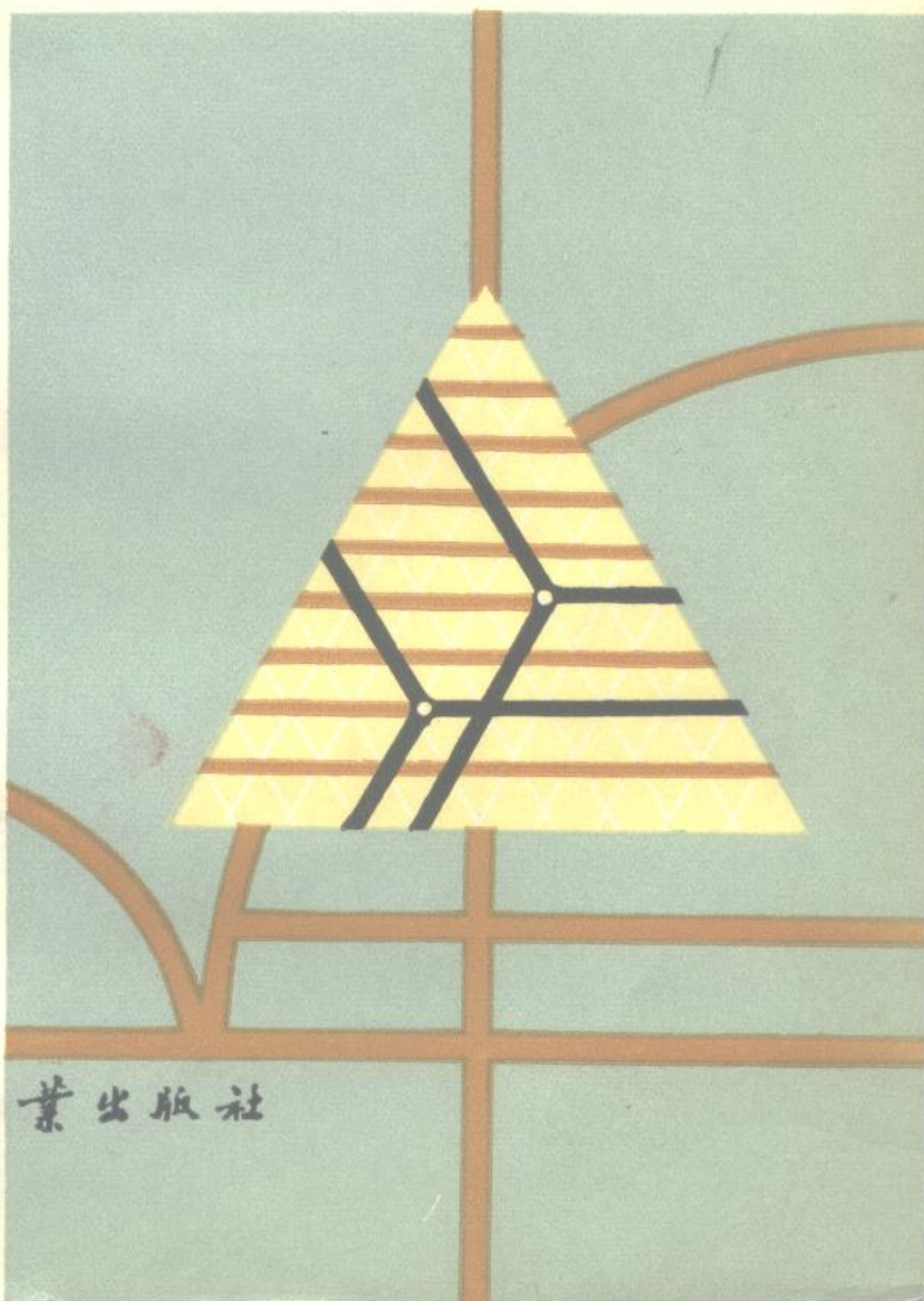


印刷鉛合金

肖道鈞 編



印刷工業出版社

印 刷 铅 合 金

肖 道 钧 编

印刷工业出版社

DA193/29

内 容 简 介

本书从介绍合金相图的基础理论出发,分析了影响印刷铅合金性能的各种因素,并联系生产实际,指出如何运用这些理论去改善印刷铅合金的组织构成,提高铅版、活字的质量。最后,还讲述了印刷铅合金的几种分析方法。

本书可做为印刷中等专业学校教学参考书,也可供从事印刷事业的技术人员及具有相当文化水平的技术工人阅读。

印刷铅合金

肖道钧

*

印刷工业出版社出版、发行

(北京复外翠微路2号)

一二〇一印刷厂印刷

•

850×1168毫米 1/32 印张: 6¹²/₃₂ 字数: 158千字

1981年10月 第一版第一次印刷

印数: 1-10,000 定价: 0.75元

统一书号: 15266·007

前 言

当前，我国凸版印刷，仍以铅版和活字版印刷为主。因此，印刷铅合金材料，在印刷用的各种金属材料中，是用量最多的一种。从事浇铸铅版和铸字的工人同志，希望有一本专门讲述印刷铅合金的书籍。为了满足这些同志的愿望，我们编辑出版了这本《印刷铅合金》。

《印刷铅合金》以凸版印刷的铅版、活字的铅合金为重点，依据合金相图的基本理论，阐述铅版、活字在成型过程中的各种性能，分析了生产中常见的浇铸缺陷的成因，提出了防止的方法。

本书作者肖道钧同志，多年来从事印刷技术教育工作。在编写中，作者既注意到本书内容的系统性和完整性，也考虑到实际的应用，力求通俗易懂。

在编写中得到湖北省印刷技校和湖北省新华印刷厂的大力支持；初稿承华中工学院化学教研室同志审阅，提出修改意见，在此表示衷心的感谢。

印刷工业出版社编辑部

目 录

第一章 金属的结晶	(1)
第一节 结晶的概念.....	(1)
第二节 金属结晶的基本规律.....	(3)
一、热分析实验与冷却曲线.....	(3)
二、金属结晶的过冷现象.....	(4)
三、金属结晶的一般过程.....	(5)
第三节 金属结晶的理论分析.....	(6)
第四节 晶核的形成与长大.....	(8)
一、晶核的形成.....	(8)
二、晶核的长大.....	(9)
第五节 结晶的速度.....	(9)
第六节 合金的结构.....	(10)
一、固溶体.....	(11)
二、金属化合物.....	(13)
第二章 二元合金相图	(15)
第一节 合金相图的一般知识.....	(15)
一、基本概念.....	(15)
二、二元合金相图的基本类型.....	(17)
第二节 二元合金相图的测定.....	(18)
一、二元合金相图的表示法.....	(18)
二、二元合金相图的绘制.....	(18)
第三节 匀晶相图.....	(21)
一、相图分析.....	(21)
二、合金结晶过程的分析.....	(22)

第四节 共晶相图	(24)
一、相图分析	(24)
二、合金平衡结晶过程的分析	(28)
第五节 包晶相图	(34)
一、相图分析	(34)
二、合金的平衡结晶过程及其组织	(35)
三、包晶转变与共晶转变的比较	(39)
第六节 相图的基本规律和使用方法	(40)
一、二元合金相图遵循的基本规律	(41)
二、二元合金相图的分析方法	(43)
三、应用相图时需注意的几点	(45)
第三章 印刷铅合金中二元系合金的分析	(47)
第一节 铅——锡合金相图的分析	(47)
一、相图分析	(48)
二、合金的平衡结晶及其组织	(49)
三、合金组织与含锡量的关系	(54)
第二节 铅——铋合金相图的分析	(55)
一、相图分析	(56)
二、合金的平衡结晶及其组织	(57)
三、合金组织与含铋量的关系	(61)
第三节 锡——铋合金相图的分析	(62)
一、相图分析	(63)
二、合金的平衡结晶及其组织	(64)
第四节 杠杆定律及其应用	(66)
一、平衡相成分的确定	(67)
二、两个平衡相相对重量的确定	(67)
三、应用杠杆定律的步骤	(68)
第四章 三元合金相图	(75)
第一节 三元合金相图的一般知识	(75)

第二节	三元合金的成分表示法	(77)
一、	直角座标表示法	(77)
二、	成分三角形表示法	(78)
第三节	三元共晶相图	(82)
一、	相图的建立	(83)
二、	相图分析	(83)
三、	空间图区分析	(86)
第四节	三元合金相图的投影图及其应用	(90)
一、	等温截面图	(91)
二、	直线定律	(95)
三、	投影图及其应用	(96)
第五节	合金结晶过程的分析	(97)
第五章	印刷铅合金相图的分析	(101)
第一节	印刷铅合金相图的建立	(101)
第二节	印刷铅合金相图的分析	(103)
一、	相图中各有关的点	(103)
二、	相图中各有关的线	(104)
三、	相图中各有关的面	(104)
四、	相图中空间图形的组成分析	(105)
第三节	等温截面及其投影图	(106)
一、	等温截面	(107)
二、	投影图	(108)
第四节	典型合金结晶过程的分析	(110)
第五节	直线定律在印刷铅合金中的应用	(114)
第六章	印刷铅合金性能与相图的关系	(117)
第一节	印刷铅合金的基本知识	(118)
一、	铅、锑、锡各元素的基本性质	(118)
二、	铅、锑、锡在印刷铅合金中的作用	(119)
第二节	印刷铅合金晶粒大小及其控制	(120)

一、影响晶粒大小的因素·····	(120)
二、细化晶粒的方法·····	(120)
第三节 印刷铅合金比重偏析的分析·····	(123)
一、影响比重偏析的因素·····	(123)
二、铅版、活字中的比重偏析·····	(125)
三、防止比重偏析的方法·····	(126)
第四节 铅版、活字的凝固和收缩·····	(128)
一、铅版、活字的凝固·····	(128)
二、合金收缩的基本知识·····	(134)
三、铅版、活字的收缩·····	(138)
四、铅版、活字收缩缺陷及其影响·····	(141)
五、铅版、活字收缩与相图的关系·····	(144)
第五节 印刷铅合金的流动性能·····	(144)
一、液态合金充型能力的一般知识·····	(145)
二、影响合金流动性的因素·····	(146)
三、印刷铅合金的流动性能与相图的关系·····	(149)
第六节 印刷铅合金的硬度·····	(151)
一、合金的硬度与相图的关系·····	(152)
二、Pb-Sb、Pb-Sn、Sn-Sb 合金的硬度 ·····	(153)
三、印刷合金的硬度与相图的关系·····	(155)
第七节 铅版、活字中气孔的形成及影响因素·····	(157)
一、铅版、活字中气孔的形成·····	(157)
二、铅版、活字中气孔的防止方法·····	(160)
第八节 铅版、活字性能综合分析·····	(160)
第七章 其它成分对印刷铅合金性能的影响·····	(162)
第一节 铜对印刷铅合金的影响·····	(162)
一、铜对合金偏析的影响·····	(162)
二、铜对合金熔点的影响·····	(163)
三、铜对合金硬度的影响·····	(164)

四、铜对合金流动性的影响·····	(165)
第二节 锌对印刷铅合金的影响·····	(165)
一、锌对合金组织的影响·····	(165)
二、锌对合金流动性及其它性能的影响·····	(166)
第三节 铋在印刷铅合金中的作用·····	(166)
第八章 印刷铅合金成分分析法及其它·····	(168)
第一节 快速分析法·····	(169)
一、热分析法基本知识·····	(169)
二、热分析方法和步骤·····	(173)
三、典型成分合金冷却曲线·····	(175)
第二节 化学分析法·····	(178)
一、铅的分析·····	(178)
二、锑的分析·····	(180)
三、锡的分析·····	(181)
四、铜的分析·····	(183)
五、铁、锌、铜的定性分析·····	(185)
第三节 金相分析法·····	(186)
第四节 经验判别法·····	(189)
一、成分断面判别法·····	(189)
二、硬度检查法·····	(189)
三、脆性检查法·····	(190)
第五节 印刷铅合金的配制与调整·····	(190)
一、印刷铅合金的配制·····	(190)
二、印刷铅合金成分的调整·····	(191)
第六节 铅灰的形成及其影响因素·····	(192)
一、铅灰的形成·····	(192)
二、影响铅灰的因素·····	(193)

第一章 金属的结晶

金属制件的加工，除了少量的粉末冶金产品以外，一般都需要经过熔炼和浇注的过程。有的是将金属熔炼之后浇成铸锭，然后加工制成各种形状和材料供给使用；有的是将金属重熔后浇入铸型，直接铸成各种形状的制件。印刷工业上浇铸铅版和浇铸铅字的过程(亦称活字)，就是属于直接铸成制件的过程。

不论是金属的浇铸或者是重熔，都有一个从液态转变为固态或由固态转变为液态的结晶过程。物质由液态转变为固态的过程称为“凝固”。而所有金属和合金，在固态时一般都是晶体，因此，液态金属冷至熔点以下时转变为固态晶体的凝固过程称为结晶。

我们知道，金属由液态而形成的固态结晶组织，与铸件的各种性能有密切的关系。它不仅影响铸件的加工性能，还影响铸件的使用性能。

总之，金属材料的各种性能与金属固态组织有重要的关系，而固态组织的形成，则受金属结晶的直接影响。因此，为了获得良好的金属制件，必须了解金属从液态变为固态晶体的基本规律。比如，金属是如何结晶的？结晶过程遵循什么规律？金属结晶受哪些因素的影响？等等。

工业上使用的金属绝大多数是合金。印刷工业上使用的“铅版”、“铅字”、“铅空”、“铅条”等就是用铅的合金浇铸而成的。由于纯金属的结晶过程和合金的结晶过程，基本上遵循着同样的规律，为此，本章从纯金属的结晶开始，由浅入深地进行讨论。

第一节 结晶的概念

前面提到，物质从液体状态转变为晶体状态的过程称为结晶，

这是从物质的宏观上来说的。如果深入一步来看，也就是说从物质的内部结构或物质的内部原子排列情况来看，所谓结晶，就是原子从不规则排列状态(液态)过渡到规则排列状态(晶体状态)的过程。实际上液体状态下原子的排列并不是完全没有规则的，而是存在着所谓“近程有序”，即在许多微观的小体积内可以存在着规则的排列，这是极不稳定的，每一个规则排列的原子集团只在一瞬间产生，接着就消失。但整个宏观体积的液体金属，则在每一瞬间都存在着许多近程有序的原子集团。

金属的固态是晶体。从物质的内部原子排列情况来看，其原子在较大范围内呈规则的排列。固态金属的这种结构特征称为“远程有序”。若将固态金属加热熔化，固态金属中的“远程有序”结构便受到破坏，出现原子不规则排列现象。但由于原子不断地运动，以及原子之间的相互吸引，因此在液态金属中的某些局部区域和微小的体积内，仍然有可能呈现原子的规则排列，即近程有序。

而液态金属的结晶过程，实质上就是使具有“近程有序”结构的液体转变为具有“远程有序”结构的固体。

图 1-1 是“近程有序”和“远程有序”结构中原子排列示意图。

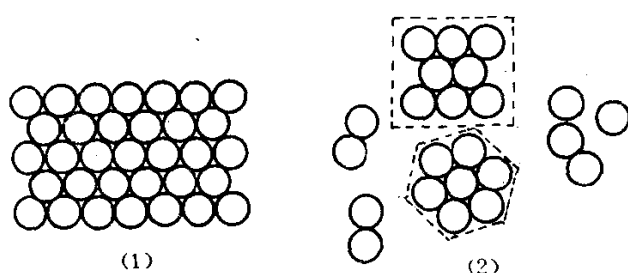


图 1-1 液态金属与固态金属结构示意图

- (1) 固态金属的“远程有序”结构
- (2) 液态金属的“近程有序”结构

我们讨论金属的结晶，其目的是要说明金属的结晶组织与其各种性能的关系。各种金属材料 and 铸件，所表现的各种性能，都是由金属的内部组织结构所决定的。平时看到的金属材料

或铸件，比如铅版、铅字，表面上似乎没有什么区别，实际上内部组织却有很大的差别。如果采用金相分析的方法，在金相显微镜下就可以看到它们的不同组织。图 1-2 是表示不同晶粒显

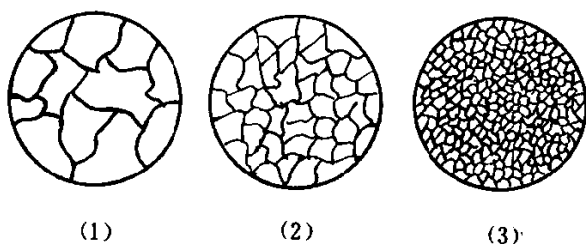


图 1-2 不同晶粒大小显微组织示意图
(1)粗晶粒 (2)中等晶粒 (3)细晶粒

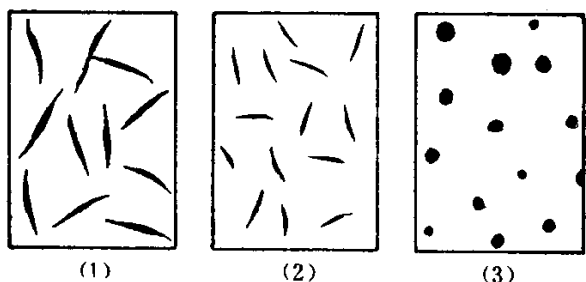


图 1-3 不同结晶组织示意图
(1)粗粒状 (2)细粒状 (3)球状

微组织示意图。

为了说明金属的结晶组织与力学性能之间的关系，下面作一个近似的实验：用三张同样大小和质量的纸，剪出如图 1-3 所示的形状，将纸的上方固定，下方挂同样重量的砝码，结果会看到粗长条状的很容易被拉断，球状的不易被拉断，细长条状一般。从这个近似的

实验说明，金属的结晶组织与力学性能有着十分密切的联系。

第二节 金属结晶的基本规律

一、热分析实验与冷却曲线

金属的结晶，可用热分析实验来测定。图 1-4 为热分析实验装置示意图，现对纯金属进行测定。

首先将纯金属加热熔化成液态，然后缓慢地冷却。在冷却过程中每隔一定的时间测量一次温度，在时间 t_1 时温度为 $T_1^\circ\text{C}$ 、时间 t_2 时温度为 $T_2^\circ\text{C}$ 、时间 t_3 时温度为 $T_3^\circ\text{C}$ ……，连接各点，便可在温度——时间座标中绘制出如图 1-5 所示的纯金属冷却曲线。

由冷却曲线可见，液态金属随着冷却时间的增长，温度不断地降低。但是，当冷却到某一温度时(比如 $T_3^\circ\text{C}$)，冷却时间虽然

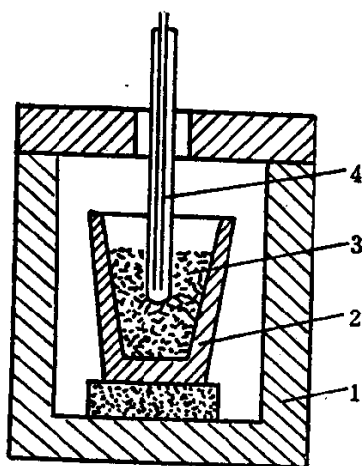


图 1-4 热分析实验装置示意图
1-电炉 2-坩埚 3-金属 4-热电偶

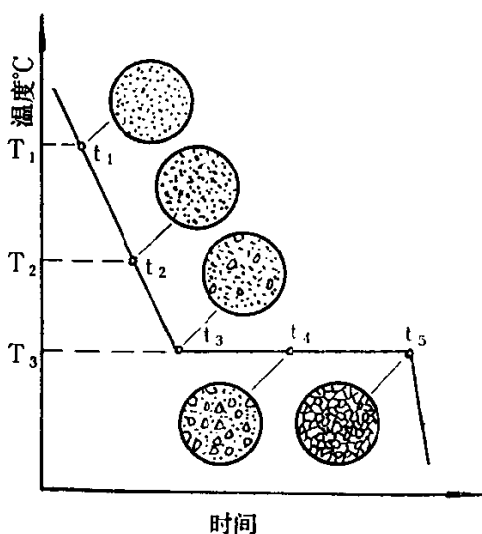


图 1-5 纯金属冷却曲线

增长，但温度并不下降，在冷却曲线上就出现了一段水平线，这段水平线所对应的温度就是纯金属进行结晶的温度(即结晶点)。

纯金属结晶时，为什么在冷却曲线上出现一段水平线？这是由于金属在结晶过程中会释放出热量，这就是结晶潜热。因此，当液态金属结晶时，结晶潜热补偿了冷却时散失在空气中的热量，使温度并不随冷却时间的增长而下降，直到金属结晶终了后（ t_5 点处），温度才会继续地下降。

二、金属结晶的过冷现象

上面讨论的是纯金属实际结晶时的冷却曲线，它与纯金属理论结晶时的冷却曲线在水平线时的温度上是有区别的。图 1-6(1)所示的曲线，为纯金属理论结晶时的冷却曲线。 T_1 就是纯金属的理论结晶温度。

但是，纯金属的实际结晶温度 T_n 总是低于温度 T_1 ，如图 1-6(2)所示。这种现象就叫做过冷现象。而 T_n 与 T_1 之间的差值 ΔT ，叫做过冷度，即

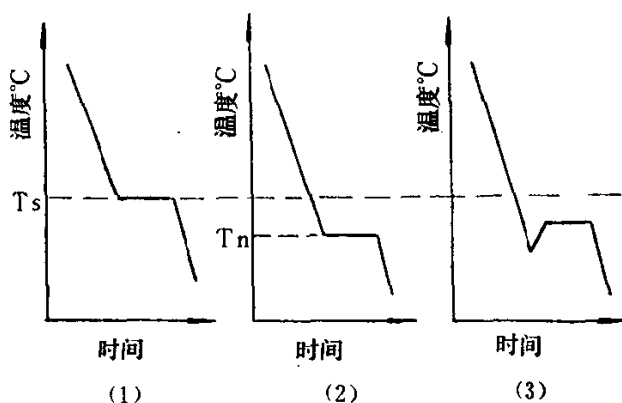


图 1-6 纯金属结晶时的冷却曲线

$$\Delta T = T_n - T,$$

实验表明，过冷度不是一个恒定值。同一金属从液态冷却时，冷却速度越大，结晶时的过冷度也越高。此外，它还和金属本性、纯度等许多因素有关。必须指出的是，实际上金属总

是在过冷的情况下结晶的，故过冷是金属结晶的必要条件。这方面的问题，在后节还要进一步地讨论。

印刷铅合金中的锑，其过冷度就很大，因此，锑在一开始结晶时，就能放出大量的潜热，使温度上升接近于 T_n 温度，然后保持在恒温直至结晶终了，如图 1-6(3)所示的曲线。

三、金属结晶的一般过程

从金属的冷却曲线可以看到，液态金属转变为固态金属时，是不可能在一瞬间完成的，它必须经历一个由小到大，由局部到整体的发展过程。也就是说，结晶过程必须经历一定的结晶时间。

从实验中可见，在这段结晶时间中，首先在液态金属中形成一些极微小的晶体(称为晶核)，然后再以它们为核心，不断地向液体中结晶长大。结晶过程就是不断形成晶核和晶核不断长大的过程。

从图 1-7 看到，结晶过程的示意情形。在结晶温度以上，金属全部为液态，液体金属中没有细微的晶体出现，见图 1-7(1)所示。当液态金属缓慢冷却到接近结晶温度时，在液体金属中开始出现少量的晶体，如图 1-7(2)所示。随着温度继续下降，已形成的晶核不断长大，同时从液态金属中又会不断地产生新的晶体、

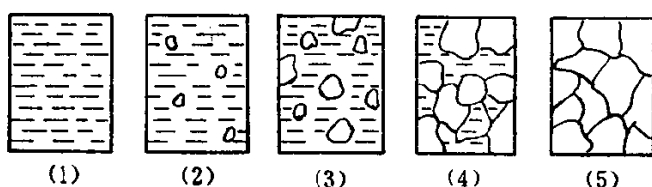


图 1-7 纯金属结晶过程示意图

又会不断地长大，液体金属中晶体越来越多，越来越大，如图 1-7(3) 所示。温度再降低时，原有的晶体不断长大，液体金

属越来越少，直到晶体彼此相互接触，液态金属全部消失为止，如图 1-7(4)、(5) 所示。

实践证明：液态金属在结晶过程中，这种成核——长大的过程，是一个普遍的规律，一切结晶的过程都不例外。

第三节 金属结晶的理论分析

液态的金属，冷却时为什么会结晶？而结晶又为什么必须在过冷的条件下进行呢？这些只能从结晶时能量的变化得到解答。

在自然界中，任何物质都具有一定的能量。人们在总结了大量的自然现象之后，得到了这样的规律：一切物质都能自发地由高能量状态向低能量状态转变。例如，热量总是从高温物体传向低温物体；重物自高处落向低处；电流由高电位流向低电位；如果没有外界条件的影响，这些过程将永远不会朝相反的方向进行的，这都是因为能量低的状态是更稳定的状态。所以，自然界中一切自发过程，总是使所研究的物质能量向降低的方向进行的。液态金属冷却时为什么会结晶，就是遵循着这一规律。

从热力学第二定律可知，物质能否在等温、等压的条件下从一种状态自发地转变到另一种状态，可用“自由能 F ”这个函数的变化来判断。

自由能 F 的物理意义，是指物质在转变过程中，用来对外界作功的那部分能量。在等温等压（在以后讨论印刷铅合金中，都是在等压的条件下进行的）的条件下，一切自发转变过程都是朝

着自由能减少的方向进行的(即 $\Delta F < 0$)。这就是说,在这个转变过程中,不需要外界对其做功,而且物质对外界做功。相反,如果这种转变的结果是使自由能增加(即 $\Delta F > 0$),则这种转变是不能自发进行的。

金属的结晶过程,是一个等温、等压的过程。因而,结晶过程只有在这样的温度条件下才能进行:在该温度下,固态金属的自由能必须小于液态金属的自由能。

关于液态金属与固态金属的自由能和温度的关系,可用图 1-8 来表示。

由图 1-8 可见,当温度高于 T_s 时,液态金属具有较低的自由能(即液态金属的自由能低于固态金属的自由能),根据一切物质都能自发地由高能量状态向低能量状态转变的规律,所以说固态金属必须自发地转变为液态金属。

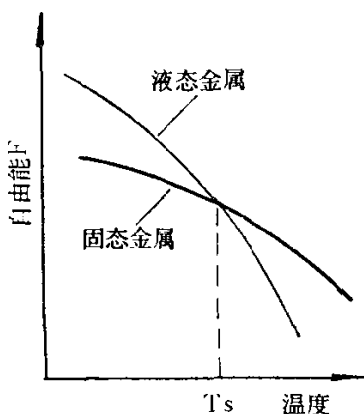


图 1-8 液态金属与固态金属自由能和温度的关系

当温度为 T_s 时(两条曲线的交点),液态金属与固态金属的自由能相等,两种状态的金属处于平衡,因而可以同时并存。 T_s 就是理论结晶温度。

当温度低于理论结晶温度 T_s 时(即有一定的过冷度),固态金属的自由能低于液态金属,这时结晶过程才能自发地进行,也就是说结晶必须在过冷的条件下进行。从图中曲线变化上看,过冷度越大,液态金属与固态金属的自由能差值也越大,则液态金属自发结晶为固态金属的倾向也就越大。

上面用自由能的变化,来判断过程变化的方向。这个原理同样适用于来判断金属及合金,其状态的变化过程应朝哪一个方向进行。对金属及合金,也往往是从转变过程中自由能的增减情况,

去判断其变化的方向。

第四节 晶核的形成与长大

一、晶核的形成

晶核的形成有两种方式，一种是均质形成核的方式，另一种是异质形成核的方式。

若依附于液态金属中某些杂质的质点，而形成晶核的叫做异质形核，或称为非自发形核。

若不依附于杂质，只依靠液态金属本身在一定过冷度的条件下，形成晶核的叫做均质形核，或称为自发形核。

实际上在液态金属中，不可能绝对没有杂质，在其中总是或多或少地含有某些固态的杂质，所以，实际金属的结晶，大都是属于异质的形核。

异质形核的过程，所遵循的规律，与均质形核基本相同。下面首先介绍均质形核。

(一)均质形核：从前面讨论过的金属的结晶概念中知道，在液态金属中，存在着许多规则排列的“近程有序”的原子集团。若在熔点温度以上，这种规则排列的原子集团的长大将使自由能增加，因而不稳定的。若在熔点温度以下，因为固相的自由能低于液相的自由能，此时液态金属中作规则排列的原子集团，就有可能稳定下来，而且能够长大成为晶核。

(二)异质形核：正因为纯金属中，不可避免地含有一定固态的杂质细小微粒，金属熔化后，这些难熔的杂质将分布于金属的液体之中。金属结晶时，晶核往往就先依附于这些杂质的表面而形成。

以上两种形核的方式，异质形核比均质形核来得容易，并且在不大的过冷度的情况下就可形核。异质形核和均质形核与过冷