易在靠近铸型壁处产生裂纹。此时如果没有金属液体来愈合裂纹，同时由于裂纹处的应力集中，且进一步增大的摩擦力使裂纹横向扩展加剧，可导致铸锭线材的完全断裂，从而导致拉断。

以上缺陷产生的根本原因是铸型口温度固液两相区域及相关界面位置的控制不当，并且其直接受铸型口温度梯度和拉速等相关因素影响。可通过提高固液两相区域的温度梯度、缩短两相区域的长度等方式来控制固液/固界面和液/固液界面在合适的位置，从而防止上述缺陷的产生。

3.4 小结

（1）通过理论分析和实践操作，得出了水平连铸Cu-1.0%Cr自生复合材料的最佳工艺参数：冷却水距L_{mc}=25mm；冷却水流量Q＝20～40L·h^{-1}；炉膛温度T_1＝1380°C；型口温度T_2＝1200°C；连铸速度V=0.3～79.6mm/min，参数在合理的搭配下可以制备表面质量良好的棒材。

（2）Cu-1.0Cr合金具有一定的结晶温度范围，在利用热型水平连铸技术制备连

续线材的过程中，铸型前沿存在固液两相（糊状区）共存区域，固液两相区域的液/固液界面和固液/固界面的位置控制对铸棒成型表面质量的好坏有着重要影响。

（3）在线材制备过程中出现了表面裂纹、冷隔、轴向沟槽条纹、波状弯曲、拉断等宏观缺陷，其主要是因为工艺参数搭配不当所致。为制备出表面质量良好、内部组织定向均匀排列的线材，应减小固液两相区域的距离，增加两相区域的温度梯度；严格控制两相区域的液/固液界面接近铸型口部和固液/固界面位置，理论分析和实践证明液/固液界面距离铸型口为2mm，固液/固界面距离铸型口为2.5mm，此时固液两相区域长度为4.5mm，可制备出优质Cu-Cr生复合材料连续线材。

第 4 章 连铸态亚共晶 Cu-Cr 自生复合材料组织分析

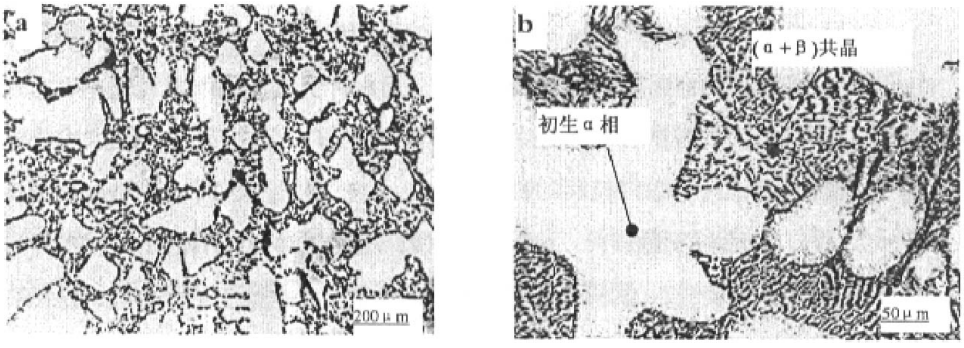
4.1 引言

铸造材料的凝固组织对其性能具有很重要的影响。金属的凝固过程实际是一个非平衡过程，而材料的热型连铸过程实际就是材料的定向凝固的过程，其主要是通过严格控制一维单向散热强制金属沿着一个方向生长，其非平衡特征尤为显著。在这个过程中，凝固界面前沿液相的温度梯度和凝固速率是决定凝固组织形态的两个重要参数，正是这两个参数的独立可控性，才产生了微观组织形态及尺寸的多样变化。针对本实验中原料 Cu-1.0Cr 合金，研究者所关心的不仅是上述各参数的选择与控制，更重要的是各参数与凝固组织形态之间的关系，在对这种关系有了明确地认识的基础上，可以通过对工艺参数的控制，最终实现控制组织形态的目的。因此，本章着重研究以热型连铸为制备试样方法，在温度梯度 G_L 一定条件下以不同凝固速率 V 制备的亚共晶 Cu-1.0Cr 合金的微观组织变化，探讨工艺参数（主要是凝固速率）对微观组织形态及形成机制的影响。

4.2 微观组织

4.2.1 不同凝固方式下的铸态组织

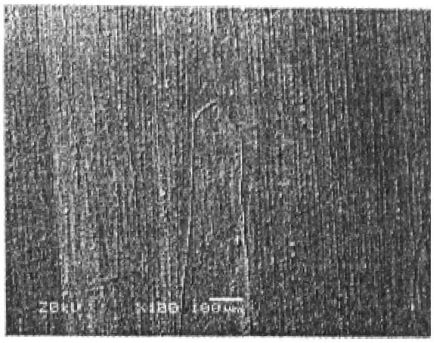
不同凝固方式下的 Cu-1.0Cr 合金凝固组织微观形貌如图 4-1 和图 4-2 所示。



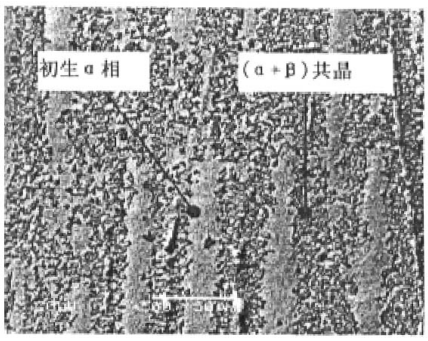
a)低倍　　b) 高倍

图 4-1 体积凝固的 Cu-1.0Cr 合金凝固组织微观形貌

Fig.4-1 Microstructures of Cu-1.0Cr alloy at normal solidification



a) 低倍



b) 高倍

图 4-2 连铸态 Cu-1.0Cr 合金凝固组织微观形貌

Fig.4-2 Microstructures of Cu-1.0wCr alloys with heated-mold horizontal continuous casting

由 Cu-Cr 二元平衡相图可知，亚共晶 Cu-1.0Cr 合金平衡凝固组织为：初生α相和（α+β）共晶组织。从图 4-1 可以看到，在体积凝固组织中，初生 α 相（浅色组织）呈粗大的自由树枝晶形貌，有发达的侧向分支，杂乱无序地生长和分布，粗大的树枝晶被大片棒状（α+β）共晶团组织所包围，见图 4-1b。如图 4-2a 所示，在热型连铸态组织中，由于凝固散热方向被限定，初生 α 相（浅色组织）平行于热流的传输方向呈定向生长，形貌为胞/枝状树枝晶，其晶间分布着（α+β）共晶组织（深的组织），如图 4-2 b 所示。初生 α 相和（α+β）共晶组织相间生长，宏观上沿凝固方向呈纤维状排列，如图 4-2 a 所示。

图 4-1 和图 4-2 表明，不同的凝固方式使凝固组织形貌发生了根本性的变化，其影响是非常显著的。对这种影响规律分析说明如下：

（1）在体积凝固时，熔体内首先形成初生 α 相晶核，由于各个方向散热均匀，晶体的长大可以按所有晶体学最优长大方向进行，对于立方晶体来说即在六个<001>晶向长大。在长大过程中，在这些主干（即一次枝臂）上，又可长出二次枝臂，当这些分枝的尖端进入相邻树枝晶的扩散场时，分枝将停止长大，并开始二次枝晶臂的粗化过程。由于体积凝固时，冷却速率较慢，凝固驱动力 ΔT 较小，使得形核率较低并且生长速率也较慢，因而形成的树枝晶较为粗大。另外，在图 4-1 a 看到的自由树枝晶多为纺锤状结构，这是由于它处于过冷液体包围中，其结晶潜热传出较为困难。这样，枝晶长大时放出的潜热提高了枝晶臂连接处（此处溶质浓度高，熔点低）的温度，促使局部区域熔化，使得枝晶臂之间不再连贯而被低熔点物质隔绝。

随着凝固温度的降低，初生 α 相在生长过程中不断向液相排出溶质，使液相成

分逐步达到共晶成分，在体积凝固的情况下，（α+β）共晶组织是以球形方式长大，共晶体中的两相以一定的结晶学位相关系，按搭桥机制耦合生长，最终形成共晶团。

（2）在热型连铸过程中，在液相和固相中存在有正的温度梯度，初生 α 相生长方向与热流的方向平行，以凝固速率 V 向液相内生长，其枝晶主轴的方向仍为晶体的优先生长方向，与热流方向接近的晶向也能持续生长。随着凝固温度的降低，胞/枝晶间的液相因 α 相排出的溶质造成成分富积，达到共晶成分时而发生共晶反应。（α+β）共晶组织凝固时由于受到初生 α 相生长形态、尺寸的限制以及热流的控制，其凝固生长在宏观上表现为：与初生 α 相相间地、平行于沿凝固方向生长，最终呈长/短纤维状排列。

综上所述，连续定向凝固热型连铸技术强制性地控制了晶体的生长方式，使得凝固组织具有明显的定向生长特征，在晶粒结构的控制上使得等轴晶凝固转变为定向柱晶的凝固，这必将引起材料性能的相应改变。从 Cu-Cr 自生复合材料的功能复合的设计角度考虑，期望 Cu-Cr 合金的微观组织沿电流传输方向生长和分布，随着组织的有序排列材料性能表现出各向异性。图 4-2 的实验现象表明，连续定向凝固热型连铸方法是控制此种组织形成的一种有效手段。所以，考察连铸态亚共晶 Cu-Cr 自生复合材料凝固组织的演化及形成规律成为本章讨论部分的重点。

4.2.2 宏观组织演化及XRD分析

在制备过程中，线材宏观组织长大过程如图4-3所示。由图可见热型连铸Cu-Cr自生复合材料组织的长大过程是一个由粗大的无规则晶粒组织的向沿轴向排列的柱状晶组织的演化过程。图4-3a为引锭初期牵引速率较小时的宏观组织，可以看到开始阶段晶粒呈现无规则状态杂乱且比较粗大，某些晶粒生长方向偏离铸锭轴线，这与在开始的时候铸型部位的温度场不均匀有关；图4-3b、c为连铸组织的过渡阶段，可以看到组织在这一个过程中粗大、杂乱的晶粒逐步沿着轴向均匀化、细化并且生长方向趋于一致；图4-3d所示为连铸过程的高速稳定生长阶段，随着拉铸过程继续进行，高速牵引条件下得到的是沿轴向平行排列的胞/枝状柱晶组织。

热型连铸工艺的特点是通过加热铸型和控制与之分离的冷却器可以使得的铸型前端和合金凝固前沿形成一个轴向的较高的温梯度，热流沿着铸锭单向传递，从而形成了定向凝固条件。只有在晶体择优生长方向与热流方向一致的时候，晶粒才可以一直生长下去，其他取向的晶粒逐渐被淘汰，最终的到平行生长的胞/枝状柱晶组

织。冷却开始时，与引晶杆端部接触的合金液体由于激冷作用，迅速在引晶杆端部产生了大量取向杂乱的晶粒，这些晶粒在单向热流的条件下，相互竞争生长、淘汰，直至生成稳定的柱状晶组织，整过程中存在一个晶体择优选晶的程序。晶体的选晶不仅与生长条件有关，而且合金的性质对选晶过程也有极大的关系。稳定的平行生长的胞/枝态柱状晶是经过不同的晶体择优生长而获得的，晶体竞争生长机制发生作用，取向与热流方向平行或者接近平行的晶粒生长速率快，排除取向不利的晶粒向前发展。优先取向的晶粒端部具有较高的温度，继续生长需要比较低的过冷温度，所以生长较快。生长前端会领先于其他取向的晶粒，而且这种取向的晶粒为固液相之间的热流传递提供了最有利的途径。这种取向的晶粒在生长过程中逐渐蚕食掉取向不利的邻晶而发展成为单向生长的柱状晶组织，取向与热流方向不一致的晶粒生长速率变慢，最终受到更大的阻碍而逐渐停止生长。

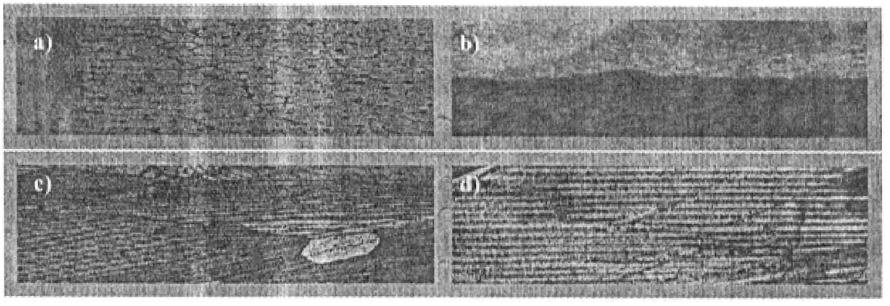


图4-3　热型连铸过程中Cu-Cr合金宏观组织演化（纵截面×24）

Fig.4-3 Microstructure evolution of Cu-Cr alloys with heated-mold horizontal casting mold

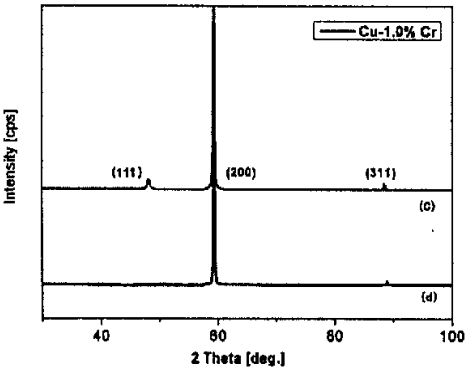


图4-4 Cu-Cr自生复合材料组织试样XRD图谱

Fig. 4-4　XRD pattern of Cu-Cr in-situ composites bar samples

为了进一步考察连铸态Cu-Cr线材的组织及品质，对图4-3 c、d 对应的两图的线材取样后对纵截面组织进行了X射线衍射分析（如图4-4所示），以确定晶粒择优生长

的取向。

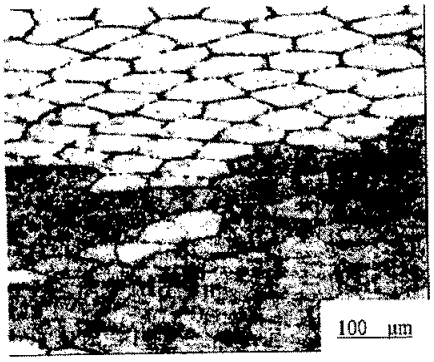
Cu为面心立方结构，Cr为体心立方结构，其两者的晶体的最优生长方向都为[100]。由图4-4可以看到，图4-3c中曲线对应试样纵截面存在(111)、(200)、(311)等晶面衍射峰，峰值强度不高，说明此时晶粒并没有按照最优生长方向优先生长，其生长方向还有[111]、[311]等方向；而Cu-1.0Cr合金为亚共晶合金，根据**4.2.1**的讨论，在凝固过程中，图4-3d中曲线对应试样的纵截面(200)衍射最强峰，其他晶面衍射峰基本消失，表明各晶粒此时在经过了不同晶面上的择优生长，使得生长方向与热流方向不一致的晶粒逐渐被淘汰，从而稳定凝固阶段的所有晶粒沿（200）晶面及[100]最优取向一致生长。

4.3 微观组织分析讨论

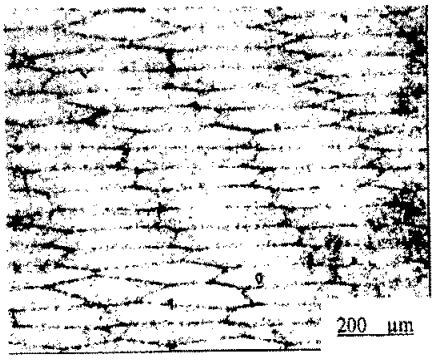
热型连铸过程中可以通过控制温度梯度 G_L 和凝固速率 V（本实验中认为凝固速率=抽拉速率）两者单独的变化，来研究工艺参数对组织的影响。G_L/V 的大小控制合金凝固时组织的结构形态；$G_L \cdot V$ 则影响组成相的微观尺寸大小[62]。由于 G_L 在很大程度上受到设备条件的限制，凝固速率就成为控制柱状晶组织的主要参数。为了使每次试验条件相同，更好的观察对比组织形态；对于本试验装置，设定并保持一定的温度梯度前提下，通过改变凝固速率 V，来考察凝固速率对凝固组织形成的影响。

4.3.1 凝固速率与组织形态

凝固速率对微观组织的影响主要体现在对其形貌和特征尺寸两个方面的影响，如图 4-5(a—f)所示为不同拉铸速率（V）下 Cu-Cr 自生复合材料的连铸态组织：

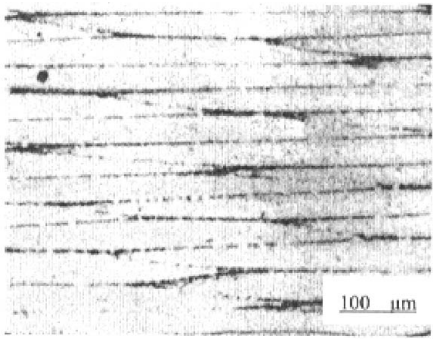


a) V=30μm/s

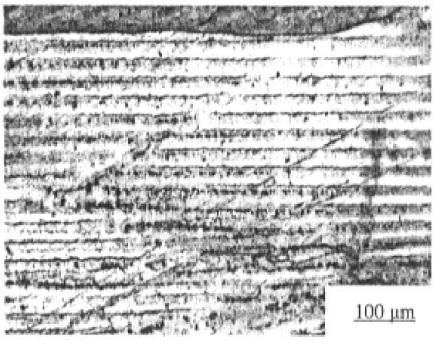


b) V=50μm/s

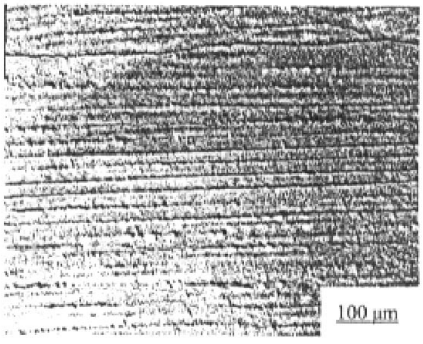
c)V=100μm/s



d) V=400μm/s



e)V=600μm/s



f) V=1000μm/s

图 4-5 不同凝固速率下 Cu-Cr 自生复合材料的微观组织

Fig.4-5 Microstructure of Cu-1.0Cr with heated-mold horizontal casting at different solidification rates

由上图观察到，凝固组织形貌与凝固速率密切相关。由于连铸设备挑拣的限制以及引锭杆在铸型部位的局部熔融参杂，所以在合金凝固起始阶段并不能观察到明显的初生 α 相以及全部的（α+β）共晶组织。随着拉铸速率提高，线材的组织的继续稳定生长：当 V=30μm/s，凝固组织当中的初生 α 相呈现胞状晶形貌；随着抽拉速率的增加，在 V=50μm/s 时胞晶组织继续生长，但是胞晶间距呈现递减趋势，轴向长度不断增加；V=100μm/s 时，初生 α 相的胞晶凸缘上出现锯齿结构，这就是所谓的二次枝晶臂，此时的晶体称为胞状树枝晶；V=400μm/s 时，初生 α 相的由胞状树枝晶发展成为柱状树枝晶，组织中枝晶间距增大；V=600μm/s，初生 α 相的胞状树枝晶发展为有明显分枝柱状树枝晶；V=1000μm/s，材料的凝固组织更加细化，初生 α 相和（α+β）共晶组织相间、平行于沿凝固方向生长，最终呈链状或长/短纤维状排列。

4.3.2 凝固速率对初生α相形貌的影响

由上节论述可看出凝固组织与凝固速率具有很大的相关性，本节主要讨论在稳定生长条件下凝固速率对初生α相形貌的影响。就其本质而言，对凝固组织稳态形貌的控制取决于对凝固组织界面形态的控制，所以对研究凝固速率与凝固界面形态相互之间的关系就显得颇为重要。

在单相合金凝固过程中，凝固界面形态主要受凝固界面前沿的温度场、溶质扩散场及界面能效应的控制，凝固界面温度梯度 G_L 和凝固速率 V 是两个最主要影响因素。根据 Chalmers 的成分过冷理论[63]，当

$$\frac{G_L}{V} \geq \frac{\Delta T_0}{D_L} \tag{4-1}$$

时，以平界面凝固。式（4-1）称为成分过冷判别式，其中：ΔT_0 为结晶温度间隔，D_L 为液相中溶质扩散系数。

当 G_L 一定时，随着 V 的增加，凝固界面前沿的液相中出现成分过冷，平界面失去稳定性，凝固界面向胞状演化。由式（4-1）可得出，平胞转变的临界速率：

$$Vc=G_L D_L/\Delta T_0= G_L D_L\, k_0/m_L C_0(1- k_0) \tag{4-2}$$

随着 V 的继续增加，凝固界面将发生胞/枝转变，Kurz 和 Fisher[25]在分析一次间距和尖端半径模型时，认为胞/枝转变的临界速率为：

$$V_{tr} = \frac{V_C}{k_0} = \frac{G_L D_L}{\Delta T_0 k_0} \tag{4-3}$$

随着 V 的进一步提高，将发生枝/胞转变，耿兴国等[27]根据 Trivdi 简化的柱形界面稳定条件，得出：

$$V_{DC}=\left[\frac{j^2\sigma^{\#}}{8(1-k_0)^2}\right]\left(\frac{\Delta T_0 D_L}{\Gamma}\right) \tag{4-4}$$

其中：j 是晶体结构决定的对称性参数，对于立方晶体 j=6

$\sigma^{\#}$是缪勒-克鲁姆哈尔的边缘稳定性判据临界值，范围在 0.018-0.025，

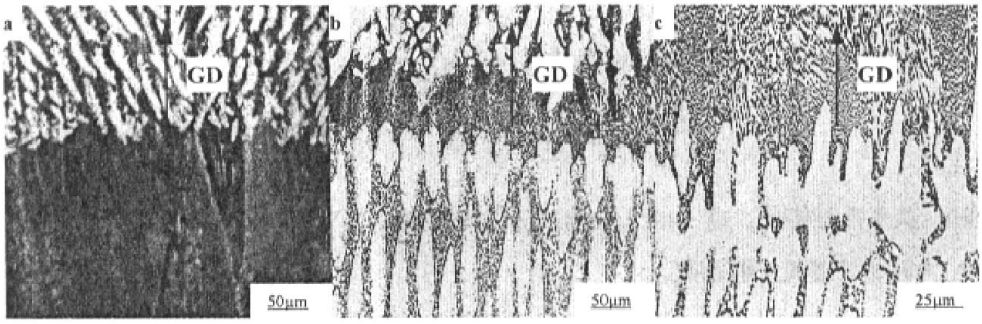
Γ 是吉布斯-汤姆逊参量，

当凝固速率增大到绝对稳定性的临界速率时，凝固界面又变为平界面形态（绝对平界面）：

$$V_a = \frac{\Delta T_0 D_L}{\Gamma k} \tag{4-5}$$

以上各式给出了凝固界面形态转变的临界速率条件，描述了单相合金在凝固过程中相的生长界面形态的演化。

毕晓勤[64]等在利用高梯度(G_L=200k)定凝固装置制备Cu-Cr自生复合材料的研究中，得到了不同凝固速率下的凝固界面形态，如图4-6所示：



V=3μm/s　　V=6.7μm/s　　V=200μm/s

图 4-6　Cu-1.0Cr 合金的凝固界面形态

a) 平界面　　b) 胞状界面　　c)枝状界面

Fig.4-6　Micro-morphology of the solidified interface of Cu-1.0Cr alloy

a) the planar front　　b) the cell interface　　c)the dendrite interface

由图 4-6a 观察到，当固液界面为稳定生长的平界面时，液淬前的凝固组织为全部的共晶组织。由图 4-6b、c 观察到，当固液界面为胞状和枝状两种形态时，液淬前的凝固组织为初生 α 相和（α+β）共晶的混合组织。对于 Cu-Cr 亚共晶合金来说，定向凝固过程中固液界面为稳定生长的平界面时，就可以完全抑制初生相的析出，此时凝固组织为全部的共晶组织。初生 α 相稳定生长的界面只有胞状和枝状两种形态，而当凝固组织以平界面稳定生长时，凝固界面是共晶组织的共生生长界面，并不是初生 α 相的生长界面。所以，(4-2) 式不能够作为成分 C_0 的亚共晶合金平界面稳定生长判据。根据亚共晶合金凝固的固液界面前沿溶质分布方程，按单相合金成分过冷判别式的求解方式，可求得亚共晶合金平界面稳定生长判据为[19]：

$$\frac{G_L}{V} \geq \frac{m_L(C_E - C_0)}{D_L} \tag{4-6}$$

由式（4-6）可得出，平界面失去稳定性时的临界速率：

$$V_c = \frac{G_L D_L}{m_L (C_E - C_0)} \tag{4-7}$$

针对 Cu-Cr 亚共晶合金，在合金的各参数能够确定的前提下，通过上述的式（4-7）、式（4-3）、式（4-4）和式（4-5）就可以分别进行计算，得到凝固界面形态转变的各个临界速率。

根据 Cu-Cr 二元合金相图及 Cu、Cr 两种金属的物性参数利用以上各式，计算近似得到凝固界面形态转变的理论计算值：

表 4-1 凝固界面形态转变的理论计算值

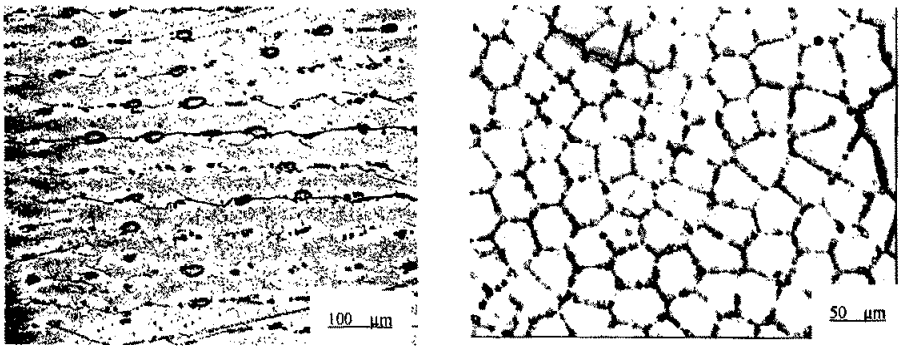
Table 4-1 Calculation value of interface pattern transition of solidification

理论计算值	G_L	Vc	Vtr	V_Dc	Va
100K/cm	1.65μm/s	16.55μm/s	33μm/s	6500μm /s	7.2 cm/s

本实验中，由于试验方法的特殊性并不能实时原位观察组织界面形态的转变过程，但是热型连铸属于定向凝固方法的一种，上表的计算数据可以为连铸过程中界面推进速率的定量分析提供一个借鉴。实际上，本次试验关心的不仅是组织演变趋势是否与理论预测吻合，材料凝固组织在稳定生长阶段的微观形貌的生长控制也是研究重点。

根据凝固速率对凝固界面形态的影响，结合 **4.3.1** 节中不同凝固速率下的组织照片，对亚共晶 Cu-1.0Cr 合金连续铸造过程凝固组织受到凝固速率的影响而发生的形貌变化规律分析如下：

合金在低速平界面方式凝固时，由于共晶两相的共生生长前沿液相成分的差异引起原子侧向扩散比较容易，溶质富集程度远较单相合金小。因此，容易获得平直界面的全部共晶组织，而初生 α 相的生成就被抑制了。所以，凝固后的组织为全部的（α+β）共晶组织[64]；本次试验中该组织形貌只可能出现在引锭初始阶段出现，随着凝固速率的增加，成分过冷出现，平界面遭到破坏，在组织上就会出现近于规则分布的痘点（溶质富集的凹坑），随着成分过冷的增加，凹坑增多增大，进而连接成沟槽，此即不规则的胞状晶，当不规则的胞状晶发展成为规则的六角形胞状晶(如图 4-7 所示)，组织便完成了平界面生长向胞状晶的转变（因为在一定的界面面积情况下，六角形界面分布是最稳定的）。胞状晶往往不是彼此分离的晶粒，一个晶粒可以形成许多胞状晶，这些胞状晶来源于一个晶粒。因此，胞状晶可认为是一种亚结构，



a）痘点及沟槽　　b）六角形胞晶图

4-7 胞晶演变过程中的痘点及六角形胞晶

Fig. 4-7　Pox spot , groove and hexagon cell during the cell evolution

但是如果保持凝固速率不变，可以得到稳定的胞晶生长组织。在平/胞转变过程中，初生相的析出不可避免。此时，由于生长速率还低，界面前沿的成分过冷区较窄，使得界面突起不会产生横向分枝，因此初生 α 相以胞状向液体内生长。图 4-3b 显示了初生 α 的胞晶组织形貌，随着凝固速率的增加，在胞晶的侧向凸缘上出现出了二次枝晶臂（一般认为低溶质或凝固温度范围很窄的合金，包括 Cu-Cr 合金，胞状树枝晶形貌主要表现为在一次主干上长出二次枝晶臂），初生 α 相的胞状树枝晶形貌如图 4-3c 所示。当固液界面前沿的成分过冷随着凝固速率的提高而继续增大，使得固液界面发生胞/枝转变时，胞状树枝晶就会发展成为高度分枝的柱状树枝晶，由图 4-3e 显示出初生 α 相为一次枝晶臂较为粗大的粗枝组织。

文献[64]表明：对于平/胞转变，凝固速率 V 的调节范围很窄，而胞/枝转变的范围却很宽，即胞、枝晶混合存在的范围较大。分析认为：当平界面失稳开始胞状晶生长时，随着凝固速率的增加，胞状晶在凸缘上出现锯齿结构而形成胞状树枝晶，分枝臂进一步持续发展最终可形成柱状树枝晶，这一系列的转变需要一个连续过程。因此，胞/枝转变实际上是发生在一个速率范围之内，胞/枝晶转变存在于一定范围内的现象也已被其它实验研究所证实。在凝固速率大于胞/枝晶转变的临界速率条件之后，在枝晶生长阶段，初生 α 相的枝晶形貌随着凝固速率的增加而逐渐转为细化。如图 4-2 f 所示，在 $V \geq 1000\mu m/s$ 时，凝固组织显示出细小的枝晶结构，主要原因为枝晶局部凝固时间随着凝固速率的增大而减小，枝晶粗化程度受到限制，从而使得枝晶结构随之逐渐细化。

综合所述，在亚共晶 Cu-1.0Cr 自生复合材料线材连续铸造过程当中，在温度梯度一定时，随着拉铸的开始以及凝固速率的不断提高，初生 α 相组织形态会随着凝固界面形态过渡演化而变化；在某一特定速率保持若干时间，可以得到稳定生长的组织形态，而出现平面晶组织——胞晶组织——胞/枝状枝晶——粗树枝晶组织——细树枝晶组织的一系列相应的形态变化，与经典凝固理论相吻。

4.3.3 凝固速率对胞/枝晶尺寸(初生α相尺寸)的影响

组织当中胞/枝晶一次间距(DendriticArm Spacing)或轴向长度(长径比)是凝固微观组织的两个主要参数，对材料的机械性能和导电性能均有着重要影响[65] 。

（1） 胞/枝晶一次间距

对于凝固参数（G_L 和 V）与一次枝晶间距的关系已经进行了大量的理论和实验研究，其经典模型是 Jackson- Hunt 模型 [50]以及 W . Kurz，D. J. FisheP」建立的 K-F 模型[25]。

Hunt 模型：$\lambda_1 = 2\sqrt{2}(T_m \Gamma D_L)^{\frac{1}{4}} G_L^{-\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{4}} [mC_0(k_0-1)] \bullet \frac{k_0 G_L D_L}{V}]^{-\frac{1}{4}}$ $(V<2Vcs)$

K-F 模型：$\lambda_1 = [\frac{6\Delta T'}{G_L(1-k_0)}(\frac{D_L}{V} \bullet \frac{\Delta T_0 k_0}{G_L})]^{\frac{1}{2}}$ $(V<Vcs/K_0)$

式中，T_0 为合金熔点，Γ 为 Gibbs-Thompson 系数，m 是液相线斜率，k_0 为溶质平衡分配系数，Vcs 为临界稳定生长速率，ΔT 为枝晶尖端与根部固相温度差，为合金平衡结晶温度间隔。Hunt 模型表明，在低速生长阶段，随着 V 的增大 λ_1 起初增大，至 $V>Vcs$ 后 λ_1 则减小；而 K-F 模型认为 λ_1 随着 V 增大而单调减小。

毕晓勤等在以上两个模型的基础上，与其他几个模型如：BH 模型、Laxmana 模型和 Trivedi 模型相结合，并通过对试验数据的数值分析得出了 Cu-Cr 自生复合材料在定向凝固过程中组织的胞枝晶一次间距与温度梯度 G_L 和凝固速率 V 的关系的表达式：

$$\lambda_1=-0.0052+0.061\, G_L^{-1/2} V^{-1/4} \qquad (4\text{-}8)$$

上式的回归相关系数为 0.99，标准偏差 3%，λ_1 与 G_L、V 的关系其表达式形式 Jackson- Hunt 模型吻合较好。

图 4-8 列出了本次实验中胞/枝晶一次间距的测量值与凝固速率的变化关系。

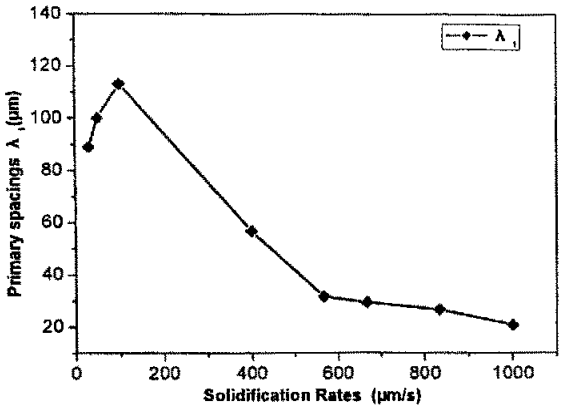


图 4-8　一次枝晶间距与凝固速率的关系

Fig. 4-8 The relation between the primary arm spacing λ_1 and solidification velocity

由图 4-8 可以看出，一次枝晶间距 λ_1 不是随凝固速率的增加而单调减小的，胞晶一次间距小于胞/枝晶转变范围附近胞状树枝晶的一次间距，说明一次枝晶间距的最大值出现在胞/枝晶过程中，或者是在粗的枝晶生长阶段。在树枝晶生长阶段，一次枝晶间距 λ_1 是随凝固速率的增大而单调减小的，当凝固速率大于 800μm/s 时形成了细枝晶组织。枝晶的粗化使得在凝固方向上的界面密度减小，有利于提高材料的导电率，但是强度增加不高；枝晶间距减小，强度可以得到改善，但是会导致导电能力的恶化。

分析认为，实验结果与一次枝晶间距理论模型的分析是一致的，即：一次枝晶间距 λ_1 随凝固速率 V 的变化有一极大值存在。一次枝晶间距在晶体生长过程中，随凝固速率的变化会进行自动调整，这种调整过程可以用“淹没”机制和“分枝”机制进行解释[19]：

对于胞晶生长来说，随着凝固速率的增加，某些胞晶由于生长较快而领先其毗邻的其他胞晶，这些领先的胞晶在生长中排出的溶质一部分将排向其毗邻生长较慢的胞晶端部，使之生长受到阻碍，最终被“淹没”掉，通过“淹没”使得一次间距变大。因此，在胞晶生长阶段，“淹没”随凝固速率的增加而增多，使得一次间距不断增大。对于枝晶生长来说，随着凝固速率的不断提高，由于“成分过冷”的驱动力加大，不仅有二次枝臂的形成，而且在二次枝臂上再产生与一次枝臂轴向相近的三次枝臂，三次枝臂的强烈生长最终和一次枝晶成为一体将减小一次枝晶间距，此时“分枝”调整的影响起主导作用。因此，在一次间距出现极大值后，在随后的发达枝晶生长阶段，在“分枝”调整机制的作用下，一次间距随凝固速率的增大而减小。

虽然凝固速率的变化导致了一次枝晶间距 λ_1 的自行调整，并与其保持对应或平衡，但是一次枝晶间距一旦确定之后，如果生长条件不变，则在凝固过程中其大小将不再发生变化，这就是在实验中在凝固速率进保持稳定不变后，可以得到稳定的单一生长组织的理论依据。

（2）胞/枝晶轴向长度

与胞/枝晶一次间距相比，晶体在沿生长方向的轴向长度变化规律还远远没有受到重视，这大概与其应用背景较少有关。然而，对于要求轴向强度和轴向导电率的电线电缆类各向异性材料，晶体轴向尺寸的大小则是十分重要的微观组织特征参数[66]。晶体轴向尺寸越大，电荷在其中流动时，遇到的晶界、相界的阻碍越少，材料导电率就越大。根据图 4-9 可以看到，本实验中在温度梯度 G_L 一定条件下，随着凝固速率 V 的增大，初生 α 相轴向尺寸也增大，其增大幅度随着在胞/枝晶转换阶段比较慢；在随后的速率提升过程中较快，如果单纯从晶粒长度方面看，这对材料导电率的提高是非常有益的。

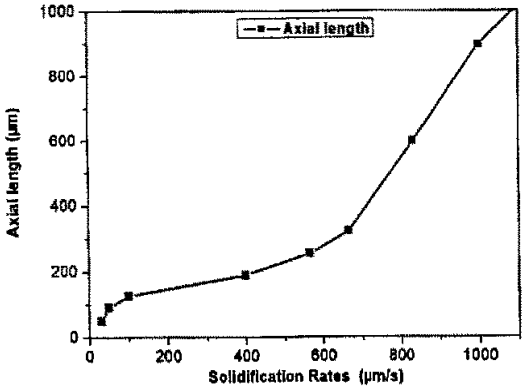


图 4-9 凝固速率与初生相晶体轴向长度关系图

Fig.4-9 The relation between axial length and solidification rates

对组织中晶体轴向长度随生长速率的这一变化特点可以从凝固界面前沿液相中溶质富集被 α 枝晶侧枝包裹导致成分过冷的角度来阐述。在初生 α 想晶体的生长过程中，由于固液界面处溶质再分配，α 相凝固界面前沿液相中富集了 Cr 原子；如果这些原子没有被及时排除，随着富集程度的增加，将会导致成分过冷，产生侧向分枝，甚至在成分过冷严重的区域形成新的初生 α 相晶核并重新开始生长。原晶体因受到阻碍而逐渐停止生长，原晶体轴向长度不能继续增长。由于原晶粒间是溶质富集最为严重的区域，新晶核优先在次区域形成；随后晶核的长大新的晶粒与原来的

晶粒形成了层次交错的晶体组织，该情况在胞晶生长阶段最为明显（图 4-5 中 a、b、c 所示）。当生长速率继续增大时，固液界面变得不稳定，初生 α 晶体侧向分枝加大，这些分枝相互搭接、联络，把溶质富集区分割、包裹，减弱了溶质富集的积累效应，使新晶核在晶间难以形成；即使形成也不易长大，从而增加了原初生 α 晶体生长在轴向的长度（如图 4-5 中 e、f）。

4.3.4 凝固速率对共晶组织数量的影响

由前述实验现象分析知道，连铸态亚共晶 Cu-1.0Cr 自生复合材料的凝固组织由初生 α 相和（α+β）共晶组织组成，初生 α 相枝晶形态和间距主要取决于其自身尖端

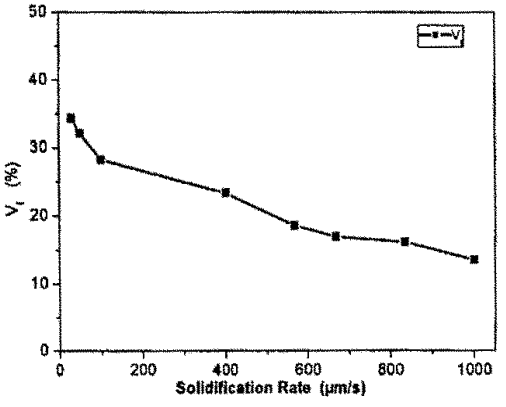


图 4-10 共晶组织数量与凝固速率的关系

Fig. 4-10 The relation between the eutectics vol. fraction and solidification velocity

区的影响，凝固速率影响了枝晶尖端液相成分和过冷度[69]。由于共晶组织是次生相，其形态和数量不仅要受到凝固速率的影响，还不可避免地受到初生 α 相的影响。根据实验测得数据，如图 4-10 所示，得出了共晶组织数量随冷却速率的变化关系图，由图可以看出，随着冷却速率的增加，共晶组织的数量逐渐减少。

共晶组织的数量取决于初生 α 相 胞/枝晶尖端液相成分和共晶凝固的最小过冷度[67]。通过对枝晶的扩散场分析，可以得到枝晶尖端液相成分[19]：

$$C_t = \frac{\sigma V}{2D_L \Delta S \Delta T_0 k_0} \cdot \frac{L}{P_C^{\,2}} C_0 \qquad (4\text{-}9)$$

式中，C_t——初生 α 相枝晶尖端液相成分，

P_C——溶质的 Peclet 数，

L=10~28。

式（4-9）表明，生长的枝晶尖端液相的成分受到“成份过冷”的影响，随着凝固速率 V 的增加“成份过冷”加剧，使得枝晶尖端的溶质富集而难以向侧向充分扩张，导致C_t的提高。根据 Cu-Cr 二元相图，可以得出共晶组织体积分数f_E的方程式为[71]：

$$f_E = 1 - f_\alpha = \frac{1}{1-k_0}(\frac{C_0}{C_t} - k_0) \qquad (4\text{-}10)$$

式中：f_α为初生 α 相的体积分数。式（4-10）表明，随着C_t的增加，f_E将减小。将式（4-9）和式（4-10）结合分析，可以知道：随着凝固速率 V 的提高，C_t将增加，共晶体体积分数f_E将随之减小。

另外，共晶生长的前提条件是其凝固前沿必须具备一定的过冷度，式（4-10）适用于低于T_E以下一定过冷度的共晶生长阶段。Jackson/Hunt 理论模型推导出共晶生长的最小过冷度ΔT_E与凝固速率 V 之间有下列关系[19]：

$$\Delta T_E = AV^{1/2} \qquad (4\text{-}11)$$

式（4-11）表示最小过冷度与凝固速率的平方根成正比，即：随着凝固速率 V 的增加，过冷度也增加，共晶生长将在更为低的温度下进行，这将导致初生 α 相生成数量的增多，从而使共晶组织的数量减少。

综合以上分析可知：随着凝固速率的增加，共晶组织的数量在减少。图 4-10 的实验结果与理论分析是相符合的。

4.4 （α+β）共晶相生长、Cr元素的偏析及α-Cr相的形成

4.4.1 （α+β）共晶相生长机制探讨

资料[40]提出，在 α、β 两固相间张力相同的情况下，如果共晶中的一相体积分数含量相对于另一相低时，倾向于形成棒状共晶，当两相体积含量相接近时，倾向于形成片状共晶，准确的来讲，如果一相的体积分数小于 1/π，该相将以棒状结构出现，根据 Cu-Cr 二元平衡相图计算，共晶中的 β 相体积分数远小于 1/π，因而，共晶应以棒状形态存在。图 4-11 给出了实验中不同凝固方式观察到的共晶形态，由图可以看到：图 b 水平连铸 Cu-Cr 合金中的（α+β）共晶组织与图 a 所示体积凝固的合金共晶组织一样，是以棒状结构形式存在，这与理论分析的结果是相一致。

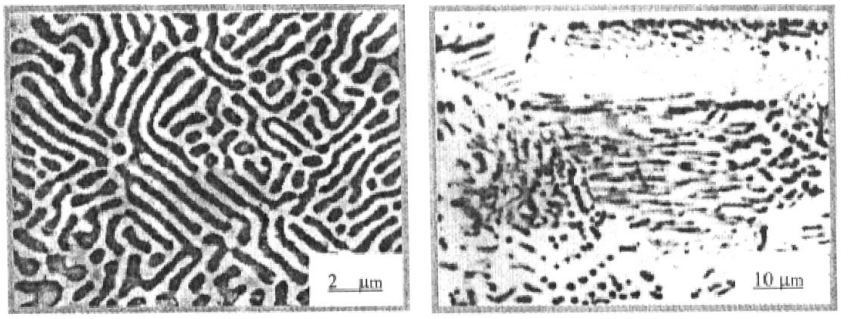


图 4-11 不同凝固方式的 Cu-Cr 合金中共晶组织形貌

a）体积凝固　　b）水平连铸

Fig.4-11 Eutectics pattern of different solidification methods

a) normal solidification　　b) horizontal continuous casting

从图中还可以看到：虽然水平连铸 Cu-Cr 合金中（α+β）共晶组织以棒状结构存在，棒状 β 相的生长局部表现出一定程度的方向性征，但整体上共晶中的α相和 β 相的生长规则度变乱，这种共晶形貌是共晶界面没有以平面形态推移的外在表现，这表明共晶组织的生长已失去了定向性，其形态也不会有沿试样轴向的连续性。虽然 Cu-Cr 合金中的共晶体为规则共晶，规则共晶的长大决于扩散的耦合机制，但是耦合机制只有在共晶生长速率比两个相的初次生长速率更快时才能发挥作用。对于 Cu-Cr 亚共晶合金来讲，由于α相与共晶体的成分差别小于β相与共晶体的成分差别（由 Cu-Cr 相图可知），导致液相成分通过扩散很容易达到α相的成分，在凝固动力学上α相生长处于优势。在热力学上，具有较小熔化熵的初生α相比共晶体的生长速率快。因此，在凝固过程中，初生α相将占据凝固界面领先位置，而快于共晶体进行生长。当初生α相占据凝固界面领先位置生长时，不仅制约了共晶体的生长空间，而且将不可避免地影响到共晶生长的界面形态。由于共晶组织滞后于初生α相、并在初生α相间生长，生长空间受限在枝晶间的局部区域，一方面定向传热的作用减弱，另一方面枝晶臂的生长也阻挡并破坏了共晶定向而规则的生长，因此，枝晶间的共晶生长失去规则度，排列杂乱。所以，枝晶间的共晶生长失去规则排列，不是由溶质场引起的，而是由热场的不定向及生长空间受限双重影响引起的。

另外，在凝固生长过程中，初生α相界面前沿富集的溶质会经横向扩散堆积在共晶界面前沿，这种因初生相排出的溶质而在共晶界面前沿形成的溶质场，会对共晶的生长产生一定的影响。另外，随着凝固速率的提高，初生α相一次枝晶间距逐渐减

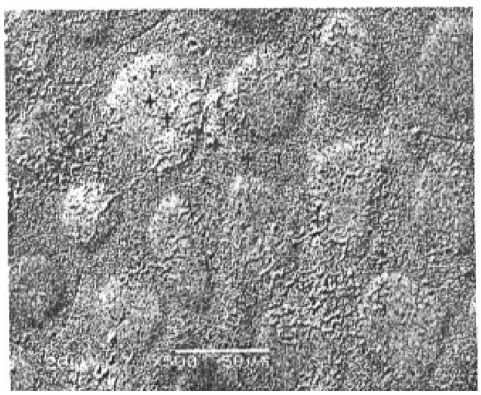
小，（α+β）共晶组织的生长空间不仅进一步受限，而且初生α相在共晶界面前沿形成的溶质场也是在变化的，这一系列的变化都将对（α+β）共晶组织生长的机制产生影响。

4.4.2 Cr元素的偏析及β-Cr相析出机制探讨

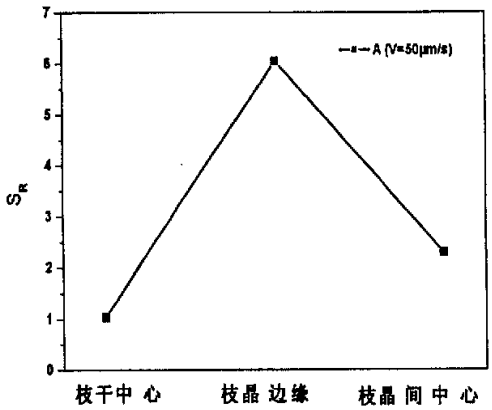
通过以上组织分析可以知道，组织的晶间组织为（α+β）共晶或者离异共晶[64]对组织性能强化作用的是β-Cr相（富Cr的β相），而并不像有些学者提出的观点：通过控制凝固过程和Cu-Cr合金的化学成分，在自生复合材料中自生生长出纯粹Cr纤维状增强相，以期获得Cr纤维强化的凝固组织[68]，且这与Cr自身的结晶学特点及物性有密切的关系。因此，为了更全面地了解Cu-Cr中β相的析出及强化机制，有必要对组织中Cr的偏析进行进一步的分析。

通常的铸件中，组织的微观偏析通常用偏析比S_R来表示，即：

$$S_R = \frac{\text{枝晶间最大溶质浓度}}{\text{枝晶干最小溶质浓度}} \qquad (4\text{-}12)$$



a) 取点示意图



b) Cr 元素偏析比

图 4-12 微区分析与计算结果图样

Fig. 4-12 Schematic configuration of the measure point about Cr content

在本实验中偏析比值可以用 X 射线能谱进行微区测定、计算得到，图 4-12 为对凝固速率 V=50μm/s 的组织内部溶质微区分析及偏析比计算结果情况，其中图 a 为测试点分布情况，图 b 为测试、计算所得偏析比图样。

从图 4-12 b 可以看出在组织内 Cr 的含量在枝干和枝晶间分布明显不均，从枝干到枝晶间呈现先增长后降低的变化趋势，但是晶间 Cr 含量明显高于枝干内 Cr 含

量，在枝晶边缘晶界处 Cr 含量有发生突变，Cr 含量（对应偏析比）最大。合金在凝固过程中的溶质再分配是产生偏析的根本原因[69]，对于 Cu-Cr 自生复合材料，在初生α相胞/枝晶组织在轴向生长较快，孤立地向液相纵深延伸。在其横向长大时：一方面，先生的晶体顶端不断排出溶质原子，造成胞/枝态柱状晶之间的溶质原子富集；另一方面由于已经凝固部分边缘的收缩，在柱状晶之间形成空隙，产生负压使得晶间富集溶质的溶液被吸至铸锭外层，造成了靠近柱状晶晶界附近的很大晶界成分富集；元素富集造成的偏析属于正偏析。

按照图 4-12a 的取点方法对凝固速率（V）在 400μm/s 和 1000μm/s 条件下的合金凝固组织进行了 Cr 元素的微区分析（偏析比），结果如图 4-13 所示：

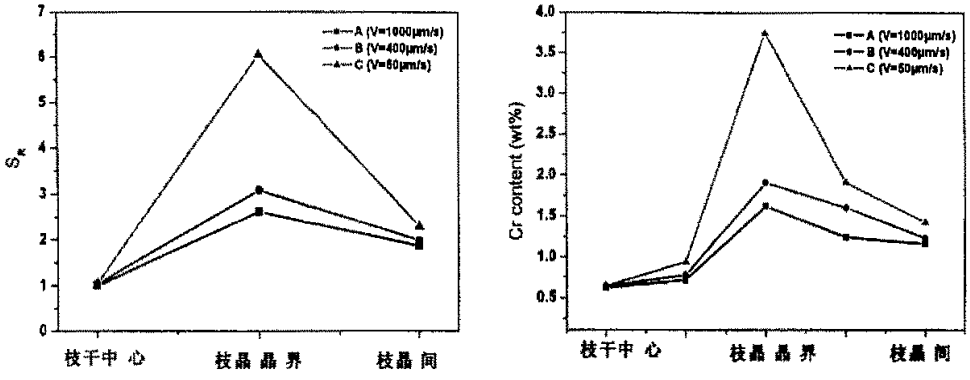


图 4-13 不同凝固速率下元素偏析程度及 Cr 含量比较

a）偏析比　　b）Cr 含量(wt%)

Fig.4-13 Comparison with aliquation of microstructure at different solidification velocity

(a) aliquation　　(b) Cr content (wt%)

由图可以看到，与凝固速率为 V=50μm/s 条件下的组织相比较，凝固速率为 V=400μm/s 和 V=1000μm/s 条件下的凝固组织的偏析程度，无论是在枝晶中心还是在枝晶边缘都要明显减小，但是在枝干区域差别不大。三种速率条件下枝晶间的偏析程度都大于枝干的偏析程度，某些区域成分偏离了共晶成分，并且在上述位置附近呈现梯度分布，宏观上同属于正偏析。事实上，在非平衡凝固过程中，实际溶质分配系数 K 值的变大[70]减小了先凝固枝晶干区与残余液相中溶质含量的差别，从而在一定程度上抑制了枝晶偏析。而且随着凝固速率的增加，枝晶间的液相溶质浓度分布趋于平缓、成分趋于共晶成分（C_E），而在高的凝固速率时，趋近于 C_E 的速率加快，高速生长的枝晶尖端很小时曲率项起到了主导作用[64]。同时枝晶的生长变化与

$$R = A \bullet V^{-1/2} \tag{4-13}$$

$$d_1 = B \bullet G_L^{-1/2} V^{-1/4} \tag{4-14}$$

式中，R—枝晶尖端半径，d_l—枝晶一次间距，式(4-13) 和式(4-14)表明， 随着 V 的增加，R 和 d_l 一致减小，即：随着 V 的增加，枝晶逐渐细化，枝晶间距逐渐减小，使得枝晶间的液相量也逐渐减少。Cr 元素偏析程度将进一步减小。

进一步分析认为，连铸态 Cu-Cr 共晶体的两相成分与平衡态下共晶相的组成成分不同，这是因为稳态共晶生长的基本过程是原子在共晶组织中一定位置的扩散流动以及释放出来的结晶潜热的排除。由于共晶中的两相成分不同，这样每一相在两相界面前沿液相中都会存在大量与其成分极不相同的组分，并由此在相界上形成一种周期性的浓度波动，它引起横向的扩散流。这种流的产生是由于大多数 Cu 原子向着富 Cu 的α相迁移，而 Cr 原子向着 β 相迁移，两者迁移的结果是，在共晶没有完全形成就已经结晶凝固时，两共晶相之间存在一个浓度梯度，靠近α相心部的部分其组成成分接近α相，靠近 β 相心部的部分其组成成分接近 β 相。

但是，在速率增大的过程中，除了枝晶间的液相成分逐渐均匀并趋近于 C_E 成分，另外一方面枝晶间液相数量在逐渐减小。所以，在快速生长时，初生枝晶间残留的、很少量的、成分近于 C_E 的液相在进行共晶转变时，共晶两相中与初生相相同的那一相就依附在初生相上生长，而剩下的另一相则单独生长，导致在最终的凝固组织形貌中失去了共晶组织的特征，形成了如图 4-14 所示的组织形貌，这种两相分离的共晶组织称为离异共晶组织。

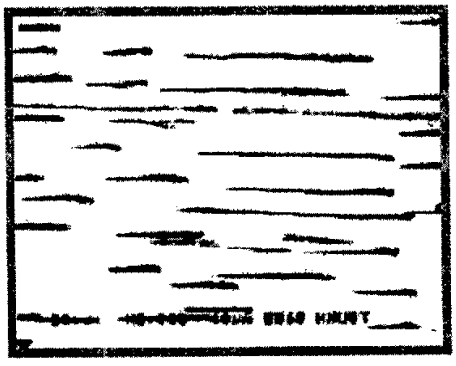


图 4-14 Cu-1.0Cr 合金在快速凝固条件下的离异共晶组织形貌

Fig.4-14 Microstructures of the divorce eutectics in Cu-1.0Cr at clipping solidification

Cu-Cr 自生复合材料的 β-Cr 相可能的析出机制有三种，一种是由固相脱溶析出 β_{II} 相，一种是由共晶反应生成 β 共晶相，第三种是直接由液相结晶生成 β 初生相。对于本实验中亚共晶 Cu-Cr 合金中 β-Cr 相的析出机制只有上述第一和第二种情况的可能性，第三种情况只有在过共晶合金中才能出现但是通过固溶相析出 β_{II} 来获得纤维增强的复合材料是不可行的，此观点在资料[68]已经得到证实。综上所述，本次试验的 Cu-1.0Cr 亚共晶自生复合材料组织中的 β-Cr 相主要形成机制为是凝固前沿溶质富集达到共晶成分而发生共晶反应生成，并且与共晶中的 α 相一起构成强化相，从而起到强化材料的作用。

4.5 小结

在温度梯度（G_L=100k/cm）一定的实验条件下，对凝固过程中不同阶段的下的 Cu-1.0Cr 合金的连铸态合金组织进行了考察，得到如下主要结论：

（1） 亚共晶 Cu-1.0Cr 自生复合材料连铸态组织表现为：初生 α 相和（α+β）共晶组织混合的自生复合组织。（α+β）共晶组织与初生 α 相均匀相间、平行于沿凝固方向生长，最终呈长/短纤维状排列。组织经过宏观晶粒淘汰，稳定凝固阶段的所有晶粒沿（200）晶面及[100]最优取向一致生长。

（2） 随着凝固速率的提高，亚共晶 Cu-1.0Cr 合金定向凝固组织随着凝固界面形态的演化，在速率保持稳定后会出现平面晶组织——胞晶组织——胞/枝状枝晶——粗树枝晶组织——细树枝晶组织等一系列的形貌变化。

（3）初生 α 相的一次胞/枝晶间距 λ_1 随凝固速率的增大呈现增大后减小的趋势，其规律符合 Jackson-Hunt 理论模型，λ_1 大小的调整由“分枝”、“淹没”两种机制来共同作用；并且随着凝固速率的增加，受到初生 α 相枝晶尖端液相成分和共晶凝固的最小过冷度的双重作用，共晶组织的数量呈现递减趋势。

（4） 连铸态试样中（α+β）共晶组织以棒状结构存在，但是其整体上无方向性、生长比较杂乱；（α+β）共晶组织不仅在一定程度上受到初生 α 相形貌影响，而且还受到凝固前沿热场、溶质、以及生长空间等因素的影响。

（5） Cr 元素在晶界处偏析量最大，宏观上为正偏析，并且随着凝固速率的增大，胞/枝晶间 Cr 元素偏析程度降低，在凝固速率增大到一定程度的时，出现（α+β）离异共晶组织；β-Cr 相由共晶反应生成，且与共晶中的 α 相一起构成强化相，达到强化作用。

第 5 章 连铸态 Cu-Cr 线材的常温力学和导电性能

5.1 引言

自生复合材料是一种新型的高度各向异性材料[71]，它的轴向力学性能的改善主要是来自纤维增强体的作用，基体主要起到传递和均衡、松弛应力的作用，使增强体的性能得到充分发挥，从而获得良好的复合性能，但是材料中横向晶界既是铸件断裂之源，又是电流及信号传输当中的电阻来源。热型水平连铸方法制备 Cu-Cr 自生复合材料，主要是利用连续定向凝固原理形成消除了组织中横向晶界的晶粒形态，从而形成一种具有定向组织并且高度各向异性的自生复合材料。

本章节在确定了拉伸试验应变速率的前提下，对连铸态 Cu-Cr 自生复合材料常温下的拉伸力学性能指标以及拉伸试样的断口形貌、变形区域以及断裂机制等进行了分析研究，并对试样的导电性能进行了比较系统的测试分析。

5.2 常温力学性能分析

5.2.1 力学性能指标

A. 凝固方式与力学性能

为了比较准确的描述 Cu-Cr 连铸态自生复合材料的性能，本节将其与体积凝固(退火态)Cu-Cr 合金进行了一系列对比，其结果如下：

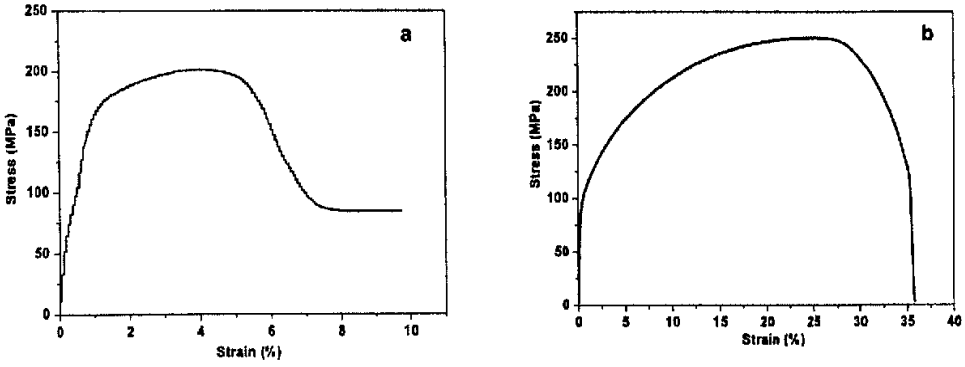


图 5-1 Cu-1.0Cr 合金的应力-应变曲线

a) 体积凝固试样(退火态)　　b) 水平连铸态试样

Fig. 5-1 Stress-strain curve of Cu-1.0Cr alloys

a) the normal solidified sample　　b) the horizontal continuous casting samp

图 5-1 为 Cu-1.0Cr 合金体积凝固态试样(退火态)和连铸态自生复合材料试样的常温拉

伸应力应变曲线。从图中可以看到，两种试样在整个拉伸过程均可分为弹性变形和塑性变形两个阶段：在塑性变形阶段，应变增加的幅度较大，形变模量变小，两者的拉伸失效形式均表现为典型的韧性断裂特征，这要归根于铜基体具有良好的塑性变形能力。从图 5-1a 和 5-1b 可以看到：连铸态试样在断裂前的真应变增量（δ＝36%）大于体积凝固(退火态)试样（δ＝9%），连铸态试样的屈服强度（σ_s＝145.6MPa）和抗拉强度（σ_b =253.4MPa）都高于体积凝固(退火态)试样的屈服强度（σ_s＝114.7.6MPa）和抗拉强度（σ_b =201.5MPa），并且连铸态试样的屈强比 σ_s/σ_b 之值小于体积凝固(退火态)试样的 σ_s/σ_b 比值。由此分析得到：在塑性变形阶段，连铸态试样断裂前应变增量要大于体积凝固(退火态)试样，其符合所有热态铸造金属的特征：塑性好、密度高、强度较低；也充分表明连铸过程中，凝固形成的规则、定向的基体组织起到了松弛应力的作用，使得试样的塑性性能有了大的改善。强度指标的比较说明连铸态试样的形变模量大于体积凝固(退火态) 复合材料试样的形变强度增大了，Cu-Cr 自生复合材料有效变形能力增加的同时，材料中的纤维状/链状增强相起到了明显的强化作用，并且强度和塑性有着较好的搭配，后期的加工硬化能力得到加强；这可以避免材料在服役过程中出现危险的脆性断裂破坏失效，满足工程材料的要求[72]。

B. 凝固速率与力学性能

图 5-2 为拉伸实验中不同凝固速率条件下的 Cu-Cr 连铸态试样的力学性能与凝固速率的关系曲线，其中 a 是凝固速率与屈服强度、抗拉强度、以及屈强比关系图样；图 b 为凝固速率与塑性指标（包括延伸率 δ 与断口收缩率 ψ）关系图样。由图 a 可看出，连铸态试样的屈服强度、抗拉强度等强度指标随着凝固速率的提高都呈增大趋势，但是增大幅度有所不同，而屈强比也随着凝固速率的增大略有增加。而图 b 中试样的延伸率（δ）与断口收缩率(ψ)随着凝固速率有所增大，试样的塑性指标随着凝固速率的增大有所将低，但是没有明显的恶化。文献[73]认为一般金属材料的塑性指标常与其强度性能有关系。当材料的伸长率与断面收缩率的数值较高时（>10%-20%），则材料的塑性越高，其强度一般较低。屈强比也与断后伸长率有关，通常材料的塑性越高，屈强比越小；从以上阐述可以看出本实验结果与这一说法相吻合，并且试验结果与试样的凝固组织随着凝固速率的变化规律密切相关。众多研究[74]已经表明，自生复合材料的断裂特性对显微组织尺寸是非常敏感的，纤维的细化对复合材料的拉伸强度有贡献作用。凝固速率较低时，共晶相径向尺寸较粗，存在较多的位错和其他缺陷[75]。当凝固速率增大时，初生相由粗大树枝晶向柱、列晶转化，枝晶逐渐细化并且枝晶间距减小，使得共晶相径向尺寸以及间

距都相应减小。纤维的细化增加了界面，当材料受到拉伸发生变形时，基体产生大量位错，位错沿滑移面滑移到纤维界面时被阻滞，而形成位错的堆积，使得强度得以增加。另一方面，对于材料亚微观尺度的强化来说，基体也可能会因纤维的弥散强化机制而产生明显的间接强化。同时，由于基体位错与纤维相存在交互作用[76]，当纤维间距减小时，基体位错的移动就被限制在纤维之间的很短距离中，使得基体的变形变得困难，也将导致强度的提高。因此，随着凝固速率的增加，由于纤维体特征尺寸的减小，使得纤维体的强化作用充分发挥，从而使连铸态试样的拉伸强度增加。而且随着凝固速率的增加，材料内部组织沿热流方向分布更加规整、均匀、连续，减少了垂直于应力轴的横向晶界，使塑性变形过程中位错滑移受到进一步限制。在这种情况下，任何横向位错或者裂纹必须切割纵向排列的共晶纤维体来进行横向延伸，共晶纤维体就成为裂纹扩展的阻碍源，也使得强度性能得以加强。另外，组织细化可使晶粒变形所引起的应力集中减轻，而且

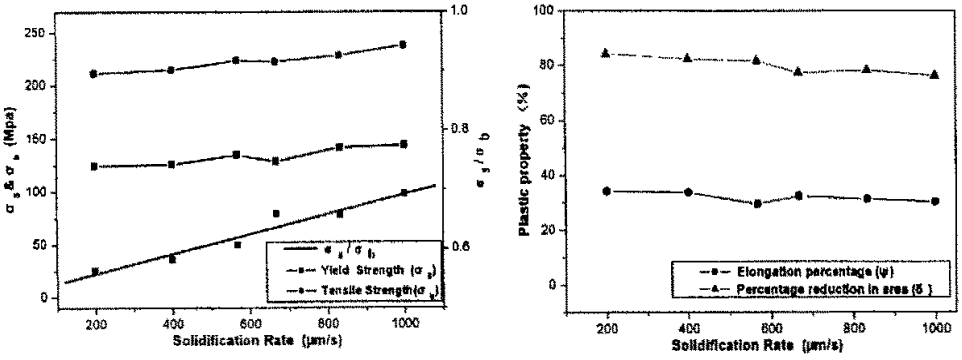


图 5-2 连铸态 Cu-Cr 自生复合材料试样力学性能与凝固速率的关系

a) 强度性能与凝固速率的关系 b) 塑性指标与凝固速率的关系

Fig.5-2 Relationship between mechanics properties and solidification rates of Cu-Cr samples with horizontal casting methods

a) tensile strength with solidification rates b) plastic strength with solidification rates

较粗的纤维经变形时易发生断裂，略细的纤维反而能承受一些变形[77]。所以，自生复合材料强度提高的同时，其塑性指标略微的有所降低。

对于单向纤维增强的复合材料抗拉强度的预测，通常是以“混合定律”[77] 的模式化公式进行分析计算的。混合定律的考虑方法是：把单独拉伸纤维时的强度和单独拉伸基体时的强度相加，所得就是复合材料的拉伸强度。假定复合材料从开始变形至断裂，基体相和纤维的应力/应变性能符合 Hooke 定律，则将复合材料混合定律应用于等应变模型，给出复合材料的极限拉伸应力表达式：

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \qquad (5\text{-}1)$$

式中：σ_c—复合材料的抗拉强度，σ_f—纤维的拉伸强度，σ_m—基体的拉伸强度，V_f—纤维的体积分数，V_m—基体的体积分数（一般 $V_m=1-V_f$）。式（5-1）是根据纤维的体积百分含量来考虑载荷在基体与增强相间的分配。

表 5-1 连铸态 Cu-Cr 试样 σ_b 的混合定律计算值与实验值的对比

Table 5-1 Contact between calculational value and experiment value

	200 μm/s	400 μm/s	600 μm/s	800 μm/s
实验值	204.3	212.5	223.7	238.9
计算值	256.9	272.1	282.3	296.7

表 5-1 是依据式（5-1），并参考了 Cu-Cr 合金中的σ_m (纯 Cu)和σ_f (纯 Cr)值[78,79]，经过计算得到了材料的理论拉伸强度与实验值的对比数据，从表可以看到理论值要大于实验值，分析其原因主要为：混合定律公式只是简单地根据组成相的体积分数来分配应力，进行一般性考虑，而未考虑不同工艺条件造成显微组织的不同质量、尺寸以及界面结合能力等实际因素。而且在以混合定律进行计算时，是以纯 Cr 作为纤维参考，而 Cu- Cr 自生复合材料的凝固组织中，对基体进行增强的是共晶纤维体，其增强作用不等同于单根纤维的作用，而是相当于纤维束的作用。Daniels 对纤维束强度进行了研究[80]，认为所有纤维均有相同的强度分布，各纤维的断裂相互无关；未断纤维的伸长量都相同，一根纤维断裂后即整根失效，其载荷由未断纤维平均分担。因此，纤维束的增强效果较单根纤维将明显提高。

所以，单以混合定律为基准的计算值与实验值就有可能存在差距；针对 Cu-Cr 自生复合材料微观凝固组织及特征尺寸对力学性能的影响，将从以下几个方面进行分析讨论。

5.2.2 断口形貌

A. 凝固方式与断裂特征

图 5-3 给出了水平连铸 Cu-1.0Cr 复合材料和体积凝固(退火态)Cu-Cr 合金拉伸试样断口的微观形貌，其中图 a（宏观）和图 b（微观）为水平连铸条件试样下断口形貌，图 c（宏观）和图 d（微观）为体积凝固条件下试样断口形貌。图 a 试样的宏观断口形貌显示，断口变形均匀，断口颈缩部位呈多角杯锥形状，杯锥斜面与拉伸轴线近似地成 45°角（与组织结构有密切关系），表面呈“纤维状”及“棱状”，这种情况主要是由塑性变形过程中微裂纹不断扩展和相互连接造成的。图 b 的微观形貌可以看到在断口的纤维区分布着大量的韧窝，韧窝形态有等轴的，也有少许拉长的；韧窝尺寸相对均匀，韧窝通过撕裂

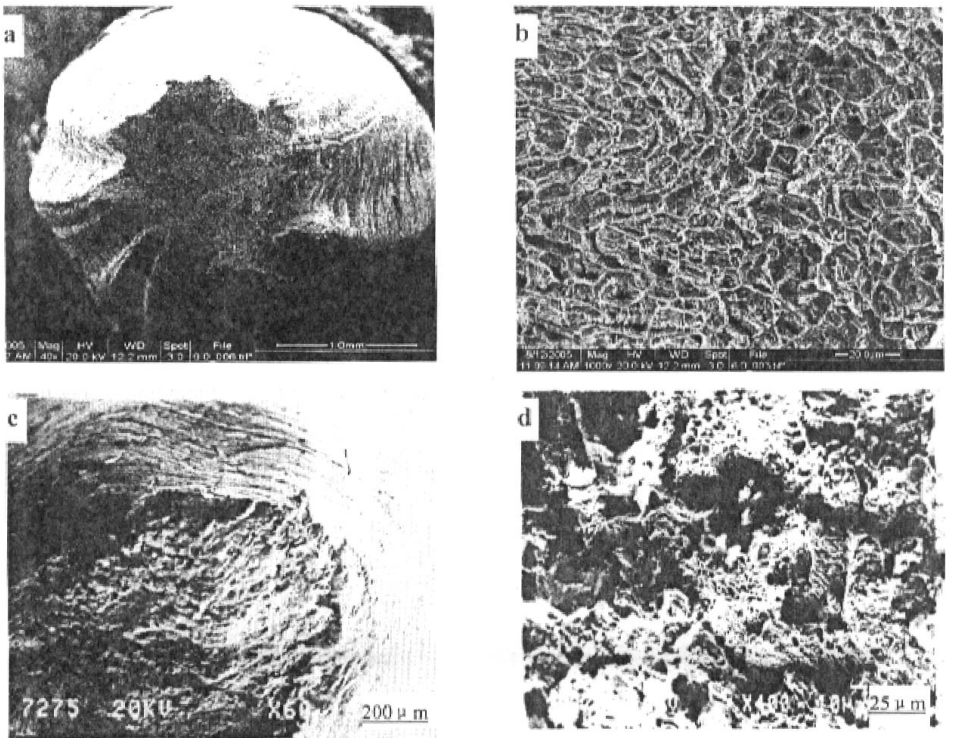


图 5-3 不同凝固方式 Cu-Cr 合金试样的断口形貌

a) & b) 水平连铸　　c) & d) 体积凝固

Fig.5-3 Fracture morphology of Cu-Cr alloys with different solidification methods

(a) & (b) Normal solidification　　(c) & d) Horizontal continuous casting

棱相互连接起来。韧窝是金属韧性断裂的微观主要特征，所以连铸态 Cu-Cr 的自生复合材料的断裂是典型的韧性断裂。

从图 c、d 可以看到，体积凝固(退火态)试样的拉伸断口形貌与连铸态材料的断口形貌存在明显的差异。体积凝固(退火态)试样的断口为规整圆形，在剪切区有波纹状滑移带，断口面与拉伸方向接近垂直，表面较粗糙、凹凸不平、起伏较大；空洞和裂纹的数量较多，尺寸也较大；显微缩松和尺寸较大的树枝晶可在断口中观察到；断口中韧窝的形态、大小和分布都不均匀。而连铸态 Cu-Cr 试样的断口上的韧窝数量要大得多，形态、大小和分布相对较均匀，韧窝中有较多的二次裂纹，断口上观察到少数空洞和裂纹。由此可以知道，体积凝固条件下的组织晶粒的生长和分布是杂乱无序的，在轴向拉伸应力的作用下，各晶粒的变形不均匀，造成韧窝尺寸、形态、分布的不均匀。在体积凝固过程中，残留在粗大的初生相晶粒间的液相在稍后的凝固中形成共晶组织，最后凝固部位若得不到液相的补充，以及成分的差异就易形成缩松组织。因此，当体积凝固退火态试样受到

外力作用时，应力通过基体传递到共晶相上，由于组织缩松的存在使得共晶相与基体的结合减弱，传递到共晶相上的载荷少，共晶相承受的载荷也少，其增强作用减弱，最终基体将因受剪切作用而破坏，故呈现较低的拉伸强度。相比较而言，连铸态试样的凝固组织沿热流方向呈规整性分布，共晶相沿轴向连续、均匀地分布在柱晶相间，凝固过程中固液界面前沿有充足的液相补充，因而共晶相内部无缩松，致密度高，故而受力变形协调性较好，变形易均匀，断口上的韧窝的尺寸、形态、分布相对就较均匀，共晶相与基体相的界面结合得到很大提高，承接被传递的载荷较多，同时纵向排列的共晶纤维相阻碍了裂纹的横向延伸，阻碍了裂纹的扩展。

B. 凝固速率与断口形貌

图 5-4 为不同凝固速率下的 Cu-1.0Cr 的拉伸断口形貌。从图中可以看到，不同凝固速率下试样的断口都表现出韧性断裂特征。大量的韧窝通过撕裂棱相互联接起来，随着凝固速率的增加，韧窝尺寸变小，分布更加均匀。韧窝的尺寸是受纤维尺寸和基体相金

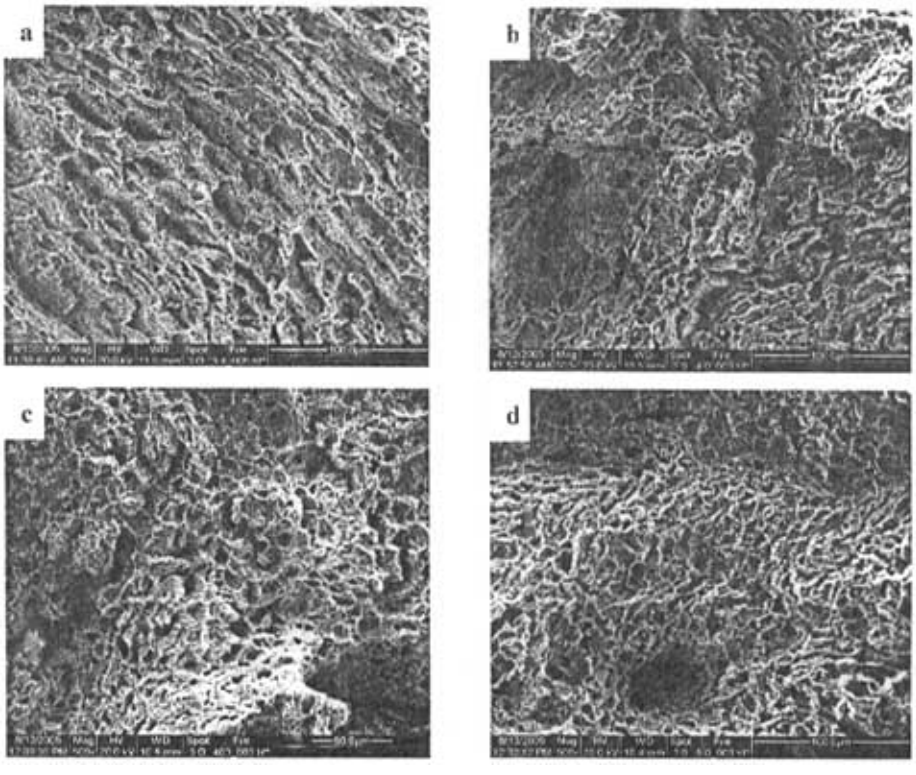


图 5-4　不同凝固速率下 Cu-1.0Cr 拉伸断口形貌

Fig.5 -4 Variation of fracture morphology with different solidification rates of Cu-1.0Cr
a)100μm/s　b) 400μm/s　c)600μm/s　d) 800μm/s

属塑性变形能力这两方面的影响[81]。当纤维尺寸均匀、基体塑性变形能力较强时，可以生成尺寸均匀一致的韧窝。材料塑性变形的能力和变形硬化指数直接影响着已长成一定尺寸的韧窝的连接和聚集的难易程度，从而影响到韧窝的最终尺寸。所以，由图分析可以得出：随着凝固速率的增加，纤维相的间距逐渐减小，径向尺寸逐渐细化，使得自身断裂强度增加，导致基体变形抗力增加，因此形成的韧窝尺寸均匀、细小、密集。

断裂特征反映出了随着凝固速率的增加，材料抗变形能力逐渐提高，凝固速率的变化并没改变材料的断裂形式，但引起了纤维体的尺寸和分布的改变，从而才表现出凝固速率对复合材料性能的显著影响。

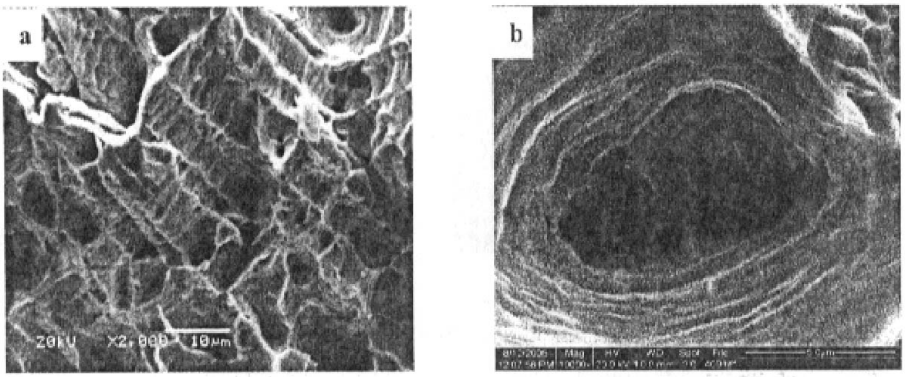


图 5-5 韧窝放大形貌

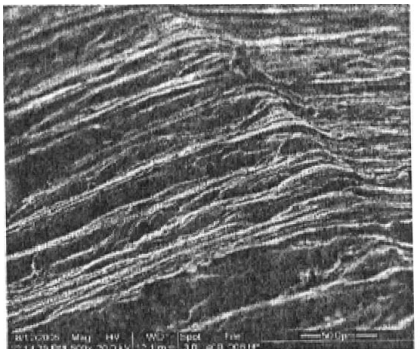
Fig.5-5 Morphology of the hollowness

图 5-5 为韧窝的放大图样，从图 5-5 a 可以看到断口处韧窝均匀，撕裂棱带呈现明显的排列方向。这主要因为试样内部晶体滑移前后其晶体结构类型并未发生改变，同时滑移带两侧的取向亦未改变，所以滑移后晶体各部位的位向不变，大量的原子逐步地从一个稳定位置移到另一个稳定位置，宏观表现为塑性变形。试样在凝固过程中，初生基体相及晶间纤维相在轴向上的分布呈良好的方向性，使得韧窝的变形呈现一致的方向性，而引起的横向断裂在断口形貌上也就表现出一定的方向性，也可从侧面反映出了试样内部组织生长方向的良好性。

图 5-5 b 为断口上韧窝形貌的高倍放大图样。可以看到纤维与基体的结合面有塑性变形的特征，表明纤维相与基体相有良好的界面结合，这是因为纤维相是在凝固过程中自生的，与基体相存在热力学平衡；并且在凝固过程中两相又有严格的结晶学关系[82]，所以界面结合较强。当拉伸试样受载时，纤维与基体良好的结合有利于纤维体承担较多外加载荷，而成为主要的应力承载体，使得复合材料可承受更大的外加载荷，因此纤维体的断裂影响着试样的断裂。在纤维相发生断裂以后，整个试样的载荷通过界面来传递，

裂纹在断裂纤维处沿着界面发展，在基体和纤维界面产生新的表面积，消耗掉有效的应变能。新的裂纹是与作用载荷平行的，它与主裂纹交织在一起，主裂纹的传播被制止住，多余的应变能消耗在沿界面新增的裂纹上，发生界面脱粘[83]。从图 b 中韧窝内壁还可以看到在沿垂直于韧窝方向分布有大量的细滑移线，这是位错高度集中的地方，说明纤维的存在起到了阻碍位错运动的作用。

C、滑移与转动



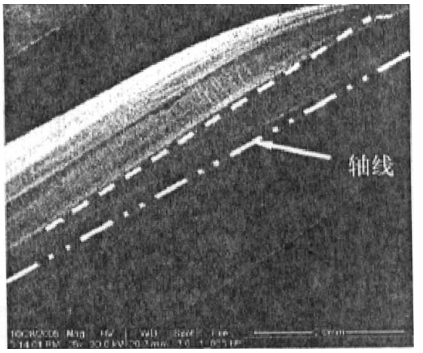


图 5-6　a) 滑移线　　b) 转动

Fig 5-6　(a) Slip band　(b) Torsion

图 5-6a、b 为试样在拉伸过程中出现的“滑移”及“转动”现象。从图 5-5 a 中可以看到多层次的滑移线，其分布比较均匀。由于试样内部组织取向基本一致，所以试样的变形类似于单晶体金属的塑性变形，其是在表面上看出现了一系列的滑移线（滑移带）。试样的塑性变形就是众多大小不同的滑移线的综合效果在宏观上的体现，而且在试样制备过程中，由于晶粒沿轴向生长成柱列晶，各晶粒生长方向保持良好的一致性，使得各晶粒滑移变形协调性较好。各晶粒因塑性变形而在各自表面出现波纹状滑移线，当滑移带相遇时，发生交接，试样断裂时便形成了多角杯形貌的断口。

试样在拉伸过程中了除了沿滑移面产生滑移外，在靠近试样断口处的还产生了表面转动；在试样表面可以看到明显的转动棱，如图 5-5 b 所示。图中轴线与虚线之间存在一个夹角，这就是转动角度。综其原因为在试样的拉伸过程中，随着变形的进一步发展，当滑移面上下两部分发生微小滑移时，试样两端的拉力不再处于同一直线上，于是在滑移面上形成一力偶，使滑移面产生以外力方向为转向，趋向于与外力平行的转动。所以在滑移过程中，由于晶体的转动，试样内部组织的位向会发生变化，原来处于软取向滑移系，逐渐转向硬取向，使滑移困难；相反，原来的硬向的滑移系，将逐步趋于软位向，易于滑移；在滑移过程中“取向软化”和“取向硬化”是同时进行的，转动是一个调节

组织取向的一个重要手段。

5.2.3 断裂过程及机制

根据以上对试样的组织及断口分析，以及参考文献[64]，可以推断出连铸态 Cu-Cr 试样的断裂过程，如图 5-7 所示。

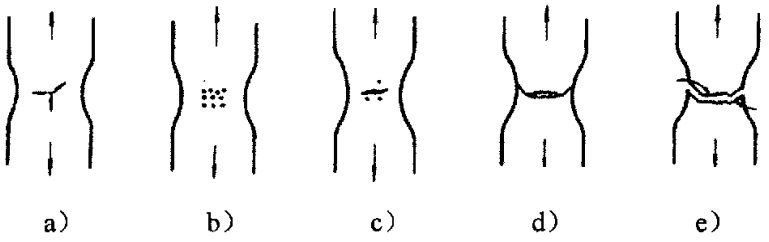


图 5-7 连铸态 Cu-Cr 试样的断裂过程示意图

Fig.5-7 Chematic drawing of Cu-Cr fracture process

(1) 弹性形变及颈缩阶段。试样开始的基体相与纤维相都处于等应力状态，两相都处于弹性形变阶段，随着拉伸应力的增加，当变形导致的加工硬化所引起的强度增加不足以补偿截面收缩的效应时，试样产生局部颈缩（图 5-7a）。此时材料拉伸强度达到极大值，此后材料的形变变得不均匀，但是断裂尚未开始。

(2) 裂纹萌生阶段。缩颈的形成引入三轴应力状态，由于缩颈中央流体静张力的作用，在增强纤维处形成许多小的微孔洞（图 5-7b），这些微孔洞逐渐汇聚成一个裂纹（图 5-7c）。

(3) 裂纹扩展阶段。裂纹启动后并不会立即导致断裂，而是在外力作用下沿着垂直于拉伸方向的方向扩展（图 5-7d）。在扩展过程中，韧窝相遇形成二次裂纹，或通过撕裂棱相互连接起来。

(4) 宏观断裂阶段。随着变形过程的继续，韧窝和二次裂纹的数量越来越多，尺寸越来越大，试样断面的面积越来越小，所承受的应力越来越大，最终导致断裂（图 5-7e）。

实际上，连铸态 Cu-Cr 自生复合材料试样中纤维相和基体相的结合力强，当材料受到拉伸时，基体将应力均匀传递到纤维体上，纤维在较小应变范围内可以产生弹性变形。随着应变的增大，在形变强化的作用下，试样首先发生各部位依次的均匀变形。当达到极限应力时，试样发生显著的局部不均匀变形而出现颈缩，在颈缩区内的三向应力场作用下纤维发生塑性变形。当作用在纤维上的应力达到某一值时，在纤维处产生微孔洞，纤维被拉断后，微孔洞沿垂直于应力轴线的面相互扩展并逐渐相连，复合材料的承载能力下降，最终导致试样在颈缩部位发生断裂。

资料[84]显示，复合材料断裂的机制主要取决于每一个相的拉伸强度和断裂应变；并

且，基体特性以及界面状况都起着非常重要的作用。通常采用混合定律分析复合材料的极限拉伸应力，其轴向拉伸破坏，是一个非常复杂的损伤累积的随机过程。Rosen 和 Zweben 提出了损伤累积模型[85]（如图 5-8 所示），该模型认为复合材料的断裂失效是在累积破坏后发生的。拉伸过程中，当应力达到复合材料屈服强度时，只有很少的纤维断裂，断裂纤维区域的基体相由于形变强化提高了复合材料的屈服应力，而且滑移位错碰到纤维还会引入形变强化的影响。基体相屈服强度的增加同时也阻止了首先屈服区内更多纤维的断裂，将应力传递给其他区域。当试样持续变形，试样上的作用载荷相应增大，当载荷值增大到某个临界值时，试样标距内出现局部不均匀塑性变形，局部塑性变形产生局部应变硬化，该部位的材料得到强化，原载荷值已不能使它继续变形，必须升高载荷值。由于载荷的升高，该部位附近的次薄弱部位也出现局部不均匀塑性变形，又一次产生局部应变硬化和局部材料的强化，必须再次升高作用载荷值。这个过程周而复始地进行，直到复合材料拉伸试样各处都产生均匀变形[86]。

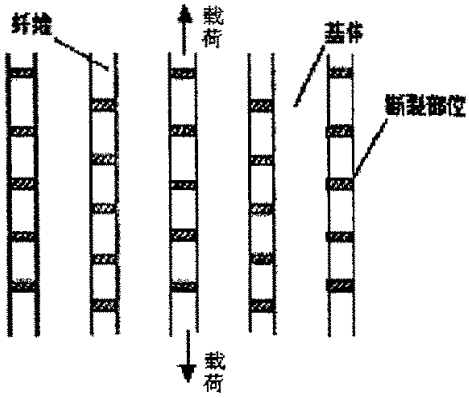


图 5-8　复合材料损伤累积模型

Fig.5-8　Accumulation wreckage model of the composite

一般认为，复合材料中的纤维断裂数目是随载荷的逐步增大而随机增加的，纤维断裂的位置也是随机的。断裂纤维的应力集中可使邻近纤维断裂，加载后期复合材料呈现多重断裂模式。当沿纤维排列方向施以拉伸应力时，由于基体相的比模量比纤维相小，断裂时的延伸就大，基体可以发生低于某种程度的延伸而不断裂，而纤维一有弱的部分就可能断开。如果纤维相和基体相的结合力强，即使纤维的部分断裂，其他部分仍然可以承受负荷，复合材料整体不断裂。若进一步增加负荷，邻近纤维的弱部分相继断开，纤维的长度变短。变短纤维的端部承受大的剪切应力，在承受负荷时该端部产生裂纹，此处便产生应力集中，裂纹急速扩展。裂纹的能量释放率是随裂纹的尺寸增加而增加，因此裂纹的扩展是非稳态的。在裂纹扩展过程中，如果界面结合力强，该裂纹就会使基

体相发生横断现象，造成复合材料断裂，这种的断裂损伤仅限于断口周围的区域[87]。连铸态 Cu-Cr 自生复合材料试样中纤维相和基体相的结合力强，当材料受到拉伸时，基体将应力均匀传递到纤维体上，纤维在较小应变范围内可以产生弹性变形。随着应变的增大，在形变强化的作用下，试样首先发生各部位依次的均匀变形。当达到极限应力时，试样发生显著的局部不均匀变形而出现颈缩，在颈缩区内的三向应力场作用下纤维发生塑性变形。当作用在纤维上的应力达到某一值时，在纤维处产生微孔洞，纤维被拉断后，微孔洞沿垂直于应力轴线的面相互扩展并逐渐相连，复合材料的承载能力下降，最终导致试样在颈缩部位发生断裂。由上述可知，连铸态 Cu-Cr 自生复合材料的常温拉伸断裂机制符合损伤累积模型。

5.3 常温导电性能测试及分析

在高强高导材料中，强度和导电率是两个最主要但是又矛盾的要求。任何单一地追求某一方面的性能而忽视另一方面对于使用都是不利的，必须对二者进行综合考虑[68]。所以，为了综合检测试样的性能除了对其进行力学性能的检测，还需对材料的导电性进行测试。

本文中以国际无氧退火铜的电阻率作为标准来检测试样的导电率。将试验测得的连铸态 Cu-Cr 自生复合材料试样的电阻值经式 5-1 计算而得到的比值（百分数），即“相对导电率”，来表示该复合材料的导电性能：

$$\sigma_r = \frac{1.7241\times10^{-8}}{\rho}\times100\% \qquad (5\text{-}1)$$

式中 σ_r 为相对导电率；ρ 为测量电阻值。

目前，对于多相合金导电性的预测尚没有统一的理论描述和计算方法，因为导电性是对组织结构较敏感的性能，想要通过各相的导电性来计算多相合金的导电性不是在任何情况下都能做到的。因此，只有一些根据相结构特点提出的相应的经验计算公式[88]，考虑到本次试验中试样的组织结构特性，采用基体型（一相为基体，其中嵌入互不相连的第二相晶体）来进行理论计算两相合金的电导率，如式 5-2 所示：

$$\sigma=\sigma_{基}\{1+[C/[(1-C)/3]+\sigma_{杂}/(\sigma_{杂}-\sigma_{基})]\} \qquad (5\text{-}2)$$

式中，$\sigma_{基}$和 $\sigma_{杂}$分别表示基体相和第二相的电导率；(1-C)和 C 分别表示基体相和第二相的体积分数。选取 Cu 和 Cr 单质元素的特征参数作为计算参考值[78,79]。经计算，发现计算值与实验值存在不同程度的偏差，而且都比实验值高。这是由于式（5-2）只考虑了各组成相的导电性及相对量，未考虑各组成相的形状、大小和分布，而实际的试样并

非理想状态，其内部不仅含有杂质，而且还存在缺陷，而材料的合金化、微观组织结构均能影响金属导电性能，因此，实验测试值要比理论计算值低。金属电阻产生的本质原因是自由电子在定向迁移过程中，因不断与正离子碰撞，被正离子点阵散射而使电子的迁移受阻所致。量子力学证明，当电子波通过非完整晶体时将受到散射而产生电阻，晶体点阵离子的热振动、晶体中异类原子、位错、空位、晶界均会使理想点阵的周期性遭受破坏，使电子波受到散射，从而降低金属的导电性。在非理想晶体中，可能存在空位、置换或间隙原子、位错、小角度晶界、孪生、生长层、气泡、胞状组织、包裹物、裂隙等多种的缺陷，这些缺陷增加了电子在运动过程中的散射几率而使电阻率升高。按照Matthissen[89]的假设（式 5-3），合金电阻是由声子 ρ_0 及杂质 ρ_i、溶质原子 ρ_r、空位 ρ_v、间隙原子 ρ_{in}、位错 ρ_d 和晶界 ρ_{xb} 共同决定的，在室温下合金的电阻率可表示为

$$\rho=\rho_0+\rho_i+\Delta\rho_r+\Delta\rho_v+\Delta\rho_{in}+\Delta\rho_d+\Delta\rho_{xb} \qquad (5\text{-}3)$$

式中，ρ_0 和 ρ_i 是由声子及杂质原子引起的，而其它几种因素的作用可以从组织上的差异来分析。

一般来讲，不同类型的晶体缺陷对金属电阻的影响程度是不同的。因为晶界上存在着晶格错配而有大量的空位、位错等缺陷存在，并且在晶界处存在溶质元素的偏析，因此，可以把晶界看作是含有元素偏析并有大量晶体缺陷的单晶体隔离层，当电流在传输中穿越这些横向晶界时，它就成为一个散射中心，并对电阻的变化产生较大的影响，引起电阻的增加。当凝固组织中的横向晶界较少时，电流轴向传输过程中在横向晶界上受到的阻碍和复合就减少了，从而使得导电性能得到提高。当材料凝固组织随着凝固速率的提高在形貌上沿电流传输方向逐渐挺直、平滑时，横向晶界减少，此时材料导电性能会增加，组织缺陷的产生与凝固条件是密切相关的，合适的凝固条件可使组织缺陷减少，从而有助于材料导电性的提高。

图 5-9 为在常温下试样“相对导电率”与凝固速率的关系图样，图中取点数据均为三次测量计算后的平均值。由图看到，随着凝固速率的提高，连铸态试样的导电性能呈逐渐提高的趋势。这是由于试样中基体相是导电主体，随着凝固速率的提高，各组成相均发生细化。虽然基体相径向尺寸减小，但是其轴向尺寸却逐渐增加，进一步减少了试样的横向晶界，电荷运动时虽然受到了横向尺寸效应的一些影响，但是横向晶界的减少使得试样的电阻率下降，客观上提高了试样的导电能力。随着试样的连续稳定生长，横向晶界几乎不再减少，基体相的径向尺寸随着凝固速率的增加而减小，这可能会导致试样电阻率的增大，宏观表现为试样的导电率略微降低。为了提高试样的综合性能，需要

考虑控制相径向尺寸以利于细晶强化效果，还需顾及径向尺寸以及轴向长度以利于电流的传输。因此，工艺及参数的选择对于控制显微凝固组织形态与特征尺寸是至关重要的。

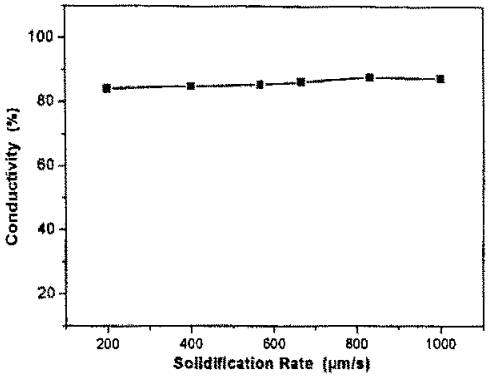


图 5-9 不同凝固速率的 Cu-Cr 合连铸态试样相对导电率（IACS）%

Fig. 5-9 Relative electrical conductivity of Cu-Cr simple with different solidification rates

5.4 小结

本章节中测试了在常温条件及部分试验参数一定（合金成分 G_L、温度梯度）的情况下，以不同凝固方式及凝固速率下所制备的 Cu-Cr 自生复合材料连铸态试样的拉伸力学性能和导电性能，经分析讨论得到以下结论：

（1） 连铸态 Cu-Cr 自生复合材料试样表现出良好的塑性性能，其室温拉伸强度指标要明显高于体积凝固退火态试样，且强度及屈强比都随凝固速率的增加而增加，试样内部规则生长的基体组织及纤维相起到了积极作用，使之具有良好的二次加工能力。凝固速率没有改变试样的断裂形式，但却引起了纤维的特征尺寸的变化，宏观表现为凝固速率对材料力学性能的影响。

（2） 连铸态试样的常温拉伸断口表现出韧性断裂的特征，其拉伸断口上分布着大量的韧窝，韧窝通过撕裂棱相互连接起来。随着凝固速率的增加，韧窝的尺寸均匀、细小密集，并且具有一定的方向性；在韧窝内壁发现大量的滑移线及二次裂纹，说明纤维相与基体相具有良好的界面结合能力，也说明了组织生长质量的良好。滑移为试样变形的主要机制，并且伴随着试样断裂部位附近表面的转动。

（3） 连铸态 Cu-Cr 自生复合材料试样的导电性能随着凝固速率的增加呈现增大趋势，这主要因为试样内部组织在沿电流传输方向逐渐挺直、平滑，减少了横向晶界，并且没有空洞、气泡等缺陷的干扰；材料制备的工艺、参数对试样的导电性能具有一定的影响。

第6章　结论

本文采用连续定向凝固技术一热型连铸方法制备了 Cu-1.0Cr 自生复合材料线材，较系统地研究了其不同凝固速率凝固组织的组织形态、特征尺寸以及演化规律，并详细考察了组织当中各相的生长的机制以及相互影响作用，并且定量的分析了材料内部元素的偏析程度及分布，对材料的强化机制作了理论上的分析与探讨；研究了 Cu-1.0Cr 自生复合材料的拉伸力学性能和导电性能，分析了 Cu-1.0Cr 自生复合材料的断裂特征和断裂机制以及导电本质。在本实验中，对 Cu-1.0Cr 自生复合材料从组织和性能两个方面分别做了详细讨论，得到以下结论：

（1）得出了亚共晶 Cu-1.0Cr 水平连铸自生复合材料的最佳工参数：冷却水距 L_{mc}=25mm；冷却水流量 Q=20～40L·h^{-1}；炉膛温度 T_1=1380°C；型口温度 T_2=1200°C；连铸速度 V=0.3～79.6mm/min，在此参数下可以制备出表面质量良好的棒（线）材。在线材的过程中，铸型前沿存在固液两相（糊状区）共存区域，固液两相区域中液/固液界面和固液/固界面的位置控制对铸棒成型及表面质量有着重要的影响。

（2）制备过程中的线材出现了表面裂纹、冷隔、轴向沟槽条纹、波状弯曲、拉断等宏观缺陷，其是由于工艺参数搭配不当所致；为制备出表面质量良好、内部组织定向均匀排列，应尽量减小固液两相区域的距离，增加两相区域的温度梯度；控制好固液两相区域的液/固液界面和固液/固界面的位置很关键，试验得出液/固液相界面距离铸型口为2mm，固液/固相界面距离铸型口为 3.5mm，此时固液两相区域长度为 5.5mm。

（3）亚共晶 Cu-1.0Cr 自生复合材料连铸态组织表现为：初生 α 相和（α+β）共晶组织混合的自生复合组织。（α+β）共晶组织与初生 α 相均匀相间、平行于沿凝固方向生长，最终呈长/短纤维状排列。经过宏观晶粒淘汰，稳定凝固阶段的所有晶粒沿（200）晶面及[100]最优取向一致生长。

（4）随着凝固速度的提高，连铸态亚共晶 Cu-1.0Cr 试样的凝固组织随着凝固界面形态的演化，在速度保持稳定后会出现平面晶组织——胞晶组织——胞/枝状枝晶——粗树枝晶组织——细树枝晶组织等一系列的形貌变化。初生 α 相的一次胞/枝晶间距 λ_1 随凝固速度的增大呈现增大后减小的趋势，其规律符合 Jackson- Hunt 理论模型，λ_1 大小的调整由“分枝”、“淹没”两种机制来共同作用；并且随着凝固速度的增加，受到初生 α 相枝晶尖端液相成分和共晶凝固的最小过冷度的双重作用，共晶组织的数量呈现递减趋势。

（5）（α+β）共晶组织仍以棒状结构存在，但是其整体上无方向性、生长比较杂乱；

（α+β）共晶组织不仅在一定程度上受到初生 α 相形貌影响，而且还受到凝固前沿热场、溶质、以及生长空间等因素的影响；Cr 元素在晶界处偏析量最大，宏观上为正偏析，并且随着凝固速率的增大，胞/枝晶间 Cr 元素偏析程度降低；β-Cr 相由共晶反应生成，其与共晶中的 α 相一起构成强化相。

（6）连铸态 Cu-Cr 自生复合材料具有良好的塑性性能，其室温拉伸强度明显高于体积凝固退火态试样，且强度及屈强比都随着凝固速率的增加而增加；凝固速度的变化没有导致试样的断裂形式改变，但却引起了纤维的特征尺寸的变化，从而表现出凝固速率对材料力学性能的影响。连铸态试样的常温拉伸断口表现出韧性断裂的特征，其拉伸断口上分布着大量的韧窝，韧窝通过撕裂棱相互连接起来。随着凝固速率的增加，韧窝的尺寸均匀、细小密集，并且具有一定的方向性；在韧窝内壁发现大量的滑移线及二次裂纹，纤维相与基体相具有良好的界面结合能力。

参考文献

[1] 刘平等.铜基集成电路引线框架材料的发展概况. 材料开发与应用，1998，13（3）:37-41

[2] 温宏权,毛协民等.铜电车线材料的研究进展,材料导报,1998(2):25～28

[3] 王深强.高强高导铜合金的研究现状与发展，材料工程，1995 (7): 3

[4] 坂井义和等.高强度高导电性 Cu-Ag 合金的开发，日本金属学会志，1991,55 (132):1382-1391

[5] C.R.布鲁克斯著，丁夫译校.有色合金的热处理组织和性能，北京:冶金工业出版社，1988

[6] 青木纯久等(日本)，析出强化铜合金(PHC)在接触导线上的应用。国外机车车辆工艺,2000, 7

[7] H. E. Carroll and A. F. Whitehouse. Damage and failure during creep of a Cu-Cr in-situ composite. Script a Material , 2000(42):1133~1137

[8] 马凤仓、倪锋、杨涤心.铜铬合金制备方法研究现状.材料开发与应用，2002 17 (3):3538

[9] 阎光辉等，高强度导电铜基复合材料。功能材料，1997 28 (4): 342-345

[10] 张家涛，陈敬超，甘过友等。Cu-Cr 自生复合材料的研究现状。昆明理工大学学报，2002. 27（3）: 130~133

[11] 曾松岩. 原位反应制备铜基材料新工艺.宇航材料工艺,1995,25(5):27～31

[12] 刘平,康布熙.快速凝固 Cu-Cr 合金时效析出的共格强化效应.金属学报, 1999,(6):561～564

[13] 彭立明,温宏权等.自生复合 Cu-0.8Cr 合金定向凝固过程研究.材料工程,1999(9):7～9

[14] 彭立明等，自生复合 Cu-0. 8Cr 合金定向凝固过程研究。材料工程, 1999, 9: 7-9

[15] 温宏权等，高强度导电性 Cu-Cr 合金定向凝固微观组织研究。铸造设备研究, 1997, 4: 39-41

[16] M. A. Morris, D. G. Morris. Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Cu-Cr a lloys. Act a Metall,1997,35(10):2511~2522

[17] P. Liu, B. X. Kang.Aging precipitation and crystallization of rapidly solidified Cu-Cr alloys. Materials Science and Engineering,1999,A265:262~267

[18] Ohno A., U. K. Pat. Application. No. GB2132925A,1984

[19] 胡汉起，金属凝固原理. 机械工业出版社，北京，1992，p172-174

[20] Massalski TB. Binary Alloy Phase Diagrams Vol.1

[21] Mullins W W, Sekerka P F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. J. Appl. Phys. 1965,35:444-451

[22] Muller R. Arc melted Cu Cr alloys as contact materials for vacuum interrupters, 1996,819-821

[23] Mullins W W, Sekerka P F. Morphological stability of a particle growing by diffusion of heat flow. J. Appl. Phys.1963,34:323-329

[24] Sekerka P F. A stability function for explicit evalucation of the Mullins-Sskerka interface stability criterion. J. Appl.Phys. 1965,36:254-268

[25] Kurz W and Fisher D J, Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Acdermannsdorf, 1994 [26] Rutter J W, Chalmers B. A prismatic substructure formed during solidification of metals. Can. J. Phys. 1953, 31:15-39

[26] Somboonsuk K, Marson J T and Trivedi R, Metall. Trans. Vol. 15A, 1984, 967Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, and Chalmers B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. Acta. Metall. 1953, 1: 428-437

[27] 耿兴国，傅恒志，亚快速凝固中枝晶向细胞晶转变的理论研究.金属学报， Vol.33,No.7, 1997, 673-676

[28] 毛协民，李建国，傅恒志，液固相变中的界面形态选择.自然科学进展，Vol.3(1),1993,35

[29] 李建国，亚稳金属熔体的热物理性质及其快速凝固研究.博士学位论文，西北工业大学，1994

[30] Shu-Zu Lu and Kurz, Acta Metall. Selection of Interface Morphologies During Solid/Liquid Transformation, 1993, (41)3563-6568

[31] Mclean M 著 ,陈石卿 ,陈荣章译 .定向凝固高温合金 ,航空工业出版社, 1988, (4):121~146

[32] Erickson J S. Metal Progress, 1971;3:58~60

[33] mi A.F, Tschinkel J G. Liquid Metal Cooling: A Mew Solidification Technique. Metallurgicai Trans, 1996;7A(9):1427-1429

[34] 李建国,毛协民,傅恒志,史正兴.金属熔体的电磁成形与凝固.材料研究进展,1 997, 6:461-464

[35] 李金山.西北工业大学博士论文，1998

[36] Gi11SC,KurzW.ActaMetallTrans,1993,41:3503

[37] M. Carrard, M. Gremaud, M. Zimmermann. And W. Kurz. Acta Metall. Mater., 1992: (40)983

[38] D. Verhoeven, R. H. Honer, Metal lurgical Transactions, 1970, 1: 3437-3441

[39] W. H. S. Lawson, H. W. Larr, Metal lurgical Transactions, 1971, 2:2853-2859

[40] 周尧和，胡壮麟，介万奇等，凝固技术。机械工业出版社，1998

[41] A. Ohno, G. Motoyasu, and M. Takahashi, Trial Construction of a Heated Rotary Mould Continuous

Casting Apparatus and Structures of Zinc Strips Produced by the Apparatus, J. Japan Inst. Metals, 1991,55(6): 675-680 (in Japanese)

[42] A. Ohno et al. Advanced Materials, 1990,28(3): 161-168

[43] K. A. Jackson, and J. D. Hunt, Trans. Metall. AIME, 1966 (236)：1129-1131

[44] A. Ohno, H. Soda,"Development and Application of OCC Technology," Proceedings of the F. Weinber International Symposium on Solidification Processing, The Metall. Soc. of CIM, Proc., 1990: 215-228

[45] 常国伟 编著。金属凝固过程中的晶体生长与控制. 冶金工业出版社，2002，北京

[46] 黎沃光，热型连续铸造法的原理及应用，铸造，1996(12): 39-44

[47] 黎沃光，热型连续铸造工艺及其应用，轻合金加工技术，1997,25(7): 12-14

[48] H. Soda, A. Lchinose, G. Motoyasu, A. Ohno and A.Mclean,"A New Fabrication Method for the Casting of Cored Materials", CAST METALS, 1992,5(2): 95-102

[49] A. Mclean, H. Soda and L. D. Sommerville,"Path of Progress in Liquid Metal Processing," JOM, 1995(4), 67-72

[50] Hunt J D, Chilton J P. An investigation of the lamellar-rod transition in binary eutectics. Journal of the institute of Metals. 1993, 91:338-342

[51] Hindrichs G. Kupfer-chrom-legierunge. Z Anorg Chem 1988,415:448

[52] Massalski TB. Binary Alloy Phase Diagrams Vol.1

[53] K. A. Jackson, in"Liquid Metals and Solidification", Cleveland, Ohio, ASM, 1992, （6）：174-179

[54] G. A. Gilmer, K. A. Jackson, Crystal Growth and Materials, edited by E. Kaldis and H. J. Scheel, North-Holland, 1977

[55] 介万奇. 凝固过程控制技术，《现代凝固技术》之二. 西安: 西北工业大学出版社，1995

[56] 余帆，高梯度定向凝固水平连铸过程研究.硕士学位论文，西北工业大学，2002

[57] 杨泉，张真，金属凝固与铸造过程数值模拟.杭州：浙江大学出版社，1996，9

[58] 耿光祥，铜单晶连铸技术研究.硕士学位论文，西北工业大学，1999

[59] 李庆春. 铸件形成理论基础. 机械工业出版社，1983，166

[60] F. Schubert, Thyssen Giesserei A G, Bochum, Germany, Final Report of CDST 50 Programme D10/2, February, 1976

[61] 胡锐，真空浸渗电触头用 C/Cu 复合材料的研究：博士学位论文，西北工业大学 1999

[62] 李来军，连续定向凝固技术制备 Cu-Ag Cu-Cr 合金线材组织及其性能.硕士学位论文，兰州理

工大学，2004

[63] Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, and Chalmers B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. Acta. Metall. 1953, 1: 428-437

[64] 毕晓勤，高梯度定向凝固 Cu-Cr 自生复合材料组织及性能，博士学位论文，西北工业大学，2004.3

[65] 温宏泉，自生复合高枪导电铜线材形成机理及制备技术研究。博士学位论文，上海大学，1998.7

[66] 彭立明，自生复合电车线连续制备过程中工艺参数的交互作用控制研究。博士学位论文，上海大学，2000.6

[67] Sarreal J A, and Abbaschian G J, Metall. Trans., Vol. 17A, 1986, 2063

[68] 朱琪，高梯度定向凝固 Cu- Cr 自生复合材料组织与性能.硕士学位论文，西北工业大学，2003

[69] Jackson K A, Hunt J D, Uhlman D R, Seward T P. On the origin of the equiaxed zone in castings. TEM. Of AIME. 1966,236:149-158

[70] Trivedi R, J. Cryst. Growth, Vol.49,1980,2197

[71] 王俊，李赤枫，何树先等，自生金属基复合材料的研究进展.铸造技术，2003，(22)5.142~149

[72] 李恒德，现代材料科学与工程词典.山东科学技术出版社，2001 第八版

[73] 于西同，李世莺等，工程材料及其力学行为.湖南教育出版社，1991，第三版.

[74] 张锦，张乃恭，新型复合材料力学机理及其应用，1993 年 第一版

[75] 董洪标，计永毅等. 自生复合 $Al_{11}La_3/Al$ 共晶材料的轴向拉伸性能及其断裂机制.复合材料学报，1994，6(2),15-20

[76] 胡赓祥等著. 金属学. 上海科学技术出版社，1995，30

[77] 冯端等著. 金属物理学. 第三卷 金属力学性能 p363

[78] American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., McGraw Hill, NY, 1972

[79] H. F. Mark, et al (Eds.), Encyclopedia of Chemical Technology, 3(6) Ed., Wiley and Sons, NY1979, p54

[80] C. J. Smithells (Ed.), Metal Reference Book, Vol 3, Plenum Press, NY, 1967, p685

[81] 金属手册. 第八版,第九卷. 断口金相与断口图谱. 美国金属学会主编

[82] C.A. Hampel (Ed.), The Encyclopedia of Chemical Elements, Reinhold Book Corporation, NY1968, p145 & ff

[83] M.麦克莱恩 著,陈石卿,陈荣章 译.高温共晶合金,航空工业出版社，北京，1988，p.236

[84] 潘冶,孙国雄.MnSb/Sb 共晶复合材料与凝固界面稳定性.金属学报 ,1996,32:120

[85] H. E. Carroll and A. F. Whitehouse. Damage and failure during creep of a Cu-Cr in-situ composite.

Script a Material , 2000(42):1133~1137

[86] A.Kelly, Strong solids, Oxford University press,1973

[87] S.C.Chang and J.H.Huang, Acta metal., 34(1986):1657

[88] 李夫舍茨 G C. 金属与合金的物理性能. 王润 译. 北京：中国工业出版社，1961。

[89] Szablewsk J. Kuznicka. Electrical Properties of RS Cu-Cr Alloys, Materials Science and Technology, 1991, 7:467-469

[90] K.T.Venkatesware Rao,R.J.Bucci, K.V.Jata, R.O.Ritchie, Materials Science and Engineering, A141(1991):39

攻读硕士期间发表的论文

1. 雷鹏飞、胡锐、王一川、寇宏超、尹云飞、李金山、傅恒志. Cu-1.0Cr 自生复合材料定向凝固水平连铸过程及组织。特种铸造及有色合金，2005，Vol.25（9）：562-564.

   EI：05439439093

2. 寇宏超、雷鹏飞、李金山、胡锐等。热型连铸单晶银组织及性能研究，中国有色金属学报（已投稿）。

致 谢

本文是在指导教师胡锐副教授的精心指导、关怀和帮助下完成的。从论文的选题、方案论证、工作实施到最后的论文撰写，无不凝结着胡老师的心血。胡老师知识面广，理论知识深厚，思维缜密，平易近人，其严谨求实的治学态度、精益求精的敬业精神以及对学生孜孜不倦地传道授业使我受益匪浅，在学术和为人处事方面给我树立了光辉的榜样。

感谢李金山教授、寇宏超副教授两位老师给予的悉心指导和耐心帮助，老师们对专业的孜孜以求、对工作的全身投入，令我敬佩之心油然而生。李金山教授严谨的治学态度和扎实的工作作风以及优秀的宏观调控魄力令学生钦佩。寇宏超副教授在承担了繁重的教学、管理任务和艰巨的科研工作的情况下，抽出宝贵的时间来耐心地给我解答疑问，在此对两位老师深深地表示感谢。

感谢陈忠伟副教授、李双明副教授对研究工作提出的宝贵意见和良好建议。

感谢中心曹宪华老师、雷燕在实验期间对我生活和科研的支持及关爱。

感谢西工大超晶科技有限责任公司王一川总经理、李明生经理及曾祥炎、赵鹏两位师傅，感谢他们在实验过以及测试过程中大量的指导、积极的配合以及热情的帮助。

感谢课题组的硕士生何其武、博士生曹海涛、高恩志、马卫峰、李建峰、秦卫东、梅金娜等兄弟姐妹的无私帮助；同时感谢于本科生晖、尹云飞的大力协助；我们的共同努力才使得本课题顺利进行。

特别感谢我的父母双亲及家人，他们含辛茹苦，始终如一的关心，理解和支持我，使我能够顺利完成学业！

本文还受到国家自然基金及中科院兰州化学物理研究所开放基金经费支持，在此一并感谢！

最后向所有帮助关心我的人表示最诚挚的谢意！

雷鹏飞

2006 年 3 月于西安 西北工业大学

西北工业大学

学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西北工业大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西北工业大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：[illegible]　　指导教师签名：胡锐

2006 年 3 月 20 日　　2006 年 3 月 20 日

西北工业大学

学位论文原创性声明

秉承学校严谨的学风和优良的科学道德，本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容和致谢的地方外，本论文不包含任何其他个人或集体已经公开发表或撰写过的研究成果，不包含本人或他人已申请学位或其它用途使用过的成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本人学位论文与资料若有不实，愿意承担一切相关的法律责任。

学位论文作者签名：[illegible]

2006 年 3 月 20 日