

# 第一章习题

1. 液体与固体及气体比较各有哪些异同点？哪些现象说明金属的熔化并不是原子间结合力的全部破坏？

答：（1）液体与固体及气体比较的异同点可用下表说明

	相同点	不同点
液体	具有自由表面；可压缩性很低	具有流动性，不能承受切应力；远程无序，近程有序
固体		不具有流动性，可承受切应力；远程有序
液体	完全占据容器空间并取得容器内腔形状；具有流动性	远程无序，近程有序；有自由表面；可压缩性很低
气体		完全无序；无自由表面；具有很高的压缩性

（2）金属的熔化不是并不是原子间结合力的全部破坏可从以下二个方面说明：

① 物质熔化时体积变化、熵变及焓变一般都不大。金属熔化时典型的体积变化  $\Delta V_m/V$  为 3%~5% 左右，表明液体的原子间距接近于固体，在熔点附近其系统混乱度只是稍大于固体而远小于气体的混乱度。

② 金属熔化潜热  $\Delta H_m$  约为气化潜热  $\Delta H_b$  的 1/15~1/30，表明熔化时其内部原子结合键只有部分被破坏。

由此可见，金属的熔化并不是原子间结合键的全部破坏，液体金属内原子的局域分布仍具有一定的规律性。

2. 如何理解偶分布函数  $g(r)$  的物理意义？液体的配位数  $N_l$ 、平均原子间距  $r_l$  各表示什么？

答：分布函数  $g(r)$  的物理意义：距某一参考粒子  $r$  处找到另一个粒子的几率，换言之，表示离开参考原子（处于坐标原子  $r=0$ ）距离为  $r$  的位置的数密度  $\rho(r)$  对于平均数密度  $\rho_0$  ( $=N/V$ ) 的相对偏差。

$N_l$  表示参考原子周围最近邻（即第一壳层）原子数。

$r_l$  表示参考原子与其周围第一配位层各原子的平均原子间距，也表示某液体的平均原子间距。

3. 如何认识液态金属结构的“长程无序”和“近程有序”？试举几个实验例证说明液态金属或合金结构的近程有序（包括拓扑短程序和化学短程序）。

答：（1）长程无序是指液体的原子分布相对于周期有序的晶态固体是不规则的，液体结构宏观上不具备平移、对称性。

近程有序是指相对于完全无序的气体，液体中存在着许多不停“游荡”着的局域有序的原子集团

（2）说明液态金属或合金结构的近程有序的实验例证

① 偶分布函数的特征

对于气体，由于其粒子（分子或原子）的统计分布的均匀性，其偶分布函数  $g(r)$  在任何位置均相等，呈一条直线  $g(r)=1$ 。晶态固体因原子以特定方式周期排列，其  $g(r)$  以相应的规律呈分立的若干尖锐峰。而液体的  $g(r)$  出现若干渐衰的钝化峰直至几个原子间距后趋于直线  $g(r)=1$ ，表明液体存在短程有序的局域范围，其半径只有几个原子间距大小。

② 从金属熔化过程看

物质熔化时体积变化、熵变及焓变一般都不大。金属熔化时典型的体积变化  $\Delta V_m/V$  为 3%~5% 左右，表明液体的原子间距接近于固体，在熔点附近其系统混乱度只是稍大于固体而远小于气体的混乱度。另一方面，金属熔化潜热  $\Delta H_m$  约为气化潜热  $\Delta H_b$  的 1/15~1/30，表明熔化时其内部原子结合键只有部分被破坏。由此可见，金属的熔化并不是原子间结合键的全部破坏，液体金属内原子的局域分布仍具有一定的规律性。可以说，在熔点（或液相线）附近，液态金属（或合金）的原子集团内短程结构类似于固体。

③ Richter 等人利用 X 衍射、中子及电子衍射手段，对碱金属、Au、Ag、Pb 和 Tl 等熔体进行了十多年的系统研究，认为液体中存在着拓扑球状密排结构以及层状结构，它们的尺寸范围约为  $10^{-6}$ ~ $10^{-7}$  cm。

④ Reichert 观察到液态 Pb 局域结构的五重对称性及二十面体的存在，并推测二十面体存在于所

有的单组元简单液体。

⑤ 在Li-Pb、Cs-Au、Mg-Bi、Mg-Zn、Mg-Sn、Cu-Ti、Cu-Sn、Al-Mg、Al-Fe等固态具有金属间化合物的二元熔体中均被发现存在有化学短程序的存在。

#### 4. 如何理解实际液态金属结构及其三种“起伏”特征？

答：理想纯金属是不存在的，即使非常纯的实际金属中总存在着大量杂质原子。实际金属和合金的液体由大量时聚时散、此起彼伏游动着的原子团簇、空穴所组成，同时也含有各种固态、液态或气态杂质或化合物，而且还表现出能量、结构及浓度三种起伏特征，其结构相当复杂。

能量起伏是指液态金属中处于热运动的原子能量有高有低，同一原子的能量也在随时间不停地变化，时高时低的现象。

结构起伏是指液态金属中大量不停“游动”着的原子团簇不断地分化组合，由于“能量起伏”，一部分金属原子（离子）从某个团簇中分化出去，同时又会有另一些原子组合到该团簇中，此起彼伏，不断发生着这样的涨落过程，似乎原子团簇本身在“游动”一样，团簇的尺寸及其内部原子数量都随时间和空间发生着改变的现象。

浓度起伏是指在多组元液态金属中，由于同种元素及不同元素之间的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的现象。

#### 5. 根据图1-10及式(1-7)说明为动力学粘度 $\eta$ 的物理意义，并讨论液体粘度 $\eta$ （内摩擦阻力）与液体的原子间结合力之间的关系。

答：物理意义：作用于液体表面的应力 $\tau$ 大小与垂直于该平面方向上的速度梯度 $dV_x/dy$ 的比例系数。

通常液体的粘度表达式为 $\eta = C \exp(U/k_B T)$ 。这里 $k_B$ 为Boltzmann常数， $U$ 为无外力作用时原子之间的结合能（或原子扩散势垒）， $C$ 为常数， $T$ 为热力学温度。根据此式，液体的粘度 $\eta$ 随结合能 $U$ 按指数关系增加，这可以理解为，液体的原子之间结合力越大，则内摩擦阻力越大，粘度也就越高。

#### 6. 总结温度、原子间距（或体积）、合金元素或微量元素对液体粘度 $\eta$ 高低的影响。

答： $\eta$ 与温度 $T$ 的关系受两方面（正比的线性及负的指数关系）所共同制约，但总的趋势随温度 $T$ 而下降。

粘度随原子间距 $\delta$ 增大而降低，与 $\delta^3$ 成反比。

合金组元或微量元素对合金液粘度的影响比较复杂。许多研究者曾尝试描述二元合金液的粘度规律，其中M-H（Moelwyn-Hughes）模型为：

$$\eta = (X_1\eta_1 + X_2\eta_2) \left( 1 - 2 \frac{H^m}{RT} \right) \quad (1-9)$$

式中 $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $X_1$ 、 $X_2$ 分别为纯溶剂和溶质的粘度及各自在溶液中的mole分数， $R$ 为气体常数， $H^m$ 为两组元的混合热。按M-H模型，如果混合热 $H^m$ 为负值，合金元素的增加会使合金液的粘度上升。根据热力学原理， $H^m$ 为负值表明异类原子间结合力大于同类原子，因此摩擦阻力及粘度随之提高。M-H模型得到了一些实验结果的验证。

当溶质与溶剂在固态形成金属间化合物，由于合金液中存在异类原子间较强的化学结合键，合金液的粘度将会明显高于纯溶剂金属液的粘度。

当合金液中存在表面及界面活性微量元素（如Al-Si合金变质元素Na）时，由于冷却过程中微量元素抑制原子集团的聚集长大，将阻碍金属液粘度的上升。通常，表面活性元素使液体粘度降低，非表面活性杂质的存在使粘度提高。

#### 7. 过共析钢液 $\eta=0.0049\text{Pa}\cdot\text{S}$ ，钢液的密度为 $7000\text{kg}/\text{m}^3$ ，表面张力为 $1500\text{mN}/\text{m}$ ，加铝脱氧，生成密度为 $5400\text{kg}/\text{m}^3$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，如能使 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒上浮到钢液表面就能获得质量较好的钢。假如脱氧产物在1524mm深处生成，试确定钢液脱氧后2min上浮到钢液表面的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 最小颗粒的尺寸。

答：根据流体力学的斯托克斯公式：
$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{g(\rho_m - \rho_B)r^2}{\eta}$$
，式中： $v$  为夹杂物和气泡的上浮速度，

$r$  为气泡或夹杂的半径， $\rho_m$  为液体合金密度， $\rho_B$  为夹杂或气泡密度， $g$  为重力加速度。

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{v\eta}{g(\rho_m - \rho_B)}} = 1.34 \times 10^{-4} \text{ m}$$

8. 分析物质表面张力产生的原因以及与物质原子间结合力的关系。

答：表面张力是由于物体在表面上的质点受力不均所造成。由于液体或固体的表面原子受内部的作用力较大，而朝着气体的方向受力较小，这种受力不均引起表面原子的势能比内部原子的势能高。因此，物体倾向于减小其表面积而产生表面张力。

原子间结合力越大，表面内能越大，表面张力也就越大。但表面张力的影响因素不仅仅只是原子间结合力，与上述论点相反的例子大量存在。研究发现有些熔点高的物质，其表面张力却比熔点低的物质低，如 Mg 与 Zn 同样都是二价金属，Mg 的熔点为 650℃，Zn 的熔点为 420℃，但 Mg 的表面张力为 559mN/m；Zn 的表面张力却为 782mN/m。此外，还发现金属的表面张力往往比非金属大几十倍，而比盐类大几倍。这说明单靠原子间的结合力是不能解释一切问题的。对于金属来说，还应当从它具有自由电子这一特性去考虑。

9. 表面张力与界面张力有何异同点？界面张力与界面两侧（两相）质点间结合力的大小有何关系？

答：界面张力与界面自由能的关系相当于表面张力与表面自由能的关系，即界面张力与界面自由能的大小和单位也都相同。表面与界面的差别在于后者泛指两相之间的交界面，而前者特指液体或固体与气体之间的交界面，但更严格说，应该是指液体或固体与其蒸汽的界面。广义上说，物体（液体或固体）与气相之间的界面能和界面张力为物体的表面能和表面张力。

当两个相共同组成一个界面时，其界面张力的大小与界面两侧（两相）质点间结合力的大小成反比，两相质点间结合力越大，界面能越小，界面张力就越小；两相间结合力小，界面张力就大。相反，同一金属（或合金）液固之间，由于两者容易结合，界面张力就小。

10. 液态金属的表面张力有哪些影响因素？试总结它们的规律。

答：液态金属的表面张力的影响因素有：

（1）原子间结合力

原子间结合力越大，表面内能越大，表面张力也就越大。但表面张力的影响因素不仅仅只是原子间结合力，研究发现有些熔点高的物质，其表面张力却比熔点低的物质低。此外，还发现金属的表面张力往往比非金属大几十倍，而比盐类大几倍。这说明单靠原子间的结合力是不能解释一切问题的。对于金属来说，还应当从它具有自由电子这一特性去考虑。

（2）温度

液态金属表面张力通常随温度升高而下降，因为原子间距随温度升高而增大。

（3）合金元素或微量杂质元素

合金元素或微量杂质元素对表面张力的影响，主要取决于原子间结合力的改变。向系统中加入削弱原子间结合力的组元，会使表面张力减小，使表面内能降低，这样，将会使表面张力降低。

合金元素对表面张力的影响还体现在溶质与溶剂原子体积之差。当溶质的原子体积大于溶剂原子体积，由于造成原子排布的畸变而使势能增加，所以倾向于被排挤到表面，以降低整个系统的能量。这些富集在表面层的元素，由于其本身的原子体积大，表面张力低，从而使整个系统的表面张力降低。原子体积很小的元素，如 O、S、N 等，在金属中容易进入到熔剂的间隙使势能增加，从而被排挤到金属表面，成为富集在表面的表面活性物质。由于这些元素的金属性很弱，自由电子很少，因此表面张力小，同样使金属的表面张力降低。

（4）溶质元素的自由电子数目

大凡自由电子数目多的溶质元素，由于其表面双电层的电荷密度大，从而造成对金属表面压力大，而使整个系统的表面张力增加。化合物表面张力之所以较低，就是由于其自由电子较少的缘故。

11. 设凝固后期枝晶间液体相互隔绝，液膜两侧晶粒的拉应力为  $1.5 \times 10^3 \text{ Mpa}$ ，液膜厚度为  $1.1 \times 10^{-6} \text{ mm}$ ，根据液膜理论计算产生热裂的液态金属临界表面张力。

答:  $\sigma = f T/2=0.825\text{N/m}$

12. 试述液态金属充型能力与流动性间的联系和区别, 并分析合金成分及结晶潜热对充型能力的影响规律。

答: (1) 液态金属充满铸型型腔, 获得形状完整、轮廓清晰的铸件的能力, 即液态金属充填铸型的能力, 简称为液态金属充型能力。液态金属本身的流动能力称为“流动性”, 是液态金属的工艺性能之一。液态金属的充型能力首先取决于金属本身的流动能力, 同时又受外界条件, 如铸型性质、浇注条件、铸件结构等因素的影响, 是各种因素的综合反映。

在工程应用及研究中, 通常, 在相同的条件下 (如相同的铸型性质、浇注系统, 以及浇注时控制合金液相同过热度, 等等) 浇注各种合金的流动性试样, 以试样的长度表示该合金的流动性, 并以所测得的合金流动性表示合金的充型能力。因此可以认为: 合金的流动性是在确定条件下的充型能力。对于同一种合金, 也可以用流动性试样研究各铸造工艺因素对其充型能力的影响。

(2) 合金的化学成分决定了结晶温度范围, 与流动性之间存在一定的规律。一般而言, 在流动性曲线上, 对应着纯金属、共晶成分和金属间化合物之处流动性最好, 流动性随着结晶温度范围的增大而下降, 在结晶温度范围最大处流动性最差, 也就是说充型能力随着结晶温度范围的增大而越来越差。因为对于纯金属、共晶和金属间化合物成分的合金, 在固定的凝固温度下, 已凝固的固相层由表面逐步向内部推进, 固相层内表面比较光滑, 对液体的流动阻力小, 合金液流动时间长, 所以流动性好, 充型能力强。而具有宽结晶温度范围的合金在型腔中流动时, 断面上存在着发达的树枝晶与未凝固的液体相混杂的两相区, 金属液流动性不好, 充型能力差。

(3) 对于纯金属、共晶和金属间化合物成分的合金, 在一般的浇注条件下, 放出的潜热越多, 凝固过程进行的越慢, 流动性越好, 充型能力越强; 而对于宽结晶温度范围的合金, 由于潜热放出 15~20% 以后, 晶粒就连成网络而停止流动, 潜热对充型能力影响不大。但也有例外的情况, 由于 Si 晶体结晶潜热为  $\alpha\text{-Al}$  的 4 倍以上, Al-Si 合金由于潜热的影响, 最好流动性并不在共晶成分处。

13. 某飞机制造厂的一牌号 Al-Mg 合金 (成分确定) 机翼因铸造常出现“浇不足”缺陷而报废, 如果你是该厂工程师, 请问可采取哪些工艺措施来提高成品率?

答: 机翼铸造常出现“浇不足”缺陷可能是由金属液的充型能力不足造成的, 可采取以下工艺提高成品率:

(1) 使用小蓄热系数的铸型来提高金属液的充型能力; 采用预热铸型, 减小金属与铸型的温差, 提高金属液充型能力。

(2) 提高浇注温度, 加大充型压头, 可以提高金属液的充型能力。

(3) 改善浇注系统, 提高金属液的充型能力。