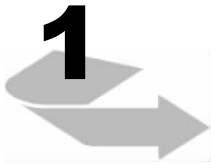


# 第 1 篇 基于液—固转变的 材料加工





# 液态金属与凝固结晶

几乎所有金属制品在其生产制造过程中都要经历一次或多次熔化和凝固过程。金属处于液态时的性状对后续的加工过程和制成品的内部组织与性能会有重要的影响。本章首先讨论液态金属的结构与性质,分析和比较金属从固态熔化为液态时的体积和结构变化,液态金属的黏度与表面张力及其影响因素;然后讨论金属从液态向固态转变的热力学和动力学条件,主要是凝固结晶过程中形核与长大的规律及固液界面的结构与形态。

## 1.1 液态金属的结构和性质

液态是物质处于固态和气态之间的中间状态。目前人类对液态物质的认识远没有对气态和固态的认识深入。气态是组成物质的原子或分子充满整个空间或容器的无序态。绝大多数固态物质是晶体,其组成物质的原子或分子在空间呈周期性规则排列,是一种高度有序的状态。那么液态呢?是有序的还是无序的?这是本节要讨论的主要内容。

材料加工过程中遇到的液态金属都是从固态熔化而不是从气态液化得到的。另外,从温度上看,材料加工过程中遇到的液态金属的温度不会超过其熔点  $T_m$   $200\sim 300^\circ\text{C}$ 。表 1-1 列出了几种常用金属的熔点与沸点。从表 1-1 可以看出,除 Mg、Zn 等少数金属之外,液态金属的温度总是接近熔点而远离沸点的。因此,有理由相信,液态金属应该接近固态而不是气态。

表 1-1 几种常用金属的熔点与沸点

$^\circ\text{C}$

金属	Sn	Zn	Mg	Al	Ag	Cu	Mn	Ni	Fe	Ti
熔点 $T_m$	231	419	649	660	960	1084	1224	1455	1536	1660
沸点 $T_b$	2750	911	1105	2500	2164	2570	2050	2890	2876	3260

### 1.1.1 金属从固态熔化为液态时的变化

首先让我们来看一看金属熔化时的体积变化。表 1-2 是常用金属熔化时的相对体积变化  $\frac{V_l - V_s}{V_s}$ ,其中  $V_l$  和  $V_s$  分别为液态和固态时的比容(比容 =  $\frac{1}{\text{密度}}$ )。

表 1-2 几种常用金属熔化时的体积变化

金属	Sn	Zn	Mg	Al	Ag	Cu	Fe	Ti
$(V_l - V_s)/V_s$	2.6	6.9	4.2	6.6	4.99	4.2	4.4	3.2

从表 1-2 可以看到,金属熔化时的体积增大量在 3%~7% 的范围内。而金属从绝对零度到熔点温度的固态体积膨胀量几乎都约为 7%。图 1-1 是金属的热膨胀系数与熔点温度的关系。若按体积膨胀 7% 计算,则有:

$$\alpha_v T_m = 0.07 \quad (1-1)$$

$$\alpha_l T_m = 0.0228 \quad (1-2)$$

式中,  $\alpha_v$  和  $\alpha_l$  分别为金属的平均体膨胀系数和平均线膨胀系数。

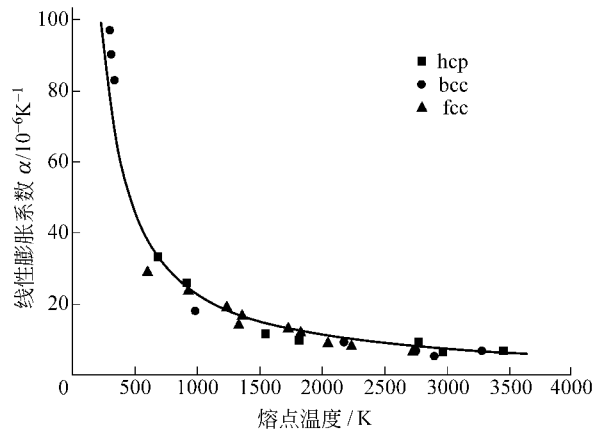


图 1-1 金属的热膨胀系数与熔点温度的关系

图 1-1 中实线为按  $\alpha_l T_m = 0.0228$  作出的。可见大多数金属的  $\alpha_l$  均在该线附近。因此,金属熔化时的体积膨胀一般不超过固态时的体积变化总量。固态金属的结构可以看作由理想的晶体结构加上缺陷(空穴、间隙原子、位错、晶界等)组成。随着温度的升高,固态金属中缺陷的数量增加,活动性增大。当超过熔点温度时,缺陷的巨大数量和活动性终于使固体结构溃散。但由于体积变化不大,液态金属的结构不可能变为完全无序。

从金属键的本质可知,金属原子的结合主要靠带正电荷的离子和在正离子之间高速运动着的共有电子之间的静电引力。同时,由于存在正离子之间以及电子之间的静电斥力,原子间存在着一定的作用力和能量之间的平衡关系。在一定的温度下,这些作用力和能量的大小与原子之间的距离有关,可用图 1-2 所示的双原子模型来表示。当 B 原子距 A 原子的距离为  $R_0$  时,引力与斥力相等,B 原子所受合力为零,势能  $W$  最小,B 原子处于最稳定的状态。

由于随距离的缩短斥力比引力增长得快,当  $R < R_0$  时,B 原子受到的合力是 A 原子的斥力,而且距离进一步缩短时,斥力增加很快。受斥力场的作用,势能随之增加。从力的作用看,斥力趋向于把 B 原子推回  $R_0$  处。而用能量的观点,则是 B 原子趋向于降低势能。同样,由于随距离的增加,斥力比引力减小得快。当  $R > R_0$  时,B 原子受的合力是引力,势能也倾向于使两原子趋向接近。因此, $R_0$  是两原子之间的平衡距离。如果假定 A 原子固定,则 B 原子以  $R_0$  为平衡位置。任何偏离平衡位置都引起原子所受引力和斥力的不平衡,势能升高,最后仍趋向势能最低的平衡位置。

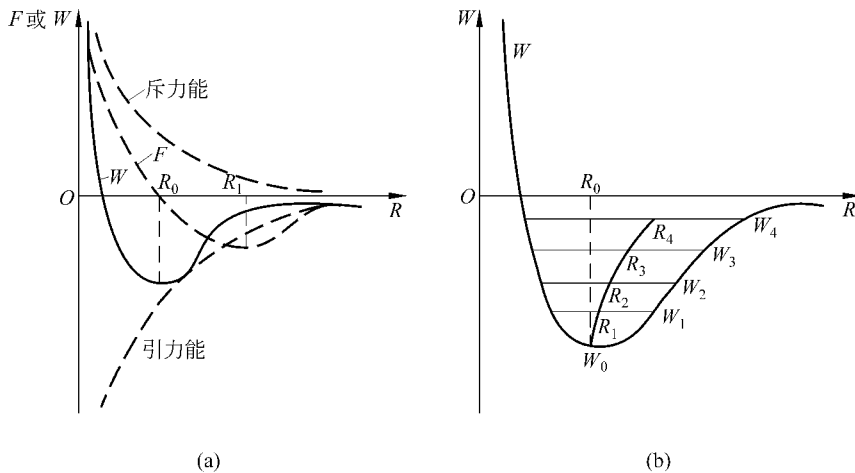


图 1-2 双原子作用模型

(a) 原子间的作用力；(b) 加热时原子间距和原子势垒的变化

原子在平衡位置上不停地振动着。当温度升高时,振动频率增加,同时振幅也加大。在双原子模型中(图 1-2(b)),假定位于坐标原点的 A 原子固定,而右边的 B 原子可自由振动。当温度升高时,B 原子的自由振幅加大。此时,如果 B 原子以  $R_0$  为中心向左与向右振幅加大的尺度都一样的话,其平衡位置仍然是  $R_0$ ,这样就不会出现膨胀。但实际上,原子之间的势能与原子间距的关系是极不对称的,向右是水平渐近线,向左是垂直渐近线。这就意味着当温度升高使能量从  $W_0$  升高到  $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$  时,原子之间的距离也将由  $R_0$  增大到  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 。也就是说,原子之间的距离随温度升高而增大。从图 1-2(b)可以看出,造成这种情况的原因是,当原子发生振动,相互靠近时,产生的斥力比远离时产生的引力大,从而使原子间势能增大,上述原子之间作用力的不对称也表现得越突出。因此,随着温度的升高,金属就会膨胀。但这种膨胀只改变原子间的距离,而不改变原子间排列的相对位置(晶格结构)。

除了原子间距离的加大造成金属的膨胀之外,自由点阵—空穴的产生也是造成金属膨胀的重要原因。在实际金属中,原子间的相互作用将产生一定大小的势垒。由于势垒的存在,限制了原子的活动范围,使其在一定的点阵位置附近以振动的形式运动。随着温度的升高,会有越来越多的原子的能量高于势垒。这部分原子就可以克服周围原子的束缚,跑到金属表面或原子之间的间隙中去。原子离开其点阵位置之后,留下来的自由点阵位置称为空穴。空穴产生后,造成局部势垒下降,使得邻近原子进入空穴位置,这样就造成空穴的移动。温度越高,原子的能量越高,产生的空穴数越多,金属的体积膨胀量也越大。在熔点附近,空穴的数目可以达到原子总数的约 1%。

当把金属的温度加热到熔点时,会使金属的体积突然膨胀 3%~7%。这种突变反映在熔化潜热上,即金属在此时吸收大量的热量,温度却不升高。从前面的分析可以看到,这种突变不可能完全是由于原子间距的增大或空穴数量的增大造成的,因为它们不可能突变,而只能理解为原子间结合键的突然破坏。关于金属从固态向熔体转变的机制,可以由两种途径来实现。第一种途径,通过单个原子的分离来实现,即

$$a_n \longrightarrow a_{n-1} + a_1 \quad (1-3)$$

第二种途径,熔化过程由原子集团的逐渐分裂来实现,即



其中,  $a$  为原子或原子集团; 下标  $1, i, n-1, n$  分别表示原子集团中的原子数。

在实际的熔化过程中,不排除两种方式并存的可能性,但是从能量最小原则可以判断,应优先采取第二种途径。

### 1.1.2 液态金属的结构

如上所述,金属熔化是由于金属键的破坏,金属原子可以摆脱周围原子的束缚而自由运动。对于纯金属的理想单晶体,熔化过程将在熔点温度下恒温进行。实际金属一般都是多晶体,同时晶体内存在大量的缺陷,熔化过程在晶界和晶体缺陷处首先发生。由于晶界和晶体缺陷处原子的能量较高,无需加热到熔点,这些地方的原子就能越过势垒而运动,熔化过程随即发生。因此,熔化过程在熔点以下就已经开始。晶粒尺寸越细,晶内缺陷越多,熔化开始温度越低。熔点温度实际上是熔化结束温度。液态金属可以过冷到熔点以下不发生凝固,但固态金属不可能过热到熔点以上不熔化。

由于表面上原子排列的不完整性,使得表面上原子的能量较内部原子的能量高,表面原子摆脱键能束缚就比较容易,熔化也可以在熔点以下的较低温度发生。如果固态金属的尺寸很小,达到纳米量级,这种表面易熔化的效应就可以从宏观上表现出来,金属微粒的熔点随其尺寸减小而下降(如图 1-3 所示)。因此,通常所说的熔点温度,不光是指熔化过程的上限温度,而且还有一个只针对大块固体而言的限制条件。在当今的纳米技术、纳米材料的时代,更应该对熔点温度与材料颗粒尺寸的关系有清楚的认识。

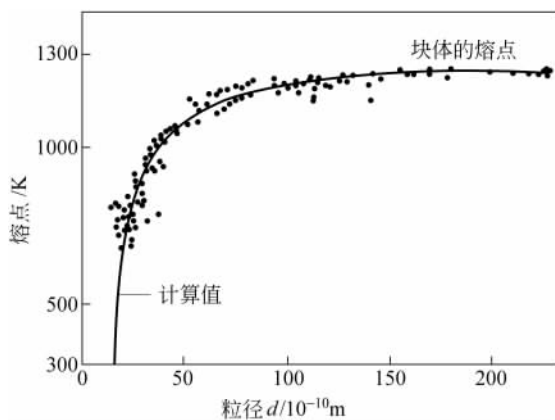


图 1-3 Au 微粒的熔点与粒径的关系

按式(1-4)的模型,实际金属的熔化过程可描述为:金属加热,温度升高,晶格尺寸增大(膨胀),缺陷增加 $\Rightarrow$ 晶界原子大量脱离晶格束缚,晶粒分离,晶内缺陷进一步增多、加大 $\Rightarrow$ 晶粒内部缺陷处的原子大量脱离晶格束缚,晶粒解体为小颗粒直至原子集团。当晶粒解体到小颗粒的尺寸达到图 1-3 所示纳米量级以下时,由于表面效应将引起熔点的显著下降,熔化过程将在“过热”条件下迅速发生,这时固体将不复存在。

由上面的分析可以看到,若纯金属熔化成熔体,其结构将由原子集团、游离原子和空穴组成。其中原子集团由数量不等的原子组成,其大小为亚纳米( $10^{-10}$  m)量级。在原子集团

内部,原子排布仍具有一定的规律性,称为“近程有序”。而在更大的尺寸范围内,原子排布将没有规律性。若在纳米量级尺度仍保持有序排布,金属将呈固态特性。液态金属中的结构是不稳定的,它处于瞬息万变的状态之中。即原子集团、空穴等的大小、形态、分布及热运动都时刻处于变化的状态,这种原子集团与空穴的变化现象称为“结构起伏”。在结构起伏的同时,液态金属中也必然存在大量的能量起伏。

纯金属在工程中的应用极少,特别是作为结构材料,主要应用的是含有一种或多种其他元素的合金材料。即使通常所说的纯金属,其中也包含着一定数目的其他杂质元素。因此,在材料加工过程中碰到的液态金属,实际上是含两种或两种以上元素的合金熔体。其他元素的加入,除了影响原子之间的结合力之外,还会发生各种物理化学反应。这些物理化学反应往往导致合金熔体中形成各种高熔点的夹杂物。因此,实际液态金属(合金熔体)的结构是极其复杂的,其中包括各种成分的原子集团、游离原子、空穴、夹杂物、气泡等,是一种“混浊”液体。所以,实际的液态金属中存在成分和结构(或称相)起伏。液态金属中存在温度(或能量)起伏、成分(或浓度)起伏以及结构(或相)起伏,三种起伏影响液态金属的凝固结晶过程,从而对产品的质量产生重要的影响。对液态金属进行加工处理,就是要改变这三种起伏的状态,达到控制和改善液态金属的性状以及后续凝固过程和最终组织与性能的目的。

以上对液态金属结构的定性描述和分析,可从热力学理论和 X 射线结构分析的实验结果中得到证实。

### 1. 液态金属结构的热力学分析

表 1-3 列出了一些金属在熔化和汽化时的热物理性质变化。从表中可以看出,金属的汽化潜热远大于其熔化潜热。以铝和铁为例,其熔化潜热分别只有汽化潜热的 3.6% 和 4.5%。对气态金属而言,原子间的结合键几乎全部被破坏,汽化潜热意味着液态金属的全部结合能。而当金属熔化时,原子间的结合键只破坏了很小一部分。统计而言,熔化潜热与汽化潜热的比值就是熔化时结合键中破坏部分的比例。熵值的变化是系统结构紊乱度变化的量度。金属由固态变为液态时的熵值增加比由液态转变为气态的熵值增加要小得多。已经知道金属在固态是原子规则排列的有序结构,而气态下则是原子完全混乱的无序结构,从熵变的比值  $\Delta S_m/\Delta S_b$  可以看到,金属熔化时的有序度变化很小,液态金属中一定保留着大量原子规则排列的有序结构。只是由于熔化过程中固体结构的不断分裂,液态金属中的有序结构只可能保留在分裂后的小尺寸范围内,亦即“近程有序”。另外必须指出,液态金属中的近程有序结构不是一成不变的,而是始终处于起伏变化之中。

表 1-3 一些金属在熔化和汽化时的热物理性质变化

金属	晶体结构	熔点 $T_m/K$	沸点 $T_b/K$	熔化潜热 $\Delta H_m/(kJ/mol)$	汽化潜热 $\Delta H_b/(kJ/mol)$	$\frac{\Delta H_m}{\Delta H_b}$	熔化熵 $\Delta S_m/(J/(mol \cdot K))$	汽化熵 $\Delta S_b/(J/(mol \cdot K))$	$\frac{\Delta S_m}{\Delta S_b}$
Ag	fcc	1234	2436	11.30	250.62	0.045	9.15	102.88	0.089
Al	fcc	933	2753	10.45	290.93	0.036	11.20	105.68	0.106
Au	fcc	1336	3223	12.79	341.92	0.037	9.57	106.09	0.090
Ba	bcc	1002	2171	7.75	141.51	0.055	7.73	65.18	0.119
Be	hcp	1556	2757	11.72	297.64	0.039	7.53	107.96	0.070
Ca	fcc/hcp	1112	1757	8.54	153.64	0.056	7.68	87.44	0.088

续表

金属	晶体结构	熔点 $T_m/K$	沸点 $T_b/K$	熔化潜热 $\Delta H_m/$ (kJ/mol)	汽化潜热 $\Delta H_b/$ (kJ/mol)	$\frac{\Delta H_m}{\Delta H_b}$	熔化熵 $\Delta S_m/$ (J/(mol·K))	汽化熵 $\Delta S_b/$ (J/(mol·K))	$\frac{\Delta S_m}{\Delta S_b}$
Cd	hcp	594	1038	6.39	99.48	0.064	10.77	95.84	0.112
Co	fcc/hcp	1768	3201	16.19	376.60	0.043	9.16	117.65	0.078
Cr	bcc	2130	2945	16.93	344.26	0.049	7.95	116.90	0.068
Cu	fcc	1356	2848	13.00	304.30	0.043	9.59	106.85	0.090
Fe	fcc/bcc	1809	3343	15.17	339.83	0.045	8.39	101.65	0.083
Mg	hcp	923	1376	8.69	133.76	0.065	9.42	97.21	0.097
Mn	bcc/fcc	1517	2335	12.06	226.07	0.053	7.95	96.82	0.082
Ni	fcc	1726	3187	17.47	369.25	0.047	10.12	115.86	0.087
Pb	fcc	600	2060	4.77	177.95	0.027	7.96	86.38	0.092
W	bcc	3680	5936	35.40	806.78	0.044	9.62	135.91	0.071
Zn	hcp	693	1180	7.23	114.95	0.063	10.43	97.41	0.107

## 2. 液态金属结构的 X 射线衍射分析

如同研究固态金属的结构一样, X 射线衍射、中子射线衍射和电子衍射的方法可以用于液态金属的结构分析, 证实液态金属中近程有序结构的存在并找出液态金属的原子间距和配位数。只是液态金属只能存在于熔点以上, 大多数金属的熔点又远高于室温, 再加上液态金属自身不能保持一定的形状而需放置在容器中, 这就给液态金属结构的衍射实验研究带来了很大的困难。液态金属结构衍射分析的数据和成熟程度远没有固态金属高。

图 1-4 为根据衍射数据绘制的  $4\pi r^2 \rho dr$  和  $r$  的关系图, 表示某一个选定的原子周围的原子密度分布状态。  $r$  为以选定原子为中心的球面半径。  $4\pi r^2 \rho dr$  表示围绕在选定原子周围半径为  $r$ 、厚度为  $dr$  的一层球壳中的原子数。  $\rho(r)$  为球面上的原子数密度。  $4\pi r^2 \rho_0$  为平均原子分布密度曲线, 相当于原子排列完全无序的情况。直线和曲线分别表示由衍射曲线计算得到的固态铝和 700℃ 的液态铝中原子的分布。固态铝中的原子位置是固定的, 在平衡位置做热振动, 故在选定原子一定距离处的原子数是某一固定值, 呈现一条直线。每一条直线都有明确的位置 ( $r$ ) 和峰值 (原子数), 如图中直线 3 所示。若 700℃ 液体铝是理想的均匀非晶质液体, 其中原子排列完全无序, 则其原子分布密度为  $4\pi r^2 \rho_0$ , 如曲线 2 所示。但实际 700℃ 液体铝的原子分布情况为图中曲线 1。这是一条由窄变宽的条带, 是连续非间断的。条带的第一个峰值和第二个峰值接近固态的峰值, 此后就接近于理想液体的原子平均密度分布曲线 2 了, 说明原子已无固定的位置。液态铝原子的排列在几个原子间距的小范围内, 与固态铝原子的排列方式基本一致, 而远离选定

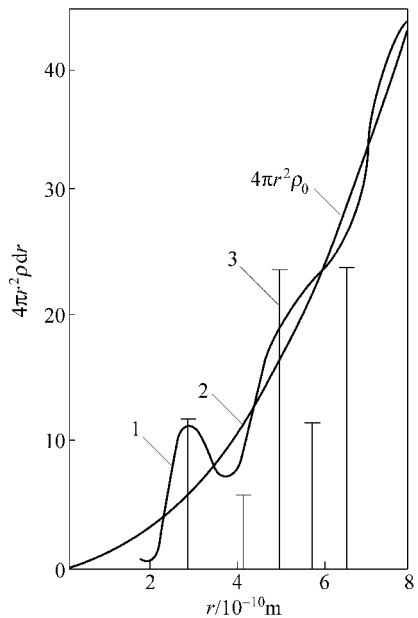


图 1-4 700℃ 时液态 Al 中原子分布曲线



原子后就完全不同于固态了。液态铝的这种结构称为“近程有序”“远程无序”。而固态的原子结构为远程有序。

近程有序结构的配位数可由下式计算：

$$N = \int_0^{r_1} 4\pi r^2 \rho dr \quad (1-5)$$

式中,  $r_1$  为原子分布曲线上靠近选定原子的第一个峰谷(极小值)的位置。

表 1-4 为一些固态和液态金属的原子结构参数。固态金属铝和液态铝的原子配位数分别为 12 和 10~11, 而原子间距分别为 0.286nm 和 0.298nm。气态铝的配位数可认为是零, 原子间距为无穷大。

表 1-4 X 射线衍射所得液态和固态金属结构参数

金属	液态			固态	
	温度/°C	原子间距/nm	配位数	原子间距/nm	配位数
Li	400	0.324	10 <sup>①</sup>	0.303	8
Na	100	0.383	8	0.372	8
Al	700	0.298	10~11	0.286	12
K	70	0.464	8	0.450	8
Zn	460	0.294	11	0.265, 0.294	6+6 <sup>②</sup>
Cd	350	0.306	8	0.297, 0.330	6+6 <sup>②</sup>
Sn	280	0.320	11	0.302, 0.315	4+2 <sup>②</sup>
Au	1100	0.286	11	0.288	12
Bi	340	0.332	7~8 <sup>③</sup>	0.309, 0.346	3+3 <sup>②</sup>

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。

### 1.1.3 液态金属的性质

液态金属有各种性质, 在此仅阐述与材料成形加工过程关系特别密切的两个性质, 即液态金属的黏度和液态金属的表面张力, 以及它们在材料成形加工过程中的作用。

#### 1. 液态金属的黏度

液态金属由于原子间作用力大大削弱, 且其中存在大量空穴, 其活动比固态金属要大得多。当外力  $F(x)$  作用于液体表面时, 并不能使液体整体一起运动, 而只有表层液体发生运动, 而后带动下一层液体运动, 以此逐层运动, 因而其速度分布如图 1-5 所示, 第一层的速度  $v_1$  最大, 第二层速度  $v_2$ 、第三层速度  $v_3$  依次减小, 最后速度  $v$  减至零。这说明层与层之间存在内摩擦阻力。

设  $y$  方向的速度梯度为  $\frac{dv_x}{dy}$ , 根据牛顿液体黏性定

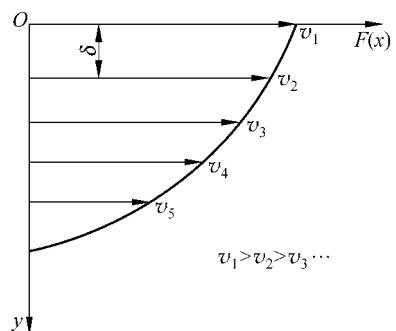


图 1-5 力作用于液面各层的速度

律  $F(x) = \eta A \frac{dv_x}{dy}$  得

$$\eta = \frac{F(x)}{A \frac{dv_x}{dy}} \quad (1-6)$$

式中,  $\eta$  为液体的动力黏度;  $A$  为液层接触面积。

在弗伦克尔关于液体结构的理论中, 黏度的数学表达式为

$$\eta = \frac{2t_0 k_B T}{\delta^3} \cdot \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1-7)$$

式中,  $t_0$  为原子在平衡位置的振动时间;  $k_B$  为玻耳兹曼常数;  $U$  为原子离位激活能;  $\delta$  为相邻原子平衡位置的平均距离;  $T$  为热力学温度。

由式(1-7)可知, 黏度与原子离位激活能  $U$  的指数成正比, 与其平均距离的三次方  $\delta^3$  成反比, 这二者都与原子间的结合力有关, 因此黏度本质上是原子间的结合力。

影响液态金属黏度的主要因素是温度、化学成分和夹杂物。

(1) 温度 由式(1-7)可知, 液态金属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,  $\eta$  值下降。在温度很高时, 指数项趋近于 1, 乘数项将起主要作用, 即温度升高,  $\eta$  值增大, 但这已接近气态。

(2) 化学成分 难熔化合物成分合金的黏度较高, 而熔点低的共晶成分合金的黏度低。这是由于难熔化合物的原子间结合力强, 在冷却至熔点之前就已开始原子集聚。对于共晶成分合金, 异类原子之间不发生结合, 而同类原子聚合时, 由于异类原子的存在所造成的障碍, 使它的聚合缓慢, 晶坯的形成拖后, 故黏度较非共晶成分的低。图 1-6 示出了 Fe-C 和 Al-Si 合金熔体随含 C、Si 量和温度变化的等黏度线。

(3) 非金属夹杂物 液态金属中呈固态的非金属夹杂物使液态金属的黏度增加, 如钢中的硫化锰、氧化铝、氧化硅等。这是因为, 夹杂物的存在使液态金属成为不均匀的多相体系, 液相流动时的内摩擦力增加, 夹杂物越多, 对黏度的影响越大。夹杂物的形态对黏度也有影响。

材料成形加工过程中的液态金属一般要进行各种冶金处理, 如孕育、变质、晶粒细化、净化处理等, 这些冶金处理对黏度也有显著影响。如铝硅合金进行变质处理后细化了初生硅或共晶硅, 从而使黏度降低。

黏度在材料成形加工过程中的意义首先表现在对液态金属净化的影响。液态金属中存在各种夹杂物及气泡等, 必须尽量去除, 否则会影响材料或成形件的性能, 甚至发生灾难性的后果。杂质及气泡与金属液的密度不同, 一般比金属液低, 故总是力图离开液体, 以上浮的方式分离。脱离的动力是二者重度( $\gamma = \rho g$ )之差, 即

$$P = V(\gamma_1 - \gamma_2) \quad (1-8)$$

式中,  $P$  为动力;  $V$  为杂质体积;  $\gamma_1$  为液态金属重度;  $\gamma_2$  为杂质重度。

杂质在  $P$  的作用下产生运动, 一运动就会有阻力。试验指出, 在最初很短的时间内, 它以加速进行, 以后就开始匀速运动。根据 Stokes(斯托克斯)原理, 半径 0.1cm 以下的球形杂质, 运动时受到的阻力  $P_c$  由下式确定

$$P_c = 6\pi r v \eta \quad (1-9)$$

式中,  $r$  为球形杂质的半径;  $v$  为运动速度。