

冶金工业部贵金属研究所

一九七九年度

学术年会论文集

(综合评论部份)

冶金工业部贵金属研究所情报室

编 者 的 话

我所于1980年初举行了1979年度学术年会报告会，这届年会专门征集了某些专题调查研究报告，本文集就是这后一部份内容的汇编。

征集这些文章的目的旨在了解与贵金属有关的某些科学领域国内外水平和发展动向。为了促进学术交流、活跃学术思想，特将这部份内容汇编成册，以供有关同志参考。

与贵金属有关的学科选题是广泛的，本文集中的选题，只是其中的一部分、且大部分是与我所的任务有关的。为了写好这些文章、作者花了很多功夫收集资料和加工整理。但由于种种原因，要全面反映国内外水平和动向是困难的。另外、在学术上所有文章都只反映作者本人的观点，除个别字句外，编者未作重大修改。在编排秩序上是按一般现在科学编排层次：一般问题，冶金、材料与分析应用。

在编辑本文集过程中，得到了作者及其他许多同志的大力支持，我们深表谢意。由于我们缺乏编辑这类文集经验，存在问题不少，敬请读者批评指正。

贵金属研究所情报室

1980, 12

目 录

西德贵金属的冶金和材料.....	许显光 (1)
铂族金属在镍铜电解过程中行为的探讨.....	刘世杰 (27)
金属间化合物的性质和应用.....	宁远涛 (43)
亚稳晶态合金《亚稳过饱和固溶体及亚稳中间相》	周新铭 (67)
贵金属金属玻璃及其应用.....	郑福前 (80)
具有形状记忆效应合金的本质及用途.....	王永立 (97)
贵金属应变材料的发展.....	童立珍(105)
轻负荷滑动电接触材料的评述.....	喻育东 (119)
两种深低温测温用的新的电阻温度计《铑铁电阻温度计和铂钴电阻温度计》	刘永佳(132)
内燃机废气净化催化剂.....	杨汝琳(143)
厚膜电子材料的现状及发展趋势.....	洪朝铸(165)
铂族金属络合物的应用研究现状和展望.....	杨懿焜(188)
铂族金属络合催化剂的固相化.....	江敦润(198)

西德贵金属的冶金和材料

许显光

内容提要 本文分析和总结了七十年代后期，德意志联邦共和国在贵金属冶金和材料领域上，科研和生产技术的水平和动向。介绍了西德从事贵金属研究和生产的机构与企业。

在贵金属领域中，德意志联邦共和国（以下简称西德）是个重要的国家。它的贵金属冶金和材料的科学技术水平是先进的。特别是在贵金属资源远不能满足国内需要的情况下，积极开展科学技术研究，节约使用贵金属。这是特别值得我们借鉴的。因此有必要对西德的贵金属科技情报进行分析研究。

一、概 况

西德贵金属冶金和材料的科学技术有着鲜明的特点。可以概括为：资源少、消费大、进口原料、出口产品，重视基础理论研究，大力发展新技术、千方百计节约代用。

西德近年来贵金属的生产、消费、进口和出口的情况列于表1。为说明西德贵金属

表1 西德近年来贵金属的供求情况（单位：吨）

年度 项目	银			金			铂		
	1976	1977	1978	1976	1977	1978	1976	1977	1978
生 西德	730.8	560.0	562.5	10.19	9.95	10.46	0.071	0.152	0.079
产 世界	7660.0	8074.0	8242.0	966.6	968.3	969.1	58.9	64.6	60.3
消 比例 (%)	9.5	6.9	6.8	1.1	1.0	1.0	0.1	0.2	0.1
费 西德	1580.5	1853.6	1496.5	83.53	102.13	78.13	6.489	7.725	5.139
消 世界	13006.0	12039.0	12067.0	1379.8	1405.1	1552.2	76.9	73.7	90.0
费 比例 (%)	12.2	15.4	12.4	6.1	7.3	5.0	8.4	10.5	5.7
进 口	1238.8	1581.2	1292.2	90.89	109.88	111.96	9.139	11.008	7.991
出 口	389.1	287.6	385.3	18.14	17.70	44.25	2.721	3.435	2.931
比 例 (%)	31.4	18.2	29.8	20.0	16.1	40.0	30.0	31.2	36.1

说 明：1.消费是指工业消费； 2.世界是限于整个资本主义世界； 3.比例是西德对资本主义世界之比。

在世界上的地位，对比地列出资本主义世界的相应数据^[1]

西德生产的贵金属，主要是来自铜、铅和锌冶炼的付产品，另一部分是废料回收的再生贵金属。由表可见，西德的贵金属资源是短缺的。与整个资本主义世界相比，西德消费的比例是远大于生产的比例的。尤其是铂，消费比例竟为生产比例的50倍以上。因此，资源少，消费大是一个重要的特点。

分析表1的资料又可以看出西德贵金属的另一个特点，就是出口占其进口量的20至40%。文献资料^[1]指出，西德进口原料，出口贵金属产品。也就是说，西德的贵金属加工工业是面向世界市场的。

利用加工技术上的优势，弥补其资源的不足。要做到这一点，就必须重视科学技术，保证其技术领先地位。

二、冶金技术

西德贵金属和金属化学研究所所长Ch.J.Raub在分析七十年代世界各国贵金属冶金学的发展情况时指出^[2]，虽然在新材料研制方面没有多少新的突破，但是近年来新的冶金技术在贵金属领域中的渗透是很突出的。世界各国的贵金属生产，尤其是金和银的半成品生产，都已经广泛地采用真空熔炼、连续铸锭、挤压和材料复合等新技术。有力地提高了产品的质量，降低了成本、减少贵金属的消耗。西德贵金属冶金技术在国际上处于领先地位。主要是表现在两个方面：连续铸锭和材料复合。

（一）贵金属连续铸锭

连续铸锭是将熔融金属连续地浇注成金属锭。根据铸锭从结晶器中拉出的方向，可分为立式和卧式连续铸锭。连铸装置一般是由熔化炉、保温炉、结晶器、拉锭设备、剪切或卷取设备等部分组成。在连铸过程中，金属熔体受到的冷却强度大，所得产品的组织较为致密、偏析倾向小、易于获得没有气孔、疏松和缩孔等铸态缺陷的铸锭。并且所得锭子较长，切头切尾等几何废料减少，成品率提高。易于实现机械化和自动化。在30年代，铜合金熔铸就开始采用连铸技术。到60年代，钢铁工业也成功地运用连铸技术。贵金属生产中采用连铸技术，是70年代以来的新发展。因为，只有电子计算机的普通应用、实现操作过程的精密控制，才能获得小型、可靠的、适用于贵金属的连铸设备。这方面，无论是设备制造，连续铸锭过程中的贵金属冶金学等方面的研究，西德都是处于世界领先地位。1976年，西德德古萨（Degussa）公司采用卧式连铸装置生产银及银合金的坯料。其生产能力为每月100吨。同年，波塞尔（Possehl）财团所属的海梅尔勒和莫伊勒（Heimerle+Meule）有限公司也采用立式连铸装置生产贵金属及其他有色金属合金带材，线材和管材等半成品。西德，维尔茨堡（Wurzburg），铸造技术有限公司（Technica-Guss GmbH）的H.A.Krall在1978年6月举行的第十届造币厂国际会议上报告了连续铸锭技术在贵金属及其合金生产中的应用^[3]。他指出，从1975年以来，世界上大约有30多个国家采用了他们公司所设计制造的卧式连铸装置来生产板、带、线和管等各种型材。其中有五台这样的设备是用于生产金和银的半成品。铸造技术有限公

司研制的贵金属连铸装置有三种等级：紧致型，小型和微型。其中，微型对于我们国家贵金属工业特别有参考价值。这是该公司1978年的新产品，该装置把熔炼设备和铸造设备结合为一体。加热是采用半导体中频发生器，功率为40千瓦。坩埚容量为2.5公升。熔化25公斤银只要45分钟。金属熔化后即转动坩埚进行注锭。所提供的坯料可以是 100×3 毫米的薄板；壁厚为2.5毫米(27/22毫米)的管材和直径为5毫米的线材等。

1979年6月在杜塞尔道夫(*Düsseldorf*)举行的感应炉和热工生产过程国际会议和冶金设备博览馆上，展出一台更为小巧的贵金属连铸装置。这是西德、普弗茨海姆(*Pforzheim*)，英雷泽·阿尔方斯·舒尔特海斯合资公司(*INRESA Alfonso Schultheis KG*)生产的。它的坩埚只能容纳560克重的金。功率为4千瓦。熔炼300克重的物料只要5分钟。整个设备只有70公斤重。该设备的突出优点是节约：耗电少、占地小^[4]。

在贵金属冶金中采用连铸技术有什么现实意义呢？西德、汉堡，C. Abels博士从冶金原理的角度进行了分析^[5]。他指出，传统的敞开式锭模铸造是一种静态过程。用这种方法铸造纯银时，液态银将从空气中吸收大量的氧气。大约每公斤银吸收20升氧气。当银熔体在铸模中凝固时，这些氧气又大量地释放。造成所谓“喷溅”，使铸锭表面布满了疤痕。只有将铸锭刨皮和磨光后才能进一步施行压力加工。而在连铸装置中，拉锭是在坩埚底部的结晶器内进行的。不但避免了液态金属流股与空气的接触，甚至在金属熔体凝固时也不发生金属与空气的相互作用。因此，产品中的氧含量大为下降。另外，在敞开式锭模中，银凝固时，不但猛烈地放出氧，同时还强烈地吸收氢。这些氢是来自空气中的氢分压，铸模的涂料等。结果是造成铸锭出现大量皮下气泡，内部气孔。这些孔隙的内表面往往会被银溶解的氧所氧化。当进一步加工时，这些孔隙便不能焊合。甚至会炸开。造成半成品中的夹层或气泡等缺陷。连铸技术则可在很大程度上避免这种情况。最后，金属熔体在保温炉内有一个自发除气的作用。因为保温炉的下方就是一个与结晶器相连的拉锭机构。约在保温炉下方的三分之一处形成一个无氧区。连铸的锭子由此处拉出来。而保温炉的上方三分之一处仍然是有气体的。总的来说，连铸技术可以有效地降低贵金属半成品的气体含量，减少气泡、夹层及疤痕等缺陷。这是连铸技术应用于贵金属冶金的第一个重要成果。由于连铸的除气作用很强，所以允许大量采用贵金属加工过程中的边脚料和回炉料。这些废料的含气量很高，在开敞式铸锭时是不允许采用的。这是连铸技术的第二个优点。在连铸技术中，只要改变结晶器的形状，就可以获得形状规格不同的各种型材坯料(板、

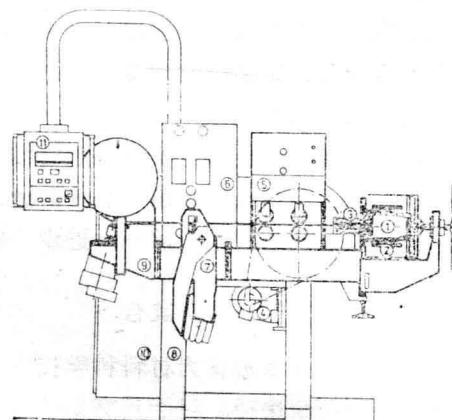


图 1 微型卧式连铸装置

- 1.熔炼坩埚和浇注坩埚；
- 2.加热线圈； 3.结晶器；
- 4.转动传动机构； 5.拉锭机构；
- 6.冷却水控制装置； 7.剪切机；
- 8.机架； 9.带材或线材的卷取装置；
- 10.控制柜 11.开关板

管和线材用的坯料）。使生产工序减少，边脚料的损耗降到最低限度。因此生产成本大为下降。这是连铸技术的第三个优点。连铸装置与下一步工序的轧机，拉拔机或挤压机等联合起来，可以很方便地组成自动生产线、取得最佳的技术经济效果。这是连铸技术的第四个优点

西德冶金技术工作者实现了连铸设备的小型化，采用了电子计算机对生产过程作精确控制，从而为提高贵金属产品的质量，降低成本实现生产过程自动化开拓了广阔前景。这是贵金属材料生产的一大进步。值得国内重视。

（二）、贵金属材料复合

材料复合技术被誉为材料科学技术的一场革命。它开辟了创制特殊功能材料和更合理利用资源的新途径。对于具有某些特异性能，但资源稀缺且价格昂贵的贵金属来说，材料复合技术显得更为重要。在复合材料蓬勃发展的70年代，西德大力发展贵金属复合材料。目前，在德古萨、黑罗伊斯、多杜可和劳等主要公司的产品中，贵金属复合材料已是成批供货，并且占相当的比例。粗略统计，西德从事贵金属材料复合技术研究的单位有：马克斯·普朗克科学促进学会金属研究院的材料科学研究所（斯图加特），克劳斯塔技术大学的金属学及金属物理研究所（克劳斯塔—策勒区），夫琅和费应用研究促进学会的材料研究所（不来梅），劳公司的实验室（普弗茨海姆）及斯图加特大学金属学研究所（斯图加特）等单位。

弥散状复合，颗粒状复合和层状复合等类型的材料目前已经进入批生产的阶段。现在西德的贵金属材料科学工作者正在努力研究纤维状复合材料。克劳斯塔技术大学的金属学及金属物理研究所早在60年代后期就开始探索纤维复合材料的制造技术及这类材料的特殊性能^[6]。他们所采用的工艺技术有三种。第一种是由两种金属粉末混合，压块和烧结后，反复进行拉拔和退火，使第二相呈断续的纤维状分布。例如银—铁纤维复合材料是采用这种方法制成的；第二种方法是将共晶合金进行定向凝固，使两相平行于铸锭轴向分布，反复进行加工和热处理便获得纤维状的第二相。他们用这种方法制成银—铜和钯—镓等纤维复合材料；第三种方法是将包套的金属丝多股捆扎在一起，通过轧制和拉拔及热处理等工艺，使两种金属协同变形。银—镍及银—钢纤维复合材料是采用这种方法制成的。粉末冶金法生产纤维复合材料在德古萨公司得到大力发展。他们采用这种方法来改善银—石墨，银—氧化镉及银—镍等电接触材料的性能。实验证明，这是成功的^[7]。而共晶合金定向凝固法制取纤维复合材料的方法已被用来制取耐高温的高弹性钯镓合金^[8]。这种工艺采用的设备简单，操作方便。受到广泛的重视。目前的工作是深入探讨这类纤维复合材料产生反常性质的物理本质^[9]。

西德近年来大力开展研究的是包复线捆扎协同变形制造的纤维复合材料。这一项研究是几个单位联合攻关的项目。70年代早期，劳公司实验室的D.Stockel博士系统地总结了银基纤维复合材料的研究进展，论述了它们的应用前景^[10]。接着，该公司又介绍了他们利用自己设计制造的纤维复合轧机生产的银—镍纤维复合材料的结构和性能^[11]。以后又陆续报导了用这种方法制取银—钢纤维复合材料。参加这一项研究的包括前面提到的几个单位。目前他们正从多方面进行深入研究。这包括钢纤维增强银的不同变形方

法的比较^[12]，钢纤维增强银的再结晶^[13]，钢纤维增强的铜和银在交变应力作用下的行为^[14]，以及在银基纤维复合材料中钢纤维的立体形态特征等等。从材料的组成、工艺、纤维分布的特点与性能之间的相互关系来探索使这类材料获得最佳技术经济指标的途径。

总的说来，贵金属材料复合技术是西德贵金属冶金技术中的一项突出的成就。为合理利用贵金属资源开创了新的途径。

（三）贵金属冶金技术的其他方面

西德十分重视贵金属的回收工作。

1. 从污水中回收贵金属

在利未库森 (*Leverkusen*) 的拜尔股分公司 (*Bayer AG*)，最近对与贵金属有关的各种化工厂、金属加工厂、表面处理工厂和分析实验室等单位排放的污水进行了分析研究，摸索出从这些污水中回收贵金属的经济合理的方法。该公司应用技术部的 *H.-W.Kauczor* 博士介绍了他们采用特制的离子交换树脂作污水最后净化处理的研究工作^[15]。认为他们的方法特别适用于含有碱金属和碱土金属的盐类，以及它们的有机化合物的污水处理。所用的树脂多半是聚苯乙烯，也有聚丙烯树脂。介绍了当污水中含有氰化物，氯化物，硫酸溶液以及定影液时回收银的工艺流程。还介绍了在含有氰化物和氯化物的污水中回收金的工艺流程。列出了他们所研制的，处理含贵金属污水用的离子交换设备和有关的技术参数。强调指出这些设备的投资费用都很低。

西德比较大的贵金属企业，如德古萨，多杜可和黑罗伊斯等公司，都专门设有代用户从废液和废渣中回收贵金属的服务工作。他们还研制各式各样的回收贵金属用的试剂和设备。如德古萨公司最近报导了一种从氰化物溶液中回收金和银的新工艺。按照这种工艺把电镀废液，洗涤液及喷镀贵金属的废液中所含的贵金属逐步沉淀下来，并使氰化物完全解毒，然后回收金属^[17]。多杜可公司介绍了他们生产的新设备 *Exargent*。它是从电镀废液中回收银的专用设备。由电解室和过滤室组成。含银的溶液依次经过这两个室后，就沉淀出银粉，经洗涤和干燥后就成为进一步精炼处理的精料。该设备小巧，处理迅速并且投资费用低^[18]。

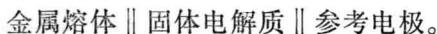
2. 炼铅后的银渣处理

西德本国生产的贵金属主要是埃许波恩 (*Eschborn*) 和威斯巴登 (*Wiesbaden*) 等地铜、铅及锌冶炼的副产品。因此炼铅后的银渣处理研究是受到重视的。柏林技术大学的 *R.Kammel* 教授等人与施托尔贝格 (*Stolberger*) 锌有限公司一起改革了粗铅除锌后余下银渣的处理工艺。在通常采用的工艺中，锌的损耗大、设备损伤严重，生产能力低。他们对以银-铅-锌合金（含银20至30%）形态出现的银渣采用真空精炼处理的新工艺。在实验室进行了质量转移数据的测量和过程动力学性质的研究。然后在公司进行中间规模的试验。指出，采用感应炉进行真空精炼，由于熔体受到电磁搅拌作用，故能克服通常工艺中存在的缺点，从而获得更高的技术经济指标。认为这种方法是有广泛用途的^[19]。

三、冶金过程物理化学

(一) 银的电解脱氧

钢铁工业中，通过导电在阳极上放出气态的二氧化硫，从而破坏硫在铁和渣之间的分配，达到脱硫的效果。这种电解脱硫的方法在20年前就受到冶金界的重视。大约十年前也有人开始研究铜熔体电解脱氧的方法。而研究银的电解脱氧，则是近年由马克斯·普朗克科学促进学会钢铁研究所（杜塞尔道夫）进行的。该研究所的D.Janke报导了他所完成的钴、镍、铜和银等金属熔体的电解脱氧研究^[20]。指出，当含有氧离子导电的固体电解质与金属熔体组成下列浓差电池：



就可以借助于通电来调节金属熔体中的氧含量。依照电流的方向，金属熔体可被氧化或脱氧。在负极一侧，金属熔体发生连续脱氧；在正极一侧，氧离子失去电子而呈气态释放。放在氧化铝坩埚内的银熔体，在1400°C时氧的活度为0.04至0.001之间，经电解脱氧处理30分钟后，氧的活度就下降到0.0001以下。作者认为，电解脱氧法是对熔体进行基础的实验研究的有力的辅助方法。工程上，至少可以利用这样的方法来调整银的含氧量。

(二) 金属熔体中的气泡

金属熔体几乎不可避免地会溶解一些气体。在凝固时气体析出，造成冶金产品缺陷。因此必须在熔体凝固前使之脱气。但是对于气体在金属熔体中的溶解、释放、运动和分布等现象，目前还是不十分清楚的。西德，莱茵·威斯特发里亚技术大学核燃料冶金学及理论冶金学系（亚琛）近年来开展了这方面的研究。该校的J.Wernekinck等人利用银能够在液态中溶解大量氧的特点，考察在单一方向凝固时，气泡在银中的形成过程和分布。他们发现，在晶体的[100]方向上，呈蜂窝-树枝状凝固。这种现象是由晶体的各向异性，温度分布及固/液相界面上脱溶的气体浓缩等三个因素相互作用而造成的。因此，气泡就沿着单晶体原先长大的方向在亚晶界上析出。气泡的分布不取决于与结晶前沿垂直的热流方向，而是决定于晶体生长的条件和树枝长大时所出现的蜂窝状亚结构^[21]。

(三) 合金热力学和动力学

相结构的稳定性是当前合金理论的中心课题。这是研制新型金属材料的基础理论。在西德贵金属领域中，这是非常活跃，成果丰富的部分。内容包括合金的热力学性质，相图和相变等三方面。

1. 热力学性质的研究

核心问题是查明贵金属合金系热力学性质变化的规律性，并建立起能正确说明这种规律性的微观模型。这方面的工作主要是由大学和研究所来进行的。

基尔大学的物理化学研究所，在教授博士H.Brodowsky的领导下，从60年代起就

开展钯合金的热力学性质的研究。通过对钯银，钯金，钯锌和钯铅等二元系合金的顺磁磁化率，高温电阻及吸附氢等性质的测量，发现这些合金中都发生电子向钯的能带转移的现象。另方面通过原子体积的测量，发现合金中都发生晶格畸变的现象。在这基础上，*H. Brodowsky* 提出合金系的热力学行为偏离理想溶体模型的原因。认为有两种相反的效应，电子的和弹性的，共同决定了合金系的热力学行为。他们的理论是*C. Wagner* 理论的发展。*C. Wagner* 认为，大多数体系的混合行为主要是受自由电子的化学位决定的^[22]。而*H. Brodowsky* 进一步指出，溶质原子的价电子的最低能级若高于溶剂原子中电子的费密能级时，溶质原子的价电子就不能占据局域态，只能进入溶剂的能带中，造成溶剂的费密能升高。从而影响合金的热力学超额值。这就是电子效应。另方面，原子尺寸不同就产生弹性效应。可由统计物理计算出它对热力学超额值的贡献。作者首先用形成间隙固溶体的钯氢系验证其模型。然后再向形成代位固溶体的钯银系推广^[23]。后来又通过钯硼系^[24]，钯镉系^[25]以及钯锡系^[26]作进一步的检验。最近，*H. Brodowsky* 及其同事进一步用他们的理论来研究同时存在的间隙原子和代位原子的体系。如讨论氢，硼和碳在钯银合金中的溶解行为^[27]。作者指出，当钯中溶解银后，间隙原子（氢、硼或碳）在合金的溶解度是随取代钯的银原子的数量而变化。开始时，银可增大间隙原子的溶解度，但到某一极大值后，银含量再增高的话，间隙原子的溶解度会迅速下降。作者认为，银原子一方面使钯的晶格膨胀，有利于间隙原子的溶解；另方面它又使钯的5S带的费密能升高，不利于间隙原子的溶解。*H. Brodowsky* 的同事*H.-J. Schaller* 运用上述观点来研究铂基合金。在讨论铂金系相分解区时，*H.-J. Schaller* 从实验图相的计算出金的混合热，与按*Brodowsky* 模型计算的值进行比较。两者是相近的。认为铂金系相分解温度很高可由对相互作用的计算作出定量的解释。而相分解区的不对称性则是由于铂的5d和6f能级充填时，费密能升高造成的^[28]。对铂与金，铝、铟、锌和锆所组成的二元固溶体进行晶格常数和室温磁化率的测量中，*H.-J. Schaller* 同样发现溶质原子的价电子向铂转移^[29]。

马克斯·普朗克科学促进学会金属研究院，材料科学研究所在贵金属合金热力学性质方面也进行了大量的研究工作。这方面的工作是在该所的领导成员，教授博士*B. Predel*领导下进行的。他们开展了钯系，银系和金系熔体的热力学性质研究。他们偏重于从熔体的热力学性质变化来分析贵金属的相结构形成规律。并从各元素在合金化后电子组态变化的角度来研究贵金属合金的热力学性质。

在钯铅系的研究中，他们采用了带收集板的泻流法测定了铅的蒸气压。将蒸气压值换算为热力学活度值。发现在铅的克分子分数为0.5以下的富钯合金中，活度的等温曲线对拉乌尔定律有明显的偏差。作者指出，这表明该体系十分倾向于形成金属间化合物。根据活度值计算出体系的超额熵。此值也表现出很强的负偏差。作者认为，过剩熵是由电子分量、磁性分量及原子振动分量等三部分组成。前两种分量可根据前人的资料进行计算，然后得出原子振动分量。结果表明，该体系的超额熵的主要部分是由原子振动贡献的^[30]。

在钯碲系的研究中，作者采用蒸气压比较法，在1173K测量了碲的活度。根据活度值计算出体系的累积超额混合自由能。在含碲为25至100(原子)%范围内，该值对拉乌

尔定律呈负偏差。作者认为这表明钯碲熔体中，异类原子间有很强的交互作用，并形成接近分子组成的原子簇。这一点和钯碲系在固态下出现大量金属间化合物相对应的^[31]。

B.Predel等人指出^[32]，金属锂与许多金属，如铋、铝、锡和铅等，所组成的二元系都有大量的固液同分熔化的金属间化合物。这些化合物都有严格的理想配比成分。但唯独银锂系例外。该体系没有固液同分熔化的化合物，只有固液不同分熔化的化合物。而且这些化合物有很宽的单相区。作者对该体系进行热力学研究，以便进一步查明该体系中原子间相互作用的特点。他们采用量热法在1250K测量液态银锂系合金的累积克分子生成热。并换算出混合熵值。结果表明，该体系在液态下基本上遵循规则熔体模型。但固态的热力学量呈负偏差。这表明固态存在有序化倾向。

银锌系固态的热力学研究已经很充分，但液态则不然。B.Predel等人采用电动势法进行研究。结果表明液态银锌合金中存在很强的原子间相互作用。而在锌的克分子分数为0.46时，达到最强烈。将银分别与铝、镓、锌、镉、锑、锡、锗、铋、铅、铊和硅所组成的12种二元系进行了比较。发现它们的超额混合焓与每个体系两组元的电负性差呈线性关系。认为这些体系中原子间相互作用是由电负性决定的^[33]。作者进一步用金锌系的热力学性质进行验证。类似的方法说明电负性是决定体系内原子间相互作用的主要因素^[34]。

B.Predel在使用量热法研究合金体系的热力学性质方面，是国际上知名的权威。他成功地利用这种方法来研究合金相的稳定性，固溶体合金的沉淀反应，晶格畸变能和晶界能等^[35]。随着对液态合金结构研究的深入开展，以及利用二元系热力学参数来计算三元以上的合金系相图方面的发展，近年来国际上对于测量高温下液态合金热力学参数的工作很重视。但这在技术上是很不容易的。目前可供使用的量热器的类型也不多。近来，B.Predel等人在研究使用SETARAM型高温量热计进行液态金属热力学参数测量方面，做了大量的工作^[36—38]，并在贵金属合金热力学性质的研究中发挥了作用^[32]。

在贵金属热力学性质研究方面做了大量工作的，还有西根综合大学，无机化学系教授Blachnik等人。他们在70年代系统地研究了铜族金属（铜、银和金）与硫属元素（硫、硒和碲）所组成的二元系，以及再加上Vb族元素所组成的三元系。

作者在研究Vb族元素（砷、锑和铋）与硫属元素所组成的二元系时，曾经发现这些体系的热力学性质都主要是由相应体系中共价的聚合原子团(Assoziate)来决定的。那么真正的金属对这一类由类金属构成的原子团会有什么影响呢？作者发表了十多篇论文系统地研究了铜族金属与Vb族类金属和硫属元素所组成的三元系，铜族金属与Vb族类金属和硫属元素所组成的三元系。作者早期用差热分析、x光衍射和金相等方法研究金铋、硒三元系时，未发现任何的三元金属间化合物^[39]。但B.Predel等人在研究铜族元素与碲所组成的二元系的热力学性质时，认为可能存在Me₂Te型化合物，这里Me可以是铜、银和金^[40]。为进一步搞清楚这个问题Blachnik采用改良露点法测量了碲在银硒及铜硒二元熔体中的活度值。并采用L.S.Darken的稳定性函数 $\partial^2 \Delta G / \partial x^2$ 作为分析方法。结果发现在稳定性函数随碲含量变化的曲线上，在成分为Me₂x处出现极大值。认为在熔体中，化合物Ag₂Se和Cu₂Se是稳定的。进一步根据前人的活度测量结果，对铜族元素与碲所组成的二元系求出稳定性函数随碲含量变化的曲线。指出金碲比之银碲或铜碲来说，更倾向于形成化合物。并采用电负性的概念来解释^[41]。

为进一步查明银与硫属元素的相互作用机理, *Blachnik*等人采用微型高温量热计, 通过组元间的直接反应, 测量出银、碲和Ⅳ族金属 Me (Me 为锗、锡和铅) 所组成的 $Ag_2Te-TeMe$ 的累积混合热。将实验结果与按*Kohler*模型, *Bonnier*模型及*Toop*模型计算的理论值进行比较。*Blachnik*等人认为, 在所考察的三元系中, 出现阳离子和阴离子之间的库仑相互作用。熔体内有很强的异极成键特征^[42]。

此外, 卡尔斯鲁厄核研究中心, 材料及固体研究所, *H.Kleykamp*在研究放射性快速增殖堆核燃料时发现, 铂族金属在一定条件下可以和锕系元素形成金属间化合物的。作者系统地研究了铂族金属与锕系元素所组成的体系的热力学稳定性。最近的工作是研究锇或铱与钍组成的二元系。*Kleykamp*采用萤石作为固体电解质, 用电动势法测定了二元金属间化合物 $ThOs_2$ 、 Th_3Os_2 、 Th_7Os_3 、 $ThIr_5$ 和 $ThIr_3$ 等的生成热。并将过去对钌和铑所得的类似结果进行比较。认为实验测定的生产热数据与按*Miedema*模型计算的结果是一致的^[43]。

2. 相图研究

贵金属二元相图的实验测量中, 有许多是由西德贵金属及金属化学研究所的前任所长, 博士*E.Raub*领导下完成的。相图研究方面同样充分说明西德是十分重视贵金属的理论基础研究。近年来继续开展相图研究的有马克思·普朗克科学促进学会金属研究院, 材料科学研究所的领导成员, 教授博士*E.Gebhardt*, 教授博士*G.Petzow*等人, 以及西根综合大学的教授*R.Blachnik*等。

*Gebhardt*从60年代开始系统地研究银与稀土所构成的相图。先后完成了银与钬、钇、铒及铽所组成的二元系相图^[44-47]。最近的工作是研究银镨、银钕和银钐系的二元相图。所采用的方法是差热分析, 金相观察和 x 光衍射等。这些体系都是含有若干种固液态同分熔化的金属间化合物。相图是由几个简单共晶反应组成^{[48], [49]}。

马克思·普朗克科学促进学会金属研究院, 材料科学研究所在贵金属相图研究方面的一个重要工作是发展相图的计算机计算。该研究所的领导成员、教授博士*G.Petzow*早年用实验方法建立了不少贵金属相图。在70年代初, 他们又采用规则熔体模型, 通过统计分析进行相图的预测^[50]。近年来, 他们在相图预测方面的工作, 主要是解决如何从二元系的各种热力学参数来计算出三元或更多的相图。这方面的工作主要是在*H.L.Lukas*博士领导下进行的。他们提出采用最小二乘法使不同的热力学资料可同时作优化处理。对不同类型的实验值采用适当的误差方程来达到这一目的。采用这种方法, 从相应的二元系计算出三元系银铋铅和银铋铊, 以及从相应的三元系计算出四元系银铋铝铊的相图。经实验证明, 这种方法是成功的。^{[51], [52]}

前面介绍过的, 西根综合大学无机化学系教授, *R.Blachnik*除了研究热力学性能外, 还为银与硫属元素及Ⅳ b 族或Ⅴ b 族元素所构成的三元系建立了相图。^[53-55]

3. 相变研究

近年来西德在贵金属相变方面的研究主要是考察脱溶转变的动力学。都是由马、普学会所属的研究所和大学完成的。

马克思·普朗克科学促进学会金属研究材料科学研究所教授博士*B.Predel*与斯图加特大学金属研究所*W.Gust*等人合作, 完成对银铜(6.2原子%)合金脱溶转变的研究。

究。他们采用布里奇曼法制成由三颗晶粒组成的圆柱状样品。晶粒的轴线与样品的轴线平行。经热处理后采用金相，透射式电镜及 \times 光衍射技术研究新相析出的机理和动力学。发现在各个晶界上晶格的畸变程度不同。脱溶分解首先从大角度晶界开始。分解的早期，分解区是由有一定形状的小平面和规则的层间距组成。而后期的分解区就成为结构粗大的。指出，这种分解是断续地进行的。分解速度与晶粒取向有密切的关系，分解的孕育期及速度和分解温度的关系可以用阿伦尼乌斯方程（指数关系）来表达。认为这一过程存在着预分解（Vorausscheidung）阶段。并由晶界扩散控制。对三个晶粒求出的界面扩散激活能的比值是与相应的晶粒比表面能的比值一致的^[56, 57, 58]。除此，他们还用宏观硬度法和 \times 光衍射法测定了富银区内，银铜相图上的三条稳溶解度曲线^[59]。证实了前人关于银铜固溶体中存在可能在预分解的观点。这些工进一步发展了界面型固态，反应动力学理论。对于利用固态转变制造复合材料的技术来说是很有意义的。

固态转变过程中，外部条件对新相的析出过程有很大影响，比如外加磁场可以使铁碳共析转变中的渗碳定向排列。马克斯·普朗克科学促进学会钢铁研究所（杜塞尔道夫）G.Sauthoff从1974年起，深入研究外部弹性应力对铁钼合金中金质点沉淀机理的影响。指出外部弹性应力可以引起新相质点选择性地聚集长大^[60, 61, 62]。

明斯德大学金属研究所M.Frebel在70年代早期曾与B.Predel共同研究过金铁合金沉淀反应的机理。近年来Frebel继续这方面的研究。他研究了在沉淀过程中伴随发生的多边形化以及再结晶过程与沉淀过程的交互作用。考察了温度，晶格缺陷，晶粒取向差及晶界倾角等因素对沉淀物形态及沉淀反应力学的影响。认为过饱和固溶体通常是以断续沉淀反应的方式进行分解的。在反应过程中发生晶界迁移，就如同形核过程一样，是通过物质迁移来实现的^[63, 64]。

（四）贵金属相结构

西德在贵金属相结构研究方面做了非常大量的工作。

马克斯·普朗克科学促进学会金属研究院、材料科学研究所在教授博士K.Schubert主持下先后发表了关于贵金属间化合物晶体结构方面的论文达90多篇。1964年出版的专著“*Kristallstrukturen Zweikomponentiger Phasen*”是K.Schubert前20年工作的总结。在该著作中，他运用理论物理和晶体化学的理论对二元金属间化合物进行总结、初步提出了在相结构中存在着电子组态与原子组态相关的概念。找出许多结构类型之间的亲缘关系。近年来Schubert建立起一种适用于金属晶体的化学键理论。他称之为“两个相关模型”（Two-Correlations Model）。Schubert认为，在合金的相结构理论中，Berzelius静电理论只考虑了原子的电荷，Mott能带模型只考虑到晶格周期场对电子动量的影响，而Cu₂Mg类型中的Laves理论则只考虑原子半径的作用。它们都不能从能量变化的角度来说明相结构类型的特点。在分析问题时都有相当的局限性。作者从量子统计力学出发，注意到由电子的坐标及其导数组成的约化密度矩阵是包含着体系的全部能量信息。通过对二体的约化矩阵的物理解释，得出晶体中电子空间相关的概念。它把组元的电子结构和金属间化合物的晶体几何结构联系起来。电子空间相关具有三种重要的性质：它与晶体点阵相似，可与元胞通约以及可分解为价电子相关及原子实的外

层电子相关等部分。每种相结构都存在能量上最有利的电子空间相关。它的直接信息是由 α 光衍射获得的。目前关于电子空间相关还了解得很少。只能用归纳法从大量已知的晶体结构的实验资料中总结出相关的方案。这具体体现为价电子相关方案和原子实的外层电子相关方案。*Schubert*提出了分析电子空间相关方案的一套办法。这包括通约性规则, 电子距离规则以及占据规则等等。传统的化学键理论考虑的只是两个最近邻原子之间的相互作用。而两个相关模型考虑的则是大约在50微米范围内晶体内原子的相互作用。它综合考虑了电荷和原子尺寸的影响。这种模型实质上是强调了价电子和原子实的外层电子之间相互作用对合金结构稳定性有决定性意义。作者利用这一模型说明了金属间化合物相结构中的许多过去无法解释的现象^[65—68]。近年来, *Schubert*对贵金属的金属间化合物进行了大量的实验研究。主要是考察由贵金属与B族金属所组成的金属间化合物。例如 $AuCd$ ^[69—71], $Pt_{1.3}In_9$ ^[72], Pt_5Se_4 ^[73], $NiPt_NGe_N$ ^[74], $PtPb_{0.7}Bi_{1.3}$ ^[75], $PdAe_r$ ^[76], $Pd_{2.1}Ge_8$ ^[77], Pd_2PbBi 和 Pd_4PbBi_3 ^[78], Pd_7P_3 ^[79], Pd_5Bi_2 ^[80], $PdBir$ ^[81], Pd_7Se_4 ^[82], Pd_3Te_2 ^[83], $Pd_{2.0}Tc_7$ 及 $Pd_{2.0}Se_7$ ^[84]等等。在这些研究中都采用了“两个相关模型”来分析金属间化合物的化学键类型。

马克斯·普朗克科学促进会金属研究院, 材料科学研究所近年来在贵金属相结构研究方面还包括对固溶体, 液态及非晶固态的结构研究。*S. Steeb*等大采用波长为0.7至1.2埃的热中子射线, 和 α 光进行衍射, 还采用测量超声传播速度等方法研究了镁银, 金铝及其他一些二元固溶体及熔体的近程有序结构^[85]。研究了处于液相线以上20°C的金结合金^[86]的液态结构和钯硅非晶固态合金的结构^[87]。该研究所的*T. Gorecki*多年来从事金属熔化理论的研究。他提出一个关于金晶熔化过程的空位模型。认为当空位的浓度达到临界值, 约为0.37(原子)%时, 金属就开始熔化。在熔化过程中, 空位浓度不断增大, 在熔化温度下完全熔化时, 空位浓度可增大10(原子)%。包括贵金属银, 金和铂在内的20多种金属都符合这一观点^[88, 89]。作者进一步利用该模型来推导金属的熔化温度与压力的关系。用以作为实验验证的45种金属中, 大多数都和该理论所预言的一致^[90]。

西德贵金属及金属化学研究所早年在贵金属相结构方面也做了许多工作。但近年来偏重应用方面的研究。

上面所列举的事实足以说明在贵金属科学技术中, 西德是重视基础理论研究的。这是他们在技术方面领先的保证。

四、材料性质及应用

西德贵金属材料研究的特点是: 重视开发和推广金属间化合物, 复合材料的应用。强调工程上大量采用的材料在特定条件下, 综合的技术经济指标是否最先进。贵金属的节约代用是一个重要的目标。

(一) 材料的物理及化学性质研究

1. 物理性质研究

以贵金属为基的合金中, 在低温下会出现电阻随温度降低而增大的现象。其本质一

直未查明，西德柏林技术物理研究所 *J.F.March* 等人从1975年以来在发展电阻温度系数低的材料方面开展研究。最近报导了金钯、金铂和钯铂等二元合金的室温电阻及1.6至4.2K之间的低温电阻。根据实验结果指出，这些贵金属合金低温电阻的反常变化并不能完全归因于磁性杂质的影响^[91]。

西德贵金属及金属化学研究所近年来在贵金属材料的超导电性方面做了不少工作。研究的对象主要是具有A15型结构的金属间化合物。他们发现 Nb_3Au 具有比较高的超导转变温度 ($T_c = 10.5K$)。他们研究了影响材料超导性质的各种冶金因素^[92-95]。

合金的切变弹性模量随溶质原子浓度的变化可以直接反映出合金元素对基体结合力的影响。因此，精确地测量弹性模量随浓度的变化是固溶强化理论的实验基础之一。韦斯特法伦—威廉斯大学金属研究所（闵斯德）*W.Riehemau* 报导了他们对金铜合金弹性模量随金浓度变化的研究结果^[96]。前人认为在金铜合金中，金是以三价形式存在。作者根据自己的实验结果认为，这种估计是偏高的。

随着能源及地球上各种资源的不断消耗和短缺。如何降低各种损耗就显得重要。因此磨擦磨损现象的研究是很有意义的。柏林技术大学金属研究所领导成员之一，教授博士 *H.G.Feller* 所领导的金属表面性质及行为的研究小组从1976年开始就以银和铜等纯金属为例考察各种物理化学性质对摩擦行为的影响。发现所谓“系统几何学”的参数在摩擦对能互溶的情况下起着重要的作用^[97]。进一步又研究了摩擦对周围的气氛、温度、负荷及“系统几何学”参数对滑动摩擦过程的作用。研究所用的摩擦对是由银和铬镍钢组成的。发现“系统几何学”是起核心作用的。温度、负载等因素所起的作用是受“系统几何学”制约的^[98]。除此，他们又针对电子技术中作为接插件镀层来使用的金及其合金，进行了摩擦机理的研究。对目前流行的各种摩擦理论作了深入的分析和比较^[99-101]。

2. 化学性质研究

Feller 和他的金属表面性质及行为研究小组也开展了贵金属耐腐蚀性方面的研究。鉴于国际市场上金价飞涨。节约代用的呼声就很强烈。采用金铜镉合金代替纯金已经取得进展。在电子技术中应用时，发现它有缺点。主要是合金中的贱金属组元会发生选择性氧化。时间一长，就会丧失使用性能。为解决这一问题，*Feller* 等人采用次级离子质谱仪来研究这类合金中贱金属原子的扩散和氧化的机理。初步发现，镉是被先行氧化的，随后铜也被氧化，扩散是以体扩散的机理进行的。认为这一问题仍有待进一步研究^[102]。

对于化学工程上许多重要的金属材料，如镍合金或铅合金等，钯作为合金添加剂是可以提高它们的抗腐蝕能力的。特别是钯能提高镍的抗交流电腐蝕的能力。*Feller* 及其同事的研究结果表明，在阳极电流脉冲作用下，合金出现超钝化过程。表面上形成一个由钯的氧化物组成的凝膠状的复盖层，使合金表面受到保护，同时还发现这一个复盖层对于交流电有很大的阻抗^[103, 104]。埃尔兰根—纽伦堡大学材料科学研究所 *H.Kaesche* 教授也进行了类似的研究^[105]。

贵金属及金属化学研究所所长，博士 *CL.J.Raub* 最近发表文章全面论述贵金属在高温下的化学稳定性^[106]。他指出，贵金属及其合金在催化网，玻璃工业的漏板，生长单晶的坩埚以及高温热电偶等方面的应用，目前几乎还没有别的材料能够代替。尽管

如此，在某些场合下，贵金属仍然不能完全满足要求。因此，还有必要进一步研究金属在高温下与周围环境的相互作用。在总结了贵金属材料的高温应用情况后，Raub指出：铂族金属作为高温材料及催化剂的应用继续在发展，只要适当控制使用条件，或通过合金化都可以使得由它们制成的元器件有最佳的使用寿命。

当铂族金属用作为高温热电偶或玻璃纤维拉丝模来使用时都，会出现性能变坏的现象。例如用氧化铝绝缘制成的包套热电偶，在高温下工作一段时间后，分度值漂移，影响正常使用。这在还原性气氛（如发动机喷嘴部位的测温）尤为显著。为揭露这一现象的本质，CL.J.Raub考察了当存在铂、钯、钌和铑时，在真空和惰性气氛下，碳对氧化锆、氧化铝、氧化硅、氧化镁和氧化铬的还原作用。通过测量还原过程的热力学及动力学参数，查明还原过程强烈进行的开始温度，还原产物的相结构类型等，得出结论是，铂和钯有力地促进这一过程，并且贵金属和相应的金属组成了固溶体或碳化物。而钌和铑虽然也有类似的行为，但作用小得多。Raub认为，从氧化物中还原出来的金属在铂族金属中的扩散速度是决定该过程发展的一个重要因素。铂和钯可以使反应体系的还原反应温度降低很多。例如在这种情况下， SiO_2 和 ZrO_2 相应在 700 和 1000°C 就可以被还原。作者解释这一现象时指出，新出现的液相使原来的固相的结构松弛了，从而加快了还原过程。Raub 给这种现象定名为“偶合还原”（gekoppelte Reduction，英文为 Combined reduction）。“偶合还原”使得铂族金属在 1200°C 左右就被污染，从而引起使用性能变坏^[107, 108]。这一工作对于铂族属金熔铸过程的条件选择也是有参考价值的。

金铜合金在现代技术中有广泛的应用，例如高挡电子器件等的制造需要用它做焊料。但是它存在着应力腐蚀的倾向，马克斯·普朗克科学促进学会金属研究院教授博士 L. Graf 最近曾在多种介质下对金铜合金在静态和交变应力下的腐蚀进行了研究^[109, 110]。

（二）、材料应用的研究

1. 开发新型材料

贵金属及金属化学研究所 CL.J.Raub 等人最近对于贵金属金属间化合物的使用性能进行了广泛的研究，研究的重点放在至今尚未充分利用的，价格最便宜的两种铂族金属。包括钯的二元金属间化合物 18 种，钌的二元金属间化合物 5 种，三元金属间化合物 19 种。而结构相同，成分不同的样品数目就更多了。被考察的性能包括变形能力、硬度、电阻、热电势、在各种腐蚀性介质下的化学稳定性以及电接触行为等，发现其中有些金属间化合物或以它们为基的合金，例如 $PdFe$ 、 Pd_2Fe 、 Pd_3Mn_2 、 Pd_3V 和 Pd_2V 等，是能够用通常的方法进行加工的。在三元金属间化合物中也有类似情况。根据实验结果，他们认为有许多金属间化合物比之纯钯或纯钌有更优良的电接触性能^[111, 112]。

近年来发现有些贵金属玻璃体，如镧金、钯铑及铑铑系的，都有超导电特性。特别是玻璃态的金属及合金具着良好的力学性质。并且中子辐照也不会损伤其超导电性。因此引起人们的重视。Raub 及其同事也很重视这一方面的贵金属材料开发^[113]。

埃森技术大学无机化学研究所 H. Lueken 研究了具有 $CaCu_5$ 型结构的铂族金属与稀土所组成的金属间化合物的磁性^[114]。

2. 电接触材料

银及其合金在电接触材料中占有极其重要的地位。尤其是在动力工程的配电设备中。银始终是无法被取代的。鉴于银是贵金属当中产量最大而又最便宜的，很自然就会考虑能否把银的应用扩展到弱电范围代替其他昂贵的贵金属呢？从五十年代以来，这个问题在电接触技术领域中被反复讨论。当前黄金价格急剧上升，这个老问题再一次引起人们的重视。西德黑罗伊斯有限公司电接点实验室K.L.Schiff博士等人指出，在含硫的环境中，银受到大气腐蚀。在动力工程中，各种电器的接触压力大，电压高，电流大。因此抗硫化的稳定性低尚不至于影响银接点的正常工作。但在电话通讯等弱电领域中，银的硫化变色就十分严重地影响其工作可靠性。企图通过合金化改善银材的抗硫化稳定性，这样的研究工作已经持续了几十年，但收效甚微。近年来虽然还有不少研究者不愿正视这一现实，想加入少量合金元素来克服银的这一缺点。但是他们所申请的专利已纷纷被取消登记的资格。Schiff等人为了证实他们的观点，再次研究了含量在10%以下的铝、镓、锡、铟、锆和铪等非贵金属，和30%以下的钯与银组成的二元或三元合金。在湿热空气、含 SO_2 的气氛，含 H_2S 的气氛以及按DIN-40046标准规定的气氛下，将银基合金的接点处理后，测量接触电阻，并且俄谱分析法研究其表面状态，以便鉴定他们抗硫化的稳定性。结果表明，上述贱金属不足以使银不变色。作者还指出，过去许多实验研究是在 H_2S 浓度比较高的情况下完成的。这并不能反映实际情况。因为在硫浓度不同时，银材的变色行为是不相同的〔115〕。

在重负荷下使用的银接点方面，德古萨公司M.Poniatowski博士从1974年以来进行了新的探索。他们企图用银氧化锡纤维复合材料代替传统的银氧化镉。当然，到目前为止，在中等以上的负荷范围内，银氧化镉仍然是电接触性能最优秀的。但无论在材料的生产或使用过程中，氧化镉都会挥发而造成环境污染。对操作人员的危害就更大。因此，寻找无公害的代用品是十多年来国际电接点材料研究领域中的热门课题。德古萨公司从1974年以来就多次报道这方面的研究进展。他们采用铜、锑、锰、锡、锌和铟等元素的氧化物分别与银组成复合材料。通过挤压棒坯后进行反复的拉拔一退火，使氧化物质点呈纤维状分布。这一技术使毒性低的氧化物所增强的银，已经在电接触性能方面赶上银氧化镉。Poniatowski等人通过测量一般物理性能和电接触性能的大量实验，发现银氧化锡纤维复合材料比较理想。该材料对于分断电弧的作用很稳定。抗熔焊、耐烧损和接触电阻等主要的性能指标均接近或超过银氧化镉。同时成本低、毒性小。认为值得推广〔116〕。

德古萨公司金属研究和技术推广部教授博士M.Clasing为了解决银材的正确使用，研究了在非对称匹配的条件下，银镍、银钨和银石墨等接点材料的行为。考察了银钨和银碳化钨的工作特性随工作电流的变化。这些工作对于指导用户正确使用贵金属接点材料是很有意义的〔117, 118〕。

在轻负荷中使用的接点材料当中，金和铂族金属是最主要的。大多数情况下都是作为镀层或包复层使用。贵金属电镀是西德贵金属最有成绩的领域之一。

贵金属及金属化学研究所的一个重要研究领域就是电镀。所长CL.J.Raub近年来在这方面也发表了不少文章。