

JINSHUDE  
NINGGU  
JI QI KONGZHI

# 金属的凝固 及其控制

王家炘 黄积荣 林建生 编

机械工业出版社

# 金属的凝固及其控制

王家炘 黄积荣 林建生 编



机械工业出版社

本书第一~八章介绍了铸造金属及合金凝固的基本理论；第九~十一章介绍了铸造金属及合金凝固控制的一般原理及技术；第十二、十三章介绍了工业生产中常用合金的凝固及其控制。主要内容包括：液态金属的结构；纯金属及单相合金的凝固；多相合金的凝固；二元及三元相图的基本理论分析和应用；铸锭及铸件的宏观组织、偏析、缩孔及热裂的形成机理；铸锭及铸件组织及缺陷的控制技术，以及铸铁和铸造铝合金的凝固理论及控制技术等等。全书共有图 465 幅。

本书可作为从事冶金、铸造工作的工程技术人员的参考书，亦可作为从事热处理、焊接、锻造等热加工专业人员以及大专院校有关专业师生及研究生的教学参考书。

## 金属的凝固及其控制

王家炘 黄积荣 林建生 编

\*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

\*

开本  $787 \times 1092 \frac{1}{16}$  · 印张  $20 \frac{1}{2}$  · 字数 496 千字

1983 年 6 月北京第一版 · 1983 年 6 月北京第一次印刷

印数 0,001—6,900 · 定价 2.55 元

\*

统一书号：15033 · 5346

# 前 言

工农业生产及人民生活中使用的绝大多数金属零部件，都是由液态金属凝固得到的。其中有相当部分是在铸态下直接使用的。因此，凝固过程对铸件组织和性能有着重要的影响。虽然压力加工能改善铸造金属材料的组织与性能，但是，在铸态材料中存在的宏观及微观缺陷，例如偏析、缩孔、非金属夹杂物、开裂等等，经塑性加工还是难以完全消除的，对最后成品的组织与性能仍有不同程度的影响，所以为了获得高质量的铸锭及铸件，就必须了解和掌握金属凝固的机理，找到控制凝固组织和缺陷的基本途径和方法。

近年来，关于金属凝固过程和凝固机理的研究工作，得到很大的重视和发展，一些新的凝固控制技术也在生产中日益广泛地被采用。

本书综述了近十几年来国内外在凝固理论及控制技术方面的最新成就，例如，对晶体的垂直长大机理、共晶、包晶、下晶凝固理论及实际应用，铸锭和铸件宏观组织的形成机理的新理论以及孕育理论和实践的新进展等等均作了较为详尽的综合分析说明。

本书在完稿过程中，得到了西安交通大学周庆德、陆文华、谭宠予、饶启昌及李锦章五位老师的精心指导和大力支持，他们从百忙中挤出时间对整个书稿进行了详尽地、认真地审阅，提出了不少宝贵意见，使该书内容更为准确、可靠。我们在此表示诚挚的谢意。

本书在编写过程中，还得到陕西机械学院沈福三、陈仁悟、王贻青、孙茂中、楼秉哲、吴明昭、张坚、卞为一、王琥等老师的指导和大力支持，亦在此表示诚挚的谢意。

在编写过程中，对某些问题还在实验室及工厂中进行了验证性试验，得到了广大技术人员和工人师傅的热情帮助和支持，仅借此机会向同志们表示感谢。

本书前言由黄积荣同志编写，第1~7章由林建生同志编写，第8~11章及13章由黄积荣同志编写，第12章由王家忻同志编写。由于我们的水平所限，缺点、错误在所难免，敬希广大读者批评指正。

编者

1977年5月

# 目 录

## 前言

第一章 液体金属和固体金属的结构	1
第一节 液体金属的结构	1
一、两种类型的凝固	1
二、关于液体金属的实验结果及其分析	2
三、液体金属结构的理论	4
第二节 金属原子结构的特点和金属结合	6
一、金属原子结构的特点	6
二、金属键	6
第三节 固体金属的晶体结构	7
一、晶体特征	7
二、金属晶体结构	7
第二章 形核	16
第一节 金属结晶的热力学分析	16
一、金属结晶的现象	16
二、结晶的热力学条件	17
第二节 均质形核	18
一、均质形核的能量条件	19
二、液体金属均质形核温度的测定	21
三、均质形核的形核率	23
第三节 非均质形核	24
一、非均质形核的能量条件的分析	24
二、非均质形核的理论	25
第三章 长大	30
第一节 固相-液相界面的结构	30
一、固相-液相界面的两种类型	30
二、决定固相-液相界面类型的因素	31
第二节 晶体长大的机构和速度	33
一、垂直长大机构	33
二、通过表面形核而长大	34
三、沿晶体缺陷长大	34
第三节 晶体长大时形成的晶体缺陷	35
一、空穴	35
二、位错	36
三、小角度晶界	37
四、孪晶晶界和晶粒晶界	38
第四章 二元合金平衡相图概述	39
第一节 合金结构的概述	39

第二节 合金的热力学概念和相律 .....	41
一、合金的热力学概念 .....	41
二、相律 .....	42
第三节 平衡相图的测定 .....	43
一、平衡相图的意义 .....	43
二、平衡相图的测定方法 .....	44
第四节 简单二元平衡相图的类型 .....	45
第五节 复杂的二元平衡相图的分析 .....	48
第五章 纯金属和单相合金的凝固 .....	50
第一节 纯金属的凝固 .....	50
一、温度梯度对长大方式的影响 .....	50
二、纯金属凝固后的组织 .....	53
第二节 单相合金的凝固 .....	54
一、平衡凝固 .....	55
二、杠杆定律 .....	56
三、非平衡凝固 .....	57
第三节 单相合金凝固中溶质的再分布 .....	59
一、分配系数 .....	59
二、研究方法 .....	60
三、溶质在液相中仅通过扩散而分布 .....	60
四、溶质在液相中完全混合 .....	62
五、溶质在液相中部分混合 .....	63
六、长大速度变化所引起的溶质再分布 .....	63
七、研究溶质再分布的意义 .....	64
第四节 合金凝固中的成分过冷 .....	65
一、成分过冷是怎样引起的? .....	66
二、出现成分过冷的条件 .....	67
三、成分过冷的过冷度 .....	68
第五节 胞状组织和胞状枝晶组织 .....	68
一、胞状组织 .....	69
二、胞状枝晶组织 .....	70
第六章 多相合金的凝固 .....	73
第一节 共晶凝固 .....	73
一、平衡凝固 .....	73
二、共晶合金的分类 .....	75
三、非小平面-非小平面型的共晶 .....	77
四、小平面-非小平面型的共晶 .....	86
五、小平面-小平面型的共晶 .....	93
六、非平衡凝固 .....	94
七、共晶组成相之间晶体学位向关系 .....	98
八、共晶组织和性能的关系 .....	99
九、三元共晶简介 .....	101

## VI

第二节 包晶凝固 .....	101
一、平衡凝固 .....	102
二、非平衡凝固 .....	103
三、包晶合金的定向凝固 .....	105
四、包晶反应的应用 .....	107
第三节 偏晶凝固 .....	109
一、平衡凝固 .....	110
二、偏晶合金的定向凝固 .....	111
第四节 合晶凝固 .....	113
第五节 涉及下晶反应的凝固 .....	114
一、命名法 .....	114
二、下晶平衡相图的类型 .....	114
三、涉及下晶反应的平衡凝固 .....	116
第六节 金属中的质点和夹杂物 .....	118
一、夹杂物的分类 .....	118
二、影响夹杂物形态和分布的因素 .....	118
第七节 金属中的气体 .....	122
第七章 固态合金的相结构 .....	124
第一节 固溶体 .....	124
一、固溶体的类型 .....	124
二、置换固溶体 .....	125
三、间隙固溶体 .....	130
第二节 中间相 .....	133
一、电化学化合物(正常价化合物) .....	133
二、电子化合物 .....	135
三、尺寸因素化合物 .....	136
第八章 三元合金系相图 .....	142
第一节 概述 .....	142
一、合金成分表示方法 .....	142
二、杠杆定律和重心定则的应用 .....	144
三、相区接触规律 .....	145
四、三元相图的截面图及投影图 .....	145
第二节 三组元在液态与固态下均能完全互溶的相图 .....	145
一、空间图形 .....	146
二、凝固过程中二相成分和相对量的变化 .....	146
三、截面图和投影图 .....	146
第三节 三组元液态完全互溶、固态完全不互溶的简单三元共晶型相图 .....	148
一、空间图形及合金凝固过程分析 .....	148
二、投影图及各区域合金的组织 .....	149
三、等温截面 .....	151
四、垂直截面 .....	152
第四节 三组元液态无限互溶、固态部分互溶共晶型相图 .....	153

一、空间图形 .....	153
二、投影图和凝固过程及其组织分析 .....	154
三、等温截面 .....	154
四、变温截面 .....	154
第五节 三组元在液态下完全互溶、两对组元具有包晶转变,另一对组元在固态下完全溶解的 合金相图 .....	157
一、空间图形及投影图 .....	157
二、等温截面和垂直截面 .....	157
第六节 三组元在液态下完全互溶、两对组元形成共晶系,另一对组元在固态完全互溶的 合金相图 .....	159
一、空间图形及投影图分析 .....	159
二、截面图 .....	160
第七节 具有包共晶转变的合金相图 .....	161
一、一对二元系形成不稳定化合物,另两对二元系均具有共晶反应,三组元间不形成固溶体 具有包共晶转变的合金相图 .....	161
二、两对二元系形成共晶转变,另一对二元系形成包晶转变,具有包共晶转变的合金相图 .....	164
第八节 具有三元包晶转变的合金相图 .....	165
第九节 存在两种以上化合物的合金相图 .....	167
一、两个二元金属间化合物之一具有一定的熔点,另一个在熔化前就已分解的相图 .....	167
二、产生多个具有一定熔点的二元金属间化合物的相图 .....	168
三、形成三元金属间化合物的相图 .....	168
第十节 三元合金相图中的相平衡规律 .....	169
一、两相平衡 .....	169
二、三相平衡 .....	169
三、四相平衡 .....	171
第十一节 三元合金相图的应用 .....	176
第九章 铸锭及铸件的宏观组织及其形成机理 .....	179
第一节 铸锭和铸件的宏观组织 .....	179
第二节 三个晶区形成机构的经典理论及其不完整性 .....	180
第三节 等轴晶形成的根本原因 .....	182
一、实验观察 .....	182
二、等轴晶在模壁上的形成与脱离 .....	184
第四节 激冷区的形成机构 .....	185
第五节 柱状晶区的形成机构 .....	188
第六节 等轴晶区的形成机构 .....	189
第十章 金属铸锭及铸件组织的控制技术 .....	190
第一节 铸态组织对机械性能的影响 .....	190
第二节 铸态组织的控制途径 .....	191
第三节 孕育处理 .....	191
一、孕育理论 .....	191
二、各种金属与合金的孕育剂 .....	194
三、通过铸型处理来控制铸态组织 .....	196



第四节 动态下结晶 .....	198
一、振动对凝固过程及组织的影响 .....	198
二、搅拌对凝固及组织的影响 .....	200
三、对流对凝固及组织的影响 .....	201
第五节 铸造条件对凝固及组织的影响 .....	202
一、浇注温度对凝固及组织的影响 .....	202
二、浇注方法对凝固及组织的影响 .....	202
第六节 悬浮浇注法 .....	204
第七节 铸型的冷却能力对铸态组织的影响 .....	205
第八节 激冷下结晶 .....	206
第九节 压实铸造法 .....	208
第十节 真空对铸态组织和性能的影响 .....	209
第十一节 通电流对合金铸态组织的影响 .....	210
第十二节 定向凝固技术与柱状晶 .....	212
第十三节 连续铸造铸锭的凝固特点 .....	213
一、钢在连续铸造时凝固的特征 .....	213
二、关于连续铸造铸锭组织的形成机理简介 .....	213
三、影响连续铸造铸锭组织的因素简介 .....	214
第十四节 焊缝组织及其控制 .....	215
第十一章 偏析、缩孔及热裂 .....	217
第一节 偏析 .....	217
一、正常偏析 .....	217
二、反偏析 .....	219
三、比重偏析 .....	220
四、V型及反V型偏析 .....	220
五、点状偏析 .....	221
六、带状偏析 .....	222
七、鲁德威-苏列特效应 .....	222
八、胞状偏析 .....	222
九、枝晶偏析 .....	223
十、晶界偏析 .....	224
十一、铸锭中的偏析图形 .....	225
第二节 缩孔 .....	225
第三节 热裂 .....	226
第十二章 铸铁的凝固及其控制 .....	228
第一节 灰铸铁的机械性能和金相组织 .....	228
一、高碳相 .....	228
二、金属基体 .....	232
三、非金属夹杂物 .....	233
第二节 铸铁的结晶和凝固 .....	233
一、Fe-C状态图的分析 .....	233
二、典型铸铁的结晶过程和组织变化 .....	235

三、灰铸铁的结晶 .....	237
四、铸铁的凝固 .....	242
第三节 影响铸铁组织的因素及控制 .....	247
一、化学成分的影响 .....	248
二、冷却速度的影响 .....	251
三、孕育处理的影响 .....	255
四、振动的影响 .....	267
第十三章 铝和铸造铝合金的凝固及其控制 .....	268
第一节 金属铝 .....	268
一、铝的凝固及显微组织 .....	268
二、铝的物理性能 .....	270
三、铝的机械性能 .....	271
第二节 铸造铝合金的凝固及组织 .....	272
一、Al-Cu 合金 .....	272
二、Al-Si 合金 .....	274
三、Al-Zn 合金 .....	281
四、Al-Zn-Cu 合金 .....	283
五、Al-Mg 合金 .....	285
六、Al-Cu-Ni 合金 (Y 合金) .....	286
七、活塞用的铝合金 .....	288
八、压铸用的铝合金 .....	289
九、铸造用高强度铝合金 .....	290
第三节 振动能对铝及其合金凝固和组织的影响 .....	291
一、振动能对铝凝固组织的影响 .....	292
二、振动对 Al-8%Si 合金的影响 .....	292
三、振动对 ZL203 的影响 .....	293
四、振动对 ZL102 的影响 .....	294
五、超声波振动处理对过共晶铝硅铜合金的影响 .....	295
第四节 人工对流对铝及其合金凝固及组织的影响 .....	295
一、人工对流对宏观组织的影响 .....	295
二、人工对流对微观组织的影响 .....	297
第五节 压力对铝合金凝固过程、组织及性能的影响 .....	298
一、压力对 ZL102 显微组织和 Al-Si 相图的影响 .....	298
二、压力对 ZL102 的性能的影响 .....	299
第六节 关于铝-硅合金的变质处理 .....	303
一、关于过共晶 Al-Si 合金初晶 Si 的细化 .....	303
二、关于 Al-Si 合金中共晶组织的细化 .....	311
三、同时细化初晶硅和共晶硅的研究 .....	314
四、关于铝合金中铝的晶粒细化 .....	314
主要参考文献 .....	316

# 第一章 液体金属和固体金属的结构

## 第一节 液体金属的结构

在任何铸造过程中，凝固总是从液体金属或合金开始。金属或合金的凝固过程在一定程度上，受到液体金属或合金的影响。如后所述，关于结晶形核机理的分析就是建立在现代液体金属结构的概念基础之上的。因此，在研究金属凝固及其控制时，首先了解液体金属结构是必要的。

但是，人们对于处在液态物质的认识远远落后于对气态和固态物质的认识。目前，关于液体金属的理论还不能说是完全成熟的，有待于通过科学实验来进一步完善。

### 一、两种类型的凝固

由于液体具有高的流动性，所以在一般情况下，人们可根据物质的流动性来判断某一物质是处在液体状态或固体状态。如  $0^{\circ}\text{C}$  时，在盛有冰和水混合物的容器中，由于水很容易流动，而冰却保持一定的形状，因此可以容易地辨别出该混合物中的固相和液相。在大多数情况下，根据流动性辨别液体和固体是可行的。然而在某些场合下，这一标准是不充分的，例如胶的水溶液在  $100^{\circ}\text{C}$  时具有良好的流动性，冷到室温时溶液就不能自由流动了，但是低于零度时也不从溶液中析出冰来。这一类物质在冷却过程中是逐渐变硬或被固定的，在冷却到“固态”过程中不发生物理性质的突然变化。与此相反，水冷到  $0^{\circ}\text{C}$  时（在一个大气压下）会结冰，出现物理性质和物质状态的突变。

上述分析表明，物质有两种截然不同的凝固反应：水和液体金属或合金一类物质由液态变成固态时，流动性和其他物理性质会发生突然的变化（见图 1-1 a），在凝固过程中，从液体中分离出一定固相，凝固后所得到的固体是晶体，这种凝固叫做第一类凝固反应；而另一类物质如玻璃、聚乙烯醇、沥青和松香等等，当它们的流动性发生变化时物理性质没有显著和突然的改变（如图 1-1 b）所示），这一类物质的液体随着温度的降低而逐渐固定起来，这种凝固叫做第二类凝固反应，得到的是玻璃质，而玻璃质是非晶体。

第一类凝固反应是本书讨论的主题。而第二类凝固反应在冶炼和凝固过程中也会碰到。例如在金属中特别在黑色金属中所观察到的非金属夹杂物大多数是玻璃质。它们多为含硅的渣粒，在冶炼和铸造过程中进入液体金属，在随后冷却中经历玻璃质转变。对于具有玻璃质转变的物质，为了规定它们是处在

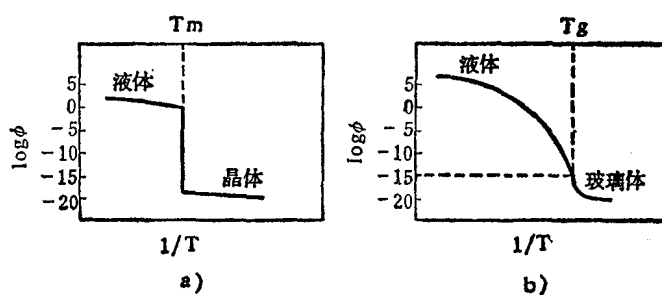


图 1-1

a) 具有结晶转变物质的流动性( $\log \phi$ )与温度倒数( $1/T$ )之间的关系。 $T_m$ 是晶体和液体平衡的温度 b) 具有玻璃质转变物质的流动性( $\log \phi$ )与温度倒数( $1/T$ )之间的关系。 $T_g$ 是玻璃质转变温度

液态或固态，一般的方法是选定一个粘度值 $\eta$  ( $\eta$ 是流动性 $\phi$ 的倒数)，当 $\eta > 10^{15}$ 泊时认为该玻璃质处在固态，而低于该数值，则认为它们是处在液态。但是，由于玻璃质转变的连续性，所以这一数值纯粹是人为规定的。然而，在大多数场合下它还是有意义的。

从图 1-1 中可见，两类凝固反应之间是很不相同的：一类是突然转变成晶体；另一类是连续地转变为玻璃质。为什么两类物质会有截然不同的凝固过程呢？近代研究认为这主要是由于它们具有不同的物质结构（分子结构和晶体结构），以及从它们的液体中形成结晶相核心的机率不同所造成的。结晶相形核的机率取决于液体的粘滞性及与液相平衡的固相晶体结构。形核是依赖于在液相中原子的扩散运动，使原子相互结合以形成具有规则排列的一定尺寸的原子集团，并称为晶核。因此，如果液体具有大的粘滞性、复杂的分子结构和晶体结构，则难于从液体中形成固体晶核。 $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  等玻璃质由于具有十分复杂的分子结构和晶体结构，所以在一般情况下它们是非晶体；反之，金属和其他具有简单分子结构的物质，由于结晶相比较容易形核和长大，所以凝固后得到的是晶体。关于从液体金属中形成固相晶核问题在第二章中将有详细讨论。

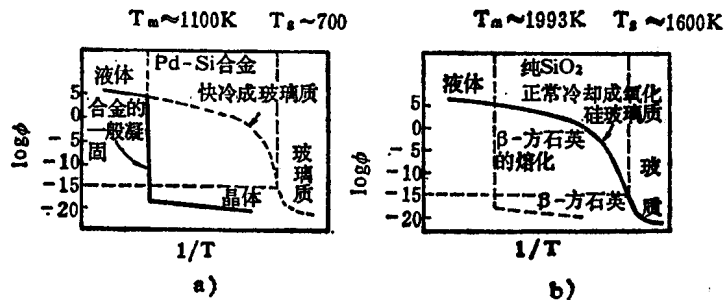


图 1-2

不同物质所能发生的凝固反应是随着凝固条件而变化的。从理论上讲，当第一类凝固反应受到抑制时，则所有物质（包括液体金属）都要出现玻璃质转变。近年来，将一定合金（如 Pd-Si 合金）小液滴进行骤冷，使之没有充分时间发生晶体转变，则液体合金可按第二类凝固反应转变为玻璃质，在图 1-2 a) 中表示了 Pd-Si 合金在两种凝固过程中粘度和温度的关系。非晶质的金属或合金的性能将不同于晶体的金属或合金。据有关资料报导当不锈钢以非晶体形式出现时，具有更为优良的抵抗腐蚀性能。为了抑制液体金属结晶，一般需要的冷却速度达  $10^6 \sim 10^{10}$  K/秒数量级。同样，通常具有玻璃质转变的物质（如二氧化硅）在一定条件下也可以发生第一类凝固反应，得到晶体的固体。在图 1-2 b) 中表示了二氧化硅两种可能的凝固类型。但是应该说，在这类液体中形成复杂结构的晶核是极其困难的。

## 二、关于液体金属的实验结果及其分析

为了揭示液体金属的性质和结构，对液体金属作了多方面和大量的研究，并在实验和分析的基础上提出了关于液体金属结构的理论。下面首先介绍各种实验结果，而后简述关于液体金属结构的理论。

### (一) 熔化时体积的变化

在表 1-1 中列举了某些金属的晶体结构、熔点和熔化时体积的变化率。从表中可见，少数具有不常见晶体结构的金属在熔化时有小量的收缩；大多数金属在熔化时，体积膨胀为 3~5%，这就意味着金属在固态和液态的原子间距相差不大。

### (二) 熔化潜热

表 1-2 给出某些常见金属的熔点、沸点及相应的熔化潜热和汽化潜热的数值。根据这些

表1-1 某些金属熔化时体积变化率

金属	晶体结构	熔点 (°C)	熔化时体积变化 (%)
铝	面心立方	660	+6.0
金	面心立方	1063	+5.1
锌	密集六方	420	+4.2
铜	面心立方	1083	+4.15
镁	密集六方	650	+4.1
镉	密集六方	321	+4.0
铁	体心立方/面心立方	1538	+3.0
锡	四方	232	+2.3
铋	菱形	631	-0.95
镓	面心正菱形	30	-3.2
铊	菱形	271	-3.35
锗	金刚石型	937	-5.0

表1-2 某些常见金属熔化潜热和气化潜热(千卡/克分子)

金属	晶体结构	熔点 (°C)	熔化潜热 ( $L_m$ )	沸点 (°C)	气化潜热 ( $L_b$ )	$\frac{L_b}{L_m}$
铝	面心立方	660	2.5	2480	69.6	27.8
金	面心立方	1063	3.06	2950	81.8	26.7
铜	面心立方	1083	3.11	2575	72.8	23.4
铁	体心立方/面心立方	1538	3.63	3070	81.3	22.4
锌	密集六方	420	1.72	907	27.5	16.0
镉	密集六方	321	1.53	765	23.8	15.6
镁	密集六方	650	2.08	1103	32.0	15.4

数值,可以计算出气化潜热与熔化潜热的比值。对所有金属而言,这一比值是大的。例如对具有面心立方晶体结构的铝来说,为了完全分离在液体中的原子以形成气相,所需的能量(即气化潜热)大约是固相转变成液相所需的能量(熔化潜热)的28倍。

在固相中,铝原子的配位数 $\ominus$ 是12,而在气相中其配位数是零。因此,从固体转变为气体时,必须破坏12个最邻近的金属键,而气化潜热就提供破坏结合键所需要的能量。在熔化时,由于只需要破坏不到一半的最邻近的键,所以熔化潜热远低于气化潜热。根据金属气化潜热和熔化潜热的比值,可推论出金属在熔化时,其配位数的变化是小的。

### (三) 熔化熵

在表1-3中比较了某些金属在室温与熔点之间熵的变化及其熔化熵(熔化时熵的变化)。从表中可见,金属在熔化时熵有较大增加。而熵增大,表明物质(或系统)内部混乱程度增加。金属熔化熵较大,说明金属在熔化时虽然其原子间距和配位数变化不大,但是,原子排列的有序程度有很大破坏。

### (四) 液体金属结构的衍射研究

应用X射线或中子射线对液体金属进行衍射研究,得到十分有价值的资料,从而加深了我们对液体金属结构的认识。

衍射研究表明,液体金属在温度略高于其熔化温度时原子之间是相当紧密接触的,而原

$\ominus$  配位数是任一原子周围最邻近的等距离的原子数,用以表征原子排列的紧密程度。

表1-3 某些金属在加热时熵的变化及熔化熵

金 属	从298°K加热到熔点; 熵的变化 $\Delta S$	熔 化 熵 ( $\Delta S_m$ )	$\frac{\Delta S_m}{\Delta S}$
镉	4.53	2.46	0.54
锌	5.45	2.55	0.47
铝	7.51	2.75	0.37
镁	7.54	2.32	0.31
铜	9.79	2.30	0.24
金	9.78	2.21	0.23
铁	15.50	2.00	0.13

注：熵的单位是卡/克分子·°K。

子的局部排列在不断变化着，原子在一定平衡位置停留时间少于  $10^{-11}$  秒。而固体原子在一定平衡位置停留时间远远大于这一数值，在室温时为  $10^5$  秒，在熔点时约为  $10^{-4}$  秒。

通过对液体金属衍射和计算可以知道液体金属中原子间距离和配位数。在表 1-4 中比较了由衍射所得到的液体和固体结构的数据，从表中可以得出下述重要的结论：

表1-4 衍射得到的液体和固体金属结构数据的比较

金 属	液 体		固 体	
	原子间距(K $\times$ )	配 位 数	原子间距(K $\times$ )	配 位 数
铝	2.96	10~11	2.86	12
锌	2.94	11	2.65①	6
			2.94	6
镉	3.06	8	2.97①	6
			3.30	6
金	2.86	11	2.88	12

① 固体锌和镉是密集六方结构，所以原子间距和配位数有两个数据。

1. 在液体金属中平均原子间距略大于固体中的原子间距（指大多数金属，下同）；
2. 在液体金属中的配位数比在固体中的小，通常在 8~11 范围内；

值得注意的是由衍射实验直接测定的液体金属结构的数据与前面根据热化学数据所作出的间接的定性的推论是一致的。

### 三、液体金属结构的理论

关于液体金属结构的理论主要有下述三种：一是凝聚理论，其二是点阵理论，最近还提出几何理论。目前多数人认为由几何理论提出的模型比较成熟，但是，也还不能说是令人满意的。

#### (一) 凝聚理论

凝聚理论 (Condensation theories) 把液体看作稠密的气体 (Dense gas), 并且都出于气体的动力学理论：考虑到在稠密气体中由原子或分子极为接近引起它们之间力的作用，企图通过修正状态方程式（例如范德荷夫方程式），以描述液体金属的结构。曾提出一系列适合于液体的动力学理论阐述的分子分布函数。这些公式阐述在数学上是复杂的，但是，几乎没有得到在实际方面的答案。

#### (二) 点阵理论

曾提出液体金属结构几种点阵理论。这些理论的出发点是在晶体点阵中以不同方式引进各种缺陷来描述液体金属的结构。例如空洞或游离体积理论把液体金属当作具有大量空穴位置的伪点阵来对待；有效结构理论认为液体状态涉及晶体状和气体状分量之间的分配；还有理论认为熔化是一个典型的有序-无序反应。在液体中，原子继续被限制在点阵位置的附近，但是允许原子作无序地和独立地振荡。

根据这些理论得出许多实际的答案，但是它们都认为在液体金属中存在有一定程度的长程有序<sup>⊖</sup>，而实验证明在液体金属中不存在有这种结构，也就是说，点阵理论低估了由熔化引起的熵变化（见表 1-3），所以该理论受到损害。

### （三）几何理论

虽然衍射研究已确认在大多数液体金属中原子间距略大于固体金属中原子间距，配位数比固体金属的配位数小，但是还不能提出液体金属中原子排列的模型，为此，进行了几何学分析。首先假定液体金属是宏观上均匀、互相密合的和大体上无规则的原子或分子的聚合体，而且其中不含有结晶区域，也没有大空穴。在这些假定条件下建立几何模型。具体办法是在一个气球内堆放数千个钢球，并压紧和振动以达到最大密度的无序密集堆积。为了防止规则、密集堆积区域的出现，应该使气球外表面呈无规则形状。并为了便于随后分析起见，把油漆之类物质灌注到气球内；油漆干后，把部分钢球胶合在一起；取出钢球进行分析。分析表明，只有那些相互接触的或近于接触的钢球，在油漆表面张力作用下，才沾有油漆并胶合在一起，而其他钢球没有沾附油漆。在图 1-3 中表示了油漆干后从气球中取出的不规则排列的球体模型的一部分。通过对各个球体接触点的计算，可以确定液体金属结构的平均配位数。由这一分析方法得到的液体金属结构的有关数据与实验直接测定的完全一致，所以这种研究是比较成功的。

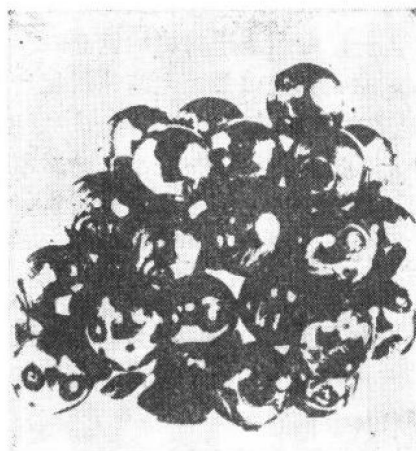


图1-3 液体金属的球体模型

在球体模型研究中，值得注意的一个结论是在模型中存在有高密度区域，这就是所谓“伪晶核”（Pseudo-nuclei）或“晶胚”（Embryos）。如后所述，在液体金属中出现晶体状的小区域是液-固转变中形核过程的先决条件。几何理论预示了在液体金属中存在有晶胚。

应指出，这种密集堆积的球体模型仅仅描述了液体金属的瞬时静态结构。而在真实液体金属中，原子是处于不断运动之中的。这是该理论的局限性。

综上所述，现代液体金属结构理论认为液体中原子堆积是密集的，但是原子的排列不是那么规则的：从大范围来看，原子排列是不规则的；但是，从局部的微小区域来看，原子可以偶然地在某一瞬间内出现规则的排列，然后又散开。这种瞬时间内存在的微小区域内的原子规则排列称为“近程有序”。而大小不一的近程有序排列的此起彼伏就构成了液体金属的动态图象。这种近程有序排列的原子集团就是晶胚。在具备一定条件后，大于一定尺寸的晶胚就会成为晶核。

⊖ 长程有序指的是原子在大范围内作规则的排列。

## 第二节 金属原子结构的特点和金属结合

在工程技术上，所谓金属，一般指的是具有一定金属性能的固体物质。这些金属性能包括有金属光泽、延展性、强度、优良的导电性和导热性等。其中最突出的特性是金属具有正的电阻温度系数，即其电阻随温度升高而增大；而非金属却具有负的电阻温度系数，其电阻随温度升高而降低（见图 1-4）。

由于金属，特别是合金具有一系列优良的性能，所以得到广泛的应用。金属和合金的性能在很大程度上取决于其原子结构的特点、原子间的结合和原子在空间的互相配置情况。

### 一、金属原子结构的特点

原子都是由带正电的原子核和带负电的核外电子所组成。每个电子都在原子核外的一定“轨道”上作高速运动，形成一层层的电子层。金属原子结构的特点是其最外层的电子数很少，一般只有一个至二个，最多不超过四个；这些最外层的电子与原子核之间的结合力较弱，所以很容易脱离原子核的束缚，变成自由电子，而丢失了电子的原子就变成正离子。

### 二、金属键

当金属处在凝聚状态（液态或固态）时，即原子十分靠近的情况下，大部分原子将其最外层电子贡献出来，并为所有正离子（原子）所共有，出现所谓最外层电子“公有化”现象。公有化的电子在所有正离子（原子）之间运动，好象是一种气体充满在正离子（原子）之间，所以又称为“电子气”。带负电的自由电子与带正电的金属正离子之间产生的静电引力，使金属原子结合在一起，这种结合方式称为金属结合或金属键。在图 1-5 中示意地表示了金属结合模型。

根据金属键的特点，可以定性地说金属所具有的一些特性：在金属中存在有大量的自由电子，在外电场的作用下，自由电子作定向加速运动，使金属具有良好的导电性。反之，非金属以离子键或共价键结合，由于没有大量的自由电子，所以导电性差或非常差；随着温度升高，金属正离子（或原子）围绕着某一位置振动的振幅也随之加大，使自由电子通过的阻力增大，所以金属的电阻温度系数具有正的数值；金属不仅可以通通过正离子（原子）振动，而且可以凭借自由电子的运动实现热能的传递，因此金属具有良好的导热性；在外力作用下，当金属内的原子层作相对位移（宏观上表现为金属塑性）时，正离子与自由电子仍保持着金属键结合，所以金属具有延展性；自由电子吸收可见光的能量，使金属具有不透明性；因吸收能量而激发的高能量电子回到原来低能级轨道时，就发生辐射，使金属具有光泽等等。

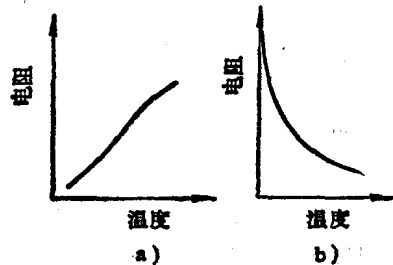
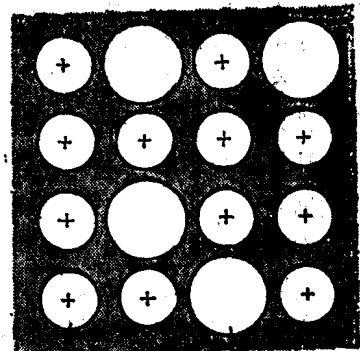


图1-4 金属 a) 和非金属 b) 的电阻与温度关系的示意图



正离子 电子气 中性原子

图1-5 金属结合模型



### 第三节 固体金属的晶体结构

液体金属在一般冷却条件下，通过第一类凝固反应得到金属晶体。下面介绍金属晶体的特征和晶体结构。

#### 一、晶体特征

在日常生活中，许多晶体是我们熟悉的，例如盐和糖以及各式各样的矿物晶体，它们往往表现出规则的几何外形。研究认为，晶体外部的几何形状是构成晶体的原子或分子在内部作规则排列的反映；晶体具有各向异性，其典型的例子是云母，它可以轻易地被剥成薄片；晶体物质是第一类凝固反应的产物，凝固过程中冷却曲线的不连续性说明晶体有一定的熔点。

但是，在工程技术上大量使用的金属，除了具有一定熔点外，晶体的其他宏观特征却往往不能表现出来。如果把固体金属（如铝铸锭）加以磨制和浸蚀后，可以发现它是由大小和形状不同的颗粒所组成，如图 1-6 所示。这些颗粒称为晶粒。 $\alpha$ -射线研究表明，每一晶粒内部的原子排列是规则的，每一晶粒就是一个晶体，所以生产上使用的金属是多晶体，而且相邻晶粒中原子排列的位向不同，在相邻晶粒交界处的两边原子的排列不能恰好地衔接在一起，因此出现原子排列不太规则的过渡区即晶界。在凝固过程中，

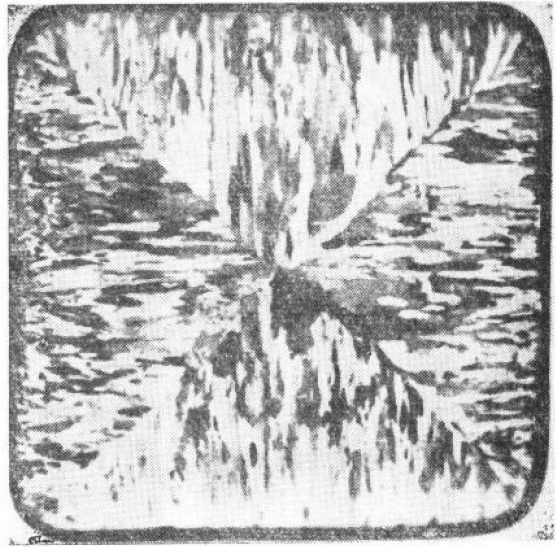


图1-6 铝铸锭横剖面组织

晶体的规则长大往往碰到困难，以致于实际金属的晶粒形状一般是不规则的，并由许多位向不同的晶粒所组成，掩盖了晶体的各向异性，而表现出“伪各向同性”。但是，在柱状晶十分发达的铸件中，由于晶粒取向大体一致，所以在性能上会表现出各向异性的特点。在一般情况下，希望铸件具有均匀一致的性能，为此，必须避免和防止在铸件中出现发达的柱状晶。至于应该采用什么措施才能避免在凝固中产生发达的柱状晶，在后面将作介绍。

#### 二、金属晶体结构

金属晶体结构是研究金属性能的物理基础之一。金属性能与金属内部原子 $\ominus$ 排列方式密切相关。同一金属，当其内部原子排列方式改变时，许多物理性能和化学性能都发生突变。即使在原子排列方式相同情况下，由于晶体结构上的某些变化（如晶体缺陷数量的变化），也会使金属的某些性能发生显著的改变。尤其在工程技术上有重要意义的性能，如强度、塑性、韧性导电性和电磁性等等，原子在空间的排列方式对它们是十分敏感的。

直到本世纪初应用 $\alpha$ -射线技术研究金属晶体结构后，金属晶体内原子排列方式才得到定量的研究。近年来，由于场离子显微镜的应用，使人们能分辨出金属晶体内单个原子和原

$\ominus$  如前已述，在凝聚态金属中原子丢失自由电子，而成为正离子。所以应该说金属晶体内正离子排列方式，但习惯上都说原子作规则排列（下同）。