

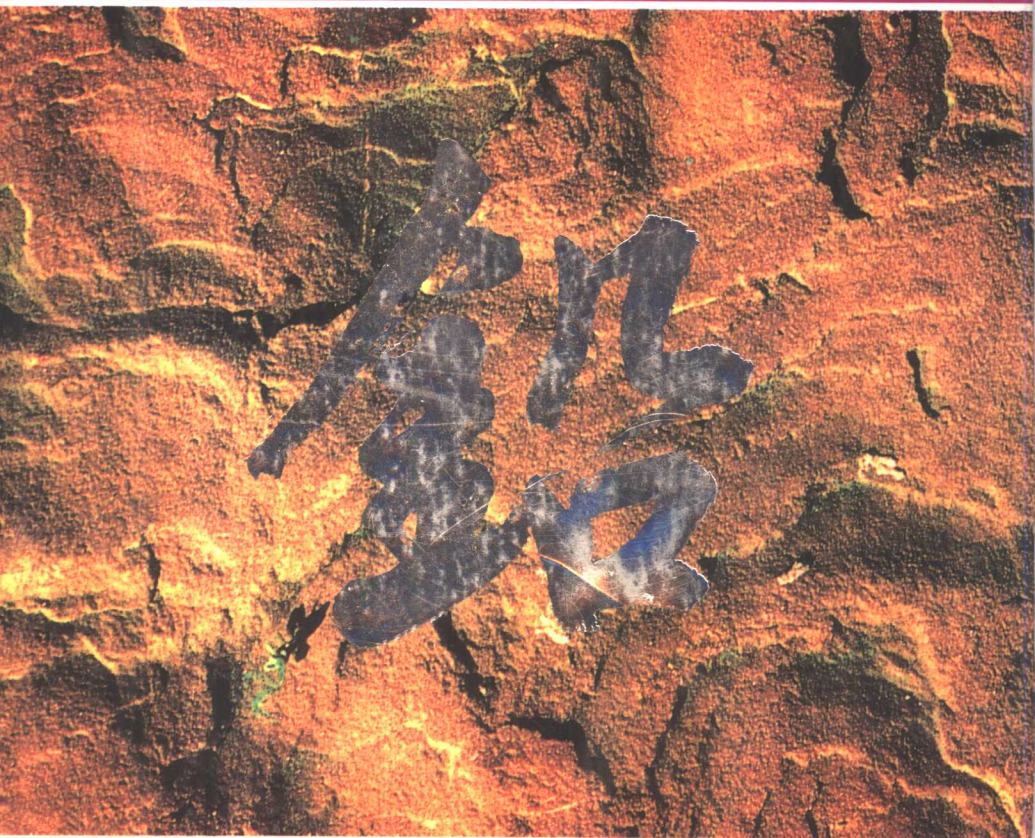


铅及铅合金

李松瑞 主编

田荣璋 主审

● 国家“九五”规划重点图书 ● ● 中南工业大学出版社 ●



内 容 提 要

本书是教授、专家、工程师集体创作的,是理论联系实际的专门著作。内容包括:铅的性质、铅的物理冶金基础;蓄电池用铅、电缆护套用铅、其他领域用的铅合金以及生产实验中的检测方法。书中对铅的再生和环境保护也给予了高度重视。

该书对从事材料科学科教学、科研和生产的工作者是一本好参考书,对材料专业大专学生和研究生是上好教材。

铅 及 铅 合 金

李松瑞 主编

田荣璋 审定

责任编辑 可 耕

*

中南工业大学出版社出版发行

湖南省地质测绘印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 16.5625 字数: 414 千字 插页: 1

1996 年 12 月第 1 版 1996 年 12 月第 1 次印刷

印数: 0001—3000

*

ISBN 7-81020-932-9/TG·023

定价: 28.00 元

本书如有印装质量问题,请直接与承印厂家联系调换

厂址: 湖南省衡阳市园艺村九号 邮编: 421008

序

铅是人类使用较早的金属之一,与铜大致始于同一历史时期。铅也是人们常见常用的金属之一,几乎家家户户都有铅的制品存在。

铅的用途广泛,在国民经济中占有一定的地位,在国济民生的各个方面均有用铅之处。

据美国矿务局报道,美国铅的消费结构是:蓄电池占 65%,汽车抗爆剂占 8%,颜料和化工产品占 7%,电气占 6%,军工(含弹药)占 5%,其他占 9%。近些年世界铅的生产量和消费量见表 1。

表 1 世界铅的生产量和消费量 单位:万吨

项 目	1988 年	1990 年	1992 年	年均递减(增)率 (%)
精铅产量	584.09	573.64	563.07	-0.74
精铅消费量	572.9	557.79	542.35	-1.1
再生铅产量	217.48	232.8	220.33	+0.26

众所周知,进入 80 年代,由于蓄电池出现了代用品;环保卫生要求越来越严格;巴塞爾公约对铅制品包装、运输作出了严格的规定;铅作为石油抗爆剂在欧美国家被禁止使用等等,影响了铅的推广使用。但有些行业,如用作核电站及各种射线的防护材料的开发;核废料处理箱的研制;液态金属磁流体发电用铅作液态金属的中间工厂,以及为延长铺路沥青寿命的稳定剂等新兴领域方兴未艾。此外,用铅隔音;用铅皮为挡板防止自然发生的氡气浸入;以铅为基础制造地震减震器,以及用于载荷水准测量的巨型铅酸电池和铅基超导体,这些虽还未进入工业应用,但前景可观。

我在从事几十年有色金属材料学科教学和科研过程中,也接触过比较大用铅项目。“文化大革命”后期,我和蔡强副教授在

研究铋锡低熔点模具合金和制造铋锡低熔点合金模具同时,开发铅基低熔点模具合金,并成功的研制出铅基低熔点合金模具(适用冲压薄板件),在株洲市第三汽车配件厂一次成功压制出泰脱拉汽车油箱,还通过了科技成果鉴定。铅基低熔点模具合金获得发明专利(专利号 10205)。这种模具合金成分为 $80\% \text{Pb} + 10\% \text{Sb} + 10\% \text{Sn}$, 熔点为 246°C , 浇注温度为 $260 \sim 280^{\circ}\text{C}$, 布氏硬度(HB)为 23, 凝固收缩率为 $1\% \sim 2\%$ 。可冲压厚度为 3mm 以下的金属薄板。一次铸造模具使用寿命平均在 3000 件以上。冲压件最大尺寸可达 $1500\text{mm} \times 1200\text{mm}$, 合金成本仅为铋锡合金的四分之一。这类制模方法, 合金可重复熔铸, 制模周期短, 适合中、小批量生产和新产品试制, 利于加快产品的更新换代。

1992 年, 某核电站需要防护运输容器。开始想从法国进口, 需 160 万法郎。该容器高约 2200mm, 内径约 $\varnothing 2000\text{mm}$, 铅层厚 60mm, 钢板作骨架, 毛坯用铅约 12t, 要求铅层中缺陷不得大于 $\varnothing 5\text{mm}$ 。我和蔡强副教授为技术顾问, 协助设计熔铸设备和工艺, 现场指导, 把法国用的 $\text{Pb} - 4\% \text{Sb}$ 合金成分改为纯铅, 提高防护性能。在某电磁铁厂, 12t 铅水, 11 分钟浇注完毕, 顺序结晶, 一次成功, 有些性能比法国产的同类产品还好些。运转 2 年后召开技术鉴定会, 我为主任委员, 参加鉴定会的 25 位专家, 对产品质量和产品性能满意。一致认为, 今后我国再也不需要进口这类产品。国产产品成本低, 这个容器仅用 60 万元人民币, 为进口法国产品的四分之一。

目前, 我国铅生产能力为 45 万吨。1992 年铅产量居世界第三位。80 年代以来铅生产自给有余, 扭转了供不应求的局面, 并开始进入国际市场。我国近年来铅生产及消费情况见表 2。

我国铅生产发展较快, 与资源丰富有关。目前保有铅金属储量 3300 万吨, 其中工业储量为 1150 万吨, 均居世界前列。世界上铅消费量年年下降, 把铅工业称为“夕阳工业”。我国是发展中国

表 2 我国铅生产及消费情况

年 代	生产量(万吨)	消费量(万吨)	自给率(%)
1988 年	24.1	25.0	96.4
1990 年	29.6	24.4	121.31
1992 年	36.2	27.7	132.13

家,对铅的需求年年有所增加。估计到 2000 年铅生产能力可达 60 万吨,其产量可望 45 万吨。2010 年铅生产能力会达到 70 万吨,产量达到 55 万吨。

铅工业的发展与铅金属固有的性质有关,如密度大,熔点低,液态铅流动性好,可塑性好,耐腐蚀,防护放射性性能好等等。这些,其他金属是无法全面替代的。但是,铅对环境污染严重,引起全世界关注。为节省国家宝贵的有色金属资源和避免铅对环境的污染,回收铅废料和废件是变废为宝,也是发展铅工业的一个重要渠道。据统计,世界再生铅占精铅产量的 40%~55%。1992 年我国再生铅产量达 4.8 万吨,占铅总产量的 13%,居再生有色金属产量的第二位,回收再生率在有色金属中居首位。虽然如此,回收的比例仍然很低,故废铅回收再生始终保持较好势头。

《铅及铝合金》这本书是学校的教授和生产、科研单位的专家,根据多年的教学、科研、生产实践,收集世界各国的有用资料编著而成的,也是铅发展至今有基础又适应客观需求而出版的,是我国第一本全面论述铅及其合金的书,填补了我国这方面的空白。对有志从事铅的教学、科研和生产的工作者以及在金属材料科学与工程专业学习的学子们是一本好的参考书。该书前半部分着重从理论角度论述铅的性质和铅及铅合金物理冶金基础。作者费尽心机详尽地介绍有关铅及铅合金的理论以及各种铅合金的相图,其数据不亚于一本手册。这对需要查找铅及铅合金热力学数据的人,给予了极大的方便。书的后半部分,用比较多的篇幅着重描写

蓄电池用铅、电缆护套用铅及其他铅合金生产的理论、工艺、经验和检测技术。这对铅及铅合金生产厂有很大的参考价值。铅的再生和环境保护,书中也给予了高度重视。

再生铅厂家成百,有大冶炼厂中设专业化车间,矿铅冶炼搭配处理废杂铅的冶炼厂(车间),重熔炼铅基合金废料生产再生铅合金的冶炼厂及小型废杂铅熔炼加工厂等。目前,我国再生铅工业技术与国外先进水平尚有差距。首先,废杂铅料的预处理分选技术落后;其次,再生铅冶炼厂规模小,工艺技术落后;第三,污染环境严重。再生有色金属缺乏统一管理,应回收和实际回收的比例很小,生产规模小,技术力量薄弱。近些年,我国废铅回收(特别是铅蓄电池回收)再生铅生产,加强了管理,进行了技术改造,再生铅生产取得了很大进展。湖北金洋冶金股份有限公司是以有色金属再生冶炼、铅基系列合金研制与生产为主的专业有色金属再生生产厂,是无污染再生铅技术“科技示范厂”。该厂参加研制的无污染再生铅技术,其主要内容是废蓄电池经预处理分选、渣泥脱硫、脱硫料还原熔炼工艺,具有综合利用水平高、金属回收率高、机械化自动化水平高、能量消耗低、生产过程无废物无污染等优点,并在国内无污染再生铅技术示范性工程的建设中这一技术在该厂首次采用。

书中很明显分成两部分,基本上是一理论、一实践,撰稿人有学者、有专家,笔调风格各有不同。其实也无需强求一致,让它即是缺点又是优点的存在着,不影响其价值。

书中介绍实际合金生产有侧重、未包罗万象,缺点是不全面,优点是重点突出。一本书不可能把有关铅及铅合金的问题都谈透,留给以后,再出新书。

田荣璋

1996年11月

前 言

铅是人类最早应用的金属之一。公元前 500 年开始,有关铅的采矿和冶金技术已出现在古希腊和罗马的著作中。希腊人和罗马人将铸造在平石板上的板铅用于制造屋顶、水管和喷水池内衬以及船体外壳的保护套。在靠近马赛的海域中曾发现了 100 英尺长的希腊沉船,其木质外壳复有铅的包套,估计年代为公元前 250 年左右。罗马人对扩大铅的应用范围作出了巨大的贡献。早在公元前 300 年,罗马已有首批渠道,将水从七英里外引入城市。这些渠道以及后来扩大的整个管道分布系统由铅制成,因而带来了对铅的更大需求。

我国是发现和应用铅的最早国家之一。商代的堆积物中已发现有铅制品,商朝的多数金属器物均为含铅低于 3% 的青铜,说明商代已有冶炼铅的能力。西周时期我国已进入青铜时代晚期,多数制品中都加有铅并通常用粘土块范铸造,在此期间也发现有白镴制品(铅—锡合金)。东周钱币含铅量达 30% ~ 36%。这一切均说明,我国灿烂的古代文明中,对铅的冶金和应用方面所作出的贡献,绝不亚于当时的西方文明。

铅的应用已持续了数千年之久,在现代技术中亦占有一席之地。特别是汽车工业的飞速发展,铅已逐渐演变成“蓄电池金属”,成为汽车工业不可或缺的材料。铅及铅合金还广泛应用于电缆护套、耐磨合金、低温钎焊料及其它低熔点合金,亦是重要的防辐射材料及减振材料。铅亦是铜合金及其它合金的重要添加元素。此外,铅的多种化合物也有着重要的工业用途。

本书主要论述铅的物理冶金基础以及各种铅合金(特别是蓄电池用铅合金)组织、性能及应用范围,对其制造工艺也作了一定

的介绍。铅的再生以及环境与保护也作了较详细的叙述。由于以前我国尚未出版过有关铅及铅合金的专著,本书出版试图填补这方面的空白。

本书作者分别来自高等院校、科研所以及生产厂家,均有从事铅及铅合金的研究及生产的多年经验。本书是在积累多年的科研成果、生产实践和广泛的国内外文献收集的基础上编写而成的,力图反映铅及铅合金的当代水平。我们的愿望是为从事有色金属材料科学与工程学科的教师、学生、现场工程技术人员提供一本有益的参考书。

本书编写和出版过程中,得到了国家教育委员会原科技司司长博士生导师左铁镛教授、中南工业大学出版社原社长兼总编辑田荣璋教授、中南工业大学材料系、湖北汽车蓄电池厂、湖北金洋冶金股份有限公司(湖北省谷城县有色金属冶炼厂)的大力支持和指导,在此表示深深的感谢。

由于作者水平有限,不当之处和错误在所难免,望读者予以赐教和指正。

李 松 瑞

1996 年 10 月

国家“九五”规划重点图书

有色金属材料丛书

《铅及铅合金》编委会

主任委员	左铁镛	
副主任委员	田荣璋	
委	左铁镛	田荣璋
	李富元	李松瑞
	黎文献	苗兴军
	朱复兴	朱松然
	龚建森	

目 录

序

前言

第一章 铅的性质及应用	李松瑞(1)
1.1 物理性质	(1)
1.2 化学性质及抗蚀性	(5)
1.3 力学性质	(9)
1.4 铅的应用及面临的挑战.....	(12)
参考文献	(14)
第二章 铅的物理冶金基础	李松瑞(15)
2.1 二元铅合金.....	(15)
2.2 三元铅合金.....	(46)
2.3 铅合金中的相.....	(78)
2.4 变形和再结晶.....	(82)
2.5 铅的强化.....	(89)
2.6 铅及其合金的蠕变	(100)
2.7 铅及其合金的疲劳强度	(116)
2.8 铅及其合金的抗蚀性能	(127)
参考文献.....	(146)
第三章 铅蓄电池用铅及其合金	贺鸿喜(148)
3.1 铅蓄电池用铅及其合金的现状和前景	(148)
3.2 铅蓄电池用铅及其合金制品的分类和 制造方法	(150)
3.3 铅及铅合金与蓄电池性能	(159)
3.4 铅合金及其铸造工艺性能	(172)

3.5	添加剂及其合金	(195)
3.6	铅合金配方评价	(245)
3.7	铅蓄电池用铅合金的配制	(267)
	参考文献	(274)
第四章	电缆护套铅合金	李松瑞(279)
4.1	铅在电缆中的应用	(279)
4.2	电缆铅护套的生产	(285)
4.3	电缆护套用铅合金	(289)
	参考文献	(303)
第五章	其它铅合金	李松瑞(304)
5.1	含铅的软钎料	(304)
5.2	含铅的滑动轴承合金	(314)
5.3	易熔合金	(325)
5.4	铅阳极	(329)
	参考文献	(331)
第六章	铅及铅合金加工材	金平安(332)
6.1	变形铅、铅合金及其应用	(332)
6.2	变形铅合金熔炼与铸锭	(335)
6.3	铅合金的塑性加工	(340)
	参考文献	(350)
第七章	铅的再生	陈和明(351)
7.1	概述	(351)
7.2	废蓄电池的预处理	(358)
7.3	废蓄电池熔炼的基本原理	(372)
7.4	废蓄电池熔炼实践	(381)
7.5	湿法冶金处理废蓄电池	(407)
	参考文献	(423)
第八章	环境与保护	王清明(425)

8.1	环境中的铅及人体吸收	(425)
8.2	铅在人体和动物中的毒理	(432)
8.3	铅工业中的防护措施	(437)
8.4	含铅废料再生过程中的污染治理	(439)
	参考文献	(450)
第九章	铅及铅合金检测技术	(451)
9.1	金相检测及热分析法	韩德伟(451)
9.2	铅及其合金的力学性能检测	韩德伟 周善初(458)
9.3	铅及其合金的耐蚀性能试验	贺鸿喜(493)
9.4	铅及其合金的成份和杂质的分析方法	贺鸿喜(498)
	参考文献	(516)

第一章 铅的性质及应用

1.1 物理性质

铅为周期表中第四族元素,原子序数为 82。在化合物中,铅为两价及四价。原子量为 207.21,为 Pb204、Pb206、Pb207 及 Pb208 同位素的混合物,不同产地的铅因同位素的比例不同,其原子量稍有差别。

纯铅的物理性质列于表 1.1^[1]。

表 1.1 纯铅的物理性质^①

序号	性质	数值
1	颜色	蓝灰色或银灰色
2	晶体结构	面心立方晶格
	晶格常数 (a)	0.4949nm(4.949Å)
	最小原子间距	0.3499nm(3.499Å)
	配位数	12
	滑移面	(111)
3	熔点	327.4℃
4	沸点	1725℃
5	密度	20℃
		熔点时的固态
		熔点时的液态

续表 1.1

	熔点附近(高于或 低于熔点)密度变 化率 dD/dt	$1.3174\text{mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{K}$
6	凝固时体积收缩	3.5 %
7	比热 25℃ 熔点时的固态 熔点时的液态 700℃	0.1278kJ/kg·K 0.1433kJ/kg·K 0.1478kJ/kg·K 0.1438kJ/kg·K
8	熔化潜热	22.98 ~ 23.38kJ/kg
9	蒸发潜热	945.34kJ/kg
10	蒸汽压 987℃ 1167℃ 1417℃ 1508℃ 1611℃	0.13kN/m ² 1.33kN/m ² 13.3kN/m ² 26.7kN/m ² 53.5kN/m ²
11	线膨胀系数 -190 ~ 19℃ 20 ~ 100℃ 20 ~ 300	$26.5 \times 10^{-6} \text{l/K}$ $29.1 \times 10^{-6} \text{l/K}$ $31.3 \times 10^{-6} \text{l/K}$
12	动力粘度 441℃ 551℃ 703℃ 844℃	2.116mN/m ² 1.700mN/m ² 1.349mN/m ² 1.185mN/m ²
13	表面张力 327℃ 350℃ 450℃	444mN/m 442mN/m 438mN/m
14	热导率 18℃ 100℃ 熔点时的固态 熔点时的液态 600 ~ 700℃	35.0W/m·K 33.8W/m·K 30.5W/m·K 24.2W/m·K 15.0W/m·K

续表 1.1

15	电导率	7.82 IACS	
16	电阻率	20℃	20.65μΩ·cm
		200℃	36.48μΩ·cm
		300℃	47.94μΩ·cm
		恰高于熔点时之液态	94.60μΩ·cm
17	电阻温度系数(0-100℃)	0.00336/K	
18	声速	18℃	1.227mm/s
19	阻尼本领(铸铅),自然对数衰减率	4.75×10 ⁻³	
20	波松比	0.44	
21	弹性模量	16.46GPa	
	切变模量	5.815GPa	
	扭转模量	5.727GPa	
22	比磁化率	18℃	-0.12×10 ⁻⁶ /g

注:① 除已标明的温度外,其余均指 20℃ 时的性能

铅的物理性质中,低熔点、高密度、低刚度以及高阻尼本领具有重要的应用价值。

铅的低熔点使其成为易溶合金、软钎焊料、印刷合金以及保险丝合金的重要组成元素。

铅的高密度对防获 x 射线及 γ 射线的危害非常有效。射线通过物质时遵循衰减定律

$$J = J_0 e^{-\mu d} \quad (1-1)$$

J/J_0 表示射线透过的分数; d 为材料厚度而 μ 为线吸收系数。 μ 为真实吸收系数 τ 及散射系数 σ 之和,即

$$\mu = \tau + \sigma \quad (1-2)$$

$$\text{其中} \quad \tau = A\rho Z^3 \lambda^3 \quad (1-3)$$

式中, A 为常数, ρ 为材料密度, Z 为原子序数, λ 为射线波长。在一定情况下,散射系数 σ 的代表值为 0.2ρ , 即为密度的函数。由于铅的原子序数及密度均高,故与其它金属相比,对射线的吸收和

散射更为强烈,有利于用作辐射线的防护材料。此外,在中子辐射条件下,铅不会成为二次放射源,因而亦可作为反应堆的防护材料之一。用作防射线的铅常为板材、铅块、铅砖、铅内衬或两钢板间的铅夹层,亦可作为铅橡皮、铅玻璃或混凝土的组成成分。

高密度、低刚度以及高阻尼本领的结合使铅成为消声及减震、防振的极好材料。图 1.1 表示各种材料的阻尼本领,由图 1.1 中可见,铅及其合金具有最好的减噪、防振能力。

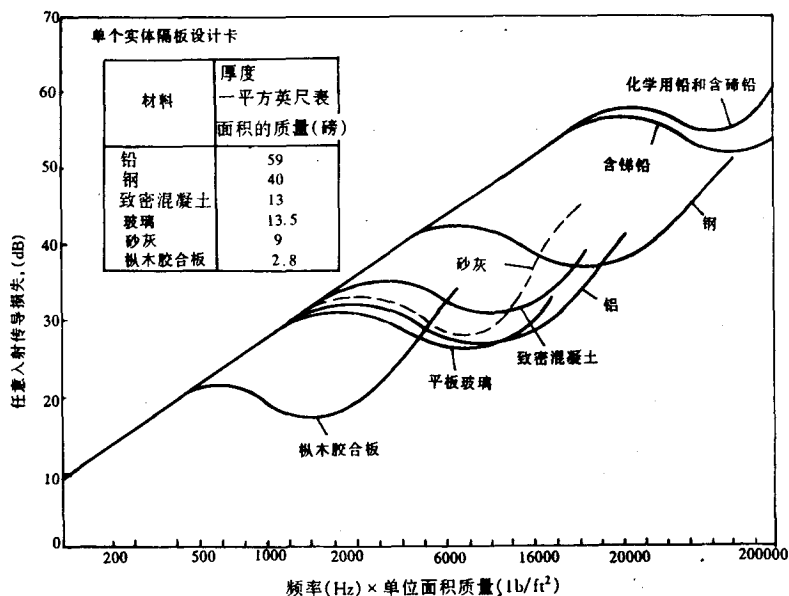


图 1.1 铅的阻尼本领与其它材料的比较

铅的低刚度以及面心立方结构特征,使其具有极高的柔度及延展性。加上其优异的自润滑性能,使铅成为轴承合金、垫料及垫

片等的优良材料。

1.2 化学性质及抗蚀性

铅在各种成分的大气、水以及常用的各种化学物质中是高度稳定的。

在干燥的空气中常温下铅不发生氧化。但在潮湿空气中,铅表面会生成 $3\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 化合物薄膜,此膜可阻碍铅在大气中进一步氧化,使铅可在常温大气下长久地保持而不腐蚀破坏。高温下,特别在熔融状态下,铅的氧化过程将逐渐加剧,生成一系列氧化物。最初生成的氧化物为 Pb_2O ,表面现虹彩,继续升温则生成 PbO ,温度达 $330\text{—}450^\circ\text{C}$ 时 PbO 转变成 Pb_2O_3 ,达 $450\text{—}470^\circ\text{C}$ 时,又转变成 Pb_3O_4 。 Pb_2O_3 及 Pb_3O_4 在高温下均可发生离解。

纯水对铅无浸蚀作用。但自然界的水均含有溶解的气体(如氧及二氧化碳)以及溶解的盐类(如硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、氯化物等)和某些有机酸,水中溶解物质可能造成铅的表面侵蚀。水溶液中的腐蚀以一种电化学过程发生。



此时,金属就以金属阳离子态于阳极处进入溶液或在阳极转变成固态化合物。在中性盐溶液中,阴极反应是还原溶解的氧。



在无氧的酸中,阴极反应为:



铅在水中的腐蚀速率与水的性质有关,在自然界水(包括海水)及工业水中,铅的表面侵蚀速率为 $2\text{—}20\mu\text{m/a}$ 。

铅及其合金在土壤中的抗蚀性良好,但由于土壤的性质不同而有所区别。在排水性良好的土壤如砂壤和砾石中腐蚀最小,在最优越的条件下铅的稳定性与在大气中类似。而在具有非常细小