

铁

王 强 编



上海科学技术出版社

目 录

第一章 鋳的一般知識	1
一、鋳矿石、矿床类型及分布	1
二、鋳的性质	4
三、鋳及其化合物的用途	15
四、工业上的鋳合金	20
第二章 从矿石中提取鋳及鉛鋳分离	30
一、从矿石中提取鋳	30
二、鉛与鋳的分离	36
第三章 金属鋳的冶炼	56
一、鋳的冶炼簡史	56
二、克劳露法	58
三、碘化物热解法	78
四、鋳的电冶法	101
五、鋳的其他冶炼方法	107
六、鋳的熔炼	112
第四章 鋳的化合物	128
第五章 鋳的分析	146
一、鋳的化学分析	146
二、鋳中杂质的化学分析	156
附 录 与鋳冶金有关的一些热力学数据	167

第一章 鋳的一般知識

一、鋳矿石、矿床类型及分布

含鋳的天然化合物可分成三类：1. 以氧化物形式存在的——单斜鋳矿；2. 以鋳的硅酸盐存在的——鋳英石；3. 以含鈦、鈮、鉭和其他元素的鋳、硅酸盐存在的——异性石、鈉鋳石、鋳鉭矿等。

鋳在地壳内的存在量比一般公认的普通金属铜、铅、镍、锌还要多(见表 1-1)，其所以被称为“稀有金属”是因为純鋳的冶炼非常困难。

表 1-1 鋳及某些元素在地壳内的存在量

元 素	重量百分比	原子百分比
鋳	0.02	0.004
鉛	1.6×10^{-3}	1.6×10^{-4}
銅	0.01	0.0036
鋅	0.005	0.0015

以鋳为其主要组分之一的矿物已知有 30 种左右(在表 1-2 中列出了 17 种含鋳矿物)，但目前最有工业意义的只有两种，即鋳英石与斜鋳石。鈳与鋳的原子结构极为近似，它們的原子半径几乎相等，故在所有含鋳的矿石中都同时含有鈳；鈳与鈦、鉭組稀土元素也常常伴生，所以含鈳多的矿石常含有鈦、鉭組稀土元素。

表 1-2 几种較重要的含鋯矿石

矿石名称	化学組成	比重	硬度	顏色	ZrO ₂ %	HfO ₂ /ZrO ₂
斜鋯石	ZrO ₂	5.5~6	6~6.5	白、紅、黃	80~98	0.02
斜鋯石	ZrSiO ₄	4.2~4.9	7.5	无、黃、綠、赤、黑、褐、紫	61~67	0.015~0.04
斜鋯石	(Ca, Fe)(Ti, Zr, Th) ₂ O ₆	4.7	5.5	黑	52	0.01~0.027
斜鋯石	鈾的鈾、鈦、鋯、鈾鹽	5.1	5~6	黑	20~30	-0.006
斜鋯石	Ca, Ce 的鈦、鋯、鈾鹽	4.8	6.5	黑、黑褐	31	
斜鋯石	Mn, Ca 等的鈾、鋯、鈾鹽	3.5	6	黃褐	12	
斜鋯石	Na ₂ O·2(Ti, Zr)O ₃ ·2SiO ₂	3.4	6	黑、紫褐	16~23	0.03
斜鋯石	Na, Ca 等的鈾、鋯、鈾鹽	3.42	5.5~6	黃、褐	20	0.003~0.015
斜鋯石	Na, Ca, Zr 的鈾鈾鹽	3~3.1	5~5.5	淡紅、褐	21	
斜鋯石	K ₂ CaZrSi ₄ O ₁₂	3.1		无	30~40	0.01
斜鋯石	H ₄ (Na ₂ , Ca)ZrSi ₃ O ₁₁	2.75	6	淡黃、黃褐	21	0.002
斜鋯石	H ₆ N ₂ Zr(SiO ₃) ₆	2.54	7	白、薄紅	22	
斜鋯石	Ca(Zr, Ti) ₂ O ₆ , 其中有 Al ₂ TiO ₆					
斜鋯石	3ZrO ₂ ·2TiO ₃ ·2H ₂ O					
斜鋯石	Na, Fe, Mn, Ca 的鈾、鈦、鈾鹽		2~3	黃綠		
斜鋯石	(Na ₂ , Ca)(Si, Zr)O ₆ , 有时含 F	3.27	5.5	紫	22	
斜鋯石	Zr, Fe, Ca, Ce, Na 等的四鈾鹽, 含 Cl, 其化学式大致为	2.9~3.0	5.5~5.5	黃褐	12	0.01
斜鋯石	(Na, Ca) ₆ ZrSi ₆ O ₁₇ (OH, Cl)			紫、紅、褐		

鉛矿床可分成下列几种类型：

- (1) 碱性火成岩中的矿床；
- (2) 花崗偉晶岩中的矿床；
- (3) 碱性偉晶岩中的矿床；
- (4) 次生矿床。

第一类矿床是霞石侵入岩，有时含鉛矿物甚多，甚至成为主要造岩矿物之一。它們含单斜鉛矿、鉛英石和异性石等岩石。在巴西圣保罗省发现有单斜鉛矿的岩石。地壳上广泛地分布着鉛作为附生矿物而存在的岩石（花崗石、閃长岩、霞石正长岩、正长岩）。

异性石的岩浆矿床发现于苏联的科拉半島、挪威、格陵兰、圭亚那和巴西。这些矿床主要是属于霞石正长岩一类的岩石，而这种岩石含异性石极为丰富，已是一种造岩矿物。目前只靠开采鉛英石和单斜鉛矿砂已能满足对鉛原料的需要，故异性石的开采便失去了經濟意义；但作为原生矿來說，它是有意義的，因为它能形成极富的次生单斜鉛矿。

第二类矿床由于其中含鉛量低，沒有工业意义。

第三类矿床——碱性偉晶岩——是有价值的，因为它极广泛地分布在霞石正长岩发育地区，可成为鉛砂矿床形成的源地。

第四类矿床是很有工业价值的矿床，巴西所产的斜鉛石便是次生矿物；二氧化鉛的富集作用与某些热带地区或富含鉛的霞石正长岩地帶的土壤形成的作用有关，可能以一种土壤硬壳出現。

世界上产鉛最多的地方是澳洲、印度、巴西、美国。1930~1939年世界鉛精矿的平均产量为4000吨，1955年約为72000吨，增加了18倍。

二、鋳的性質

1. 鋳的物理性質及機械性能

金屬鋳的理化和機械性能與其純度關係甚為密切。鋳的一般理化常數列於表 1-3 中。

表 1-3 鋳的一般理化常數

原子序數	40
原子量	91.22
原子半徑	Zr ⁰ 1.60, 1.62 埃
離子半徑	Zr ⁺⁴ 0.80, 0.89 埃
密度(在 26.4°C)	6.499 克/厘米 ³
晶體結構	α -密集六方格子 β -體心立方格子
α - β 轉變溫度	865°C
熔點	1860°C, 1845°C
沸點	2900°C 以上
熱膨脹係數	4.9 × 10 ⁻⁶ /°C
導熱率	0.040 卡/°C/厘米/秒
熱容量(25~100°C)	0.069 卡/克/°C
比熱:	
有鉛的鋳	0.067 ± 0.001 卡/克/°C(在室溫)
無鉛的鋳	0.0693 卡/克/°C(25~100°C)
焓	0.18 ± 0.08 卡/克分子/°K(在 25°C)
焓	5.0 卡/克(100°C), 12.0 卡/克(200°C) 19.2 卡/克(300°C), 26.9 卡/克(400°C) 35.0 卡/克(500°C), 43.5 卡/克(600°C)
蒸氣壓力(在 2000°C)	0.01 毫米汞柱高
(在 3600°C)	900 毫米汞柱高
電阻率(20°C)	39.7 微歐姆-厘米
電阻溫度係數	0.0044/°C(20°C)
四價鋳電化當量	0.2863 毫克/庫倫
硬度	白氏硬度 125~145(電弧澆注-克勞露法)
拉力強度	50000 磅/吋 ² (退火片-克勞露法)
屈服強度(0.2%抵消)	30000 磅/吋 ² (退火片-克勞露法)
楊氏模量	13.5 × 10 ⁶ 磅/吋 ² (退火片-克勞露法)
伸長率(在 2 吋內)	34%(退火片-克勞露法)

拉力及冲击性质：铝受冷加工后会增高其拉力强度、屈服强度、比例极限及硬度。升高铝的退火温度会逐渐减小其拉力强度(图 1-1)。在高温下的拉力性质见图 1-2。

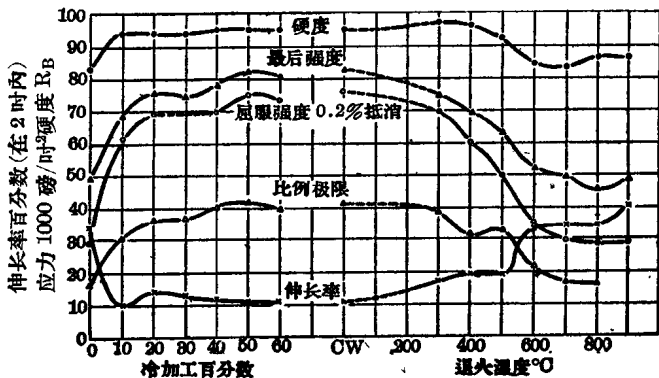


图 1-1 冷加工和退火温度对铝(电弧浇注-克劳露法)的拉力性能的影响

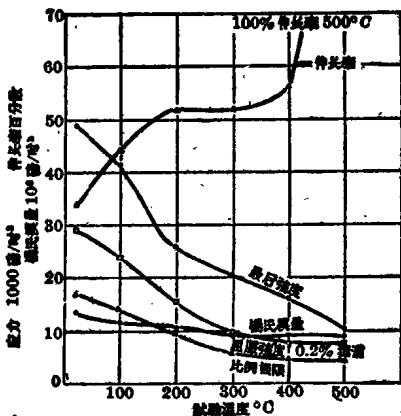


图 1-2 温度对铝(电弧浇注-克劳露法)的拉力性能的影响

图 1-3 所示为温度与三种不同类型的鋳的“V”缺口单梁試驗值之間的关系。

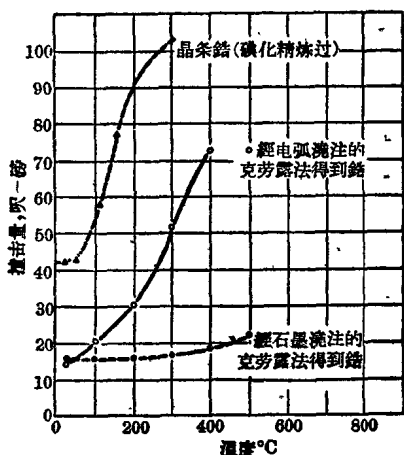


图 1-3 温度对鋳的撞击强度的影响

硬度：由碘化精炼法所得的晶条鋳硬度 (R_B) 为 25~30 (在荷重为 500 公斤时白氏硬度为 65~70)；而克勞露法所得的鋳硬度 (R_B) 为 77~80 (当荷重为 3000 公斤时白氏硬度为 140~150)。

鋳的硬度与氧含量的关系曲线见图 1-4。由图中可以看出在氧含量低时，硬度随氧含量增加迅速增高，而到达一定程度后，硬度的增高，便减缓下来。氮对鋳的硬度的影响，比氧更为激烈，然而在增加鋳的硬度时很少是添加氮的，因为添加氮会剧烈破坏鋳的耐蝕能力及抗氧化性。

关于退火温度和冷加工对克勞露鋳硬度的影响示于图 1-1 中。

潜移：胁强为 50,000 磅/吋²时，在室温下經 1000 小时产

生最低潜移率为 1%^[20]，此值与低碳钢的潜移值相比尚令人满意。但在 200°C 时，其潜移强度锐减到为室温时的一半左右，而低碳钢实际上仍维持不变。潜移强度迅速下降表明纯锆虽然具有高熔点及其他良好特性，但不适宜单独使用为结构材料。

弹性特征：锆是很不容易压缩的物质，在 10,000 公斤/平方厘米的压力下，测得其容积减量为 0.0103 和 0.0111。

泊松系数：据 M. B. 雷延德 (Reynolds) 报导为 0.83 (美国矿业局所生产的锆)、0.35 (碘化精炼后的晶条锆)。

切变模量：美国矿业局出品的锆为 5.24×10^6 磅/平方吋，碘化精炼后的晶条锆为 4.76×10^6 磅/平方吋。

晶体结构：锆的晶体结构早在 1921 年就被确定为六方晶系。兹韦克 (Zwicker)^[21] 应用电阻率测量发现有高温相的迹象。布尔格 (Burgers)^[22] 认为此相为体心立方结构， a_0 等于 3.61 kx 单位^① (在 867°C)。据特雷索 (Tresco)^[23] 报告，此相的数据如下：

$$a_0 \quad 3.2256 \pm 0.00014 \text{ kx 单位}$$

$$c_0 \quad 5.1370 \pm 0.00036 \text{ kx 单位}$$

$$c/a \quad 1.5926$$

① 1kx 单位 = 1.00202 埃。

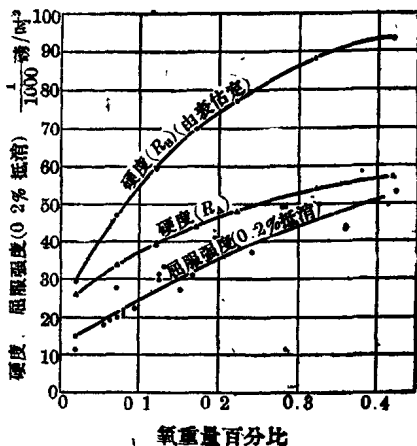


图 1-4 氧对锆的硬度和屈服强度的影响

发射系数[据博伊尔(Boer)^[10]报导]:

在 1500°K 以下, $\varepsilon_{\text{Zr}}(0.652) = 0.48$

在 1500°K 以上, $\varepsilon_{\text{Zr}}(0.652) = 0.43$

在 1500°K 以下, $\varepsilon_{\text{Zr}}(0.541) = 0.50$

在 1500°K 以上, $\varepsilon_{\text{Zr}}(0.541) = 0.46$

光电特征: 純鈳的光电极限为 3150埃^[24];光电工作函数为 3.9 电子伏特,工作函数会因氧、氮、氢的染污而降低。

2. 鈳的核性質

鈳最寶貴的核性質是它具有很小的热中子俘获橫截面,因此可作为原子反应堆的内部結構材料。反应堆級的鈳必須非常純淨,特別是要把象鉛这些易于吸收中子的杂质清除干淨。在工业規模上生产反应堆級的鈳时,必須在所有的生产工序及加工工序中严格控制条件。

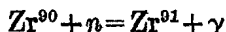
鈳原子序数为 40,天然鈳有五种同位素: Zr^{90} 、 Zr^{91} 、 Zr^{92} 、 Zr^{94} 、 Zr^{96} 。純鈳对于 2200 米/秒的中子俘获橫截面为 0.18 ± 0.02 巴^①, 散射橫截面为 8 ± 1 巴。各个同位素在天然鈳中的相对含量及俘获橫截面如下:

同位素	相对含量(%)	俘获橫截面(巴)
Zr^{90}	51.5	0.1 ± 0.07
Zr^{91}	11.2	1.5 ± 0.12
Zr^{92}	17.1	0.25 ± 0.08
Zr^{94}	17.4	0.08 ± 0.04
Zr^{96}	2.80	0.1 ± 0.1

鈳的俘获橫截面大大低于一般的結構金屬如鉄(2.43 巴)、鎳(4.5 巴)、銅(3.59 巴),略小于鋁(0.215 巴),稍高于鎂(0.059 巴)。鈳曝露于反应堆中仅显现相当小的放射性。

① 1巴 = 10^{-24} 厘米。

Zr^{90} 、 Zr^{91} 吸收中子以后成 Zr^{91} 、 Zr^{92} ，即



同样 Zr^{92} 、 Zr^{94} 、 Zr^{96} 吸收中子后分别变为 Zr^{93} 、 Zr^{95} 、 Zr^{97} ，后三个同位素不稳定，经 β -衰变（如 ${}_{40}Zr^{93} = {}_{41}Nb^{93} + {}_{-1}\beta^0$ ），半衰期分别为 5,000,000 年、65 天和 17 小时。 Zr^{95} 和 Zr^{97} β -衰变同时伴有 γ 辐射。

所有含锆矿石中都含有铪（1~3%），锆铪性质极为近似，不能用一般的方法分离。纯铪的俘获热中子横截面为 115 巴，所以未经特殊分离手续所生产出来的金属锆，俘获横截面可能增加到 1 巴或更高些。一般把含铪量低于 0.01% 的金属锆称为“反应堆级锆”或“无铪锆”，这点点铪对锆的俘获横截面影响甚小。其他一些杂质如硼、镉含量多时也会增大其俘获横截面。

3. 锆的普通化学和耐蚀性能。

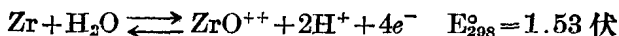
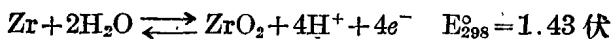
锆位居于周期表第四副族，其原子的次外层电子数为 10，最外层电子数为 2，其化合价按稳定性增大可排列成 2、3、4。锆的低价化合物不及钛的低价化合物稳定，锆的碳化物的稳定性小于钛的碳化物而大于铪、钍的碳化物。

锆、铪的原子半径及离子半径相差甚微，因此它们的化学特征极其相似，几无区别。

在水溶液中锆、铪大部分是以锆酰基 (ZrO^{++}) 及铪酰基 (HfO^{++}) 存在的，按水解倾向来说锆大于铪。两元素均易形成复盐及络合物。当它们的氯化物、溴化物、硝酸盐等溶液电解时，携带金属的离子往阴极迁移，但通电流于其硫酸盐或氟化物的溶液时，金属会在阳极近区浓集，根据研究有 $ZrO(SO_4)_2^-$ 及 ZrF_6^- 等络合离子存在。一般的说，对应的锆的络合物比铪的稳定。

两元素的氢氧化物用强碱处理时能形成偏锆酸盐及偏铪酸盐。锆、铪确定组成的氢氧化物 $M(OH)_4$ 还未被试验证实存在。

锆的价电子是 $4d^25s^2$ ，四个价电子的电离势依次为 6.92、13.97、24.0、33.8 电子伏特。锆的标准氧化电势如下^[25]：



在化学活性方面，密致金属锆是很安定的，对各种碱的稳定性比不锈钢、钛还良好，仅有少数几种无机酸能与它作用，只有氢氟酸、浓硫酸和磷酸才能破坏它，对于盐酸的耐蚀能力仅次于钽和贵金属^[26~31]。最近还有关于它能抵抗王水腐蚀的报导。

在室温下密致锆对绝大多数气体都是稳定的，温度高于 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 时它容易与氟、氯、溴、碘等相互作用，在更高的温度下会强烈地吸收氧、氮、氢及二氧化碳等气体。在真空情况下加热锆能完全赶掉所吸收的氢气，它吸收氢气的能力会由于吸收氧的增加而减弱。

粉末状态的锆是极为活泼的物质，甚至在室温下都会被氧化、自燃。因此粉末锆必须保存在水中，即使这样它也时常进行缓慢的氧化作用。

耐蚀性能：金属锆优越的性能之一，是它对很多腐蚀介质都显出了突出的耐蚀性能，与其他金属相比，在对碱及其他水溶液的耐蚀方面可按优越程度排列成：钽、锆、铌、钛、锡和钼。

表 1-5 是锆、钛、钽对某些腐蚀介质的耐蚀性能的比较。格尔夫敦 (Golden)^[32] 曾指出锆在下列各溶液中能表现出很优良的耐蚀性 (100°C 以下)：

溶液	濃度%	溶液	濃度%
SnCl ₄	24	ZnCl ₂	20
MnCl ₂	20	AlCl ₃	25
NiCl ₂	20	CaCl ₂	25
NaCl	飽和溶液	BaCl ₂	20
NH ₄ Cl	飽和溶液		

格尔敦作过一系列鋳对有机化合物和有机酸的耐蝕性能試驗，根据他的报告，表 1-4 所列各有机酸(除沸騰的二氯醋酸、三氯醋酸外)几乎都不能腐蝕鋳，草酸对鋳稍有腐蝕作用。

表 1-4

有机酸	濃度%	有机酸	濃度%
甲酸	10~90	乳酸	10~85
醋酸	5~99.5	单宁酸	25
一氯醋酸	100	草酸	0.5~25
二氯醋酸	100	酒石酸	10~50
三氯醋酸	100	檸檬酸	10~50

鋳对三氯甲烷、二氯化乙烯、三氯化乙烯、盐酸苯胺等有机化合物是完全耐腐蝕的，且无分解作用的催化效应。

鋳对各种介质的耐蝕性能与其純度有很大的关系，尤其是杂质氮的含量大时，会严重地损坏其耐蝕性能。按对鋳的耐蝕性能损坏程度来讲，氮>碳>氧。在純鋳内添加合适的合金剂会改善鋳的耐蝕性能，如鉭、鉬、錳或鋁加于鋳中能提高对盐酸的耐蝕能力，但添加的量过多时，反而会使合金的耐蝕能力降低。

純鋳对高温下水蒸汽的耐蝕能力极强，晶条鋳和克劳露(Kroll)鋳在 300°C 时靜止腐蝕試驗的結果如图 1-5 所示。

表 1-5 鋅、鈦、鈮耐蝕性能的比較

腐蝕介質	鋅	鈦	鈮
醋 酸	5%, 99.5% 60°, 100°C 优	5%, 10% 20°C 优	任何濃度 20~390°C 优
氯化鋁	20%, 50% 室溫到沸點 优	10%, 95% 100°C 优	
氫氧化鈦	28% 室溫到 100°C 优	28% 室溫 优	
王 水	18~60°C 劣	18~60°C 优	18~60°C 优
氯化鈣	20%, 30%, 50% 20°, 49°, 100°C 优	10%, 25% 35°, 100°C 优	
飽和氯水	室溫 优	室溫 优	
檸檬酸	10% 室溫到 100°C 优		
氯化銅	1~25% 35°C 劣	1~15% 35°C 优	
鉻 酸	10%, 20%, 30% 20°, 49°, 100°C 优	10% 沸騰 良	
磷 酸	10~85% 室溫到 100°C 优到差	85% 100°C 劣	85% 143~210°C 优
氯化鈉	3% 35°C 优	3% 35°C 优	
氫氧化鈉	10%, 50% 室溫到 100°C 优	10~40% 79°C 到沸騰 良	40% 100°, 110°C 劣

(續表)

腐蝕介質	鋅	鈦	鉍
酒石酸	10%, 25%, 50% 20°, 49°C 到沸騰 优	50% 35°C 优	
硫酸	10~96% 18~100°C 稀时最优良, 热濃时劣	5~65% 18~85°C 稀—优良 濃—劣	20%到濃 18~300°C 优
甲醇	99% 沸騰 优		
乙醇	95% 沸騰 优	95% 沸騰 优	
四氯化碳	100% 室溫到 49°C 优	1~99% 沸騰 优	
单宁酸	10% 室溫到沸騰 优	25% 35°C 优	
氯化高铁	2.5~20% 18~100°C 劣	1~20% 18~100°C 优	5~30% 18°C 到沸騰 优
盐酸	稀—最优良 (任何溫度) 濃—室溫 优而沸騰时劣	5% 到濃 35~100°C 劣	19% 到濃 18~100°C 优
乳酸	5~85% 沸騰 优	85% 35°C 到沸騰 优	
氯化汞	1%, 飽和 35~100°C 优	1%, 飽和 35~100°C 优	飽和 100°C 优

(續表)

腐蝕介质	鋅	鈦	鈹
硝酸	10%, 濃 18~100°C 优	5%, 濃 35~100°C 良	濃 18~85°C 优
草酸	1~25% 100°C 优	1~25% 35~100°C 劣	飽和 室溫到 96°C 优
酚	25%, 50%, 100% 20°, 49°C 到沸 优		飽和 室溫 优
氫氧化鉀	10%, 20%, 30%, 40% 室溫到 100°C 优		110°C 5%—优 40%—劣
白发烟硝酸	室溫到 71°C 良	室溫到 71°C 优	
紅发烟硝酸	室溫到 71°C 劣	室溫到 71°C 优	
一氯醋酸	100% 沸騰 优	100% 沸騰 优	
双氧水	10% 49°C 优	室溫 30% C.P. 劣	
硫酸銨	飽和 49°C 优		
硫酸鋁	10%, 30%, 沸騰 优		

注：优—每年蝕透能力小于 0.0005 吋。

良—每年蝕透能力为 0.0005~0.005 吋。

差—每年蝕透能力为 0.005~0.010 吋。

劣—每年蝕透能力大于 0.010 吋。

C. P—化学純粹試剂。

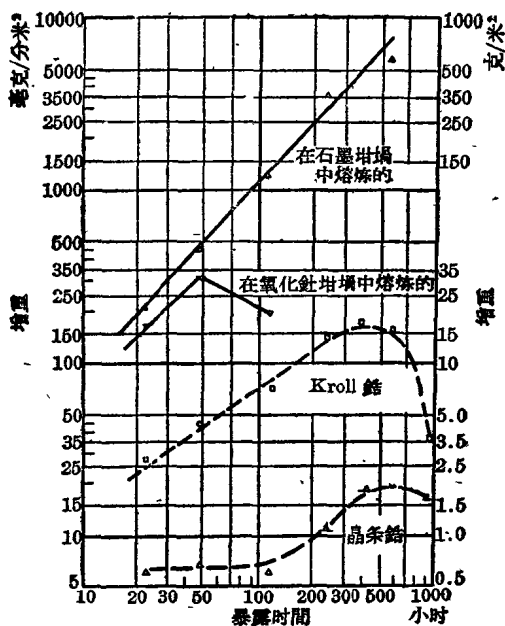


图 1-5 晶条鋅、克勞露鋅在 300°C 于蒸餾水中靜止腐蝕試驗數據

三、鋅及其化合物的用途

金屬鋅具有很多特殊優越的性質，鋅的很多合金除具有鋅本身的優良性能外，還帶有更多的優良機械性能，鋅的某些化合物及天然礦物的熔點都很高，因此鋅具有很大的用途。

下面對鋅的最重要的應用方面作一概略的敘述。

1. 原子能工程上的應用

核子工程中所應用的各種材料，除了對物理和化學性質有一定的要求外，還要求許多新的條件——核性質。僅有極少數的稀有物質或若干非常純淨的普通物質具備反應堆工程