

铸坯成型理论

ZHUPI CHENGXING LILUN

杨 军 董 洁 张从容 编著
张朝晖 邹德宁 巨建涛



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

铸坯成型理论

杨 军 董 洁 张从容 编著
张朝晖 邹德宁 巨建涛

北 京

冶金工业出版社

2015

内 容 提 要

本书重点介绍了铸坯凝固过程的基本原理、基本现象和基本规律,内容包括连铸过程中液态金属的结构和性质、铸坯的结晶与凝固、铸坯凝固过程的传热及数学模型的建立、铸坯组织的形成和控制、铸坯的收缩及凝固过程中的气体等。此外,本书还对在连铸过程中如何提高铸坯质量做了介绍,包括如何控制连铸过程中铸坯化学成分的不均匀性、铸坯中的非金属夹杂物、铸坯裂纹及形状缺陷等,并对铸坯成型的新技术进行了总结。

本书可作为高等学校冶金工程及金属材料专业本科生的连铸课程参考教材,也可供相关专业研究生,钢铁企业、研究设计院所相关专业工程技术人员阅读及参考。

图书在版编目(CIP)数据

铸坯成型理论/杨军等编著. —北京:冶金工业出版社, 2015. 3

ISBN 978-7-5024-6203-1

I. ①铸… II. ①杨… III. ①连铸坯—成型
IV. ①TG249. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 244331 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 曾 媛 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6203-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2015 年 3 月第 1 版, 2015 年 3 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 18.75 印张; 452 千字; 288 页

68.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

连铸技术的开发与应用是钢铁工业继氧气转炉之后又一次重大技术革命，也是当代钢铁工业发展最快的技术。为适应目前中国连铸技术的研究及发展需要，经过多方努力，我们合作编写了此书。

根据铸坯成型的基本理论及特点，本书突出介绍了连铸过程的基本原理、基本现象和基本规律，包括连铸过程中液态金属的结构和性质、铸坯的结晶与凝固、铸坯凝固过程传热及数学模型的建立、铸坯组织的形成和控制、铸坯的收缩及凝固过程中的气体等内容。除此之外，对连铸过程中如何提高铸坯质量也做了介绍，包括如何控制连铸过程中铸坯化学成分的不均匀性、铸坯中的非金属夹杂物、铸坯裂纹及形状缺陷等，并对铸坯成型的新技术进行了总结。

本书由西安建筑科技大学冶金工程学院杨军、董洁、张从容、张朝晖、邹德宁、巨建涛承担主要编写工作，杨军对全书进行了统稿及审校工作。参与本书编写的人员还有中国重型机械研究院朱浪涛（第1章）和西安建筑科技大学鲁路（第6章）、胡平（第7章）、杨占林和付振坡（第9、10章）、折媛、王苗、丁畅越、卢明、康路、王劲泉。本书还得到了陕西省冶金物理化学重点学科资助，在此一并表示感谢。

本书可作为高等学校冶金工程及金属材料专业本科生的连铸课程参考教材，也可供相关专业研究生，钢铁企业、研究设计院所相关专业工程技术人员阅读及参考。本书编写过程中参考了国内外同行的文献资料，使得本书内容更加丰富详实，作者在此表示深深感谢。

由于时间紧迫，加之经验不足，本书难免有不足之处，敬请读者批评指正。

编著者
2014年12月

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	定价(元)
金属凝固原理及技术	32.00
金属凝固过程中的晶体生长与控制	25.00
连铸坯质量(第2版)	24.50
连铸坯质量控制	69.00
连铸坯质量研究	36.00
钢中缺陷的超声波定性探伤(第2版)	65.00
钢中非金属夹杂物	150.00
连铸钢坯低倍检验和缺陷图谱	80.00
现代铸钢件冶金质量控制技术	30.00
铸件缺陷和对策手册	49.00
现代连续铸钢实用手册	248.00
连铸技术(全英文版)	25.00
连续铸钢生产	45.00
连续铸钢用电磁搅拌的理论与技术	69.00
连铸电磁搅拌和电磁制动的理论及实践	36.00
新编连续铸钢工艺及设备(第2版)	40.00
连续铸钢原理与工艺	30.00
连续铸钢	30.00
连续铸钢操作与控制	39.00
连铸结晶器	69.00
连铸结晶器保护渣应用技术	50.00
连铸保护渣技术问答	20.00
连铸及连轧工艺过程中的传热分析	36.00
连铸坯在线大侧压调宽技术及其应用	28.00
现代电炉—薄板坯连铸连轧	98.00
薄板坯连铸装备及生产技术	48.00
薄板坯连铸连轧钢的组织性能控制	79.00
连铸及炉外精炼自动化技术	52.00

目 录

1 液态金属的结构和性质	1
1.1 金属的膨胀和熔化	1
1.1.1 金属的膨胀	1
1.1.2 金属的熔化	2
1.2 液态金属的结构	3
1.2.1 液态金属的结构理论	3
1.2.2 液态金属的 X 射线衍射分析	4
1.2.3 液态金属的实际结构	5
1.2.4 对液态金属结构研究的新进展	6
1.3 液态金属的性质	7
1.3.1 液态金属的黏滞性 (黏度) 及其意义	7
1.3.2 液态金属的表面张力	10
1.3.3 金属的性质与液态合金流动性的关系	14
参考文献	16
2 铸坯的结晶与凝固	17
2.1 凝固的热力学	17
2.1.1 纯金属的凝固	17
2.1.2 二元合金的稳定相平衡	19
2.1.3 溶质平衡分配系数	21
2.1.4 液—固界面成分	23
2.2 形核和界面动力学过程	24
2.2.1 均质形核	24
2.2.2 非均质形核	26
2.2.3 固—液相界面结构	27
2.2.4 晶体的长大	28
2.3 液态金属的结晶过程	31
2.3.1 晶核形成	32
2.3.2 晶核长大	33
2.4 铸坯的凝固方式	36
2.4.1 铸坯的凝固特点	36
2.4.2 钢水在结晶器中的凝固过程	38
2.4.3 铸坯的凝固结构	42

2.4.4 常见连铸机型铸坯的凝固特点	43
2.4.5 近终形连铸技术与电磁连铸技术的凝固特点	44
2.5 铸坯的凝固时间	48
参考文献	50
3 铸坯凝固传热及数学模型	51
3.1 铸坯凝固传热的特点	51
3.1.1 铸坯凝固过程的特点	51
3.1.2 铸坯凝固过程传热的特点	52
3.1.3 铸坯凝固过程热平衡	52
3.2 钢液在结晶器内的传热	55
3.2.1 凝固坯壳的形成	55
3.2.2 结晶器传热机构	59
3.2.3 结晶器内钢水热量的传出	63
3.2.4 影响结晶器传热的因素	68
3.3 二次冷却区传热	73
3.3.1 二冷区热平衡	73
3.3.2 影响二冷区传热的因素	74
3.3.3 二次冷却制度的制订原则	80
3.3.4 二次冷却的控制方法	85
3.4 铸坯凝固传热数学模型	86
3.4.1 铸坯凝固传热方程描述	87
3.4.2 差分方程的建立	90
3.4.3 计算程序	94
3.4.4 数学模型的验证与应用	96
3.5 近终形连铸的凝固传热特点	97
3.5.1 薄板坯连铸的主要特点	98
3.5.2 薄带连铸的主要特点	99
3.5.3 异型坯连铸的特点	100
3.6 非晶合金连铸凝固传热的特点	101
参考文献	102
4 铸坯组织及控制	104
4.1 铸坯典型宏观组织	104
4.1.1 铸坯典型宏观组织的形成	105
4.1.2 铸坯宏观组织结构凝固的特点	105
4.1.3 形成理论发展	106
4.2 铸坯凝固组织的控制	112
4.2.1 铸坯凝固组织对质量的影响	112

4.2.2 影响铸坯宏观组织形成的因素	113
4.2.3 凝固组织的控制	115
参考文献	122
5 铸坯的收缩	124
5.1 金属凝固收缩	124
5.2 铸坯中的缩孔和缩松	125
5.3 防止铸坯产生缩孔和缩松的途径	127
5.3.1 控制工艺参数	129
5.3.2 电磁搅拌	130
5.3.3 轻压下技术	130
5.3.4 凝固末端强冷	131
参考文献	131
6 铸坯凝固过程中的气体	132
6.1 炼钢过程中气体的溶解和排除	132
6.1.1 气体在钢液中的溶解	132
6.1.2 钢液中气体的排出	134
6.2 铸坯凝固过程中气泡的析出条件	136
6.2.1 凝固过程中气体浓度的富集	136
6.2.2 铸坯凝固过程中气体的析出条件	137
6.2.3 铸坯中气泡的形成	138
6.3 气体对连铸坯质量的影响	139
6.4 铸坯皮下气泡的特征	142
6.5 铸坯中气泡的形成原因	144
6.5.1 各因素对钢液二次氧化的影响	145
6.5.2 水蒸气的影响	149
6.6 铸坯皮下气泡的分布	150
6.7 铸坯气泡的改进措施	151
6.7.1 防止二次氧化	151
6.7.2 保护浇注质量效果	151
参考文献	153
7 铸坯化学成分的不均匀性	154
7.1 微观偏析	154
7.1.1 枝晶偏析	155
7.1.2 晶界偏析	159
7.2 宏观偏析	160
7.2.1 枝晶间液体的流动对宏观偏析的影响	160

7.2.2 正常偏析	162
7.2.3 逆偏析	164
7.2.4 V形和逆V形偏析	165
7.2.5 中心偏析	166
7.2.6 带状偏析	170
7.2.7 重力偏析	171
7.3 偏析控制	172
参考文献	173
8 铸坯中的非金属夹杂物	174
8.1 非金属夹杂物的分类、来源及对铸坯质量的影响	174
8.1.1 非金属夹杂物的分类	174
8.1.2 非金属夹杂物的来源	175
8.1.3 非金属夹杂物对铸坯质量的影响	176
8.2 连铸过程非金属夹杂物的生成	177
8.2.1 非金属夹杂物生成的热力学条件	177
8.2.2 浇注前形成的非金属夹杂物	178
8.2.3 浇注时形成的非金属夹杂物	180
8.2.4 凝固时形成的非金属夹杂物	182
8.3 非金属夹杂物的长大、分布和形状	184
8.3.1 非金属夹杂物的长大	184
8.3.2 非金属夹杂物的分布	185
8.3.3 非金属夹杂物的形状	190
8.4 非金属夹杂物的评价	191
8.4.1 非金属夹杂物的评级	191
8.4.2 非金属夹杂物的鉴定	192
8.5 连铸过程中非金属夹杂物的去除	201
8.5.1 中间包中夹杂物的去除	201
8.5.2 结晶器中夹杂物的去除	206
8.6 非金属夹杂物的控制	209
8.6.1 转炉操作过程非金属夹杂物的控制	209
8.6.2 钢包精炼过程非金属夹杂物的控制	210
8.6.3 连铸过程非金属夹杂物的控制	210
参考文献	213
9 铸坯裂纹及其他缺陷	215
9.1 铸坯表面缺陷及其控制	216
9.1.1 铸坯表面振痕及其控制	216
9.1.2 铸坯表面裂纹及其控制	219

9.1.3 表面夹渣及其解决方法	230
9.2 铸坯的内部缺陷及其控制	231
9.2.1 铸坯的中心裂纹	232
9.2.2 内部裂纹产生的原因及预防措施	232
9.3 铸坯的形状缺陷及其控制	233
9.3.1 鼓肚变形	234
9.3.2 菱形变形(脱方)	235
9.3.3 圆铸坯缺陷	236
参考文献	237
10 铸坯成型新技术	239
10.1 连铸技术的发展	239
10.2 结晶器电磁制动技术	239
10.2.1 电磁制动的原理及发展	239
10.2.2 电磁制动条件下结晶器内钢液的冶金行为	240
10.2.3 电磁制动的冶金效果	243
10.2.4 电磁制动在国内的应用研究	244
10.3 直浇道电磁搅拌技术	245
10.3.1 直浇道电磁搅拌技术的原理	245
10.3.2 直浇道电磁搅拌技术的冶金效果	246
10.3.3 直浇道电磁搅拌对铸坯凝固的影响	247
10.4 结晶器在线调宽技术	247
10.4.1 结晶器在线热态调宽原则	247
10.4.2 工艺原理及设备	248
10.4.3 结晶器调宽过程中窄边坯壳受力	249
10.4.4 宽边坯壳变形过程的受力	249
10.5 液压非正弦振动技术	250
10.5.1 非正弦振动技术研究现状	250
10.5.2 非正弦振动及其参数	251
10.5.3 非正弦振动基本参数的选择	251
10.6 双结晶器法	252
10.6.1 双结晶器的原理	252
10.6.2 双结晶器在复合材料连铸中的应用	253
10.7 INMO 结晶器和 OPTIMUM 最优化扇形段的应用	253
10.7.1 OPTIMUM 扇形段的结构	253
10.7.2 INMO 结晶器(Integral Mould 整体式结晶器)	254
10.8 动态轻、重压下技术	255
10.8.1 轻压下改善铸坯内部质量	256
10.8.2 动态轻压下冶金效果	257

10.8.3	动态轻压下设备的特点	260
10.8.4	动态轻压下技术的应用	260
10.8.5	重压下技术	261
10.9	动态二冷控制技术	261
10.9.1	二次冷却控制技术	262
10.9.2	铸坯低倍试样分析	262
10.9.3	连铸动态二冷配水技术	263
10.9.4	工程应用实践	263
10.10	电脉冲处理钢液改善铸坯凝固组织	264
10.10.1	电脉冲孕育处理的原理	264
10.10.2	电脉冲处理技术对方坯的冶金效果	265
10.10.3	电脉冲处理技术对板坯的冶金效果	266
10.11	连铸结晶器喂稀土处理	266
10.11.1	连铸结晶器喂稀土处理	266
10.11.2	连铸机结晶器喂稀土工艺的冶金效果	267
10.12	缓冷型保护渣的应用	268
10.12.1	缓冷型连铸保护渣	268
10.12.2	缓冷型保护渣的冶金效果	269
10.13	反向凝固技术	270
10.13.1	反向凝固技术的原理	270
10.13.2	反向凝固技术的冶金效果	270
10.14	连续定向凝固技术	271
10.14.1	定向凝固的原理	271
10.14.2	连续定向凝固技术研究状况	272
10.14.3	连续定向凝固技术的应用	273
10.15	半固态金属成型技术	274
10.15.1	半固态成型技术的特点	274
10.15.2	半固态金属的几种新型流变铸造技术	275
10.15.3	半固态成型技术的发展趋势	278
10.16	金属喷射成型工艺	278
10.16.1	金属喷射成型原理	278
10.16.2	喷射成型在钢铁材料方面的应用	279
10.16.3	喷射成型技术的产业化发展	282
10.17	空心铜管坯水平电磁连铸法	283
10.17.1	水平电磁连铸法的原理	283
10.17.2	电磁场对空心管坯外表面的影响	283
	参考文献	285

1 液态金属的结构和性质

凝固是液态金属转变成固态金属的过程，因而液态金属的特性必然会影响凝固过程。研究和了解液态金属的结构和性质，是分析和控制金属凝固过程必要的基础。

液体按结构和内部作用力可分为：原子液体（如液态金属、液化惰性气体）、分子液体（如极性与非极性分子液体）及离子液体（如各种简单的及复杂的熔盐）。

液体可完全占据容器的空间并取得容器内腔的形状——类似于气体，不同于固体；液体最显著的性质是具有流动性；液体不能像固体那样承受剪切应力，表明液体的原子或分子之间的结合力没有固体中的强——类似于气体，不同于固体；具有自由表面——类似于固体，不同于气体；液体可压缩性很低——类似于固体，不同于气体。

人类对液态的认识比固态和气态要肤浅得多，目前仍没有成熟的理论模型给予液体结构满意的描述。但人类对液态的研究从未间断，取得了许多瞩目的阶段性成就，特别是近二十多年来，研究者借助于现代分析方法、原子论等，并采用经典液态统计力学的各种理论探讨研究液态金属，对液态金属结构有了进一步的认识，在一定范围和程度上能定量地描述液态金属的结构和性质，对液体结构的研究有了许多新的突破。

1.1 金属的膨胀和熔化

当今社会科学技术突飞猛进，新材料层出不穷，使用量也不断增加，但迄今为止，金属材料由于其优良的使用性能和加工工艺性能，在机械工业中仍然是应用最多的材料。金属材料是指金属元素与金属元素，或金属元素与少量非金属元素所构成的，具有一般金属特性的材料。金属材料按其所含元素数目的不同，可分为纯金属（由一个元素构成）和合金（由两个或两个以上元素构成）。

1.1.1 金属的膨胀

常温下，除了汞之外，大多数金属均为固态。固体又可分晶体和非晶体，由于本书重在研究钢铁连铸铸坯相关问题，所以研究对象只针对晶体。晶体是组成原子以一定方式周期地排列在三维空间的晶格结点上，表现为长程有序，同时原子以某种模式在平衡位置上做热振动。

原子之间存在着相互作用力，即库仑引力 F_1 和库仑斥力 F_2 ，如图 1-1 所示。当原子间的距离为 R_0 时，原子受到的引力与斥力相等，故处于平衡状态。而向左和向右运动都会受到一个指向平衡位置的力的作用，于是原子在平衡位置附近做简谐振动，维持晶体的固定结构。当温度升高时，原子振动能量增加，振动频率和振幅增大。以双原子模型为例，假设左边的原子被固定不动，而右边的原子是自由的，则随着温度的升高，原子间距将由 $R_0 \rightarrow R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow R_3 \rightarrow R_4$ ，原子的能量也不断升高，由 $W_0 \rightarrow W_1 \rightarrow W_2 \rightarrow W_3 \rightarrow W_4$ ，即产生膨胀，如图 1-2 所示。显然，原子在平衡位置时，能量最低；而两边能量较高，这称之为

势垒。势垒的最大值为 Q ，称之为激活能（也称结合能或键能）。势垒之间称之为势阱，原子受热时，振动频率加快，振幅增大，若其获得的动能大于激活能 Q 时，原子就能越过原来的势垒，进入另一个势阱，这样，原子处于新的平衡位置，即从一个晶格常数变成另一个晶格常数。晶体比原先尺寸增大，即晶体受热而膨胀。

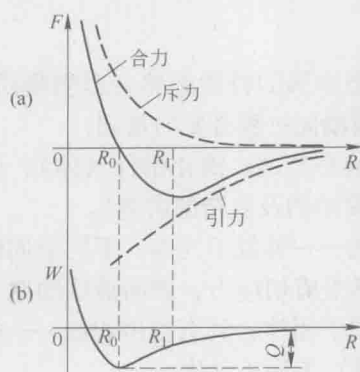


图 1-1 作用力 (a) 及能量 (b) 与原子间距的关系

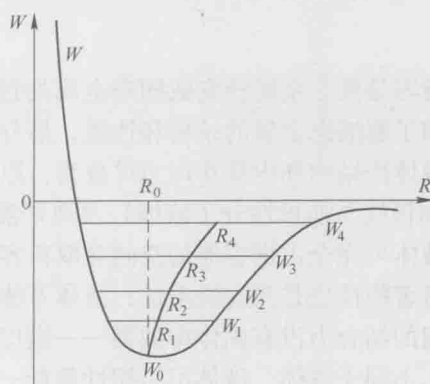


图 1-2 加热时原子间距的变化

1.1.2 金属的熔化

若对晶体进一步加热，则达到激活能值的原子数量也进一步增加；当这些原子的数量达到某一数量值时，首先，在晶界处原子跨越势垒而处于激活状态，以致能脱离晶粒的表面，而向邻近的晶粒跳跃，导致原有晶粒失去固定的形状与尺寸，晶粒间可出现相对流动，称为晶界黏性流动，此时，金属处于熔化状态。金属被进一步加热，其温度不会进一步升高，而是晶粒表面原子跳跃更频繁。晶粒进一步瓦解为小的原子集团和游离原子，形成时而集中、时而分散的原子集团、游离原子和空穴。此时，金属从固态转变为液态，体积膨胀约 3% ~ 5%，金属的其他性质，如电阻、黏性也会发生突变。在熔点温度的固态变为同温度的液态时，金属要吸收大量的热量，称为熔化潜热。

固态金属的加热熔化完全符合热力学条件。外界提供的热能，除因原子间距增大，体积膨胀而做功外，还增加体系的内能。在恒压下存在如下关系式：

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

式中 E_q ——外界提供的热能；

U ——内能；

pdV ——膨胀功；

dH ——热焓的变化，即熔化潜热。

在等温等压下，由式(1-1)得熔化时熵值的变化为：

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

dS 值的大小描述了金属由固态变成液态时，原子由规则排列变成非规则排列的紊乱程度。

1.2 液态金属的结构

从固态金属的熔化过程可看出,在熔点附近或过热度不大的液态金属中仍然存在许多的固态晶粒。其结构接近固态而远离气态,这已被大量的试验数据所证实。本章从以下几方面给予阐述,并在此基础上提出液态金属的结构模型。

液体:长程无序——不具备平移、对称性;

近程有序——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,液体结构表现出局域范围的有序性。

1.2.1 液态金属的结构理论

用物理模型,特别是数学模型定量地描述系统一直是学者们梦寐以求的,同时也是学科成熟的标志,但对于液态金属这方面的工作着手得很晚,至今仍没有一个公认的、系统的、科学的理论模型。对于液态金属的结构理论归纳如下:凝聚理论、点阵理论(包括微晶理论、空穴理论和位错理论和综合模型理论)、几何理论。

凝聚理论是将金属原子假设成稠密气体,通过修正状态方程来描述液态金属结构。向稳定分散状态的疏水性胶体溶液或悬浮液中添加电解质时,分散粒子变得不稳定而凝聚。这种凝聚是将围绕粒子的离子云(离子层或扩散双电层)的相互作用和粒子间作用的伦敦-范德华力合并到一起来考虑的,用 Derjaquin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理论,有可能进行定量的讨论。这个理论在同类粒子相互作用时虽能给予有用的知识,但若想用于讨论异类粒子间的凝聚(异凝聚)则超出了限度。关于异凝聚(Hetero-Coagulation)用到了 Derjaquin 的理论,从历史发展过程来看,异凝聚理论可看作是 DLVO 理论的发展。如果认为这个理论在特别场合下包含 DLVO 理论,则可认为异凝聚理论是更普遍的凝聚理论。不论哪种情况,胶体粒子的稳定性受双电层的相互作用和伦敦-范德华力支配的想法,逐步为多数实验所验证。无论 DLVO 理论,还是异凝聚理论,都以扩散双电层理论(Gouy-Chapman 理论)为基础。

点阵理论只简述空穴模型和综合模型。空穴模型是金属晶体熔化时,在晶体网格中形成大量的空位,从而使液态金属的微观结构失去了长程有序性。大量空位的存在使液态金属易于发生切变,从而具有流动性。随着液态金属温度的提高,空位的数量也不断增加,表现为液态金属的黏度减小。综合模型认为,液态金属是由大量不停“游动”着的原子团簇组成,团簇内为某种有序结构,团簇周围是一些散乱无序的原子。这些原子簇不断地分化组合,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温度的变化而变化。

几何理论以 Bernal J D 和 King S V 提出来的无规密堆硬球模型为代表。他们假设液态金属是均质的、密度集中的、排列紊乱的原子的堆积体。其中既无晶体区域,又无大到足以容纳另一原子的空穴。其具体操作为:将几千个钢球装进一球形袋中,并尽量摇动使其充分紧实;然后将油漆浇入使钢球黏合在一起;待油漆干燥后仔细将钢球分开,统计单个钢球接触点的数目。根据统计结果就可确定该结构的平均配位数,也就是液态结构的平均配位数。研究结果发现,在紊乱密集的球堆中存在着高度致密区,这种“类晶核”就相当

于近程有序的原子集团，其他区域钢球排列是紊乱的，钢球之间有空隙，这样的结构同单原子液态金属的结构是非常类似的。

1.2.2 液态金属的 X 射线衍射分析

将 X 射线衍射运用到液态金属的结构分析上，如同研究固态金属的结构一样，可以找出液态金属的原子间距和配位数；从而确定液态金属同固态金属在结构上的差异。

图 1-3 所示为根据衍射资料绘制液态铝 $4\pi r^2 \rho dr$ 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一系列球体的半径， $4\pi r^2 \rho dr$ 表示围绕所选定原子的半径为 r 、厚度为 dr 一层球壳中的原子数。 $\rho(r)$ 为球面上的原子密度。直线和曲线分别表示固态铝和 700℃ 的液态铝中原子的分布规律。固态铝中的原子位置是固定的，在平衡位置做热振动，故球壳上的原子数显示出是某一固定的数值，呈现一条条的直线。每一条直线都有明确的位置和峰值（原子数），如图中直线 3 所示。若 700℃ 液态铝是理想的均匀的非晶质液体，则其原子分布为抛物线，如曲线 2 所示。而图中曲线 1 为实际的 700℃ 液体铝的原子分布情况。曲线 1 为一条由窄变宽的条带，是连续非间断的，但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。这说明原子已无固定的位置，是瞬息万变的。液态铝中的原子的排列在几个原子间距的小范围内，与其固态铝原子的排列方式基本一致，而远离原子后就完全不同于固态了，这种结构称为“微晶”。图 1-4 中所示为不同温度下液态铝内部

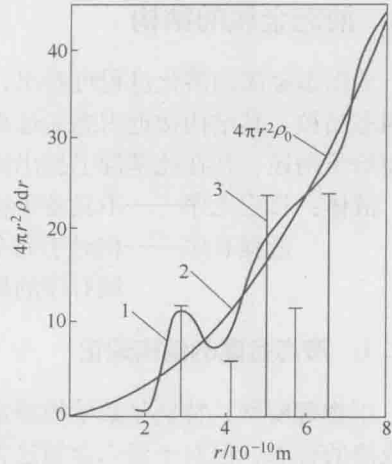


图 1-3 700℃ 时液态铝中原子分布曲线

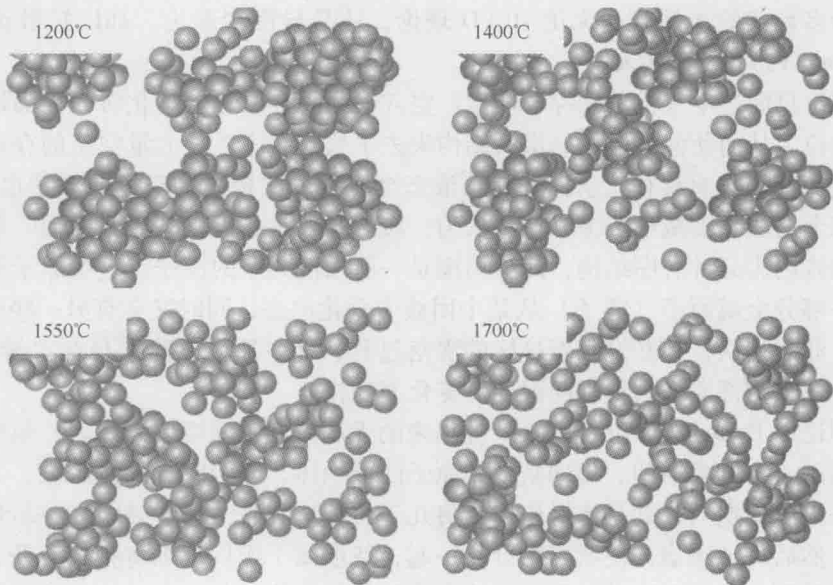


图 1-4 不同温度下铝液中的原子簇

的原子簇。液态铝的这种结构称为“近程有序、远程无序”的结构，而固态的原子结构为远程有序的结构。

表 1-1 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，原子间距无穷大。

表 1-1 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/℃	原子间距/nm	配位数	原子间距/nm	配位数
Li	400	0.324	10 ^①	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 ^②
Cd	350	0.306	8	0.297、0.330	6 + 6 ^②
Sn	280	0.320	11	0.302、0.315	4 + 2 ^②
Au	1100	0.286	11	0.288	12
Bi	340	0.332	7 ~ 8 ^③	0.909、0.346	3 + 3 ^②

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。

1.2.3 液态金属的实际结构

由以上的分析可见，纯金属的液态结构是由原子集团、游离原子、空穴或裂纹组成的。原子集团由数量不等的原子组成，其大小为 10^{-10}m 数量级，在此范围内仍具有一定的规律性，称为“近程有序”。原子集团间的空穴或裂纹内分布着排列无规则的游离的原子。这样的结构不是静止的，而是处于瞬息万变的状态，即原子集团、空穴或裂纹的大小、形态、分布及热运动的状态都无时无刻处于变化的状态。液态中存在着很大的能量起伏。

纯金属在工程中的应用极少，特别是作为结构材料，在材料成型过程中也很少使用纯金属。即使平常所说的化学纯元素，其中也包含着无数其他杂质元素。对于实际的液态金属，特别是材料成型过程中所使用的液态合金具有两个特点：一是化学元素的种类多；二是过热度不高，一般为 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 。各种元素的加入，除影响原子间的结合力外，还会发生各种物理的或化学的反应，同时在材料成型过程中还会混入一些杂质。实际的液态金属（合金）的结构是极其复杂的，但纯金属的结构原则具有普遍的意义。综合起来，实用的液态合金除了存在能量起伏外，还存在浓度起伏和结构（或称为相）起伏。三个起伏影响液态合金凝固过程，从而对产品的质量有着重要的影响。

从物质熔化过程认识液态金属的液态结构，一方面物质熔化时体积变化、熵变（及焓

变)一般均不大,见表1-2,金属熔化时典型的体积变化 $\Delta V_m/V_m$ (多为增大)为3%~5%,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;另一方面,金属熔化潜热比其汽化潜热小得多(表1-3),为1/15~1/30,表明熔化时其内部原子结合键只有部分被破坏。

表1-2 某些金属的熵值变化

金属名称	从25℃到熔点熵值的变化 $\Delta S/K \cdot K^{-1}$	熔化时的熵值变化 $\Delta S_m/K \cdot K^{-1}$	$\Delta S_m/\Delta S$	金属名称	从25℃到熔点熵值的变化 $\Delta S/K \cdot K^{-1}$	熔化时的熵值变化 $\Delta S_m/K \cdot K^{-1}$	$\Delta S_m/\Delta S$
Zn	5.45	2.55	0.47	Cu	9.79	2.30	0.24
Al	7.51	2.75	0.37	Fe	15.50	2.00	0.13
Mg	7.54	2.32	0.31				

表1-3 某些金属的熔化潜热和汽化潜热

金属	晶体结构	熔点/℃	熔化潜热 L_m /kJ·mol ⁻¹	沸点/℃	汽化潜热 L_b /kJ·mol ⁻¹	L_b/L_m	熔化体积变化/%
Al	f. c. c	660.2	10.676	2450	284.534	26.65	6.6
Au	f. c. c	1063	12.686	2966	342.522	27.0	5.19
Cu	f. c. c	1083	13.021	2595	305.636	23.47	4.2
Fe	f. c. c/b. c. c	1535	16.161	3070	354.287	21.9	0.4~4.4
Zn	h. c. p	419.5	6.698	906	116.727	17.4	6.9
Mg	h. c. p	651	9.043	1103	131.758	14.5	4.2

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,而与气体截然不同。但需要指出,在液—气临界点(T_c),液体与气体的结构往往难以分辨,说明接近 T_c 时,液体的结构更接近于气体。

1.2.4 对液态金属结构研究的新进展

单组元液体中存在着“拓扑短程序”(Topological Short-range),其研究成果主要有:

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Ti等熔体进行了十多年的系统研究,经过仔细分析结果认为,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 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ cm。

许多不同研究者发现,Sn、Ge、Ga、Si等固态具有共价键的单组元液体,原子间的共价键并未完全消失,存在着与固体结构中对应的四面体局域拓扑有序结构。

而Reichert于2000年在“Nature”撰文报道,称观察到了液态Pb局域结构的五重对称性及二十面体的存在,并推测其存在于所有的单组元简单液体。随后Spaepen总结认为,简单液体中存在着许多种五重对称性的局域结构,并称这是液体结构领域的重要结论。

合金这样的多组元液体中则可能同时存在“化学短程序”(CSRO, Chemical Short-range Ordering)。如在Li-Pb、Cs-Au、Mg-Bi、Mg-Zn、Mg-Sn、Cu-Ti、Cu-Sn、Al-Mg、Al-