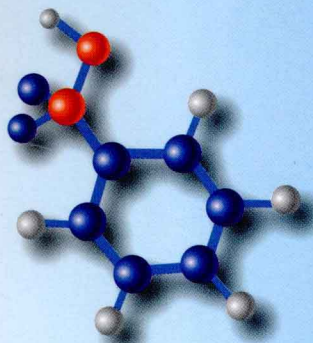




21世纪全国高等院校材料类**创新型**应用人才培养规划教材



MATERIALS

金属成型理论基础

刘瑞玲 王 军 主 编

- 精选内容，详细讲解，便于教学
- 增加新技术内容，拓宽知识面
- 习题丰富经典，增加综合论述题

Materials



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

金属成型理论基础

主 编 刘瑞玲 王 军
参 编 王会霞 梁志敏 贾丽敏



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书将铸件形成原理和焊接冶金原理两部分内容有机融合,主要是对凝固成型、焊接成型过程中的内在规律、物理本质及分析问题的方法进行阐述,使学生对液态成型过程的基本原理有较深入的理解,为后续课程的学习奠定理论基础。全书共分为10章,相互独立的内容单独成章,如液态金属的结构和性质、焊接材料的选择、焊接接头的组织和性能等内容;而凝固成型和焊接成型中共性的内容则融合在一起,如温度场、凝固热力学和动力学、宏观组织的形成和控制、凝固过程中的缺陷及质量控制等。

本书主要是针对材料成型及控制工程本科专业编写的教材,同时还可作为从事冶金、铸造、焊接等专业的工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

金属成型理论基础/刘瑞玲,王军主编. —北京:北京大学出版社,2012.10

(21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-21372-8

I. ①金… II. ①刘…②王… III. ①液态金属充型—高等学校—教材 IV. ①TG21

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第238418号

书 名: 金属成型理论基础

著作责任者: 刘瑞玲 王 军 主编

策划编辑: 童君鑫 宋亚玲

责任编辑: 宋亚玲

标准书号: ISBN 978-7-301-21372-8/TG·0038

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路205号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电 子 邮 箱: pup_6@163.com

印 刷 者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787毫米×1092毫米 16开本 19.5印张 449千字

2012年10月第1版 2012年10月第1次印刷

定 价: 38.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

编审指导与建设委员会

成员名单（按拼音排序）

- | | |
|--------------|----------------|
| 白培康（中北大学） | 陈华辉（中国矿业大学） |
| 崔占全（燕山大学） | 杜彦良（石家庄铁道大学） |
| 杜振民（北京科技大学） | 耿桂宏（北方民族大学） |
| 关绍康（郑州大学） | 胡志强（大连工业大学） |
| 李楠（武汉科技大学） | 梁金生（河北工业大学） |
| 林志东（武汉工程大学） | 刘爱民（大连理工大学） |
| 刘开平（长安大学） | 芦笙（江苏科技大学） |
| 裴坚（北京大学） | 时海芳（辽宁工程技术大学） |
| 孙凤莲（哈尔滨理工大学） | 孙玉福（郑州大学） |
| 万发荣（北京科技大学） | 王春青（哈尔滨工业大学） |
| 王峰（北京化工大学） | 王金淑（北京工业大学） |
| 王昆林（清华大学） | 卫英慧（太原理工大学） |
| 伍玉娇（贵州大学） | 夏华（重庆理工大学） |
| 徐鸿（华北电力大学） | 余心宏（西北工业大学） |
| 张朝晖（北京理工大学） | 张海涛（安徽工程大学） |
| 张敏刚（太原科技大学） | 张锐（郑州航空工业管理学院） |
| 张晓燕（贵州大学） | 赵惠忠（武汉科技大学） |
| 赵莉萍（内蒙古科技大学） | 赵玉涛（江苏大学） |

前 言

本书主要是针对材料成型及控制工程本科专业编写的教材。在全国各级各类院校中，材料成型及控制工程本科专业均设置了“材料成型原理”或其他相近名称的课程。此类课程作为该专业的一门专业基础课，一般包含铸件形成原理、焊接冶金原理、塑性成形原理3部分内容，虽然在教学过程中对课程内容进行了重组，但由于塑性成形原理与另外两部分内容的相容性很小，结构上和内容上相互独立，使教学过程存在困难。所以本书与以前相近的教材有所不同，只包含铸件形成原理和焊接冶金原理两部分内容，把两部分中共有的基本理论、基本规律和基本原理融合在一起，同时保留了各自相互独立的内容，形成了全新的金属成型理论基础课程内容体系。

《金属成型理论基础》是金属学、冶金学、物理化学、热力学等基础理论在凝固成型、焊接成型中的应用而形成的技术理论。其任务是对凝固成型、焊接成型过程中的内在规律、物理本质及分析问题的方法进行阐述，使学生对金属材料液态成型过程的实质有深入的理解，而且能够从理论的高度认识和分析成型过程中产生的一系列实际问题，提出解决的方法，同时为后续的成型加工工艺、设备控制等课程的学习以及为开发新材料和新技术奠定理论基础。

全书共分为10章，相互独立的内容单独成章，如液态金属的结构和性质、焊接材料、焊接接头的组织和性能等内容；而凝固成型和焊接成型中共性的内容则融合在一起，如温度场、凝固热力学和动力学、宏观组织的形成和控制、凝固过程中的缺陷及质量控制等。

本书由河北科技大学刘瑞玲教授、王军教授主编，参加编写的还有河北科技大学的王会霞副教授、梁志敏副教授、贾丽敏博士。刘瑞玲教授编写了绪论、第3~5章；王军教授编写了第7章；王会霞副教授编写了第8~10章；梁志敏副教授编写了第1~2章；贾丽敏博士编写了第6章；全书由刘瑞玲教授统稿。

由于编者水平有限，书中难免存在疏漏之处，恳请读者批评指正。

编 者
2012年7月

目 录

绪论	1	2.2.2 几种铸件和铸型温度场特点	32
0.1 金属成型的概念及主要方法	1	2.2.3 温度场的测定与凝固动态曲线	34
0.2 金属成型的地位与作用	2	2.2.4 影响铸件温度场的因素	36
0.3 本课程的性质和任务	2	2.3 铸件凝固方式	37
第 1 章 液态金属的结构与性质	4	2.3.1 凝固区域及其结构	37
1.1 液态金属的结构	5	2.3.2 凝固方式及其影响因素	38
1.1.1 液体与固体、气体的比较	5	2.3.3 凝固方式对铸件质量的影响	40
1.1.2 液态金属结构的 X 射线衍射分析	6	2.4 铸件的凝固时间	42
1.1.3 液态金属的结构特点	7	2.4.1 平方根定律	42
1.2 液态金属的性质	8	2.4.2 “折算厚度”法则 (模数法)	43
1.2.1 液态金属的黏度	9	2.4.3 凝固时间的实验测定方法	44
1.2.2 液态金属的表面张力	11	2.5 焊接热过程和焊接温度场	45
1.3 液态金属的流动性和充型能力	17	2.5.1 焊接热过程	45
1.3.1 液态金属的流动性	17	2.5.2 焊接温度场	46
1.3.2 液态金属的充型能力	18	2.6 温度场的计算机数值模拟	50
1.3.3 液态金属停止流动的机理	18	2.6.1 一维传热系统	50
1.3.4 充型能力的经验公式	19	2.6.2 二维传热系统	51
1.3.5 影响充型能力的因素	20	2.6.3 温度场数值模拟中的几个问题	51
习题	23	习题	53
第 2 章 液态金属成型过程中的温度场	24	第 3 章 金属凝固热力学与动力学	55
2.1 温度场基本概念与传热学基础	25	3.1 金属凝固的热力学条件	57
2.1.1 温度场基本概念	25	3.1.1 金属凝固的热力学条件	57
2.1.2 热量传输的基本方式和基本定律	27	3.1.2 金属凝固过程及自由能的变化	58
2.1.3 导热微分方程	28	3.2 均质形核	58
2.2 铸件温度场	29	3.2.1 均质形核热力学	59
2.2.1 半无限大铸件凝固过程的一维不稳定温度场	30	3.2.2 均质形核率	60
		3.3 非均质形核	61



3.3.1	非均质形核热力学	61	5.1.2	铸件宏观组织的形成	103
3.3.2	非均质形核率	63	5.2	铸件宏观组织的控制	106
3.3.3	非均质形核条件	63	5.2.1	铸件宏观组织对铸件性能的影响	106
3.4	晶体的生长	64	5.2.2	铸件宏观组织的控制	106
3.4.1	固-液界面的微观结构	64	习题		111
3.4.2	晶体生长方式及生长速度	66	第6章	特殊条件下的凝固技术	112
习题		69	6.1	定向凝固技术	113
第4章	单相及多相合金的结晶	71	6.1.1	定向凝固基本原理	114
4.1	凝固过程溶质再分配	73	6.1.2	定向凝固方法	114
4.1.1	凝固过程中的传质	73	6.1.3	单晶制备方法	117
4.1.2	平衡凝固时的溶质再分配	74	6.2	快速凝固技术	120
4.1.3	近平衡凝固时的溶质再分配	75	6.2.1	快速凝固基本原理	120
4.2	凝固过程的过冷状态	80	6.2.2	快速凝固方法	120
4.2.1	固-液界面前方液相温度梯度	80	6.2.3	快速凝固的微观组织特征	122
4.2.2	热过冷	81	6.3	其他特殊条件下的凝固技术	124
4.2.3	成分过冷	82	6.3.1	微重力条件下的凝固	124
4.3	过冷状态对单相合金结晶形态的影响	84	6.3.2	超重力条件下的凝固	125
4.3.1	热过冷对纯金属结晶形态的影响	84	6.3.3	半固态铸造技术	125
4.3.2	成分过冷对单相合金结晶形态的影响	85	习题		128
4.4	共晶合金的结晶	89	第7章	焊接材料	129
4.4.1	共晶合金的分类	89	7.1	焊条	131
4.4.2	共晶合金的结晶方式	89	7.1.1	焊条的组成	131
4.4.3	非小平面-非小平面共晶合金的结晶	92	7.1.2	焊条的种类	133
4.4.4	非小平面-小平面共晶合金的结晶	95	7.1.3	焊条的型号与牌号	135
习题		97	7.1.4	焊条的性能	136
第5章	铸件宏观组织的形成及控制	100	7.1.5	焊条的选用原则	142
5.1	铸件宏观组织的形成	102	7.2	焊丝	143
5.1.1	铸件宏观组织的特征	102	7.2.1	焊丝的分类	143
			7.2.2	焊丝的型号和牌号	144
			7.2.3	焊丝的选用	147
			7.3	焊剂	150
			7.3.1	焊剂的分类	151
			7.3.2	焊剂的型号和牌号	153
			7.3.3	焊剂的特点及应用	155
			习题		158

第 8 章 液态成型过程中的化学冶金	160	9.4.1 熔合区的形成	235
8.1 概述	162	9.4.2 熔合区的特征	236
8.2 气体与液态金属的相互作用	164	习题	238
8.2.1 气体的来源	164	第 10 章 金属成型过程中的质量控制	239
8.2.2 气体在液态金属中的溶解	168	10.1 化学成分不均匀性	240
8.2.3 气体对液态金属的作用	170	10.1.1 微观偏析	241
8.3 熔渣与液态金属的反应	183	10.1.2 宏观偏析	243
8.3.1 熔渣及其性质	183	10.2 气孔	247
8.3.2 熔渣对液态金属的氧化	189	10.2.1 气孔的种类	247
8.4 液态金属的净化	192	10.2.2 气孔的形成机理	248
8.4.1 液态金属的脱氧	192	10.2.3 气孔的防止措施	252
8.4.2 液态金属的脱硫	195	10.3 夹杂物	255
8.4.3 液态金属的脱磷	197	10.3.1 夹杂物的来源及分类	255
8.5 液态成型中的合金化	198	10.3.2 铸件中的夹杂物	256
习题	204	10.3.3 焊缝中的夹杂物	259
第 9 章 焊接接头的组织和性能	206	10.4 缩孔与缩松	260
9.1 焊接接头的形成过程	207	10.4.1 金属收缩的基本概念	260
9.2 焊缝的组织 and 性能	209	10.4.2 缩孔与缩松的特征	261
9.2.1 熔池的结晶特点	209	10.4.3 缩孔与缩松的形成机理	262
9.2.2 焊缝的相变组织	213	10.4.4 缩孔与缩松的防止措施	265
9.2.3 焊缝性能的控制	218	10.5 应力与变形	269
9.3 焊接热影响区	221	10.5.1 应力	269
9.3.1 焊接热影响区的组织转变特点	221	10.5.2 变形	274
9.3.2 焊接热影响区的组织分布	225	10.6 裂纹	278
9.3.3 焊接热影响区的性能	229	10.6.1 热裂纹	278
9.4 熔合区	235	10.6.2 冷裂纹	288
		10.6.3 其他焊接裂纹	294
		习题	297
		参考文献	298

绪 论

0.1 金属成型的概念及主要方法

1. 金属成型的概念

说到金属成型需从材料说起，材料是可以直接制造成产品的物质，是人类赖以生存和发展的物质基础。根据材料的组成，材料可分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料。就金属材料而言，通过改变和控制金属材料的外部形状和内部组织结构，将材料制造成为人类社会所需要的各种零件和产品的过程称为材料加工。材料加工的方法有很多种，归纳起来可分为成型(成形)加工、切除加工、表面加工、热处理加工等。“金属成型”是针对金属材料的成型加工而言的，是指将液态、固态、半固态、粉末金属加工成为具有一定形状、尺寸和性能的制品的过程。

2. 金属成型的主要方法

金属成型的方法很多，包括液态成型(铸造)、塑性成型(锻造、冲压、轧制等)、焊接成型、粉体成型等，下面主要介绍铸造成型和焊接成型。

铸造是发展最早，也是最基本的金属材料成型方法，是指将金属熔化后，充填铸型，经凝固和冷却成为具有铸型型腔形状的制品的过程。几乎一切金属制品都要经过熔化和成型的铸造过程。铸造的适用范围极广，几乎可以制造任何大小、任何复杂程度、各种金属材料的产品：如牙医铸造的只有几克的金属假牙；重达几百吨的大型水轮机的叶轮、钢锭模、轧钢机机架；无法用其他方法生产的结构复杂的汽车发动机缸体；几乎没有塑性、不宜用任何其他方法制造的灰铸铁零件等。另外，铸造是材料制备和成型一体化技术，不仅可以通过合金成分的选择、液态金属的处理和铸造方法及工艺的优化来改进铸件的性能，还是新材料开发的重要手段，如单晶材料和非晶材料等新材料的研制均离不开铸造方法。

金属的焊接在现代工业中具有极为重要的意义。它是采用适当的手段使两个分离的固体金属物体产生原子间结合的成型方法。现代焊接工艺方法种类繁多，飞机、船舶、钢铁大桥、电站锅炉、石化储罐、输油管线等大型工业产品都离不开焊接，塔形齿轮的制造、汽车的组装、微电子线路的连接也离不开焊接。焊接技术发展的需求还直接推动了工业机器人、激光加工等先进技术的发展。对焊接件性能的要求及对焊缝区组织性能的研究，也直接推动了材料疲劳、断裂等学科的发展。



0.2 金属成型的地位与作用

材料科学与工程是关于材料组成、结构、制备工艺与其性能及使用过程间相互关系的知识开发及应用的科学。因而把组织与成分、制备与加工、材料的性质及使用性能称为材料科学与工程的4个基本要素。其中制备与加工过程内容很丰富,金属成型方法占有很大比例,可见金属成型在材料科学与工程中具有重要的地位和作用。

先进的金属成型技术,既对新材料的研究开发与实际应用具有决定性的作用,也可有效地改进和提高传统材料的使用性能。关于成型新技术的研究和开发,也是目前材料科学技术中最活跃的领域之一。非晶态金属材料与相同成分的晶态材料的性质和结构相差甚远,其主要原因是两者的制备与成型工艺完全不同。

材料是人类生存和社会发展的物质基础,但是所有的材料都要进行成型加工后才能使用。当我们晚上打开易拉罐与家人畅饮的时候,当我们坐上喷气式飞机游览世界的时候,当我们开上小汽车享受生活的方便和舒适的时候,当我们利用网络和远方的朋友进行视频通话的时候,是否会想到金属成型技术的发展给我们带来如此舒适的生活呢?另外,利用成型新技术制造的一些仿真产品给人们带来了方便,提高了生活水平,如带陶瓷涂层的金属牙套给牙病患者带来了方便和美观,钛合金的人工骨为成千上万的肢残者带来了福音。

用定向凝固方法制造的单晶高温合金叶片,使美国的战机可以用3马赫以上的速度巡航,成为美国军事实力傲视全球的重要资本。“神舟”五号载人飞船成功发射和返回,“神舟”九号飞船与天宫一号目标飞行器实现自动交会对接,也都是基于先进的材料成型技术做保证。

材料制备和成型技术的研究、开发与应用反映着一个国家的科学技术与工业化水平,它的进步是国防实力和人民生活水平的重要体现。几乎所有高新技术的发展和进步,都以新材料制备和成型技术的发展与突破为技术支撑。

0.3 本课程的性质和任务

1. 本课程的性质

本课程是材料成型及控制工程专业的一门专业基础课,在课程体系中,是在“物理化学”、“冶金传输原理”等课程的基础上,将“材料科学基础”和后续专业课程顺利衔接的桥梁。它是使学生在学习“材料科学基础”的基础上,进一步掌握金属材料成型过程中材料组成、结构(组织)变化对性能的影响规律及其控制途径的主要课程。一般来讲,此类课程包含铸件形成原理、焊接冶金原理、塑性成形原理三部分内容,但由于塑性成形原理与另外两部分的相容性很小,结构上和内容上相互独立,所以本课程只包含铸件形成原理和焊接冶金原理两部分内容,依据融合共性,保留个性的原则对两部分的框架进行调整,内容进行整合,形成了全新的金属成型理论基础课程内容体系。

2. 课程任务

“金属成型理论基础”是金属学、冶金学、物理化学、热力学等基础理论在金属成型中的应用而形成的技术理论。课程任务是分析凝固成型、焊接成型过程中的组织结构、性能、形状随外在条件的不同而变化的规律，阐述液态金属成型过程中发生的物理化学变化、物质移动等现象的本质。使学习者对金属材料液态成型过程的实质有深入的理解，能够从理论的高度认识和分析成型过程中产生的一系列实际问题，提出解决的途径。总之，本课程是合理选择成型方法与设备、进行材料成分设计、制定成型工艺及控制产品质量的理论依据，也是新材料和新工艺开发的理论指导。

第 1 章

液态金属的结构与性质



本章知识要点

知识要点	掌握程度	相关知识
液态金属的结构	掌握液态金属近程有序特点，液态金属内部的起伏特征，纯金属和实际金属的液态结构； 了解液态金属结构的分析方法	液态和固体金属的热物理性能及衍射结构参数特征
液态金属的性质	掌握液态金属黏度和表面张力的概念和影响因素； 熟悉黏度和表面张力对金属成型过程的影响	牛顿内摩擦定律、表面现象
液态金属的充型能力	掌握流动性和充型能力概念及它们之间的关系，影响充型能力的因素和提高充型能力的措施； 熟悉液态金属停止流动机理；了解充型能力的计算	合金流动性和充型能力的表示方法； 合金成分与结晶特性和停止流动机理的关系



导入案例

由国家自然科学基金委员会工程与材料科学部组织、周尧和院士主持的液态金属结构领域的集团管理项目年度学术交流研讨会于2003年11月26日在上海交通大学举行。集团管理是将若干个同一类的面上资助项目组成一个邦联式的集团,为他们创造一个学术气氛活跃、能够相互启迪、相互促进的环境,以利于出成果的管理形式。本次纳入集团管理的项目分别由山东大学、湖南大学和上海交通大学承担,具体项目是“金属熔体中程有序结构的演化及其遗传性”、“金属凝固过程中纳米团簇结构的形成、演变及控制机理研究”和“大块非晶合金熔体/非晶体/晶化体间微观结构的内在联系”。通过3年的工作,由于三方优势互补、各有所长,取得了丰硕的研究结果。

为什么材料工作者还需要研究液态金属的结构与性质呢?因为,无论对于比较传统的冶炼、铸造工艺,还是对于非晶、准晶、纳米晶等先进材料以及一些功能材料的制备技术,都离不开从液态到固态的过程。材料原始状态,即液态的结构和性质,以及液-固转变过程中的结构变化,直接影响着成型材料的组织结构和性能。由于研究液态金属比研究固态金属困难,而且金属材料的应用状态大多是固态,液态金属应用较少,长期以来液态金属的研究进展缓慢。如果说对于晶体的研究已经进入电子和量子层次,而对于金属熔体只能说仅仅在原子层次的边缘徘徊。近二十多年来,由于新材料(如半导体材料、快冷微晶合金、非晶态金属等)和新技术的迅速发展,特别是液态金属用作载热体后,人们对液态金属结构和性质的兴趣激增。对金属熔体的结构、性质及其对固体的作用也开展了广泛深入的研究,正在形成一个重要的学科方向。

资料来源:自然科学进展,2004,14(3):324.

在金属材料成型过程中几乎都会经历一次或者多次从液态转变为固态的步骤。例如,铸造是将液态金属(或者半固态金属)浇入铸型后制成所需形状和性能的铸件;而在焊接过程中(尤其是熔化焊),金属在焊接热源的作用下,经历了固-液-固的快速物态转变过程。在从液态向固态的转变过程中,液态金属的结构和性质与溶质的传输、晶体的长大、气体溶解和析出、非金属夹杂物的形成、金属体积变化等现象都有关系,进而会对产品的最终组织和性能产生重要的影响。

1.1 液态金属的结构

1.1.1 液体与固体、气体的比较

许多工程材料,包括金属和合金、晶体陶瓷、半导体和一些重要的高分子材料,在常温下都是晶体。晶体是自然界物质存在的一种常见状态。纯洁晶体中的质点(原子、离子、分子等)在三维空间有规律的周期性重复排列,在较长的范围内表现出平移性、对称性特征,这就是常说的晶体所具有的“长程有序”特点。此特点使晶体能够承受较大的剪切应力和正应力,在成型过程中表现出较大的变形抗力。

气体可以占据整个空间和容器,其中的原子或分子不停地作无规律运动,其原子或分



子间平均间距比它们的自身的尺寸要大得多。气体内部的这些分子或原子的空间分布以完全无序为特征，但其统计分布对于任何一个分子而言是均匀的。

液态金属一般通过熔化晶态的固体金属获得，在一定的压力和温度下具有固定体积。从表观上看，液体与气体一样可完全占据容器的空间并取得容器内腔的形状。但液体与固体一样具有自由表面，而气体不具有自由表面；液体可压缩性很低，与固体相像；液体最显著的性质之一是具有流动性，不能够像固体那样承受切应力，表明液体的原子或分子之间的结合力没有固体中强，这一点又类似于气体。

表 1-1 给出了晶态金属熔化时发生的热物理性能变化。从表 1-1 中可以看到，金属的熔化潜热比汽化潜热小得多，如铝的汽化潜热大约是熔化潜热的 28 倍。这说明固态金属完全变成气态比完全熔化所需的能量大得多。就气态金属而言，可以认为原子间结合键几乎全部被破坏，而液态金属内部只有少数原子结合键被破坏，其内部原子的局部分布仍具有一定的规律性。

另外，熵值变化是系统结构紊乱程度的度量。从表 1-1 中一些金属的熵值变化来看，金属由熔点温度的固态变为同温度的液态比其从室温加热至熔点时的熵变要小。这说明在熔化过程中，原子的规则排列紊乱程度变化不大。也可间接说明液态金属的结构应接近固态金属，而与气态金属差别很大。

表 1-1 几种晶态金属熔化时发生的热物理性能变化

金属	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$	体积变化 $\frac{\Delta V_m}{V_m}(\%)$	熵变/ $(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$		熔化潜热 $\Delta H_m/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	沸点 $T_b/^\circ\text{C}$	汽化潜热 $\Delta H_b/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
			自 298K $\rightarrow\Delta S$	熔化熵 ΔS_m			
Fe	1535	3.0	15.5	2.0	15.2	3070	339.8
Al	660	6.6	7.5	2.8	10.5	2480	290.9
Zn	420	4.2	5.5	2.6	7.2	907	114.9
Cu	1083	4.2	9.8	2.3	13.0	2575	304.3
Mg	650	4.1	7.5	2.3	8.7	1103	133.8

由于液态金属多处在高温状态，且具有流动性，研究其结构与固态物质相比要困难得多。通过液态和气态、固态物质的比较，只是从侧面获得一些关于液态结构的信息，人们对液态金属结构的研究远远落后于对固体金属的研究，至今虽然已经提出一些液态金属的结构模型，但都存在或多或少的局限性，不能完全解释液态金属的特性。目前，对液态金属的研究方法主要有实验研究和理论研究。实验研究主要是采用 X 射线衍射或者中子衍射来直接获取液态金属的结构信息；而理论研究则多基于第一性原理，在电子、原子尺度上进行计算机模拟，常用方法包括分子动力学法和蒙特卡洛法。下面简要介绍 X 射线衍射分析，其他方法不在此叙述。

1.1.2 液态金属结构的 X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射研究液态金属结构，是一种成本较低而精度较高的测量手段。X 射线衍射实验获得的原始数据是不同散射角上得到的衍射强度，经过处理就可以得到液态金属的原子间距和配位数。由于液态金属的高温和流动性增加了 X 射线衍射分析的难度，到目前为止，液态金属结构衍射分析的数据量和成熟程度都不如固态金属。

图 1.1 为根据原始衍射数据整理的 700°C 时液态 Al 中原子分布曲线，表示某个参考原子周围一定距离内原子分布状态。图中横坐标 r 为至参考原子的距离，在三维空间中相当于一系列以参考原子为中心的球体的半径。 $\rho(r)$ 为半径 r 的球面上的原子分布密度。图中纵坐标 $4\pi r^2 \rho dr$ 表示围绕参考原子的半径为 r 、厚度为 dr 的一层球壳内的原子数。

从图 1.1 中可以看到，固态 Al 中原子位置是固定的，原子在此位置附近做平衡热振动，故衍射结果得到一条条清晰的直线，且每条线都有确定的位置和峰值(原子数)，如图中直线 3 所示。而液态 Al 原子分布情况如图 1.1 中曲线 1 所示，其衍射结果为一条条带，是连续的，其峰值位置表示在衍射过程中相邻原子间最大概率的原子间距。条带的第一个峰值位置和固态衍射线极为相似，第二个峰值位置也接近固态 Al 衍射线，之后便趋向于平均密度曲线($4\pi r^2 \rho_0$)，说明原子已没有固定位置。液态金属 X 射线衍射结果表明：液态金属中原子的排列在几个原子间距的范围内，与固态金属排列方式基本一致，而在远离参考原子处就完全不同于固态了。液态金属这种结构被称为“近程有序”、“远程无序”。“近程有序”的结构特点导致液态金属内部排列的规律性仅保持在较小的范围内，这个范围是由十几个到几百个原子组成的集团，原子集团内部结合力强，保持固体的排列特征，而在原子集团与集团之间的结合则受到很大破坏。

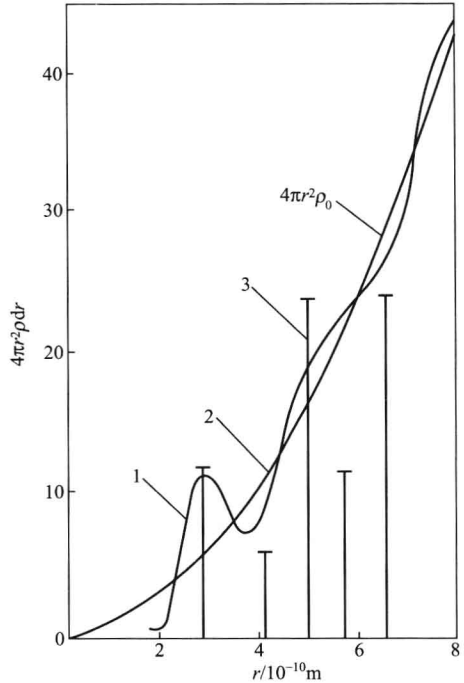


图 1.1 700°C 时液态 Al 中原子分布曲线

1—实际液态 Al 原子分布；
2—液态 Al 平均原子分布；3—固态 Al 原子分布

1.1.3 液态金属的结构特点

从 X 射线衍射结果可知液态金属具有“近程有序”的特点，该结果是纯金属的液态结构内部原子分布在时间上和空间上的统计平均状态。实际上，原子并不是静止不动的，而是发生热运动。三维空间中相邻的原子经常相互碰撞、交换能量。在碰撞的时候，有的原子将一部分能量传递给别的原子，而本身的能量降低，结果是每时每刻都有一些原子的能量超过原子的平均能量，有些原子则低于平均能量，这种能量的不均匀性称为“能量起伏”。“能量起伏”是液态金属结构的重要特征之一，为金属结晶提供了能量条件。

液态中原子热运动的能量较大，其能量起伏也较大，每个原子集团内具有较大能量的原子能克服临近原子的束缚，除了在集团内产生强烈的热运动外，还能成簇地加入到别的原子集团中，或组成新的原子集团。原子集团的大小不同，存在时间很短，时聚时散，空位较多，原子集团之间存在“空穴”，或者模糊的边界，也可能这些小集团的边界共享一些原子。也就是说液态金属内部近程有序结构(或原子集团)处于“时聚时散，此起彼伏”的不断变动之中，这种聚散现象导致的原子结构变化就是“结构起伏”或称“相起伏”。“结构起伏”也是液态金属的重要特征之一。液态金属内部原子集团的平均尺寸随温度变



化而变化,温度越高,原子团簇平均尺寸越小。在过冷的液态金属中出现某些尺寸较大、较为稳定且原子规则排列方式与固态金属晶格相近的近程有序原子集团,或称为“显微晶体”,有可能成为潜在的结晶核心,这种原子集团称为晶胚。可以看到,“结构起伏”是产生晶核的基础,提供了金属结晶的结构条件。

理想的液态纯金属内部存在“能量起伏”和“结构起伏”,而实际的液态金属内部现象要复杂得多。现实中并不存在理想纯金属,即使非常纯的实际金属中也会存在着大量杂质原子。假设含 Fe99.999999%的纯铁(实际金属很难达到如此高的纯度),即杂质质量为 10^{-8} ,每摩尔体积(7.1cm^3)中总的原子数为 6.023×10^{23} ,则每 1cm^3 铁液中所含杂质原子数约相当于 10^{15} 数量级。而且由钢铁冶炼过程决定,杂质元素不止一种,是多种元素并存,同时它们在液体中不会很均匀地分布,且以溶质或者与其他原子形成化合物等多种方式存在。

这里仅仅以液态金属内部存在第二组元为例说明情况。当液态金属中存在两种组元 A 和 B 时,若同类原子间(A—A、B—B)的结合力比异类原子间(A—B)结合力大,则 A—A、B—B 原子易聚集在一起,分别形成富 A 及富 B 的原子团簇。如果 A—B 原子间的结合力较强,足以在液体中形成新的化学键,则在热运动的作用下,出现时而化合,时而分解,也可称为临时的不稳定化合物。当 A—B 原子间或同类原子间结合非常强时,则可以形成比较强而稳定的结合,在液体中就出现新的固相或气相。正是由于原子间结合力存在差别,结合力较强的原子容易聚集在一起,把别的原子排挤到别处,表现为游动原子团簇之间存在着成分差异,而且这种局域成分的不均匀性随原子热运动在不时发生着变化。这一现象称为“浓度起伏”,或“成分起伏”。“浓度起伏”的存在,也使实际液态金属的“结构起伏”更为突出和复杂。

在材料成型过程中遇到的实际液态合金的结构比上述现象更加复杂,其主要原因是:①工业应用的金属为多元合金,且含有多种杂质;②在熔炼和熔化过程中,液态金属与外界环境发生物理化学反应,导致吸收气体、并可能产生多种夹杂物。一般来说,当液态金属的过热度不高时,其内部较稳定的化合物不易分解。因此,实际液态金属中包括各种原子集团、游离原子、空穴、夹杂物等,同时存在能量、结构和浓度三种起伏。

综上所述,由单一元素组成的理想纯金属液体是由许多“原子集团”组成的,其中原子呈规则排列,结构与固体相似。集团的大小不同,存在时间很短,时聚时散,空位较多。原子集团之间存在“空穴”,或者模糊的边界,也可能这些小集团的边界共享一些原子。因此,也可以说,接近熔点的液态金属是由和原晶体相似的“显微晶体”和“空穴”组成的。纯金属液体中只有“结构起伏”和“能量起伏”,而不存在“浓度起伏”。实际金属和合金的液体也由大量时聚时散、此起彼伏游动着的原子团簇、空穴所组成,同时还含有各种固态、液态或气态杂质或化合物,而且还表现出能量、结构(或相)及浓度(或成分)三种起伏特征,其结构相当复杂。这里只是在总体上提供了一些定性的传统描述,至于更为科学的定量描述以及各种不同液态金属结构的具体认识,还有待人们不断探索。

1.2 液态金属的性质

液态金属具有多种性质,在此仅阐述对液态金属成型过程影响较大的两个性质,即液态金属的黏性和表面张力,以及它们对成型加工过程的影响。

1.2.1 液态金属的黏度

1. 液态金属黏度的概念

处于静止状态的液体不能抵抗剪切力，在任意微小的剪切力作用下都将发生变形，因此液态金属不能保持一定的形状。当液体在外力作用下变形，发生相对运动的液体内部原子团之间会产生阻抗液体层间相对运动的内摩擦力。这种液体产生内摩擦力抵抗变形的特性称为液体的黏性，或者黏滞性。表征黏性大小的物理量称为黏度，黏度常用表示方法有动力黏度和运动黏度两种。

动力黏度直接来自于牛顿内摩擦定律，如图 1.2 所示。 τ 为平行于 x 方向作用于液体表面的外加切应力， v_x 为液体在 x 方向的运动速度。

动力黏度 η 是液体内摩擦阻力大小的表征， dv_x/dy 表示各层之间的速度梯度，则动力黏度 η 定义为

$$\eta = \frac{\tau}{dv_x/dy} \quad (1-1)$$

式(1-1)被称为液体黏度的牛顿定律，即切应力与液体流动的速度梯度 dv_x/dy 成正比。在应力 τ 一定时，产生的速度梯度 dv_x/dy 大，表明液体黏度 η 低。换言之，要产生相同的 dv_x/dy ，内摩擦阻力越大，即 η 越大，所需要切应力也越大。液体动力黏度用单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ (帕·秒)或 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (毫帕·秒)。

根据弗伦克尔关于液态结构的理论，动力黏度可以表示为

$$\eta = \frac{2k_B T}{\delta^3} \tau_0 \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1-2)$$

式中， τ_0 为原子在平衡位置的振动周期(对液态金属约为 10^{-13} s)； k_B 为波尔兹曼常数； T 为热力学温度； U 为原子离位的激活能； δ 为相邻原子平衡位置的平均距离。

由式(1-2)可知，金属液的黏度与激活能 U 按指数关系增加，随原子间距 δ 增大而降低，这二者都与原子间的结合力有关，这可以理解为：液体原子之间结合力越大，则内摩擦力越大，黏度就越高。因此，黏度本质上是原子间的结合力。

运动黏度为动力黏度和密度的比值，即

$$\nu = \eta/\rho \quad (1-3)$$

运动黏度 ν 适用于较大外力作用下的水力学流动，此时由于外力的作用，液体密度对流动的影响可以忽略。在外力作用非常小的情况下，液体金属的动力黏度 η 将起主要作用，如液态金属内部的对流，夹杂的上浮过程，凝固过程中的补缩等均与动力黏度 η 有关。

2. 影响液体黏度的因素

(1) 温度。从式(1-2)中可以看出黏度与温度的关系受两方面(正比的线性及负的指数关系)共同制约。液体的黏度在温度不太高时，式中的指数项比乘数项的影响大，即温度升高，黏度下降。在温度很高时，指数项趋近于 1，乘数项起主要作用，即温度升高，黏度增大，但这是接近气态的情况，而非液态金属的温度范围。在一般液态金属的温度范围

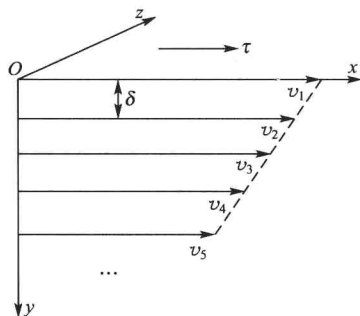


图 1.2 液体表面外力作用下各原子层的流速