

高等学校教材

铸件形成理论

哈尔滨工业大学 安阁英 主编

6542/30



机械工业出版社



B 683622

目 录

绪论	1	§ 3-1 铸件的温度场	46
一、铸造的概念和特点	1	一、数学解析法	46
二、我国铸造技术的发展	2	二、数值模拟法	51
三、本课程的性质和任务	5	三、铸件温度场的测定	57
四、本课程和其它课程的分工	5	四、影响铸件温度场的因素	59
参考文献	6	§ 3-2 铸件的凝固方式	62
第一章 液态金属的结构和性质	7	一、凝固动态曲线	62
§ 1-1 金属的膨胀及熔化	7	二、凝固区域及其结构	63
一、晶体中的原子结合	7	三、铸件的凝固方式及其影响因素	64
二、金属的加热膨胀	8	§ 3-3 金属的凝固方式与铸件质量的关 系	67
三、金属的熔化	9	一、窄结晶温度范围的合金	67
§ 1-2 液态金属的结构	9	二、宽结晶温度范围的合金	69
一、一些物理性质的变化	10	三、中等结晶温度范围的合金	70
二、X线衍射分析	10	§ 3-4 铸件的凝固时间	70
三、金属的液态结构	11	一、凝固时间的理论计算	70
四、实际金属的液态结构	14	二、经验计算法	72
§ 1-3 液态金属的性质	15	思考与练习	76
一、液态金属的粘滞性	15	参考文献	77
二、液态金属的表面张力	19	第四章 液态金属结晶的基本原理	79
思考与练习	25	§ 4-1 液态金属的结晶过程	79
参考文献	25	一、液态金属结晶的热力学条件	79
第二章 液态金属的充型能力	27	二、液态金属的结晶过程	80
§ 2-1 液态金属充型能力的基本概念	27	§ 4-2 生核过程	81
§ 2-2 液态金属的停止流动机理及充型 能力的计算	29	一、均质生核的概念与均质生核的局 限性	81
一、液态金属的停止流动机理	29	二、非均质生核过程	82
二、液态金属充型能力的计算	31	三、动力生核	87
§ 2-3 影响充型能力的因素及提高充型 能力的措施	34	§ 4-3 晶体生长界面动力学过程	88
一、金属性质方面的因素	35	一、晶体生长中固-液界面处的原子迁 移	88
二、铸型性质方面的因素	41	二、固-液界面的微观结构	89
三、浇注条件方面的因素	43	三、界面的生长机理和生长速度	92
四、铸件结构方面的因素	44	四、晶体的生长方向和生长表面	96
思考与练习	44	§ 4-4 单相合金的结晶	97
参考文献	45	一、固-液界面前方的局部温度分布	97
第三章 铸件的凝固	46		

二、单相合金结晶过程中的溶质再分配.....98	第七章 铸件中的气体.....172
三、固-液界面前方熔体的过冷状态.....104	§ 7-1 概述.....172
四、界面前方过冷状态对结晶过程的 影响107	一、常见气体在铸件中的存在形态172
§ 4-5 共晶合金的结晶.....115	二、气体的来源172
一、共晶组织的特点和共晶合金的分类115	三、气体溶解度的表示方法172
二、共晶合金的结晶方式116	四、气体对铸件质量的影响172
三、非小面-非小面共晶合金的结晶120	§ 7-2 气体在金属中的溶解与析出.....173
四、非小面-小面共晶合金的结晶.....125	一、金属的吸气过程173
思考与练习127	二、单质气体在金属中的溶解173
参考文献129	三、复合气体在金属中的溶解176
第五章 铸件结晶组织的形成和控制.....131	四、气体的析出176
§ 5-1 铸件宏观结晶组织的形成及其影 响因素.....131	§ 7-3 析出性气孔.....180
一、铸件结晶中的晶粒游离131	一、特征180
二、表面细晶粒区的形成136	二、析出性气孔的形成180
三、柱状晶区的形成136	三、影响析出性气孔的主要因素182
四、内部等轴晶区的形成137	四、防止析出性气孔的途径183
五、影响铸件宏观结晶组织形成的因素139	§ 7-4 反应性气孔.....183
§ 5-2 铸件结晶组织的控制.....141	一、特征183
一、铸件结晶组织对铸件质量和性能 的影响141	二、金属与铸型间的反应性气孔183
二、等轴晶组织的获得和细化142	三、金属液内反应性气孔185
三、单向凝固和柱状晶及单晶组织的 获得150	四、反应性气孔的防止186
四、共晶合金结晶组织的控制154	思考与练习186
思考与练习155	参考文献187
参考文献156	第八章 铸件中的非金属夹杂物.....188
第六章 铸件化学成分的不均匀性.....157	§ 8-1 概述.....188
§ 6-1 微观偏析.....157	一、非金属夹杂物的分类188
一、枝晶偏析157	二、非金属夹杂物的来源188
二、晶界偏析162	三、非金属夹杂物对铸件质量的影响188
§ 6-2 宏观偏析.....162	§ 8-2 非金属夹杂物的生成.....189
一、枝晶间液体的流动对宏观偏析的 影响162	一、非金属夹杂物生成的热力学条件189
二、正常偏析164	二、浇注前形成的非金属夹杂物191
三、逆偏析166	三、浇注时形成的非金属夹杂物193
四、V型和逆V型偏析163	四、凝固时形成的非金属夹杂物194
五、带状偏析163	§ 8-3 夹杂物的长大、分布和形状195
六、重力偏析170	一、夹杂物的聚合长大195
思考与练习170	二、夹杂物的分布195
参考文献171	三、夹杂物的形状196
	§ 8-4 减少和排除夹杂物的途径.....198
	思考与练习199
	参考文献200
	第九章 铸件的收缩.....201
	§ 9-1 铸造合金的收缩.....201

一、收缩的基本概念	201	一、影响因素	232
二、铸钢的收缩	203	二、防止铸件产生热裂的途径	235
三、铸铁的收缩	205	思考与练习	236
四、铸件的收缩	206	参考文献	237
§ 9-2 铸件中的缩孔和缩松	208	第十一章 铸造应力、变形及冷裂纹	238
一、缩孔	208	§ 11-1 概述	238
二、缩松	211	§ 11-2 铸件在冷却过程中产生的应力	238
三、灰铸铁和球铁铸件的缩孔和缩松	215	一、固态无相变的合金铸件瞬时应力的发展过程	240
§ 9-3 防止铸件产生缩孔和缩松的途径	218	二、固态有相变的合金铸件瞬时应力的发展过程	242
一、顺序凝固和同时凝固	218	三、铸件在冷却过程中产生的机械阻碍应力	242
二、浇注系统的引入位置及浇注工艺	222	四、影响残余应力的因素	243
三、冒口、补贴和冷铁的应用	223	五、减小和消除铸造应力的途径	245
四、加压补缩	223	§ 11-3 铸件的变形和冷裂	246
五、悬浮浇注	224	一、铸件在冷却过程中的变形	246
思考与练习	224	二、铸件在存放和机械加工后产生的变形	247
参考文献	225	三、铸件的冷裂	248
第十章 铸件的热裂	226	四、防止铸件产生变形和冷裂的途径	248
§ 10-1 概述	226	思考与练习	250
§ 10-2 热裂形成的温度范围及形成机理	227	参考文献	250
一、热裂形成的温度范围	227		
二、热裂的形成机理	228		
§ 10-3 影响热裂形成的因素和防止铸件产生热裂的途径	232		

绪 论

一、铸造的概念和特点

铸造是一种用液态金属生产制品的工艺方法。将金属熔化，成为具有良好流动性的液态，在重力场或其它力（压力、离心力、电磁力等）作用下充满铸型，经凝固和冷却成为具有铸型型腔形状的制品，所铸出的金属制品称为铸件。绝大多数铸件用作毛坯，需经机械加工才能成为各种机器零件。但是，随着少余量和无余量铸造方法的发展，有许多铸件无需机械加工即可满足使用精度和粗糙度的要求而直接应用。

众所周知，金属具有很大的变形阻力，制作成所需要的形状是很困难的。但是，铸造可以将变形阻力大的固态金属熔化，使其成为变形阻力很小的液态金属，浇入铸型后“自动”形成需要形状的制品。铸造的这个特点是其它加工方法不能比拟的。就金属的加工方法而言，铸造确实是一种聪明的方法。正由于铸造是由液态金属直接形成铸件，所以它具有以下特点：

1. 适应性强

能铸造小至几克，大至数百吨；壁厚从 0.2mm 至 1m；长度从几毫米至十几米；形状从简单至任意复杂的铸件。也就是说，铸造不受尺寸大小、形状复杂程度的限制。就金属种类而言，它适用于各种合金，如常用的铁碳合金（铸铁、铸钢）、铝合金、镁合金、铜合金、锌合金、钛合金以及各种难熔合金等。

2. 可以利用某些合金的特性

对于脆性金属或合金，铸造是唯一可行的加工方法。因此，可以利用某些合金的特性，如铸铁的切削性、振动吸收性、耐热性、耐磨性；高锰钢的耐磨性等，生产铸件满足使用要求。

3. 尺寸精度高

一般情况下，铸件比锻件、焊接件的尺寸精确，更接近于零件的尺寸，可节约大量的金属材料 and 机械加工工时。各种铸造方法所能达到的尺寸精度和表面粗糙度如表 0-1 所示。

表0-1 各种铸造方法的尺寸精度和表面粗糙度

铸 造 方 法	尺寸精度等级/CT	表面粗糙度 $Ra/\mu m$
普通砂型	11~15	50~400
高压造型	8~10	12.5~50
压力铸造(有色)	5~7	0.4~50
熔模铸造(钢)	5~7	0.8~12.5
低压铸造	5~9	—
壳型铸造	—	1.6~25
金属型铸造	5~8 (黑色 7~9)	0.8~100

4. 成本低

铸件在一般机器中占 40~80% 的重量，而成本只占机器总成本的 25~30%。成本低的原因是：1) 容易实现机械化生产；2) 可大量使用废旧金属料；3) 与锻造相比动力消耗

少；4) 尺寸精度高，加工余量小，节约加工工时。

鉴于以上特点，铸造在工艺生产中占有重要的地位。从铸件在机械产品中所占比重可看出其重要性：机床、内燃机、重型机器中占 70~90%；风机、压缩机中占 60~80%；拖拉机中占 50~70%；农业机械中占 40~70%；汽车中占 20~30%。铸件在仪表、航空、航天、船舶等工业中也有广泛的应用。

但是，铸造也存在缺点：铸件尺寸均一性差；与压力加工和粉末冶金相比金属的利用率低；内在质量比锻件差；工作环境粉尘多、温度高、劳动强度大、生产效率低等。因此，提高铸件质量和生产效率，改善铸造的生产条件，是铸造工作者的历史责任。

二、我国铸造技术的发展

据出土文物考证和文献记载，我国的铸造技术已有 5000 年的悠久历史，是世界上较早掌握铸造技术的文明古国之一。铸造技术的成就推动了农业生产、兵器制造、人民生活以及天文、医药、音乐、艺术等方面的进步。按照历史学家的划分，人类进化的过程可分成三个阶段：石器时代、青铜器时代和铁器时代。人类使用石器几乎经历了 300 万年，进步很慢。自从掌握了金属熔炼和铸造技术后，只用了几千年便改变了人类历史的面貌。5000 年的铸造技术史大致可分成两个大的发展阶段：前 2000 余年是以青铜铸造为主，发展冶铸技术；后 2000 年是以铸铁为主，推动了铸造技术的发展。

我国在商朝和西周时期创造了灿烂的青铜文化。所谓“钟鸣鼎食”是当时贵族权势和地位的标志，此时是青铜器鼎盛时代，铸造出许多有名的铸件，如 875kg 重的司母戊方鼎，形状奇巧的四羊尊、龙虎尊、莲鹤方壶等。1978 年湖北随县出土的曾侯乙墓青铜器重达十余吨，是青铜铸件的代表作。其中有 64 件编钟（图 0-1），分八组。钟面铸有错金铭文 2800 多字，标记音名、音律。每钟发两音，可旋宫转调，现代乐理的十二个半音齐备，可演奏各类名曲，音律准确和谐，音色优美动听。这套编钟的铸造年代是距今 2400 年前的战国初期。

曾侯乙墓出土的尊盘（图 0-2）是一件外形美丽、工艺复杂的铸件。远处望去似象牙雕刻镂空的丛花，边缘许多层次和变化，近看又是细长的盘龙上下游戈，各不相连，堪称稀世珍品。现今各博物馆保存的艺术品铸件，如马踏飞燕、汉长信宫灯、四虎搏、双翼兽、长角卧



图0-1 青铜编钟

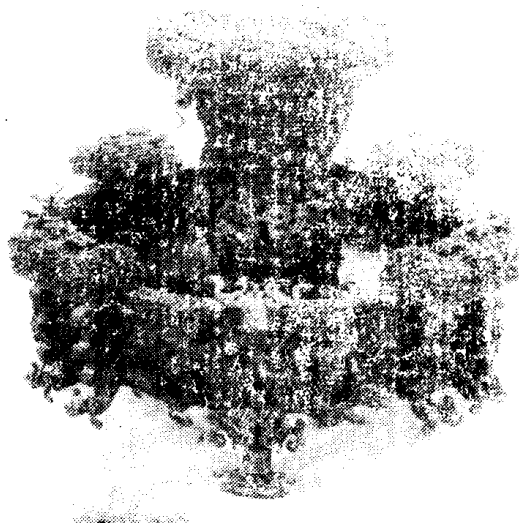


图0-2 曾侯尊盘

鹿、跪人捧灯等，都给人以美的享受，令人叹为观止。这个时期，我们勤劳智慧的祖先已经掌握了在铜内加锡可以使铜的熔点降低、强度和硬度提高的知识。随后，出现《周礼考工记》关于“金有六齐：六分其金，而锡居一，谓之钟鼎之齐；五分其金，而锡居一，谓之斧斤之齐；四分其金，而锡居一，谓之戈戟之齐；三分其金，而锡居一，谓之大刃之齐；五分其金，而锡居二，谓之削杀矢之齐；金、锡半，谓之鉴燧之齐”的珍贵记载，是世界上最早的合金配比规律。

现存于北京大钟寺的明永乐大钟（图 0-3），铸于明永乐 18 年（公元 1418~1422 年）前后。钟高 5.84 m，钟底外径 3.3 m，内径 2.9 m，重约 46 t。钟体内外铸满经文约 22700 余笔划清晰的汉字。钟声幽雅悦耳，可传十数里，是世界上罕见的古钟。

据考证，我国古代的钟、鼎、尊等文物，有些是失腊法铸造的。明代宋应星著《天工开物》中记述了失腊法的工艺过程。

由于我国青铜铸造技术发达，在商代已能得到 1200℃ 以上的炉温，因此，公元前 6 世纪就发明了生铁和铸铁技术，比欧洲早 1800 多年。据《左传》记载，公元前 513 年，晋国曾铸造铁的刑鼎，类似的实物已在湖南长沙发现。

战国时期的著作《管子》说：“出铁之山三千六百山”。到了战国中期，生铁铸造的农具、手工工具已取代青铜成为主要的生产工具，使社会生产面貌发生了巨大变化。由于社会对生铁工具的大量需求，我国很早就发明铸铁金属型（古称铁范）。河北兴隆燕国冶铸作坊曾出土战国铁范 87 件，可以铸造铁锄、铁斧、铁镰、铁凿和车具，工艺水平很高。

铸铁工具的使用，促进了铸铁强韧化早期发明。过去，人们都认为韧性铸铁（即可锻铸铁）是法国人莱翁缪尔于 1722 年发明的。1956 年英国冶金史家考格兰在《旧大陆史前和早期的铁》一书中写到：“铸铁在古代确实是有，而可锻铸铁则只能在近代技术手段下才得以生产，在古代是不为人知的”。可是于 1957 年，我国有关部门通过检验古代铁器，发现早在战国时期我们的祖先已能通过石墨化热处理和脱碳热处理分别获得黑心韧性铸铁和白心可锻铸铁。例如，河南南阳汉代冶铸作坊所出土的九件铁农具，有八件是黑心韧性铸铁的，其质量与现代同类产品相当，可称技术史上的奇迹。

尤其令人惊奇的是，早在西汉晚期，铸铁中还出现了球状石墨。例如，1978 年对河南巩县铁生沟西汉铁范进行检验，发现基体中石墨球化良好。经鉴定，球化率相当于机械部部颁标准一类 A 级（图 0-4），在偏光下有典型的放射状组织。现代球墨铸铁是英国人莫洛于 1947 年研制成功的，大概没有哪位铸造工作者会想到，早在公元前一世纪，中国的铸造匠师已创造了球状石墨的铸铁件。

隋唐以后，社会经济有了进一步发展，铸造技术向大型和特大型铸件发展。河北沧县五代时期的大铁狮（图 0-5），高 5 m 余，长近 6 m，重 10 万余斤[⊖]，是公元 10 世纪五代后周时期铸造的。著名的当阳铁塔（图 0-6），由 13 层叠成，重 10 余万斤，铸于北宋淳熙年

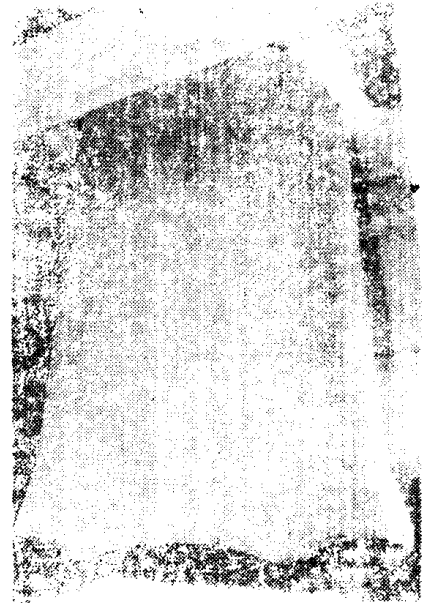


图 0-3 明永乐大钟

⊖ 1 斤 = 0.5 kg。

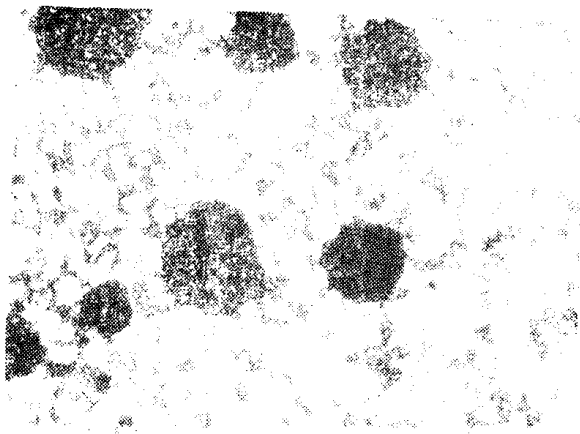


图0-4 古代铸铁中的球状石墨组织（西汉铁铤组织河南巩县出土）

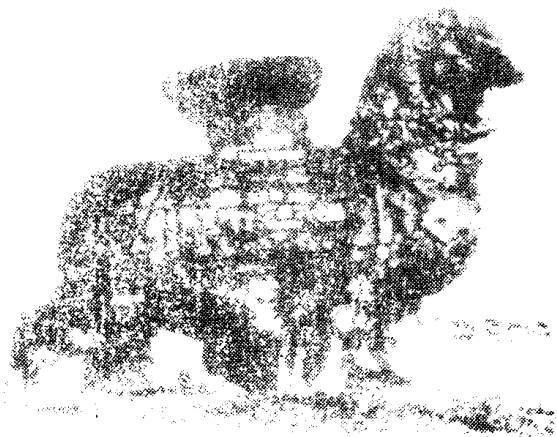


图0-5 沧县五代铁狮

间。

新中国成立以后，铸造生产技术得到了迅速的发展。据统计，到 1980 年已建成机械化造型生产线 400 余条。1983 年，我国铸件总产量已达 900 万 t，居世界第三位，可以为机床、汽车、拖拉机、机车、飞机、船舶、动力、冶金、矿山、化工和重型机器制造业提供数量充足的各种铸件。目前，我国已铸出重 210 t 的大型厚板轧机的铸钢机架，重 260 t 的大型铸铁钢锭模，许多铸件已进入国际市场，标志着我国的铸造生产已进入世界先进行列。

现在，铸造已成为现代科学技术三大支柱之一的材料科学的一个重要组成部分。近代科学在各个领域的突破，促进了铸造技术的飞速发展。铸造技术也越来越与其它工业技术相互渗透和结合，新工艺和新方法不断出现。例如，利用电磁场、真空技术紧实铸型和消失模（实型）铸造形成了第三代造型法，即物理造型法；真空技术与传统的熔模铸造结合，形成了真空吸铸熔模铸造法，能铸造 0.3mm 厚的薄壁铸件，为铸造复杂薄壁铸件开辟了新的途径。



图0-6 当阳北宋铁塔

凝固是铸件形成过程的核心，它决定着铸件的组织 and 铸造缺陷的形成，因而也决定了铸件的性能与质量。近 20 年来，借助于冶金物理化学、金属学、非平衡态动力学、高等数学等从传热、传质和固液界面动力学三个方面进行研究，使金属凝固理论有了很大发展。控制凝固过程已成为开发新型材料和提高铸件质量的重要途径。液态金属在超高速冷却（ $10^6 \sim 10^9$ °C/s）条件下，可获得成分均匀的超细晶和非晶态的金属玻璃，这种新材料具有极高的强度、硬度和耐蚀性。定向凝固技术的发展，已能获得定向复合材料、无偏析和其它缺陷的单晶体叶片，使性能有很大提高。研究发现，影响铸件机械性能的决定因素不是晶粒的大小，而是晶粒内分枝的细化程度和显微缩松、夹杂物及偏析的分布。凝固理论已建立了铸件冷却速度和枝晶臂距以及枝晶臂距与机械性能之间的关系，从而为控制铸造工艺参数以控制铸件机械性能创造了条件。由于凝固理论研究的深入，近年来还发展了流变铸造、触变铸造、悬

浮铸造、扩散凝固铸造等新工艺。

计算机作为有效的信息处理手段，在铸造中的应用近年来取得了迅速发展。目前，国际上最为活跃的是对凝固过程的数值模拟研究。已能形象地显示铸件凝固过程中任意时刻、任意截面上的温度分布，能够给出简单形状的液体充型过程。模拟研究可以帮助人们优化铸造工艺方案。在凝固理论研究中，应用计算机处理微观现象，如浓度场、温度场、应力场和流动场，揭示了一些重要的凝固过程的物理本质，促进了凝固理论的发展。在我国，对凝固理论、铸件组织的形成及性能控制、铸造工艺理论和新工艺、新型造型材料、铸造机械化和自动化，以及电子计算机在铸造中的应用等方面进行了大量的研究工作，取得了丰硕的成果。

古老的铸造技术，已由经验走向理论化，技艺走向科学化，而且今后必将发生重大的变革。

三、本课程的性质和任务

本课程是一门技术基础理论课，它的任务是运用所学过的基础课、专业基础课的理论知识分析铸件形成过程的基本规律及内在联系；阐明液态金属的结构及其物理性质、液态金属充填铸型的能力及影响因素；分析金属及铸型在不同条件下的热交换特点、铸件温度场分布规律的数学分析及影响因素；阐述液态金属结晶的基本规律、铸件结晶组织的形成及控制途径；分析金属凝固过程化学成分不均匀性、气体的溶解和析出、气孔和非金属夹杂物的形成机理、影响因素及防止途径；研究金属收缩的基本规律，以及缩孔、热裂、应力、变形、冷裂等缺陷的形成机理、影响因素及防止途径。

本课程作为专业基础理论课，应着重阐述金属从液态到固态转变过程中的基本规律和内在联系，以及从液态到固态转变过程中影响金属性能和铸件质量的一些基本因素。

学生学完本课程后，应对铸件形成过程的实质有深入的理解，并能从理论的高度认识和分析铸件形成过程所产生的一系列实际问题，提出解决的途径。

四、本课程和其它课程的分工

与《铸造工艺学》相比 对造型材料和铸型性质，本课程只作为影响铸件形成过程的因素进行分析。而关于造型材料和铸型性能的获得以及金属与铸型相互作用而引起的铸造缺陷，如夹砂、粘砂、侵入性气孔等的形成机理及其防止等，则在《铸造工艺学》课程中阐述。本课程仅为铸造工艺设计、防止铸造缺陷、提高铸件质量提供理论基础和有关要求，铸造工艺设计及改善铸件质量的工艺措施等均在《铸造工艺及原理》课程中阐述。

与《铸造合金及其熔炼》相比 本课程主要分析铸造合金的一般铸造性能、结晶组织形成及控制的一般规律，所提到的某种合金只是作为实例叙述，以加深理解有关内容。关于具体合金的结晶过程，成分、组织和性能的关系，以及各种合金独具的铸造性能和铸造缺陷的形成机理及其防止等，则在《铸造合金及熔炼》课程中阐述。

与《特种铸造》相比 关于压力、离心力、磁场、振动、真空、金属型等在铸件形成过程中的作用，本课程只作为影响因素分析，各种特种铸造的原理及工艺，以及特种铸造独具的铸造缺陷形成机理及其防止等，则在《特种铸造》课程中阐述。

与《金属学及热处理》相比 本课程在《金属学及热处理》中所阐明的自发结晶过程基本原理的基础上，着重阐述非自发结晶过程。

与《物理化学》、《工程流体力学》、《冶金传输原理》相比 本课程是应用上述课程的基本理论阐述铸件形成过程的基本规律。

各院校在讲授本课程时,可根据院校的性质和特点,灵活使用,不要受教材内容的制约。

参 考 文 献

- 〔1〕 李庆春等,铸件形成理论基础,机械工业出版社,1982
- 〔2〕 华觉明等,中国冶铸史论集,文物出版社1986
- 〔3〕 湖北省博物馆,曾侯乙编钟复制的研究,1981
- 〔4〕 华明觉等,世界冶金发展史,科学技术文献出版社,1985
- 〔5〕 中国冶金史编写组,化学通报,№2,1978
- 〔6〕 华觉明,球墨铸铁动态,佛山球墨铸铁研究所,№2,1979
- 〔7〕 韩丙告,中国古代的铸造技术,机械工业部技术情报所,1984,4

第一章 液态金属的结构和性质

铸造是将熔化成液态的金属浇入铸型后一次制成需要形状和性能的铸件，亦即铸造是使金属的状态按着“固态→液态→固态”变化而成形的。金属由液态→固态的凝固过程中的一些现象，如结晶、溶质的传输、晶体长大、气体溶解和析出、非金属夹杂物的形成、金属体积变化等都与液态金属结构及其物理性质有关。因此，了解液态金属的结构及其性质，是控制铸件形成过程的必要基础。

§ 1-1 金属的膨胀及熔化

一、晶体中的原子结合

晶体的结构和性能主要决定于组成晶体的原子结构和它们之间的相互作用力与热运动。各种不同的晶体其结合力的类型和大小是不同的。但是在任何晶体中，两个原子间的相互作用力或相互作用势能与它们之间距离的关系在性质上是相同的，如图1-1所示。图1-1 a 表示原子间相互作用力 F 随原子间距离 R 的变化规律。当两个原子相距无穷远时，相互作用力为零，当两原子靠近时，原子间产生吸引力 ($F < 0$)，并随距离的缩短而增大。随着距离的继续缩短，到达 $R = R_1$ 时，吸引力最大。距离再缩短时，吸引力又逐渐减小，到 $R = R_0$ 时，相互作用力等于零 ($F = 0$)，此时达到平衡， R_0 为平衡距离。当距离小于平衡距离 R_0 时，出现排斥力 ($F > 0$)，并随距离的继续缩短而迅速增大。作用力 F 是由引力和斥力构成的合力。吸引力是异性电荷间的库仑引力；排斥力是同性电荷之间的库仑斥力和泡里原理引起的斥力之和。

两个原子的相互作用势能 $W(R)$ 的曲线如图1-1 b 所示，可用下式计算相互作用力。当 R 增加 dR 时，力 F 就靠势能 $W(R)$ 减小作外功 FdR 。因此得到

$$F(R)dR = -dW(R)$$

或

$$F(R) = -\frac{dW(R)}{dR}$$

当 $R = R_0$ 时， $F(R_0) = 0$ ，即

$$F(R_0) = -\left.\frac{dW(R)}{dR}\right|_{R=R_0} = 0$$

对应于能量的极小值，状态稳定。原子之间倾向于保持一定的间距，这就是在一定条件下，

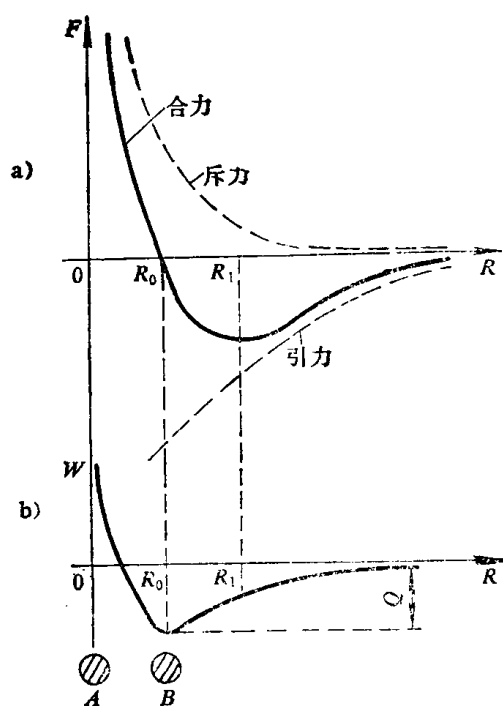


图1-1 A、B 原子作用力 F 和势能 W 与原子间距的关系

金属中的原子具有一定排列的原因。

当 $R = R_1$ 时, 吸引力最大, 即

$$\left. \frac{dF(R)}{dR} \right|_{R=R_1} = - \left. \frac{d^2W(R)}{dR^2} \right|_{R=R_1} = 0$$

对应能量曲线的拐点。当 $R > R_1$ 时, 吸引力开始减小, 势能向最大值转折。

二、金属的加热膨胀

晶体中原子并不是固定不动的, 只要温度高于热力学温度零度, 每个原子皆在平衡位置附近振动, 即所谓热振动。温度升高时振动能量增加, 振动频率和振幅加大。以双原子为模型 (图1-2), 假设左边的原子在坐标原点被固定, 右边的原子是自由的。温度升高时, 右边自由振动原子的振幅增大。此时, 若该原子以 R_0 为原点作简谐振动, 则其平衡位置仍是 R_0 , 就不会发生膨胀。势能曲线向右是水平渐近线, 向左是垂直渐近线, 是极不对称的。当温度升高, 能量从 $W_0 \rightarrow W_1 \rightarrow W_2 \rightarrow W_3 \rightarrow W_4$ 时, 其间距 (振幅中心位置) 将由 $R_0 \rightarrow R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3 \rightarrow R_4$ 。原子间距离将随温度的升高而增加, 即产生热膨胀。造成这种情况的原因, 可进一步说明如下。温度升高时, 原子的振动能量增大。原子作热振动时, 一偏离平衡位置, 就引起势能升高动能降低。当动能全部转化为势能时, 原子则不能继续偏离, 此时所能偏离的距离, 就是原子的最大偏离距离。以后在引力或斥力作用下, 原子向平衡位置返回运动, 势能又逐渐转化为动能。到达平衡位置时, 势能为最小值, 动能达到最大值。在动能作用下, 原子继续向前运动, 直到动能又全部转化为势能。如此反复, 振动不已。如前所述, 由于势能曲线是极不对称的, 向左振动时, 动能很快就全部转化为势能, 原子所能达到的最大偏离位置较小。而向右振动, 则需较大的偏离, 动能才全部转化为势能, 振幅的中心位置则由 $R_0 \rightarrow R_1 \dots$ 。但是, 这种膨胀只改变原子的间距, 并不改变原子排列的相对位置。

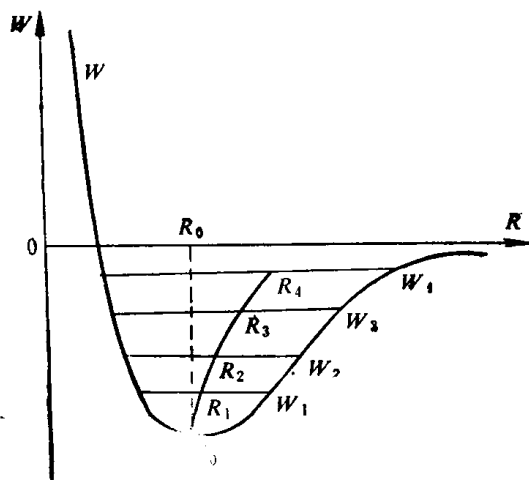


图1-2 加热时原子间距的变化

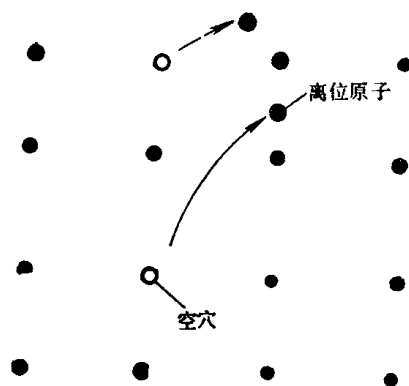


图1-3 空穴形成示意图

此外, 晶体中每个原子的振动能量不是均等的, 振动方向杂乱无章, 每个原子在三维方向都有相邻的原子, 经常相互碰撞, 交换能量。在碰撞时, 有的原子将一部分能量传给别的原子, 而本身的能量降低了。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, 有些原子的能量则远小于平均能量。这种能量的不均匀性称为“能量起伏”。由于能量起伏, 一些原子则可能越过势垒跑到原子之间的间隙中或金属表面, 而失去大量能量, 在新的位置上作微小振动 (图1-3)。一旦有机会获得能量, 又可以跑到新的位置上。如此下去, 它可以

在整个晶体中“游动”，这个过程称为内蒸发。不同金属原子之间的相互扩散就是内蒸发造成的。当结点上的原子跑到间隙中时，就会把周围的原子挤开一些。离位原子可能会跑到金属表面，甚至跑出金属以外，造成金属的蒸发。原子离开点阵后，留下了自由点阵——空穴。空穴的产生使局部地区能垒降低，邻近的原子则进入空穴位置，造成空穴的移动。这样，在实际晶体中，除按一定点阵排列的原子外，尚有离位原子和空穴。空穴首先产生于金属表面，再从表面向内部扩展。温度愈高，原子的能量愈大，产生的空穴数目愈多，从而使金属膨胀。在熔点附近，空穴数目可达原子总数的10%。

因此，除原子间距增大造成膨胀之外，空穴的产生也是物体膨胀的原因之一。

三、金属的熔化

实验证明，金属的熔化是从晶界开始的。由于晶界上原子排列的相对不规则性，许多原子偏离平衡位置，具有较高的势能。把金属加热到熔点附近时，离位原子数大为增加。在外力的作用下，这些原子作定向运动，造成晶粒间的相对流动，称为晶界粘滞流动。晶粒内部，也有相当数量的原子频频跳跃、离位，空穴数大为增加。接近熔点时，晶界上的原子则可能脱离原晶粒表面，向邻近晶粒跳跃，晶粒逐渐失去固定形状。将金属加热至熔点时，金属体积突然膨胀3~5%，等于固态金属从热力学温度零度加热到熔点前的总膨胀量；金属的其它性质如电阻、粘性等发生突变，吸收大量热能——熔化潜热，而金属的温度不升高。这些突变现象是不能仅仅用离位原子和空穴数目的增加加以解释的。因为空穴数目的增加不可能是突变的。因此，对于这种突变，应当理解为金属已熔化，已由固态变为液态，发生状态改变造成的。从图1-1可以看出，假设在熔点附近原子间距达到了 R_1 ，原子具有很高的能量，很容易超过势垒而离位。但是在相邻原子最大引力作用下，仍然要向平衡位置运动。虽然此时离位原子和空穴大为增加，金属仍表现为固体性质。若此时从外界供给足够的能量——熔化潜热，使原子间距离超过 R_1 ，原子间的引力急剧减小，从而造成原子结合键突然破坏，金属则从固态进入熔化状态。熔化潜热使晶粒瓦解，液体原子具有更高的能量，而金属的温度并不升高。

上述变化，完全符合热力学条件。外界所供给的潜热，除使体积膨胀做功外，还增加系统的内能。在恒压下定式成立

$$\delta_q = d(U + pV) = dU + pdV = dH \quad (1-1)$$

式中 δ_q ——外界供给的能量；

U ——内能；

pdV ——膨胀功；

H ——热焓。

在等温等压下，熵值的增量为

$$dS = \frac{\delta_q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV) \quad (1-2)$$

系统熵值增加表示原子排列发生紊乱。因此，熔化就是金属从规则的原子排列突变为紊乱的非晶质结构的过程。

§ 1-2 液态金属的结构

可以通过两种方法研究金属的液态结构。一种是间接方法，即通过固→液态、固→气态

转变后一些物理性质的变化判断液态的原子结合状况；另一种是较为直接的方法，即通过液态金属的X射线或中子线的结构分析研究液态的原子排列情况。

一、一些物理性质的变化

1. 体积和熵值的变化

固→气态时，其体积无限膨胀；固→液态时，其体积仅增加3~5%，即原子平均间距仅增加1~1.5%。一些金属的熵值变化如表1-1所示。

表1-1 某些金属的熵值变化

金 属	从25°C到熔点熵值变化 $\Delta S/(J \cdot K^{-1})$	熔点时的熵值变化 $\Delta S_m/(J \cdot K^{-1})$	$\Delta S_m/\Delta S$
Cd	4.53	2.46	0.54
Zn	5.45	2.55	0.47
Al	7.51	2.75	0.37
Mg	7.54	2.32	0.31
Cu	9.79	2.30	0.24
Au	9.78	2.21	0.23
Fe	15.50	2.00	0.13

2. 熔化潜热与汽化潜热

表1-2为一些金属的熔化潜热和汽化潜热。如果说汽化潜热(固→气)是使原子间的结合键全部破坏所需的能量，则熔化潜热只有汽化潜热的3~7%，即固→液时，原子的结合键只破坏了百分之几。

表1-2 几种金属的熔化热与汽化热的比较

金 属	Zn	Fe	Cr	Mn	Al	Cu
$Q_m/(J \cdot mol^{-1})$	6657	14905	16955	14445	10467	13028
$Q_v/(J \cdot mol^{-1})$	121515	393578	368456	309838	211443	347521
Q_m/Q_v	5.5%	3.8%	4.5%	4.7%	5.0%	3.7%

因此，可以认为液态和固态的结构是相似的，特别是在金属过热度不太高（一般高于熔点100~300°C）的铸造条件下更是如此。

二、X线衍射分析

上述分析结果已为液态金属X线衍射分析证实。

图1-4为按X线衍射数据经过整理而得到的，表示某一个选定的原子周围的原子分布密度。 r 为至所选定原子的距离，从三维空间说，相当于以所选定原子为中心的一系列球体的半径。 $\rho(r)$ 为密度函数，则 $\rho(r)4\pi r^2 dr$ 表示围绕所选定原子的半径为 r 、厚度为 dr 的一层球壳中的原子数。与所选定的原子最邻近的球壳中的原子数就是配位数。固态金属中原子的停留时间长，在衍射过程中主要在平衡位置上作热振动，故衍射结果将得到一条条清晰的线，每条线都有明确的位置（ r ）和峰值（原子数）。液态金属中除热振动外，尚有激烈的瞬息万变的跳跃，每个原子没有固定的位置，故衍射结果为一条条带，其峰值位置表示在衍射过程中相邻原子间最大几率的原子间距。由图可见，液态金属的原子分布曲线波动于平均密度曲线（ $4\pi r^2 \rho_0$ ）的上下，其第一个峰值位置和固态衍射线极为相近，其配位数也相近。第二峰尚略可见，而在距选定原子不太远的距离（~10 Å $\ominus$ ）时它与平均密度线相重，即此处的原子排

$\ominus 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}.$

列已无序了。这些结果说明：液态金属中原子的排列在几个原子间距的范围内，与其固态的排列方式基本一致。但由于原子间距的增大和空穴的增多，原子的配位数略有变化（表1-3），此外还可以看到原子的热运动大为增强。

三、金属的液态结构

由以上分析可见，金属在熔化后，以及在熔点以上不高的温度范围内，液体状态的结构有以下特点：

1) 原子间仍保持较强的结合能，因此原子的排列在较小距离内仍具有一定规律性，且其平均原子间距增加不大。

2) 在熔化时这种结合已受到部分破坏，因此其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。故固体是由许多晶粒组成的，液体则是由许多原子集团所组成，在原子集团内保持固体的排列特征，而在原子集团之间的结合处则受到很大破坏。这种仅在原子集团内的有序排列称为“近程有序排列”。

3) 由于液体中原子热运动的能量较大，其能量起伏也大，每个原子集团内具有较大动能的原子则能克服邻近原子的束缚（原子间结合所造成的势垒），除了在集团内产生很强的热运动（产生空位及扩散等）外，还能成簇地脱离原有集团而加入到别的原子集团中，或组成新的原子集团。因此所

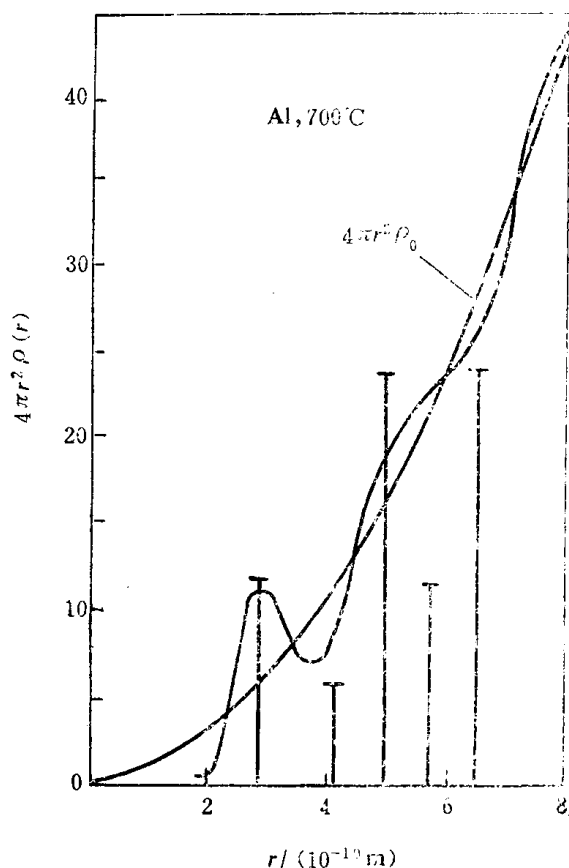


图1-4 700°C时液态Al中原子分布曲线当 $r \rightarrow \infty$ 时， $\rho(r) \rightarrow \rho_0$ ，表示较大体积中的原子平均密度（相当于非晶态材料）

表1-3 X线衍射所得液态和固态金属结构参数的比较

金 属	液 态			固 态	
	温度/°C	原子间距/Å	配 位 数	原子间距/Å	配 位 数
Li	400	3.24	10①	3.03	8
Na	100	3.83	8	3.72	8
Al	700	2.96	10~11	2.86	12
K	70	4.64	8	4.50	8
Zn	460	2.94	11	2.65、2.94	6 + 6②
Cd	350	3.06	8	2.97、3.30	6 + 6②
Sn	280	3.20	11	3.02、3.15	4 + 7②
Au	1100	2.86	11	2.88	12
Bi	340	3.32	7~8③	3.09、3.46	3 + 12②

① 其配位数虽增大，但密度仍减小。

② 这些原子的第一、二层近邻原子非常相近，两层原子都算作配位数，但以“+”号表示区别，在液态金属中两层合一。

③ 固态结构较松散，熔化后密度增大。

表1-4 液态金属

元素	金属结构	液体 配位数	熔点 $t_m/^\circ\text{C}$	熔化热 $Q_m/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	沸点 $t_b/^\circ\text{C}$	汽化热 $Q_v/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	蒸 气 压		密 度		熔化体 积变化 $\times 100$
							1mmHg① $^\circ\text{C}$	100mmHg $^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ $\times 10^{-3}$)	
Li	体心立方	9.8	119	4605	1317	135987	745	1084	40	0.490	1.5
Na	体心立方	9.5	97.8	2637	883	96798	440	696	400	0.854	2.5
K	体心立方	8.0	63.7	2554	760	75016	342	581	400	0.747	2.41
Rb	体心立方	—	39.0	2198	688	75322	294	519	39	1.475	2.5
Cs	体心立方	—	28.5	2093	705	68528	278	515	28	1.84	2.6
Cu	面心立方	—	1083.0	13021	2595	205636	1390	—	1080	7.93	4.2
Ag	面心立方	—	960.5	11304	2212	259581	1367	1865	960.5	9.3	4.99
Au	面心立方	11	1063	12686	2966	342522	1809	2521	1100	17.24	5.19
Al	面心立方	10.6	660.2	10676	2450	284534	1537	2081	900	2.315	6.6
Pb	面心立方	9.4	327.4	5107	1737	177520	987	1417	400	10.51	3.6
Mg	六方密排	—	651	9043	1103	131758	621	909	700	1.536	4.2
Zn	六方密排	10.8	419.5	6698	906	116727	487	736	419.5	6.92	6.9
Cd	六方密排	8.3	321	6112	765	—	394	611	330	8.01	4.74
Ga	斜 方	11	29.92	5610	1983	251208	1315	1726	301	5.905	3.1
In	面心正方	8.5	156.4	3265	2087	225249	1249	1756	164	7.026	2.5
Ti	—	8.0	303	4312	1457	162489	825	1196	306.5	11.29	3.2
Sn	—	9.1	231.9	7201	2270	293076	1492	1968	409	6.834	2.6
As	三 方	—	814	—	612	—	370	518	—	—	—
Sb	三 方	6.1	630.5	39942	1440	167472	886	1223	700	6.45	-0.94
Bi	三 方	8.0	271.0	10508	1477	178357	917	1257	300	10.03	-2.32
Se	六 方	—	220.0	6280	385	95459	344	546	—	—	15.3
Te	六 方	—	450.0	17508	994	107600	520	792	—	—	2.0
Hg	三 方	8.3	38.87	1507	357	58531	126.2	261.7	200	13.115	3.6
Fe	体心立方	—	1535	16161	3070	354287	1900	2595	—	—	0.4~4.4
H ₂ O	—	—	0	5987	100	40611	—	—	4	1	-8.3

① 1mmHg = 133.3224Pa

有原子集团都处于瞬息万变状态，时而长大，时而变小，时而产生，时而消失，此起彼落，犹如在不停顿地游动。固体中原子在平衡位置上停留的时间约为其振动周期的 $10^6\sim 10^7$ 倍，而液体中原子的停留时间大为缩短，在进行 $10^2\sim 10^4$ 次振动后即可克服势垒而跳跃到另一位置上去。

4) 原子集团之间距离较大，比较松散，犹如存在“空穴”。既然原子集团是在“游动”，同样，“空穴”也在不停地“游动”。这种“游动”不是原有的原子集团和原有的空穴在液体中各处移动，而是此处的原子集团和空穴在消失的同时，在另一地区又形成新的原子集团和新的空穴。空穴的存在使液体中公有电子的运动产生变化。在原子集团内，原子间的结合靠金属键，一些自由电子归此原子集团中所有原子所公有，故仍具有金属导电的特征。在原子集团间，自由电子难以自己飞越空穴，只能伴随着集团间原子的交换而跟着正离子一同运动，从某种意义上说，空穴间的导电具有离子导电的特征。所以大部分金属在熔化时，电阻率能突然增加约1~2倍（半导体金属则减小），见表1-4。

5) 原子集团的平均尺寸、“游动”速度都与温度有关。温度越高，则原子集团的平均尺寸越小，“游动”速度越快。由于能量起伏，各原子集团的尺寸也是不同的。

综上所述可以认为，接近熔点的液态金属是由许多“原子集团”组成，其中原子呈规则排

的物理性质^[7]

电 阻		熔化电 阻变化 (ρ_L/ρ_S)	比 热 容		导热系数		粘 度		表面张力	
°C	$R/(\mu\Omega)$		°C	$c/[J \cdot (kg \cdot ^\circ C)^{-1}]$	°C	$\lambda/[W \cdot (m \cdot ^\circ C)^{-1}]$	°C	$\eta/(Pa \cdot s \times 10^{-1})$	°C	$\sigma/(N \cdot m^{-1} \times 10^{-3})$
230	45.25	1.68	200	4186	~200	37.6	250	0.0049	—	—
300	16.70	1.45	400	1279	400	71.2	400	0.0026	400	162
300	28.2	1.55	400	764	400	39.8	400	0.0019	~130	85
100	27.47	1.61	~100	382	39	39.3	140.5	0.0041	—	—
30	36.6	1.66	28.5	251	28.5	18.4	140.5	0.0040	—	—
1100	21.52	2.07	~1100	468	—	—	1145	0.0341	1140	1120
1000	17.0	1.9	~1100	288	—	—	1200	0.0298	998	923
1100	31.34	2.28	~1100	146	—	—	—	—	1120	1128
807	22.4	1.64	~800	1084	790	121.4	800	0.0140	750	520
400	98.0	2.07	400	155	400	15.9	441	0.0212	400	438
—	—	—	727	1343	—	—	—	—	681	563
419.5	35.3	2.14	600	489	600	56.9	600	0.0224	600	768
325	33.7	2.30	~500	263	380	43.9	400	0.0216	420	598
29.75	25.9	0.58	~60	334	29.9	33.4	301	0.0103	~35	735
154	29.1	—	156.4	272	156.4	41.8	—	—	~200	340
303	74.0	—	~400	150	350	28.8	—	—	327	401
400	51.4	—	250	246	417	33.0	409	0.0138	400	518
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
700	117.65	0.67	800	272	~700	20.9	801	0.0113	800	380
300	128.9	0.43	400	146	400	15.4	451	0.0280	400	370
—	—	—	~250	372	—	—	—	—	—	—
—	—	—	~500	297	—	—	—	—	—	—
200	114.2	4.7	200	134	220	12.6	200	0.0101	200	436
—	—	—	—	—	—	—	~1540	0.0400	~1540	1700
—	—	—	15	4186	50	21.5	20	0.0100	20	73

列，结构与原固体相似，但是存在很大的能量起伏，热运动激烈。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”，或者是模糊的边界，也可能是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。与固态金属的“远程有序”结构相比，液态金属的这种结构称为“近程有序”结构。显微晶体是凝固过程的晶胚。以上是液态金属结构的“空穴理论”，是液态金属结构晶格理论之一。晶格理论已为X线衍射分析证实，但是，在金属熔化时，由“远程有序”变为“近程有序”的过程缺乏令人信服的说明。

紊乱排列的密集球堆理论是贝纳尔提出的，他认为液态金属是原子的某种堆集物。更确切地说，液态金属是均质的、密集的、紊乱排列的原

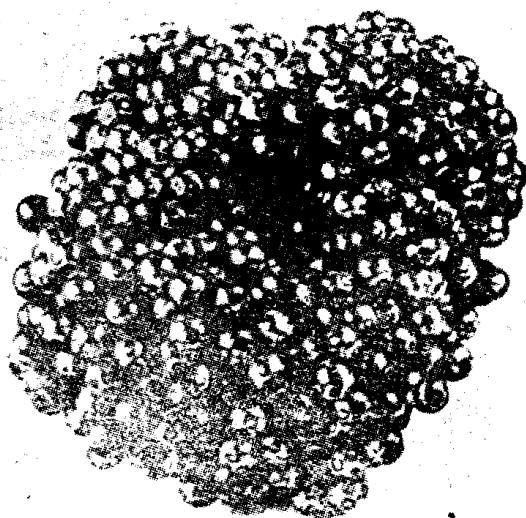


图1-5 密集球堆模型