

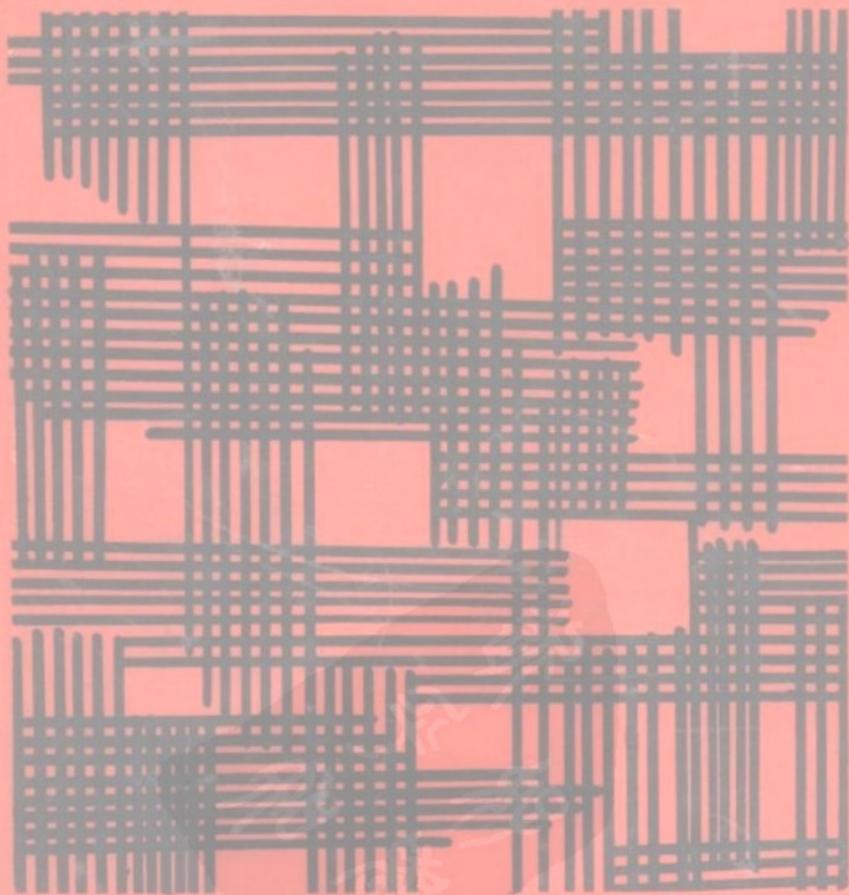


貴金屬材料學

主編 黎鼎鑫

副主編 張永俐 袁弘鳴

•有色金屬材料叢書• 中南工業大學出版社•



71.222.38
774



貴金屬材料學

主編 黎鼎鑫
副主編 張永俐
袁弘鳴



• 中南工業大學出版社 •

内 容 提 要

本书是材料科学的专著，阐述贵金属的基本性质、合金化原理及相变、材料的制造方法，涉及贵金属电接触材料、电阻材料、钎料、饰品及牙科材料、透镜材料、电子工业用浆料、贵金属化合物的合成和性质、催化剂的制造和应用、复合材料和电镀工艺方法，还介绍亚稳合金、金属间化合物和半导体气体传感器材料。本书内容比较系统而实用，适宜从事金属材料的科学的研究，工程技术和工业生产的人士阅读，对于高技术产业和大专院校相关专业的师生或许有更重要的参考价值。

湘新登字010号

贵 金 属 材 料 学

黎鼎鑫主编 张永刚副主编

责任编辑：周兴武

*

中南工业大学出版社出版发行

湖南省平江县印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本：850×1168 1/32 印张：22.875 字数：590千字

1991年11月第1版 1991年11月第1次印刷

印数：0001—2000

*

ISBN 7—81020—394—0/TG · 015

精装定价：25.00元

序 言

3k545/28

贵金属包括金、银、铂、钯、铑、铱、锇、钌8个元素。其中铂、钯、铑、铱、锇、钌统称为铂族金属。

贵金属特别是其中的铂族金属本身具有独特的物理和化学性能。贵金属合金和化学制品更具有综合的物理化学特性，并已成为现代工业和国防建设的重要材料。它们广泛地应用于航空、航天、航海、导弹、火箭、原子能、微电子技术、化学、石油化工、玻璃纤维、废气净化以及冶金工业中。

贵金属材料在仪器仪表中用作敏感元件，对仪器仪表的精度、可靠性和使用寿命起着关键和核心作用。贵金属化合物和络合物在治癌、石油化学工业中的均相络合催化、精细化学工业以及能源和生物工程中发挥重要作用。贵金属在高技术产业中的作用不同凡响，声名日起。因而人们称贵金属为“现代工业中的维生素”和“现代新金属”。

我国古代的先人们熟知金和银，商代以前就有了黄金的淘洗加工方法。春秋战国的《山海经》列举出“银之山”十处，在殷墟中出土厚度0.01mm的金箔，东周发明了“鎏金”和“金银错”技术，春秋战国时期就有金—银币。从汉代刘胜墓中出土的金缕玉衣，金丝直径0.14mm。这些史实充分说明当时黄金的加工技术很高，明末清初的科学家宋应星著的《天工开物》更系统地记载着我国有关金银的光辉知识和技术成就。

至近代，我国贵金属工业几乎没有什么发展。50年代初期，我国还没有铂族金属产业，金和银的加工除造币厂外，仅仅是小作坊规模。随后，由于科学技术研究工作逐渐发展，才开发并取得了若干重要成果。总之，我国贵金属工业从冶炼、加工、材料、废料再生回收，到分析测试等方面，经历了由无到有、由小到大、

由试制到创新的过程。目前，举凡地质勘探、综合利用、分离提纯、再生回收、压力加工、应用研究、分析测试等都有了一定的规模和基础，还建立相应的研究和生产体系，能成批生产纯金属、高纯金属、粉末、电位计绕组材料、电刷材料、电接点材料、测温材料、电阻应变材料、弹性材料、磁性材料、焊料、玻纤工业用漏板材料、坩埚材料、催化剂、化合物、浆料、氢气净化材料以及敏感技术用特殊材料等300多个品种、近3000个规格，品种和规格形成系列。还制定了我国贵金属冶炼产品、加工产品、物理性能检验和光谱化学分析等标准。

中国有色金属工业总公司贵金属科技协作组和贵金属规划组的专家们于1985年3月集会北京，讨论了我国贵金属的发展现状和前景。认为我国贵金属工业的科学的研究和生产虽有相当规模和水平，成果丰硕，但缺少有关贵金属的专门论著，有必要深入广泛收集国内外文献，进行分析、整理和总结，出版专著，供贵金属界参阅。于是上述专家们又于1985年6月在宝鸡举行工作会议，讨论和决定编写《贵金属材料学》和《贵金属的提取和精炼》两部专著，确定黎鼎鑫担任两书的主编，王永录、张永俐、袁弘鸣分别担任两书的副主编，王永立和萧德辉分别担任两书的技术编辑。嗣后议订两书的结构和聘请各章的作者，并着手写作。至1988年春完成初稿和初审工作。旋即于同年8月，贵金属科技协作组和规划组在昆明修改和审定各章之内容，1989年3月全书经主编和副主编等终审定稿。事情总是其始亦简，其毕亦钜。

《贵金属材料学》全书分12章，内容包括贵金属的基本性质，合金化原理及相变，电阻材料、钎料、饰品及牙科材料、透氢材料、复合材料、电子工业用浆料，以及贵金属化合物的合成和性质，催化剂的制造和应用，电镀工艺等，此外还编入了亚稳态合金，金属间化合物和半导体气体传感器中的贵金属材料。

本专著取材新颖、系统而实用，适宜从事金属材料、冶炼和化学制品的科学的研究、工程技术和工业生产的人员阅读，对于从

事高技术产业的人员和冶金院校的师生有更重要的参考价值。本书的出版将丰富材料科学的内容，也为读者提供特定专业范围的系统知识。我们谨向在编写过程中给予过帮助的有关人士致以真诚的谢意。书中不足之处，敬请读者指正。

黎 鼎 鑑

1989年3月于昆明

目 录

序 言	黎鼎鑫 (1)
第 1 章 贵金属的基本性质	苏明文 (1)
1.1 物理性质	(1)
1.1.1 晶体结构	(1)
1.1.2 费米面	(3)
1.1.3 核性质	(4)
1.1.4 密度	(5)
1.1.5 热学性质	(6)
1.1.6 电学性质	(15)
1.1.7 热电性质	(20)
1.1.8 超导性质	(22)
1.1.9 磁学性质	(23)
1.1.10 霍耳系数	(24)
1.1.11 光学性质	(26)
1.2 化学性质	(28)
1.2.1 原子的电子结构与化学价	(28)
1.2.2 电化学性质	(28)
1.2.3 贵金属与气体的作用	(31)
1.2.4 贵金属化合物	(38)
1.2.5 贵金属的腐蚀	(39)
1.2.6 催化性质	(42)
1.3 力学性能	(44)
1.3.1 硬度	(44)
1.3.2 强度与延伸率	(51)
1.3.3 弹性模量	(56)
1.3.4 其他机械性能	(57)
参考文献	(58)

第2章 贵金属合金化原理及相变..... 宁远涛 (60)

2.1 合金化原理.....	(60)
2.1.1 电子理论.....	(60)
(1) 金银合金化原理——电子浓度规则.....	(60)
(2) 铂族金属的合金化原理——平均族数规则.....	(68)
2.1.2 相结构.....	(73)
(1) 固溶体.....	(73)
(2) 中间相.....	(86)
2.2 固溶体合金的性质及合金元素的影响.....	(96)
2.2.1 一般性质与成分的关系.....	(96)
2.2.2 晶格常数.....	(96)
2.2.3 合金元素对力学性能的影响.....	(98)
2.2.4 合金元素对电学性能的影响.....	(102)
2.2.5 合金元素对某些特殊性能的影响.....	(109)
2.3 相变及其对性能的影响.....	(112)
2.3.1 脱溶转变与时效硬化.....	(112)
2.3.2 调幅分解.....	(118)
(1) 调幅分解热力学条件.....	(118)
(2) Au—Ni系的调幅分解.....	(121)
(3) Au—Pt系的调幅分解.....	(125)
2.3.3 无序—有序转变.....	(127)
(1) 长程有序与短程有序转变.....	(127)
(2) 有序—无序转变合金举例.....	(130)
(3) 有序化与合金性能的关系.....	(133)
(4) 近程有序和k状态.....	(136)
2.3.4 马氏体型转变.....	(139)
(1) 一般特征.....	(139)
(2) 合金系举例.....	(144)
2.4 贵金属粉末合金化原理.....	(152)
2.4.1 机械合金化.....	(152)
2.4.2 烧结合金化.....	(154)

参考文献	(165)
第 3 章 贵金属材料的制造	(170)
3.1 贵金属及其合金的熔铸	邓忠民 (170)
3.1.1 坩埚材料的选择	(170)
3.1.2 合金熔炼	(176)
3.1.3 合金铸锭	(182)
3.2 贵金属及其合金的加工	刘鹤德 (187)
3.2.1 半成品制造	(187)
3.2.2 合金加工工艺	(193)
3.3 贵金属粉末	黄炳醒 洪朝铸 (212)
3.3.1 超细粉末	(212)
3.3.2 复合粉末	(218)
3.3.3 预合金粉末	(222)
3.4 粉末冶金制品	黄炳醒 (225)
3.4.1 成型方法	(225)
3.4.2 烧结方法	(226)
3.4.3 烧结后处理	(228)
参考文献	(229)
第 4 章 电接触材料	林德仲 (231)
4.1 概述	(231)
4.2 基本理论	(232)
4.2.1 接触电阻及其影响因素	(232)
4.2.2 化学腐蚀及防护	(239)
4.2.3 接触材料的电侵蚀	(243)
4.3 断开接触材料	(251)
4.3.1 银基接点	(251)
4.3.2 金基接点	(256)
4.3.3 铂基接点	(257)
4.3.4 钽基接点	(258)
4.4 滑动接触材料	(258)

4.4.1铂基合金	(259)
4.4.2钯基合金	(259)
4.4.3金基合金	(260)
4.4.4银基合金	(261)
4.5 电镀及复合接触材料	(262)
4.5.1电镀材料	(262)
4.5.2自润滑接触材料	(266)
参考文献	(268)
第5章 电阻和测温材料	冯本政 (269)
5.1 电阻率和温度系数	(269)
5.2 电阻材料的分类和影响性能的因素	(272)
5.2.1分类	(272)
5.2.2影响电学性能的因素	(272)
5.3 精密电阻材料	(280)
5.3.1简述	(280)
5.3.2常用贵金属合金	(280)
5.4 电阻应变材料	(283)
5.4.1设计合金的基本原理	(283)
5.4.2材料特性	(285)
5.4.3应变材料的选择	(289)
5.5 电阻测温材料	(294)
5.5.1铂电阻温度计	(295)
5.5.2Rh—Fe和Pt—Co电阻温度计	(300)
5.5.3膜式铂电阻温度计	(300)
5.5.4抗辐射低温电阻温度计	(302)
5.6 热电偶材料	(304)
5.6.1基本原理	(304)
5.6.2基本要求	(307)
5.6.3热电性能	(308)
5.6.4贵金属热偶材料	(311)
参考文献	(317)

第6章 贵金属钎料	吴庆义	(320)
6.1 基本要求		(320)
6.2 钎料的分类		(322)
6.3 银钎料		(324)
6.4 金钎料		(345)
6.5 钡钎料		(354)
参考文献		(358)
第7章 饰品和牙科合金	戴松林	(359)
7.1 概述		(359)
7.2 K金冶金学基础		(362)
7.3 饰品合金		(381)
7.3.1 饰品金合金		(381)
7.3.2 白色金合金		(389)
7.3.3 焊料合金		(393)
7.4 牙科合金		(395)
7.4.1 化学性质		(395)
7.4.2 物理性能		(406)
7.4.3 实用牙科合金		(408)
参考文献		(423)
第8章 透氢、器皿、磁性和特种材料		(426)
8.1 氢气净化材料	李景臻 张海玲	(426)
8.1.1 概述		(426)
8.1.2 钡合金—氢系		(427)
8.1.3 透氢性能比较		(429)
8.1.4 研究现状		(433)
8.1.5 应用		(433)
8.2 器皿材料	张永俐	(436)
8.2.1 器皿		(436)
8.2.2 坩埚材料		(439)
8.2.3 漏板材料		(442)

8.2.4 弥散强化铂	毛忠汉 黄拔帆	(444)
8.3 磁性及弹性材料		(452)
8.3.1 磁性材料		(452)
8.3.2 弹性材料		(457)
8.4 特种材料	张永俐	(459)
8.4.1 电池电极材料		(459)
8.4.2 超导材料		(464)
8.4.3 生物医学材料		(468)
8.4.4 其它材料		(469)
参考文献		(469)
第9章 贵金属复合材料		(473)
9.1 概述	张永俐	(473)
9.2 分类		(475)
9.3 制造方法	姜斌	(478)
9.3.1 层状复合		(478)
9.3.2 粒状复合		(486)
9.3.3 弥散强化		(486)
9.3.4 纤维复合		(489)
9.4 性能及结合特性	姜斌	(490)
9.4.1 复合材料性能		(490)
9.4.2 复合界面的结合机理		(494)
9.4.3 结合力类型		(495)
9.5 应用及发展	张永俐	(496)
9.5.1 复合电接触材料的应用		(496)
9.5.2 复合电接触材料的发展		(501)
9.5.3 功能性涂层		(510)
参考文献		(513)
第10章 亚稳态、金属间化合物及传感器材料		(519)
10.1 贵金属亚稳合金	宁远涛	(519)
10.1.1 快速凝固方法与产物		(519)
10.1.2 亚稳过饱和固溶体		(520)

10.1.3	亚稳中间相.....	(525)
10.1.4	贵金属非晶态合金.....	(528)
10.1.5	亚稳合金的性质与应用.....	(536)
10.2	金属间化合物.....	宁远涛(543)
10.2.1	新型材料的后备军.....	(543)
10.2.2	金属间化合物的预测.....	(543)
10.2.3	金属间化合物的形成因素.....	(545)
10.2.4	金属间化合物的性质.....	(545)
10.2.5	金属间化合物的应用.....	(561)
10.3	半导体气体传感器中的贵金属.....	王锦芬(566)
10.3.1	概述.....	(566)
10.3.2	SnO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 系气敏传感器.....	(569)
10.3.3	氧传感器.....	(578)
10.3.4	二极管传感器.....	(583)
10.3.5	MOSFET传感器.....	(583)
10.3.6	多功能传感器.....	(584)
	参考文献.....	(585)
第11章 电子浆料和化合物.....		(588)
11.1	概述.....	洪朝铸(588)
11.2	电子工业用浆料.....	洪朝铸(591)
11.2.1	导体浆料.....	(591)
11.2.2	电阻浆料.....	(598)
11.2.3	介质浆料.....	(606)
11.3	化合物的合成和性质.....	江敦润 王锦芬(609)
11.3.1	铂的化合物.....	(609)
11.3.2	钯的化合物.....	(616)
11.3.3	铑的化合物.....	(622)
11.3.4	锇的化合物.....	(629)
11.3.5	锇的化合物.....	(633)
11.3.6	钌的化合物.....	(635)
11.3.7	金的化合物.....	(638)

11.3.8银的化合物.....	(639)
附：常见贵金属化合物系列表.....	(643)
参考文献.....	(655)
第12章 催化剂和电镀.....	(657)
12.1 贵金属催化剂.....	夏兆麒 (657)
12.1.1概述.....	(657)
12.1.2催化剂的分类.....	(660)
12.1.3催化剂的制造.....	(668)
12.1.4催化剂的应用.....	(669)
(1) 石油重整.....	(669)
(2) 石油化工.....	(671)
(3) 精细化工.....	(674)
(4) 环境保护.....	(679)
(5) 其它.....	(686)
12.2 贵金属电镀.....	骆汝简 (690)
12.2.1 镀铑.....	(690)
12.2.2 镀钯.....	(695)
12.2.3 镀铂.....	(697)
12.2.4 镀锇.....	(699)
12.2.5 镀钌.....	(701)
12.2.6 镀铱.....	(702)
12.2.7 镀金.....	(704)
12.2.8 镀银.....	(708)
参考文献.....	(712)

第1章 贵金属的基本性质

银和金位于化学元素周期表中IB族，在铜之下；铂族（钌、铑、钯、锇、铱、铂）属于VII族，位于铁、钴、镍之下。钌、铑、钯、银是第5周期元素，在贵金属中比重较小（ $10\text{--}12\text{g/cm}^3$ ）通称轻贵金属；锇、铱、铂、金是第6周期元素，在贵金属中比重较大（ $19\text{--}22\text{g/cm}^3$ ），通称重贵金属。它们都是过渡族金属。

贵金属有很强的原子键，使它们有很大的原子间力和最大的堆积密度（配位数为12），由此决定了贵金属具有特殊的物理、化学和力学性质。

1.1 物理性质

1.1.1 晶体结构

贵金属中钌、锇为密排六方结构，其他为面心立方结构。全部贵金属元素的原子配位数均为12，其原子序数、原子量、原子半径、原子体积、原子间距、晶体结构、晶体类型、晶格常数及离子半径等结构常数见表1-1^[1]。

晶格常数、原子间距与温度有关，它们随着温度升高而增加。铂族金属的晶格常数与温度的关系示于图1-1。

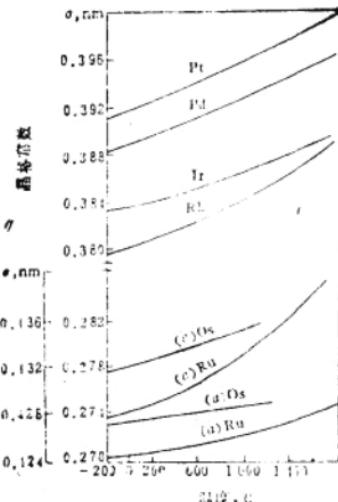


图1-1
铂族金属晶格常数与温度的关系^[1]

表 1-1 贵金属的结构常数 [1]

结构常数	钌	铑	钯	银	锇	铱	铂	金
原子序数	44	45	46	47	76	77	78	79
原子量	101.07	102.9055	106.4	107.870	190.2	192.2	195.09	196.967
离子直径 (nm)	0.124	0.130	0.128	0.226	0.130	0.130	0.128	0.274
原子直径 (nm)	0.267	0.2684	0.7453	0.288	0.270	0.2709	0.2769	0.288
原子体积 $10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$	8.177	8.286	8.859	10.27	8.419	8.516	8.095	10.20
晶格结构	密排六方	面心立方	面心立方	面心立方	密排六方	面心立方	面心立方	面心立方
晶格类型	Mg(As)	Cu(Al)	Cu(Al)	Cu(Al)	Mg(As)	Cu(Al)	Cu(Al)	Cu(Al)
晶格常数 (nm)	a 0.270 54	c 0.428 25	c/a 1.582 0	0.380 38	0.388 15	0.403 62	0.273 62	0.383 87
a	—	—	—	—	—	0.431 94	—	—
c	—	—	—	—	—	1.579 9	—	—
c/a	—	—	—	—	—	—	—	—
原子间距 (nm)	0.265 40	0.269 16	0.275 26	0.2889	0.267 69	0.271 60	0.277 62	0.2884
	0.270 73	—	—	—	0.272 98	—	—	—

金的晶格常数与温度的关系见表1-2。

表1-2 金的晶格常数与温度的关系^[1]

温 度 ℃	17	51	99	143	204
晶格常数 nm	0.407 82	0.407 89	0.408 30	0.408 54	0.408 88
温 度 ℃	245	320	336	390	425
晶格常数 nm	0.409 15	0.409 53	0.409 72	0.410 06	0.410 33

1.1.2 费米面

晶体中的原子存在状态不同于单个原子的存在状态。各个原子在彼此连接的情况下，晶体的结构决定了冲宽能带(布里渊区)的各个能级的形状。

费米面是准势空间的等能面，这个准势空间的等能面有的充满电子能态，有的未充满电子能态。金属的费米面的形状和拓扑特征取决于原子平面对电子波的干涉(布喇格—马立夫反射)和价电子数。

基于一系列物理性能实验，建立的贵金属费米面的状态密度示于图1-2。

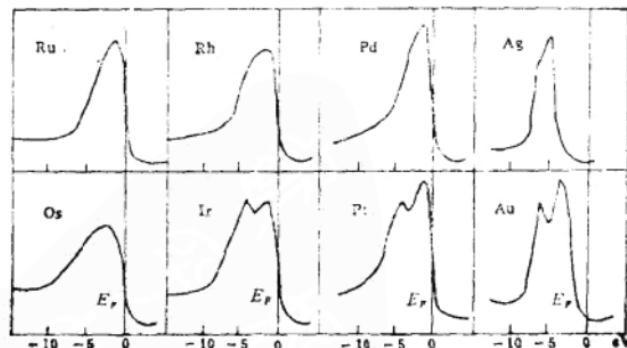


图1-2 贵金属费米面的状态密度^[1]