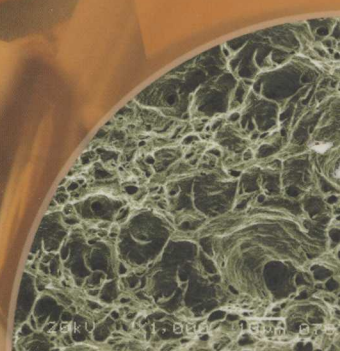


铜合金功能材料

刘平 田保红 赵冬梅 编著



科学出版社
www.sciencep.com

铜合金功能材料

刘 平 田保红 赵冬梅 等 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书系统介绍了在诸多工业领域得到广泛应用的铜合金功能材料,内容包括金属功能材料分类及其特性、电接触铜合金、精密铜合金、集成电路引线框架铜合金、阻尼铜合金、摩擦功能铜合金、特种铜基复合材料、弥散强化铜基复合材料、形状记忆铜合金、快速凝固功能铜合金、纳米功能铜合金、定向凝固铜单晶。书中重点介绍了上述材料的特性及应用、研究现状及发展方向,尤其对作者研究开发的新型铜合金功能材料进行了比较详细的介绍。

本书适合机械、汽车、电子、仪表、冶金、石油、化工、能源、交通、医药、环保、建筑、航空、航天、国防和科研等领域中相关工程技术人员参考,也可供从事铜合金研究开发的高校教师和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

铜合金功能材料 / 刘平,田保红,赵冬梅等编著. - 北京:科学出版社,2004.12
ISBN 7-03-014774-X

I. 铜… II. ①刘…②田…③赵… III. 铜合金-功能材料 IV. TG116.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第134616号

责任编辑:万国清 沈 健 责任校对:栢连海
责任印制:吕春珉 封面设计:飞天创意

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码100010

<http://www.sciencep.com>

世界知识印务厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年12月第1版 开本:787×1092 1/16

2004年12月第1次印刷 印张:20

印数:1-3000 定价:39.00元

定价:39.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换《世知》)
销售部门电话:(010)62134913 编辑部门电话:(010)62137029

前 言

功能材料是以物理性能为主的工程材料的统称,即指在电、磁、声、光、热、力等方面具有特殊性质或在其作用下表现出特殊性能的材料。这些材料在整机和器件中具有对能量和信息进行敏感、发射、吸收、存储、转换、调制、处理、显示和传输等性能,它广泛地应用于机械、汽车、电子、仪表、冶金、石油、化工、能源、交通、医药、环保、建筑、航空、航天、国防和科研等各个领域。随着科学技术的快速发展,功能材料已经成为通讯、电子、能源、计算机、交通、激光、空间技术等现代科学技术的基础,是人类社会现代文明的重要支柱之一。

金属的使用同人类文明紧密联系在一起。金属工具的制造、使用和金属的冶炼,提高了社会生产力,推动了社会进步。因此,史学家常用器物的材质来标志历史时期,如石器时代、青铜器时代、铁器时代等。我国是世界上四大文明古国之一,也是最早应用铜的国家之一,4000多年前创造了举世闻名的青铜文化。商、周是青铜文化的鼎盛时期,如中国甘肃东乡马家窑文化的锡青铜刀,是迄今发现的中国最早的青铜器物,距今约5000年。埃及在公元前26世纪开始使用青铜;英国则在公元前1600年才有青铜。中国古代冶铜业不仅技术先进,而且还出现了许多新工艺、新技术,创造了像胆水炼铜、镏金工艺、表面处理等具有世界意义的成就,同时还出现了西汉的《淮南万毕术》,北宋的《浸铜要略》,明代的《菽园杂记》、《天工开物》等最早论述冶金技术、合金配比等方面的技术文献。综上所述,我国古代的冶铜技术一直处于世界前列,但自明代以来,特别是到晚清,我国的炼铜工业渐渐衰退。新中国成立以后,我国的炼铜工业和铜加工工业发展迅速,特别是改革开放以来,更是发生了翻天覆地的变化,有力地促进了国民经济的发展。

铜合金由于其优异的物理性能、化学性能和力学性能,在功能材料中占有非常重要的地位。随着高新技术的发展,尤其是电子工业的快速发展对铜合金功能材料提出了许多新的要求,在传统铜合金功能材料的基础上又不断开发出了许多新的铜合金功能材料,其中不少已得到了广泛的应用。本书对铜合金功能材料,尤其是近年来新开发出来的铜合金功能材料进行了系统介绍,特别对作者研究开发的新型铜合金功能材料进行了比较详细的介绍,力图反映最新的铜合金功能材料的研究成果。

本书由河南科技大学刘平教授主持编著,各章节分别由刘平(第1章),田保红(第2章第1、2、3节),任凤章(第3章第1、2、3、4节,第5章,第10章第4节),苏娟华(第8章),贾淑果(第2章第5节,第10章第1、2、3节,第11章,第12章),雷静果(第3章第5节,第7章),赵冬梅(第4章),刘勇(第6章),宋克兴(第2章第4节,第9章)撰写。董企铭教授对本书的撰写提出了许多好的建议和意见;康布熙教授参加了本书有关章节的研究工作;张毅、陈小红参加了部分工作。全书由刘平统稿。本书在编写过程中参考了大量相关文献,已在每章后列出,谨此对有关中外学者表示衷心感谢,如有疏漏,敬请包涵。

感谢河南科技大学学科建设办公室和材料科学与工程学院对本书出版的大力支持和资助。

感谢洛阳铜加工集团有限责任公司对本书相关研究工作的大力支持。

由于编著者水平所限,加之时间仓促,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编著者

2004年11月于河南科技大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 功能材料概论	1
1.1.1 功能材料的基本性能	1
1.1.2 功能材料的特征	1
1.1.3 功能材料的分类	2
1.1.4 功能材料的发展	2
1.1.5 金属功能材料	3
1.2 铜合金功能材料的基本性能	4
1.2.1 金属材料的导电性能	4
1.2.2 金属材料的热电性能	8
1.2.3 金属材料的热膨胀性能	10
1.2.4 金属材料的磁性能	11
1.2.5 金属材料的阻尼性能	15
参考文献	19
第 2 章 电接触铜合金	20
2.1 电接触的分类和基本概念	20
2.1.1 电接触的分类	20
2.1.2 电接触物理现象和产生的主要问题	20
2.1.3 触头材料使用性能要求和分类	24
2.1.4 电触头的制造方法	26
2.2 电接触铜合金	30
2.2.1 低合金化铜合金	31
2.2.2 中、高合金化铜合金	35
2.3 电阻焊及电接触加热表面硬化用铜合金	40
2.3.1 电阻焊和电接触加热表面硬化用铜合金及其性能要求	40
2.3.2 电阻焊及电接触加热表面硬化用铜合金电极材料	42
2.4 电触头铜合金	44
2.4.1 真空开关用触头材料	44
2.4.2 高压断路器用触头材料	50
2.5 电气化铁路接触线用铜合金	55
2.5.1 高速铁路用接触线的性能	55
2.5.2 国内外常用接触线	57
2.5.3 新型铜合金接触线	59
参考文献	60

第3章 精密铜合金	63
3.1 电阻铜合金	63
3.1.1 概述	63
3.1.2 精密电阻铜合金	65
3.1.3 应变电阻铜合金	72
3.1.4 电热电阻铜合金及热敏电阻铜合金	75
3.2 测温铜合金	76
3.2.1 测温合金概述	77
3.2.2 铜基热电极材料	78
3.2.3 测温热电阻及补偿导线用铜合金	82
3.3 膨胀铜合金	83
3.3.1 膨胀合金的分类及应用	83
3.3.2 高膨胀铜合金	84
3.4 磁性铜合金	84
3.4.1 金属磁性材料的种类和特性	84
3.4.2 磁性铜合金材料	87
3.5 弹性铜合金	89
3.5.1 弹性铜合金的特性及分类	89
3.5.2 沉淀强化型弹性铜合金	91
3.5.3 形变强化弹性铜合金	101
参考文献	108
第4章 引线框架铜合金	111
4.1 引线框架铜合金的发展及分类	111
4.1.1 引线框架铜合金的发展	111
4.1.2 引线框架铜合金的分类	112
4.2 引线框架铜合金的成分设计	113
4.2.1 引线框架铜合金的合金化原理	114
4.2.2 引线框架铜合金的强化机制	115
4.2.3 引线框架铜合金的导电性	115
4.3 引线框架铜合金的材料特性及技术特点	116
4.3.1 引线框架铜合金的材料特性	116
4.3.2 引线框架铜合金带材的技术要求	117
4.4 集成电路用 Cu-Fe-P 系合金	118
4.4.1 概述	118
4.4.2 固溶态 Cu-Fe-P 合金的时效特性	119
4.4.3 Cu-Fe-P 合金的分级时效处理	121
4.4.4 Cu-Fe-P 合金的抗高温软化性能	123
4.5 高强高导 Cu-Cr-Zr 引线框架材料	125
4.5.1 概述	125
4.5.2 Cu-Cr-Zr 合金的时效特性	127

4.5.3	Cu-Cr-Zr 合金时效析出的相变动力学	129
4.5.4	Cu-Cr-Zr 合金的组织	132
4.6	超高强度 Cu-Ni-Si 合金	135
4.6.1	概述	135
4.6.2	Cu-Ni-Si 合金的时效特性	136
4.6.3	Cu-Ni-Si 合金时效时的组织转变	139
4.6.4	Cu-Ni-Si 合金的分级时效对性能的影响	143
	参考文献	148
第5章	阻尼铜合金	150
5.1	概述	150
5.1.1	材料阻尼性能的测量方法	150
5.1.2	阻尼合金的种类及其阻尼机制	151
5.1.3	阻尼合金的应用	153
5.2	高阻尼铜合金	153
5.2.1	Mn-Cu 系阻尼合金	154
5.2.2	Cu-Al 系阻尼合金	157
5.2.3	Cu-Zn-Al-Mn 阻尼合金	160
5.3	阻尼铜合金的应用	160
5.3.1	Mn-Cu 系阻尼合金应用	160
5.3.2	Cu-Zn-Al 系阻尼合金应用	161
5.3.3	Cu-Al-Be 系阻尼合金应用	161
	参考文献	161
第6章	形状记忆铜合金	163
6.1	形状记忆合金概述	163
6.2	形状记忆合金的特性及分类	164
6.2.1	形状记忆效应的产生	164
6.2.2	形状记忆合金的分类	168
6.3	形状记忆铜合金	170
6.3.1	CuZnX(X=Si,Sn,Al)形状记忆合金	171
6.3.2	CuAlNi 形状记忆合金	174
6.3.3	CuZnAl 和 CuAlNi 形状记忆合金的研究进展	179
6.4	形状记忆铜合金的晶粒细化方法	180
6.4.1	微合金化法	180
6.4.2	快速凝固法	180
6.4.3	粉末烧结法	181
6.5	形状记忆铜合金的生产	181
6.5.1	形状记忆铜合金的熔炼	181
6.5.2	形状记忆铜合金的加工	183
6.5.3	形状记忆铜合金的形状记忆处理	183
	参考文献	184

第 7 章 摩擦功能铜合金	187
7.1 耐磨减摩铜合金	187
7.1.1 耐磨减摩铜合金概述	187
7.1.2 铜基轴承合金	188
7.1.3 粉末冶金铜基复合减摩材料	195
7.1.4 铜/塑料减摩材料	205
7.2 摩阻铜合金	207
7.2.1 摩阻材料概述	207
7.2.2 摩阻铜合金	209
参考文献	209
第 8 章 特种铜基复合材料	212
8.1 特种铜基复合材料特性及分类	212
8.1.1 原位合成铜基复合材料	212
8.1.2 非原位合成铜基复合材料	212
8.2 铜基石墨复合材料	213
8.2.1 铜基石墨复合材料的制备	213
8.2.2 铜基石墨复合材料的摩擦磨损性能	214
8.2.3 铜基石墨复合材料在电力机车受电弓中的应用	216
8.3 碳纤维增强铜基复合材料	217
8.3.1 碳纤维增强铜基复合材料的制备工艺	217
8.3.2 碳纤维增强铜基复合材料的性能	219
8.3.3 纤维对基体铜的湿润性	222
8.4 铜基梯度功能材料	223
8.4.1 梯度功能材料概述	223
8.4.2 Mo/Cu 系梯度功能材料	226
8.4.3 超高压梯度烧结法制备 W/Cu 功能梯度材料	228
8.5 铜基原位复合材料	229
8.5.1 原位反应铜基复合材料	229
8.5.2 定向凝固铜基复合材料	231
8.5.3 形变原位铜基复合材料	231
参考文献	235
第 9 章 弥散强化铜基复合材料	238
9.1 弥散强化铜基复合材料概述	238
9.1.1 弥散强化理论概述	238
9.1.2 弥散强化铜基复合材料的性能特点及应用	240
9.1.3 弥散强化铜基复合材料制备方法	242
9.1.4 弥散强化铜基复合材料的发展与现状	244
9.2 Al ₂ O ₃ 弥散强化铜基复合材料	245
9.2.1 Al ₂ O ₃ /Cu 复合材料的内氧化制备工艺	245
9.2.2 Cu-Al 合金内氧化分析	247

9.2.3	Al ₂ O ₃ /Cu 复合材料的塑性变形与再结晶	252
9.2.4	Al ₂ O ₃ /Cu 复合材料的高温性能	255
9.2.5	Al ₂ O ₃ /Cu 复合材料点焊电极	259
9.3	TiB ₂ 弥散强化铜基复合材料	260
9.3.1	机械合金化制备 TiB ₂ /Cu 复合材料	261
9.3.2	TiB ₂ /Cu 复合材料制备过程中粉体组织结构变化	262
9.3.3	TiB ₂ /Cu 复合材料的性能影响因素	263
9.3.4	TiB ₂ /Cu 复合材料点焊电极	264
	参考文献	266
第 10 章	快速凝固铜合金	269
10.1	快速凝固铜合金概述	269
10.1.1	快速凝固技术	269
10.1.2	快速凝固晶态金属的组织结构特点	273
10.1.3	快速凝固高强度高导电铜合金的发展	275
10.2	熔体旋铸铜合金的组织 and 性能	277
10.2.1	单辊旋铸 Cu-Cr 合金的组织 and 性能	277
10.2.2	单辊旋铸 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的组织 and 性能	280
10.2.3	双辊旋铸 Cu-Cr 和 Cu-Cr-Zr-Mg 合金的组织 and 性能	281
10.3	多级雾化快速凝固铜合金组织 and 性能	283
10.3.1	多级雾化粉末挤压态合金的组织 and 性能	283
10.3.2	时效处理对挤压态合金显微硬度的影响	284
10.3.3	时效对挤压态合金电阻率的影响	285
10.4	形变对快速凝固合金组织 and 性能的影响	285
10.4.1	形变后时效对快速凝固合金显微硬度的影响	285
10.4.2	形变后时效对快速凝固合金电阻率的影响	287
10.4.3	快速凝固合金时效析出与再结晶的交互作用	287
	参考文献	289
第 11 章	纳米功能铜合金	291
11.1	纳米材料的分类和特性	291
11.1.1	纳米材料的分类	291
11.1.2	纳米材料的特性	292
11.2	纳米材料的制备与合成	293
11.2.1	物理方法	293
11.2.2	化学方法	294
11.3	纳米复合薄膜材料	297
11.3.1	纳米颗粒复合薄膜材料	297
11.3.2	Cu-TiC 纳米晶复合薄膜材料	298
11.4	铜纳米晶材料	300
11.4.1	铜纳米晶材料制备	300
11.4.2	铜纳米晶材料的超塑特性与变形机制	301

11.5	纳米铜粉末润滑剂	303
11.5.1	固体添加剂润滑材料的性能及分类	303
11.5.2	纳米铜粉末的制备方法	305
11.5.3	纳米铜润滑油(Cu-DDP)的摩擦、磨损性能	305
11.6	纳米铜催化复合材料	307
11.6.1	纳米催化复合材料的结构特性	307
11.6.2	纳米铜粉催化材料	308
	参考文献	311
第12章	定向凝固单晶铜	313
12.1	定向凝固技术	313
12.1.1	传统定向凝固技术	313
12.1.2	新型定向凝固技术	314
12.2	定向凝固单晶铜	316
12.2.1	单晶铜的连铸过程及演化	317
12.2.2	固液界面的位置和形状	317
12.2.3	工艺参数对单晶铜的影响	318
12.2.4	铜单晶的晶体取向	320
12.2.5	单晶铜的力学性能和导电性能	321
	参考文献	323

第1章 绪 论

1.1 功能材料概论

1.1.1 功能材料的基本性能

功能材料是以物理性能为主的工程材料的统称,即在电、磁、声、光、热等方面具有特殊性质,或在其作用下表现出特殊功能的材料^[1]。在国外,常将这类材料称为功能材料(Functional Materials)、特种材料(Special Materials)或精细材料(Fine Materials)。功能材料涉及面较广,具体包括光功能、电功能、磁功能、分离功能和形状记忆功能等材料。这类材料相对于通常的结构材料而言,一般除了具有机械特性外,还具有其他的功能特性。

功能材料按其显示功能的过程可分为一次功能材料和二次功能材料。一次功能材料是当向材料输入的能量和从材料输出的能量属于同种形式时,材料起能量传送部件作用,又称载体材料,其功能主要有:①力学功能如惯性、粘性、流动性、润滑性、成型性、超塑性、高弹性、恒弹性、振动性和防震性;②声功能如吸音性、隔音性;③热功能如隔热性、传热性、吸热性和蓄热性;④电功能如导电性、超导性、绝缘性和电阻;⑤磁功能如软磁性、硬磁性、半硬磁性;⑥光功能如透光性、遮光性、反射光性、折射光性、吸收光性、偏振性、聚光性、分光性;⑦化学功能如催化作用、吸附作用、生物化学反应、酶反应、气体吸收;⑧其他功能如电磁波特性和常与隐身相联系)、放射性。二次功能材料是当向材料输入的能量和输出的能量属于不同形式时,材料起能量转换部件作用,又称高次功能材料,其功能主要有:①光能与其他形式能量的转换,如光化反应、光致抗蚀、光合成反应、光分解反应、化学发光、感光反应、光致伸缩、光生伏特效应、光导电效应;②电能与其他形式能量的转换,如电磁效应、电阻发热效应、热电效应、光电效应、场致发光效应、电光效应和电化学效应;③磁能与其他形式能量的转换,如热磁效应、磁冷冻效应、光磁效应和磁性转变;④机械能与其他形式能量的转换,如压电效应、磁致伸缩、电致伸缩、光压效应、声光效应、光弹性效应、机械化学效应、形状记忆效应和热弹性效应^[2]。

1.1.2 功能材料的特征

功能材料通常具有以下主要特征^[3]:

- 1) 功能材料的功能对应于材料的微观结构和微观物体的运动,这是最本质的特征。
- 2) 功能材料的聚集态和形态非常多样化,除了晶态外,还有气态、液态、液晶态、非晶态、准晶态、混合态和等离子态等。除了三维材料外,还有二维、一维和零维材料。除了平衡态外,还有非平衡态。
- 3) 结构材料常以材料形式为最终产品,而功能材料有相当一部分是以元件形式为最终产品,即材料元件一体化。
- 4) 功能材料是利用现代科学技术,多学科交叉的知识密集型产物。

5) 功能材料的制备技术不同于结构材料用的传统技术,而是采用许多先进的新工艺和新技术,如急冷、超净、超微、超纯、薄膜化、集成化、微型化、密积化、智能化以及精细控制和检测技术。

1.1.3 功能材料的分类

功能材料的种类繁多,目前主要有以下6种分类方法:

1) 按用途分类可分为电子、航空、航天、兵工、建筑、医药、包装等材料。

2) 按化学成分分类可分为金属、无机非金属、有机高分子和复合功能材料。

3) 按聚集态分类可分为气态、液态、固态、液晶态和混合态功能材料。其中,固态又分为晶态、准晶态和非晶态。

4) 按功能分类可分为物理(如光、电、磁、声、热等)、化学(如感光、催化、含能、降解等)、生物(如生物医药、生物模拟、仿生等)和核功能材料。

5) 按材料形态分类可分为体积、膜、纤维和颗粒等功能材料。

6) 按维度分类可分为三维、二维、一维和零维功能材料。三维材料即固态体相材料。二维、一维和零维材料分别为其厚度、径度和粒度小到纳米量级的薄膜、纤维和微粒,统称低维材料,其主要特征是具有量子化效应。

1.1.4 功能材料的发展

功能材料的概念是由美国贝尔研究所 J. A. Morton 博士在 1965 年首先提出来的,但人类对功能材料的研究和应用远早于 1965 年,只是它的品种和产量都很少,且在相当一段时间内发展缓慢。20 世纪 60 年代以来,各种现代技术如微电子、激光、红外、光电、空间、能源、计算机、机器人、信息、生物和医学等技术的兴起,强烈刺激了功能材料的发展。同时,由于固体物理、固体化学、量子理论、结构化学、生物物理和生物化学等学科的飞速发展以及各种制备功能材料的新技术和现代分析测试技术在功能材料研究和生产中的实际应用,许多新的功能材料不仅已在实验室中研制出来,而且已批量生产和投入使用。现代科学技术的迅猛发展,各种新型功能材料的不断涌现,促进了高技术的发展和应用。

近年来,功能材料迅速发展,已有几十大类,10 万多品种,且每年都有大量新品种问世。日本的 21 世纪基础技术开发计划的 46 个领域中,有 13 个领域是功能材料。

现已开发的功能材料以物理功能材料最多,主要有:

1) 单功能材料,如导电材料、介电材料、铁电材料、磁性材料、磁信息材料、发热材料、储热材料、隔热材料、热控材料、隔声材料、发声材料、光学材料、发光材料、激光材料、非线性光学材料、示色材料、红外材料、光信息材料等。

2) 功能转换材料,如压电材料、光电材料、热电材料、磁光材料、声光材料、声能转换材料、电光材料、电流变材料、电色材料、磁敏材料、磁致伸缩材料等。

3) 多功能材料,如防振降噪材料、三防(防热、防激光和防核)材料、耐热密封材料、电磁材料等。

4) 复合和综合功能材料,如形状记忆材料、隐身材料、电磁屏蔽材料、传感材料、智能材料、环境材料、显示材料、分离功能材料等。

5) 新形态和新概念功能材料,如液晶材料、非晶态材料、梯度材料、纳米材料、非平衡

态材料等。

目前,化学和生物功能材料的种类虽然较少,但其发展速度很快,其功能也更加多样化。同时,功能材料的应用范围也迅速扩大,它在电子、信息、计算机、光电、航空、航天、兵器、船舶、汽车、能源、视听和医学等行业已得到较广泛的应用,其应用的范围实际上已超过了结构材料。虽然功能材料在产量和产值上还不及结构材料,但是它对各行业的发展有很大的影响,特别是对高新技术行业的发展水平起着关键作用。展望 21 世纪,高新技术的发展将更加迅猛,它对功能材料的需求也日益迫切。功能材料在近期会有一个更大的发展,从国内外功能材料的研究动态看,功能材料的发展趋势可归纳为如下几个方面。

1) 开发高技术所需的新型功能材料,特别是尖端领域(如航空航天、分子电子学、高速信息、新能源、海洋技术和生命科学等)所需和在极端条件(如超高压、超高温、超低温、高烧蚀、高热冲击、强腐蚀、高真空、强激光、高辐射、粒子云、原子氧、核爆炸等)下工作的高性能功能材料。

2) 功能材料的功能从单功能向多功能和复合或综合功能发展,从低级功能(如单一的物理功能)向高级功能(如人工智能、生物功能和生命功能等)发展。

3) 功能材料和器件的一体化、高集成化、超微型化、高密集化和超分子化。

4) 功能材料和结构材料兼容,即功能材料结构化,结构材料功能化。

5) 进一步研究和发展功能材料的新概念、新设计和新工艺。已提出的新概念有梯度化、低维化、智能化、非平衡态、分子组装、杂化、超分子化和生物分子化等;已提出的新设计有化学模式识别设计、分子设计、非平衡态设计,量子化学和统计力学计算法等,这些新设计方法都要采用计算机辅助设计(CAD),建立数据库和计算机专家系统;已提出的新工艺有激光加工、离子注入、等离子技术、分子束外延、电子和离子束沉积、固相外延、精细刻蚀、生物技术及在特定条件下(如高温、高压、低温、高真空、微重力、强电磁场、强辐射、急冷和超净等)的工艺技术。对上述的新概念、新设计和新工艺要进一步发展和实用化,更重要的是要探索和研究前人还没有提出的新概念、新设计和新工艺。

6) 完善和发展功能材料检测和评价的方法。

7) 加强功能材料的应用研究,扩展功能材料的应用领域,特别是尖端领域和民用高技术领域。并把成熟的研究成果迅速推广,以形成生产力。

我国对功能材料研究也很重视,国家自然科学基金、863 计划、973 计划和国防预研基金都列有许多功能材料的项目,在半导体、介电、压电、铁电、新型铁氧体、光源、信息传输、信息储存和处理、光纤、电色、光色、形状记忆合金、非线性光学晶体、超导、电磁和生物医学等材料的研究和开发方面都取得了很大进展。有些品种如大直径单晶硅、高临界温度超导材料、无机非线性光学晶体、有机高密度光电子信息存储材料、碳纳米管和功能陶瓷等已达到国际先进水平。

1.1.5 金属功能材料

金属功能材料是功能材料的重要组成部分,也是人类最早使用的功能材料。一般可分为以下 9 类:① 磁性功能材料:主要包括永磁、软磁、非晶微磁、磁电子材料和特种磁性材料等;② 电性功能材料:精密电阻、超导、磁阻抗、电子发射、电转换、电子工业专用材料等;③ 力学功能材料:弹性、膨胀、热双金属等;④ 声学功能材料:吸波、隐身材料、减振阻

尼材料等；⑤ 热学功能材料：电热、测温、导热与绝热梯度材料等；⑥ 光学功能材料：发光、荧光、耐辐射、光电材料等；⑦ 化学功能材料：储氢材料、催化材料、特种耐腐蚀材料等；⑧ 生物功能材料：牙科材料、记忆合金、骨科材料、生物磁性材料等；⑨ 特种功能材料：包括核功能材料、低维材料(纳米材料)、智能材料等。

近几年来，金属功能材料在世界各国都倍受重视，新材料不断地出现，发展速度极快，年增长率为两位数。

铜及铜合金是重要的金属功能材料，它具有极为可贵的、多方面的优良性能，诸如仅次于银的导电性、导热性，优良的耐海水和大气腐蚀的性质；较容易与其他元素形成合金从而提高其力学、物理性能；与其他金属相比，铜很容易从大自然中提取；铜又具有面心立方晶格，很容易进行塑性变形，从而获得各种形状的铜制品；铜的再生金属可直接返回利用，具有很高的使用和回收价值。随着科学技术的发展，铜合金功能材料已成为国民经济和高新技术发展不可缺少的重要材料。

1.2 铜合金功能材料的基本性能

纯金属元素和以金属元素为基体的合金统称为金属材料。金属材料的使用性能通常包括力学性能、物理性能和化学性能。金属结构材料侧重使用其力学性能，而金属功能材料侧重使用其特殊物理性能。金属材料物理性能包括电、磁、弹性等性能。

1.2.1 金属材料的导电性能^[4~9]

无论何种材料都具有一定的电学特性。导电材料、电阻材料、热电材料、半导体材料、超导材料以及绝缘材料等都是以其电学性能为特点，具有十分广泛的用途。金属材料具有良好的导电性能。金属材料的导电性能依其成分、原子结构、能带结构、组织状态而异。外界因素(诸如温度、压力、形变、热处理等)通过改变金属材料内部结构或组织状态而影响其导电性能。

1. 金属导电概述

在金属中价电子是自由的，它们可以在整个金属中运动。在未施加电场之前，金属中并无定向电流。施加电场后，出现电子的定向运动，即有电流出现。实验证明，正如欧姆定律所指出的那样，当施加的电场恒定时，电流并不随施加电场的延长而加大，电流是恒定的。这说明电子在金属运行过程中遭受某种阻碍，它平衡了电场的加速作用，从而建立了某一恒定的平均流速即电流，这种阻碍呈现为电阻。电阻是由于温度引起的原子热振动及其他因素形成的晶格点阵畸变造成的。电子在电场作用下加速的过程中因与离子碰撞而失去加速的能量。两次碰撞之间电子运行的平均距离 L_a 为电子平均自由程，其经历的平均时间 $\tau_a = L_a/u_a$ (u_a 为电子两次碰撞之间的平均速度)，即电子平均自由运行时间。电导率 σ 是电阻率 ρ 的倒数，按导电定律， σ 或 $1/\rho$ 与电子运行中的平均自由程或平均时间 (L_a 或 τ_a)、电子电荷 (e)、质量 (m) 和有效传导电子数 n_a 之间的关系式为：

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{e^2}{2m} n_a \tau_a = \frac{e^2}{2m} n_a \frac{L_a}{u_a} \quad (1-1)$$

此导电定律关系式是分析金属材料电学性能的基础。根据费密-狄拉克分布，在导电中受

到加速度的电子仅是靠近费密能处的电子,即参与导电的电子不是全部价电子,而只是其中的一部分,用 n_a 表示。 n_a 由能带结构而定。

金属的能带结构特点是具有部分被填充的布里渊区。当施加外电场后,能量接近费密能(E_F)的电子受到电场加速成为载流电子而产生电流。如果布里渊区几乎是空的,只有很少电子,则由于起载流作用的电子数(n_a)太少,按导电定律,电导率与 n_a 成正比,所以这种情况的电导率不高。如果布里渊区里有较多的电子,其费密面附近的状态密度也较高,因此载流的电子数(n_a)较多,则其电导率较高。但是,在布里渊区接近填满电子的情况下,由于布里渊区边界附近的能级密度低,则载流的电子数(n_a)也较少,其电导率也是低的。在第一布里渊区完全填满电子,且与第二布里渊区有禁带相隔的情况下, n_a 为零,则其电导率也为零。不同元素具有不同的能带结构和电子填充情况,依据上述原则,则有不同的导电性能。例如,IB族 Cu、Ag、Au,IIIB族 Al 和 IA族元素具有填充一半的布里渊区,所以是良导体。二价的碱土族金属的第一布里渊区是几乎填满的,而“溢入”到第二区的电子又很少,因此导电性较差。过渡族金属具有较低电导率的原因比较复杂。过渡族金属电子壳层的 4s、3d 能带交叠,4s 带的状态密度低,3d 带的状态密度高,3d 带没有填满电子。如果在同一能量间隔内空的能级数目愈多,则电子遭到散射的几率就愈大。过渡族金属的部分填充的 d 带具有高的状态密度,其电子有更多的几率遭到散射。因此对一般金属引起散射不太大的点阵不规则性,对过渡族金属就会引起相当大的散射,从而使电导率较低,电阻较高。散射几率与平均自由时间(τ_a)互为倒数,由式(1-1)可知 τ_a 的数值小则其电导率 σ 就小,电阻率 ρ 就大。用能带论的电子有效质量概念也可以解释过渡族金属电阻率较高的原因。点阵周期场内的电子(准自由电子)在外电场的作用下运动,自由电子具有质量 m^* 时的运动而产生加速度,将此加速度与电子波的波矢数 K 及能量 E 联系起来分析 m^* 与 K 的关系,发现在靠近布里渊区边界时, m^* 的大小及符号发生显著变化。这说明,在外场作用下准自由电子的行为与完全自由电子的行为有很大不同。电子有效质量并非电子真正质量,只是在准自由电子受到外场作用下,在其加速度与外力的关系上, m^* 相当于质量的作用。电子有效质量 m^* 可以大于也可以小于电子质量,只有距布里渊区边界尚远的低能级电子的 m^* 与电子质量 m 相等。在考虑离子周期场作用的情况下,式(1-1)中的 m 应以 m^* 来代替, m^* 愈大,则电导率愈小,电阻率愈大。过渡族金属参加导电的不仅有 s 电子,而且还有 d 电子,d 电子与晶格的结合相当强,外加电场对这些电子的加速不如自由电子大,好像具有较大的“有效质量”,因此其电阻率较大。

2. 纯金属导电特性

在导电定律关系式(1-1)式中,电子电荷 e 是固定的数值, n_a 及 m^* 决定于金属的晶体结构及能带结构,而电子自由运行时间 τ_a 或电子平均自由程 L_a 则决定于在外电场作用下,电子波运动过程中所受到的散射。电子波在金属中所受到的散射可用散射系数 μ 来表述。 μ 的来源有两方面,一是温度引起离子振动造成的 μ_T ,二是各种缺陷及杂质引起晶格畸变造成的 μ_n 。则 $\mu = \mu_T + \mu_n$,相应地电阻为 $\rho = \rho_T + \rho_n$ 。由温度造成的晶格动畸变和由缺陷造成的晶格静畸变,两者都会引起金属电阻率增大。

(1) 温度对纯金属电阻的影响

温度对金属电阻的影响是由于温度引起离子晶格热振动造成对电子波的散射,从而

使电阻率随温度的升高而增加。当晶体为理想完整时,在绝对零度下,因为没有温度引起的离子晶格热振动所造成的电子波散射,故电阻率为零。在高温下,由于电子的平均自由程与晶格振动振幅均方(A^2)成反比,而 A^2 随温度线性地增加,所以 ρ 与 T 成正比。故纯金属(并非理想完整)在 T 温度下的电阻率 ρ_T 与热力学温度 T 的关系可用下式表述:

$$\rho_T = \rho_0(1 + \alpha T) \quad (1-2)$$

式中, α 称为电阻温度系数, ρ_0 为热力学 0K 时的电阻率。纯金属的 α 值约为 $4 \times 10^{-3} \text{K}$, 过渡族金属特别是铁磁性金属具有较高的数值, 约为 10^{-2}K 。

在低温下, 电阻率 ρ 与 T^5 成正比。按格留涅申公式, T 温度下的电阻率 ρ_T 与热力学温度 T 的关系式为:

$$\rho_T = \frac{A_0 T^5}{M \Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (1-3)$$

式中, A_0 为金属的特性常数; M 为金属原子质量; $x = \frac{h\nu}{kT}$ 为积分变数, 其中 h 为普朗克常数, ν 为原子热振动频率, k 为玻尔兹曼常数; $\Theta_D = \frac{h\nu_m}{k}$, 其中 ν_m 为原子热振动频率的最大值。 Θ_D 为德拜特性温度, 不同元素具有不同的德拜特性温度, 如 Al、Mn 元素的德拜特性温度分别为 428K 和 450K。在低温下(温度远低于德拜特性温度), 随着温度降低, ρ 与 T^5 成比例地迅速减小。

由式(1-3)可见, 金属的电阻率 ρ 不但与温度 T 有关, 而且与金属的原子量 M 及其德拜特性温度 Θ_D 有关。不同金属具有不同的原子量 M 及德拜特性温度 Θ_D 。

在 $T \gg \Theta_D$ 区, 对于非过渡族金属 ρ 与 T 呈线性关系; 对于 IV 族(Ti、Zr、Hf)、V 族(V、Ta、Nb)过渡族金属, ρ 随 T 上升比线性慢些; 而对于 VI 族(Gr、W、Mo)过渡族金属, 则 ρ 随 T 上升比线性快些。对于铁磁性金属, 在居里点以下 ρ 与 T 的关系偏离线性更为显著。铁磁性金属在接近居里点的电阻反常量 $\Delta\rho$ 与自发磁化强度 I 的平方成正比, 即 $\Delta\rho/\rho_0 \propto I^2$, 此处 ρ_0 为在居里点以下的电阻值。这一反常现象与自发磁化中 s 电子与 d 电子的相互作用有关。

(2) 纯金属中的缺陷对导电性的影响

金属中的各种缺陷造成晶格畸变引起电子波散射, 从而影响导电性。位错与点缺陷(空位及间隙原子)相对 ρ 的贡献极小。所以在研究缺陷对 ρ 的影响时, 主要应研究点缺陷的影响。金属中空位的浓度大小主要由温度的高低决定。真实金属在任何温度下, 总存在着线缺陷(位错)与点缺陷的平衡浓度。在任何温度下, 空位的形成能均较其他缺陷的低, 故空位的浓度高, 它对 ρ 的影响也最大。金属中空位的浓度 C_v 与温度 T 的关系可用下式描述:

$$C_v = C_0 \exp(-E_c/kT) \quad (1-4)$$

式中, E_c 为形成一个空位的能量, C_0 为常数, k 为玻尔兹曼常数。影响 C_v 的另一个因素是原子结合力的强弱。例如, 在室温下难熔金属的 C_v 就比中等熔点金属的 C_v 低得多。造成金属中的缺陷的原因有多种, 如辐照、冷热加工、热处理以及各种工艺过程及使用过程等都可能造成金属中的缺陷。

塑性变形过程中形成点缺陷与位错, 因而 ρ 增大, 其增大数值与变形程度有关, 如下式所示: