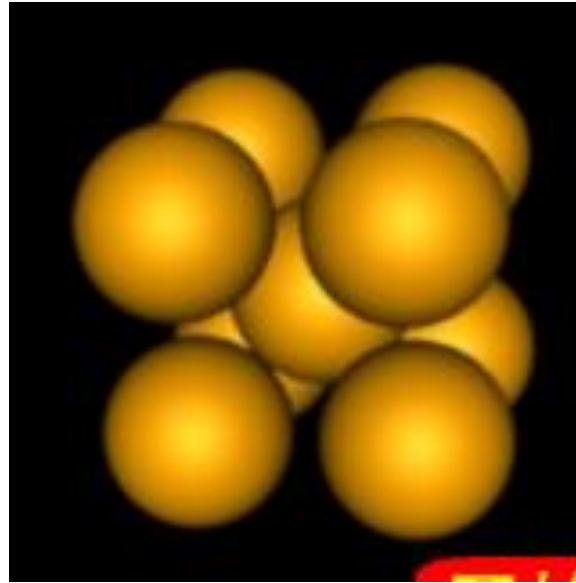


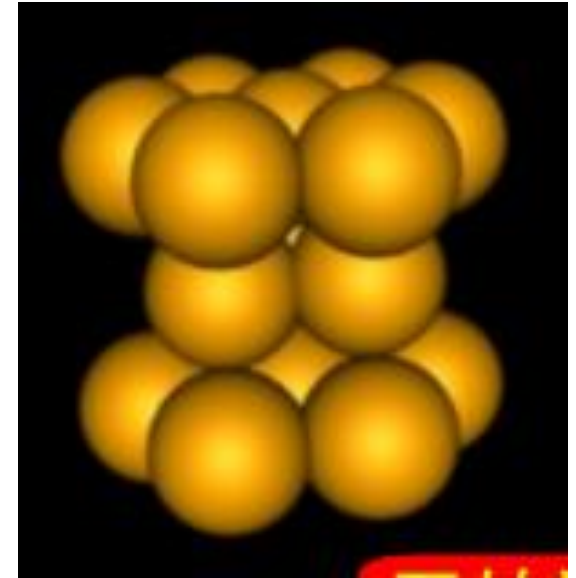
FCC (A1)

- Al
- Cu
- Ni
- γ -Fe
- Au
- Ag
- Pt
- Rh



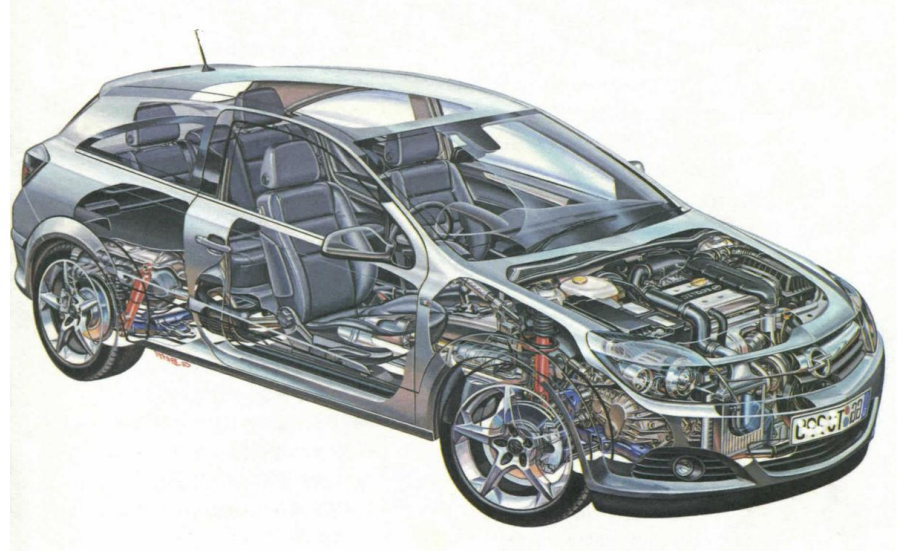
BCC (A2)

- Cr
- V
- Mo
- α -Fe
- β -Ti
- β -Zr
- Nb
- W



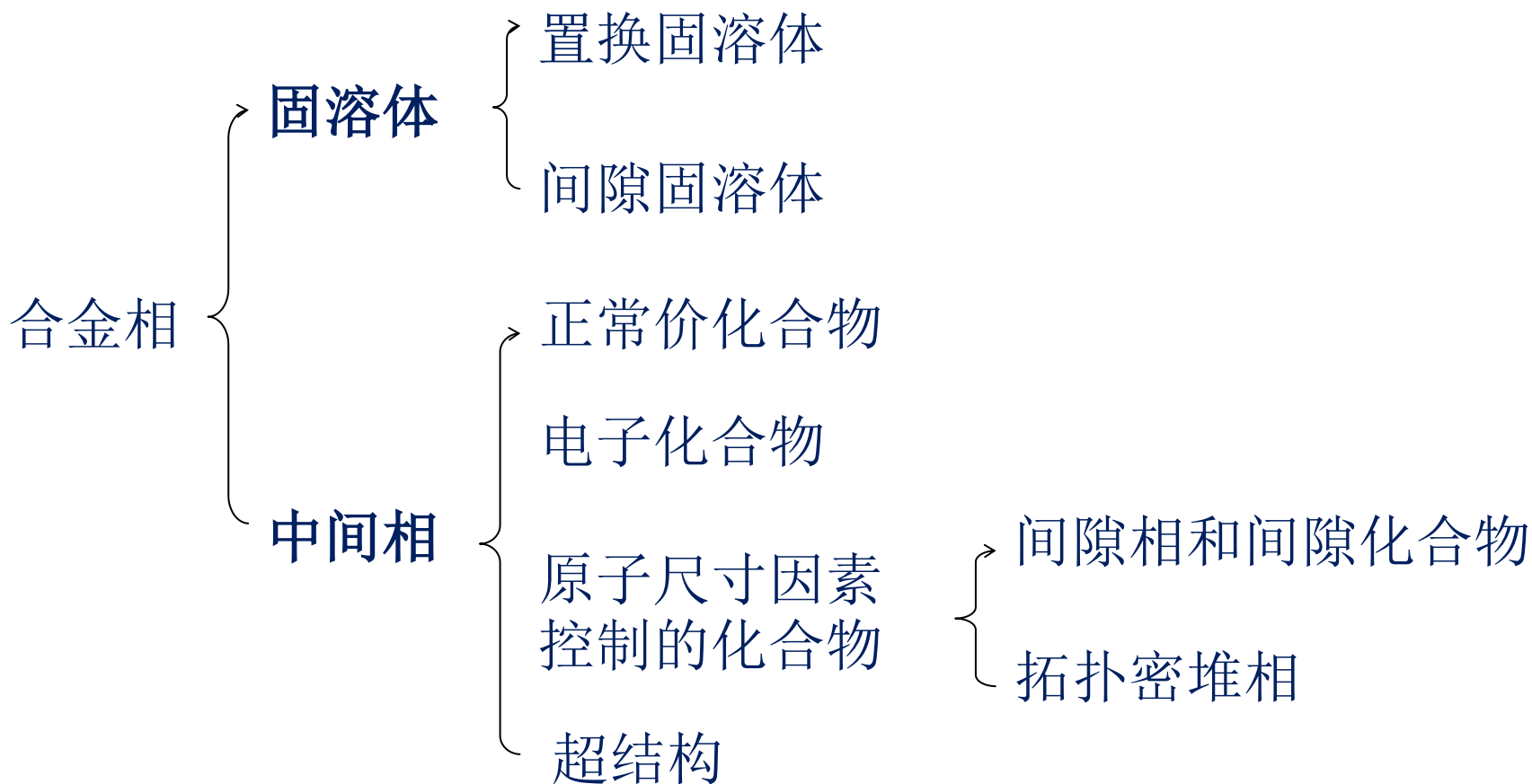
HCP (A3)

- Mg
- Zn
- α -Co
- α -Ti
- α -Zr
- Ru
- Re
- Os



※ 3 合金的相结构 (Phase constitution of Alloys)

- **合金**：两种或者两种以上的金属或者金属与非金属经熔炼、烧结或其他方法组合而成，具有金属特性的物质。
- **相**：同一聚集状态、同一晶体结构和性质并以界面隔开的均匀组成部分。



一. 固溶体 Solid solution

固溶体：溶质原子(solute atom)溶入基体(matrix)中所形成的均匀
结晶相。晶体结构保持基体金属的结构

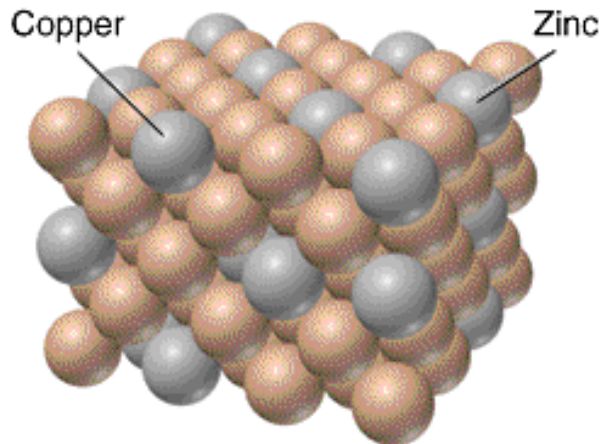
按溶质原子位置分 固溶体

置换固溶体

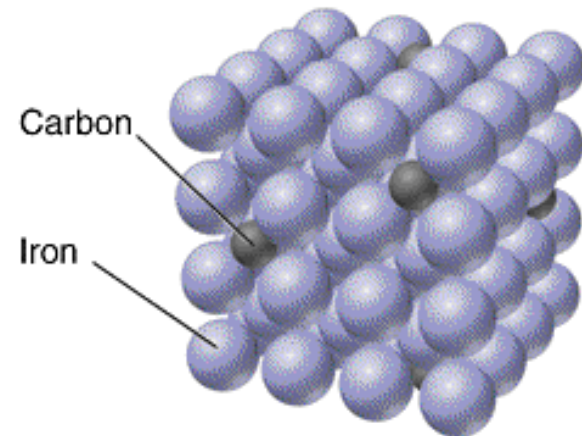
Substitutional solid solution

间隙固溶体

Interstitial solid solution



A Brass, a substitutional alloy



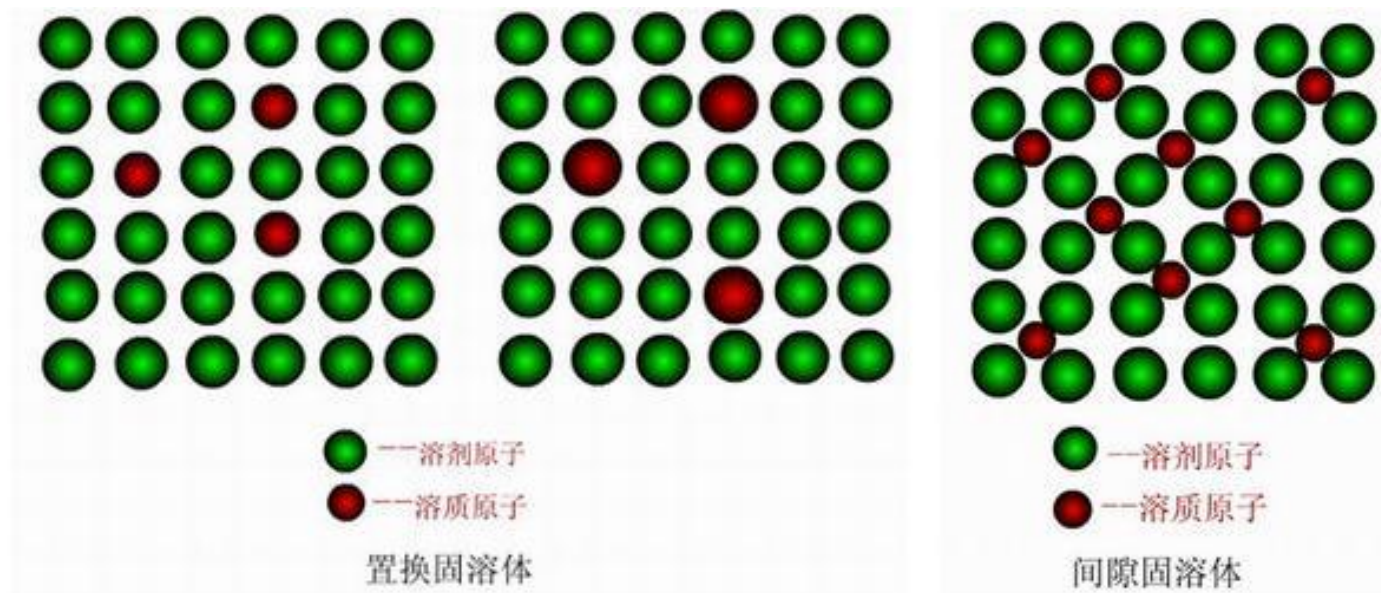
B Carbon steel, an interstitial alloy

一. 固溶体 Solid solution

固溶体：溶质原子(solute atom)溶入基体(matrix)中所形成的均匀
结晶相。晶体结构保持基体金属的结构

按溶质原子位置分 固溶体

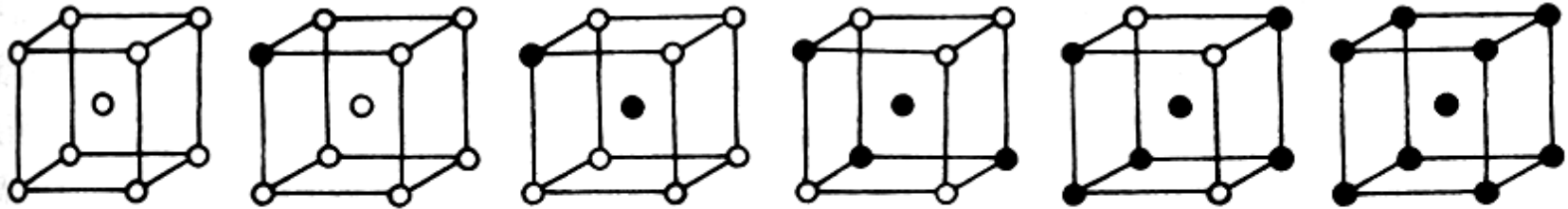
- 置换固溶体
Substitutional solid solution
- 间隙固溶体
Interstitial solid solution



按固溶度 (solid solubility) 分

无限 complete solubility

有限 limited



无限置换固溶体中两组元素原子置换示意图

按原子排列秩序

有序 ordered

无序 disordered

按溶剂 (solvent) 类别分

第一类固溶体(单金属基体)

primary solid solution

第二类固溶体(化合物基体)

secondary solid solution

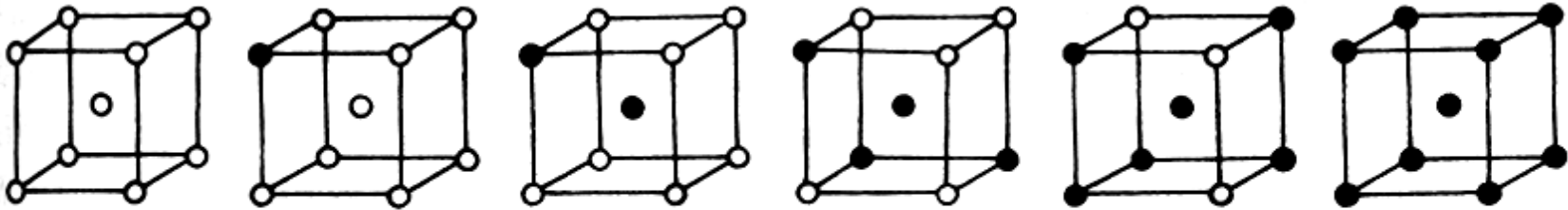
□ Cu-Ni, Cr-Mo, Mo-W, Ti-Zr (合金相)

■ MgO-CoO, TiN-TiC, PbTiO₃-PbZrO₃

1. 置换固溶体 Substitutional solid solution

影响溶解度的因素：

i) 组元的晶体结构 crystal structure of components

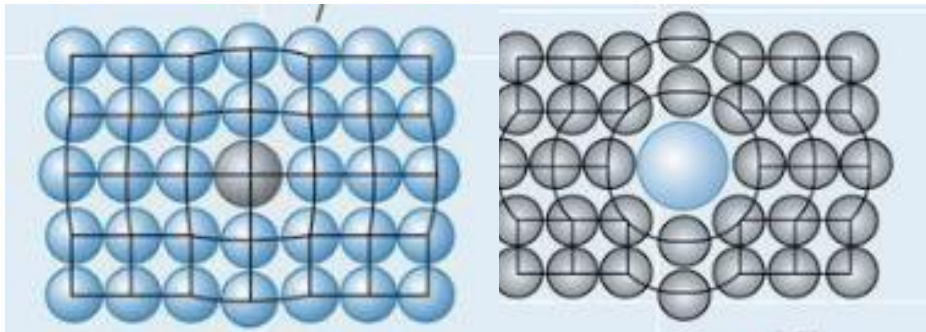


无限置换固溶体中两组元素原子置换示意图

ii) 原子尺寸因素 the size factor effect

$\Delta r < 14 \sim 15\%$ 才有可能形成溶解度较大甚至无限固溶的固溶体；

$\Delta r > 30\%$, 不易形成置换固溶体



元素	结 构 类 型	在 γ -Fe 中最大 溶解度/%	在 α -Fe 中最大 溶解度/%	室温在 α -Fe 中的 溶解度/%
C	六 金 刚 石 方 型	2.11	0.0218	0.008(600℃)
N	简 单 立 方	2.8	0.1	0.001(100℃)
B	正 交	0.018~0.026	~0.008	<0.001
H	六 方	0.0008	0.003	~0.0001
P	正 交	0.3	2.55	~1.2
Al	面 心 立 方	0.625	~36	35
Ti	β -Ti 体心立方(>882℃) α -Ti 密排六方(<882℃)	0.63	7~9	~2.5(600℃)
Zr	β -Zr 体心立方(>862℃) α -Zr 密排六方(<862℃)	0.7	~0.3	0.3(385℃)
V	体 心 立 方	1.4	100	100
Nb	体 心 立 方	2.0	α -Fe 1.8(989℃) δ -Fe 4.5(1360℃)	0.1~0.2
Mo	体 心 立 方	~3	37.5	1.4
W	体 心 立 方	~3.2	35.5	4.5(700℃)
Cr	体 心 立 方	12.8	100	100
Mn	δ -Mn 体心立方(>1133℃) γ -Mn 面心立方(1095~1133℃) α, β -Mn 复杂立方(<1095℃)	100	~3	~3
Co	β -Co 面心立方(>450℃) α -Co 密排六方(<450℃)	100	76	76
Ni	面 心 立 方	100	~10	~10
Cu	面 心 立 方	~8	2.13	0.2
Si	金 刚 石 型	2.15	18.5	15

影响溶解度的因素：

iii) 化学亲和力（电负性因素）the electrochemical effect

电负性差值 $\Delta X < 0.4 \sim 0.5$, 有利于形成固溶体；

电负性差值 $\Delta X > 0.4 \sim 0.5$, 倾向利于稳定的化合物；

只有电负性相近的元素，较大的溶解度。

（鲍林）电负性：“电负性是元素的原子在化合物中吸引电子能力的标度”。

- 元素电负性数值越大，表示其原子在化合物中吸引电子的能力越强；
- 元素电负性数值越小，其原子在化合物中吸引电子的能力越弱。

→ Atomic radius decreases → Ionization energy increases → Electronegativity increases →

Group (vertical)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period (horizontal)																		
1	H 2.20																	He 3.89
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne 3.67
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar 3.3
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.67
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lanthanides	*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
Actinides	**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.291		

稀有气体原子除外

Periodic table of electronegativity using the Pauling scale

I B族金属（Cu、Ag、Au）为基的固溶体

最大溶解度

溶剂	Zn	Ga	Ge	As
Cu	38%	20%	12%	7%

溶剂	Cd	In	Sn	Sb
Ag	42%	20%	12%	7%

I B 11	II B 12	铝	硅	磷	硫
29 Cu 铜	30 Zn 锌	31 Ga 镓	32 Ge 锗	33 As 砷	34 Se 硒
47 Ag 银	48 Cd 镉	49 In 铟	50 Sn 锡	51 Sb 锑	52 Te 碲
79 Au 金	80 Hg 汞	81 Tl 铊	82 Pb 铅	83 Bi 铋	84 Po 钋

- 在尺寸因素比较有利的情况下，溶质的原子价越高，其溶解度越小。
- 进一步分析表明，溶质原子价的影响实质上是由“电子浓度”所决定的。

□ **电子浓度**：合金中各组元的价电子总和（ e ）与组元的原子数总和（ a ）之比。

$$\frac{e}{a} = \frac{A(100 - x) + Bx}{100}$$

A 、 B 分别为溶剂、溶质原子价
 x 为溶质的原子分数（%）

溶剂	Zn	Ga	Ge	As
Cu	38%	20%	12%	7%
电子浓度	1.38	1.40	1.36	1.28

□ 极限电子浓度

□ 当电子浓度超过极限电子浓度时，固溶体就不稳定而要形成另外的相。

□ 与溶剂晶体点阵类型有关

对一价金属溶剂而言 $fcc:1.36$; $bcc:1.48$; $hcp:1.75$

1. 置换固溶体 Substitutional solid solution

影响溶解度的因素：

i) 组元的晶体结构 crystal structure of components

晶体结构相同是组元之间形成无限固溶体的必要条件（Cr 在 α -Fe）

ii) 原子尺寸因素 the size factor effect

$\Delta r < 14 \sim 15\%$ 才有可能形成溶解度较大甚至无限固溶的固溶体；

$\Delta r > 30\%$, 不易形成置换固溶体

iii) 化学亲和力（电负性因素） the electrochemical effect

合金组元间电负性差越大，倾向于生成化合物；

生成的化合物越稳定，溶解度减小；只有电负性相近的元素，较大的溶解度。

iv) 电子浓度（原子价因素） the relative valency effect

合金中各组元的价电子总和（e）与组元的原子数总和（a）之比

2. 间隙固溶体 Interstitial solid solution

原子半径差 $>41\%$ ，溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体

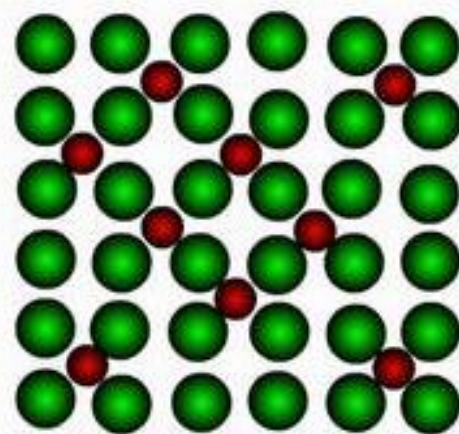
溶质原子 ($R < 0.1\text{nm}$)

如：	H	B	C	N	O
	0.046	0.097	0.077	0.071	0.060

- 溶剂元素大多为过渡族元素
- 有限固溶体
- 溶解度与溶剂元素的晶格类型密切相关

C 在 $\alpha\text{-Fe}$ (bcc) $0.0218\text{ wt } \%$

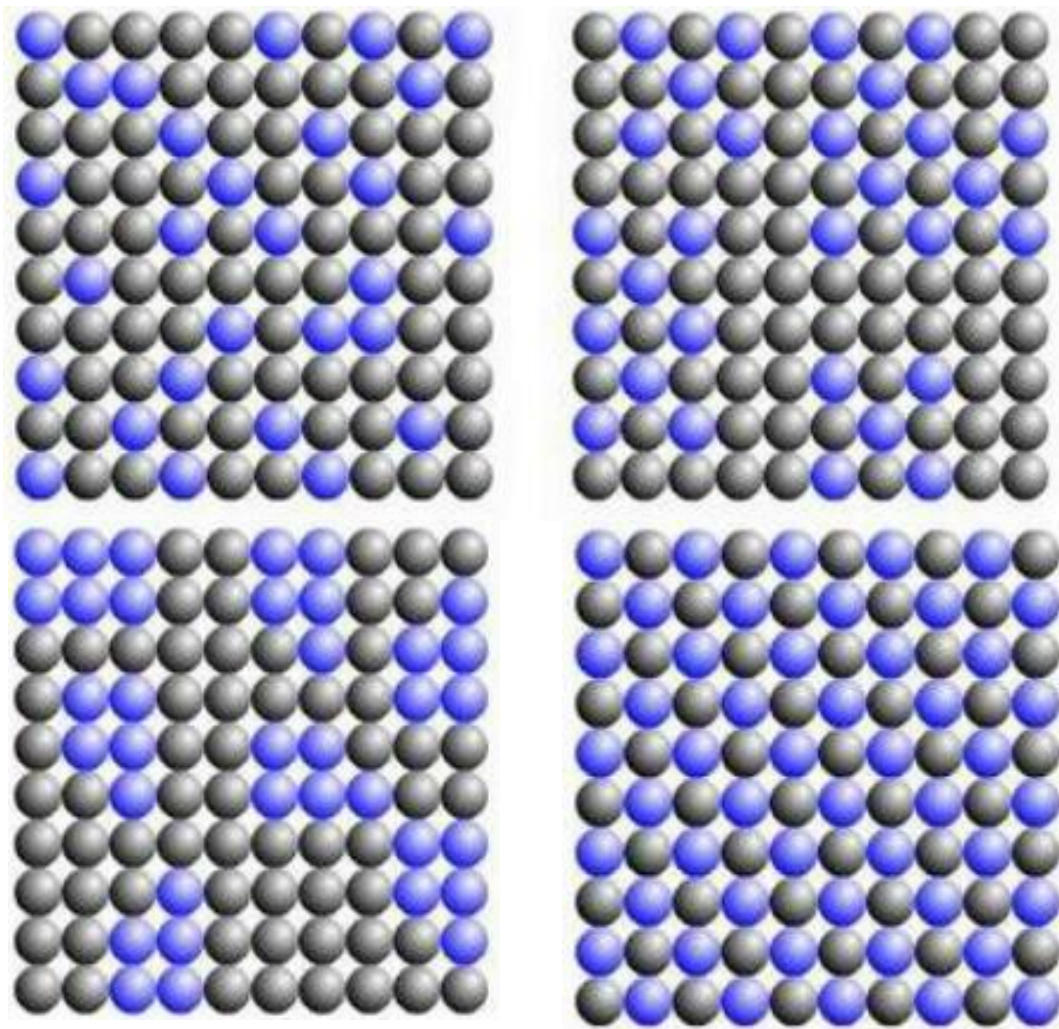
$\gamma\text{-Fe}$ (fcc) $2.11\text{ wt } \%$



● — 溶剂原子
● — 溶质原子

间隙固溶体

3.固溶体的微观不均匀性



固体中溶质原子分布示意图

- $E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{AB}$
- $(E_{AA} + E_{BB}) / 2 < E_{AB}$
- $(E_{AA} + E_{BB}) / 2 > E_{AB}$

- 完全无序
偏聚
部分有序
完全有序

短程有序参数

$$\alpha = 1 - \frac{P_A}{X_A}$$

P_A : B原子周围出现A原子的几率

X_A : A原子的原子百分数

$P_A = X_A$	$\alpha = 0$	完全无序	B周围出现A原子的几率与其它原子相等
$P_A > X_A$	$\alpha < 0$	短程有序	B周围出现A原子的几率大于其它原子 倾向于以异类原子为邻
$P_A < X_A$	$\alpha > 0$	B偏聚	B周围出现A原子的几率小于其它原子 倾向于以同类原子为邻

4. 固溶体的性质

(1) 点阵畸变

(2) 固溶强化

■ Cu的 σ_b 为220 MPa, 硬度为40 HB, 断面收缩率 ψ 为70%。

■ 加入1%Ni, 强度390 MPa, 硬度70 HB; 而断面收缩率降低50%。

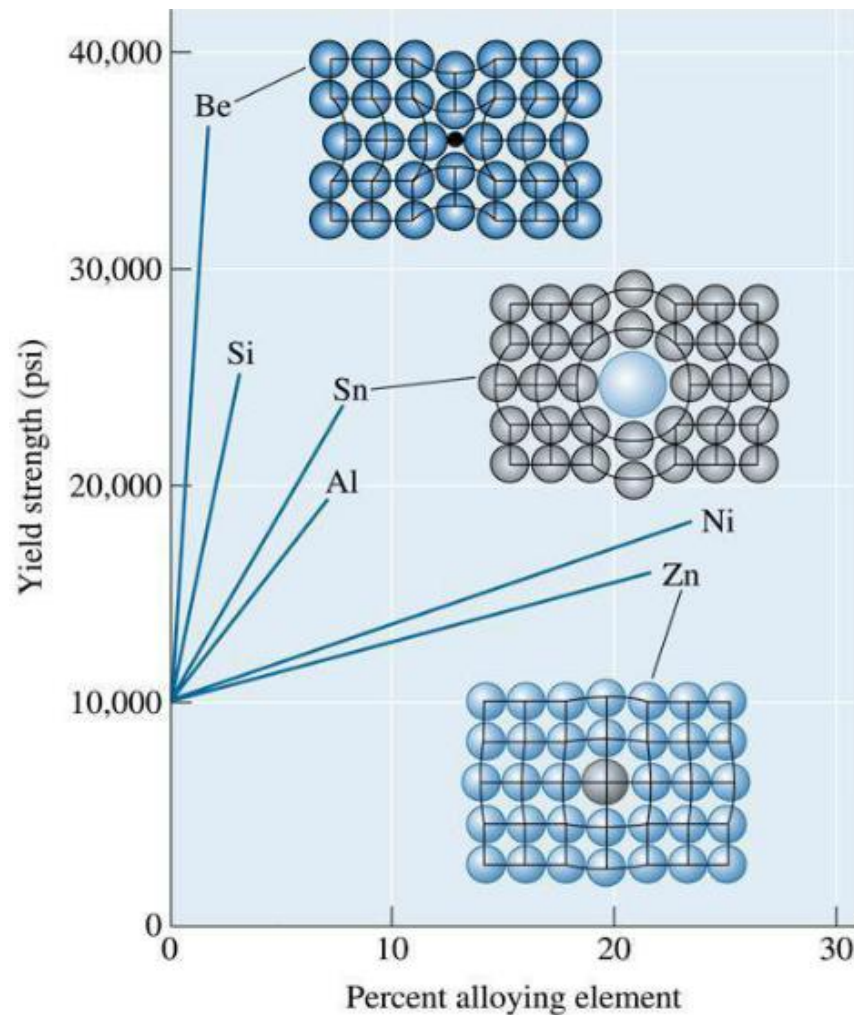
(3) 物理化学性能

(ρ , 导磁率, 耐腐蚀)

(Fe+2-4%Si, Fe+12.5%Cr)

(4) 有序化影响

原子间结合力 \uparrow $\rho\downarrow$ HV \uparrow 磁性(Ni₃Mn 顺磁性 \rightarrow 铁磁性)



Summary of approximate atomic diameters and solubility data for various elements in Ni at 1000 °C.

Solute	Approximate atomic size difference compared to Nickel, %	Approximate solubility in nickel at 1000 °C, wt%
C	+43	
Al	-15	
Si	+6	
Ti	-17	
V	-6	
Cr	-0.3	
Mn	+10	
Fe	+0.3	
Co	-0.2	
Cu	-3	
Nb	-15	
Mo	-9	
Ta	-15	
W	-10	

Summary of approximate atomic diameters and solubility data for various elements in Ni at 1000 °C.

Solute	Approximate atomic size difference compared to Nickel, %	Approximate solubility in nickel at 1000 °C, wt%
C	+43	0.2
Al	-15	7
Si	+6	8
Ti	-17	10
V	-6	20
Cr	-0.3	40
Mn	+10	20
Fe	+0.3	100
Co	-0.2	100
Cu	-3	100
Nb	-15	6
Mo	-9	34
Ta	-15	14
W	-10	38

思考题：若Cu晶体中固溶入锌（Zn）的原子数为10%，最多还能溶入多少原子分数的锡（Sn）。

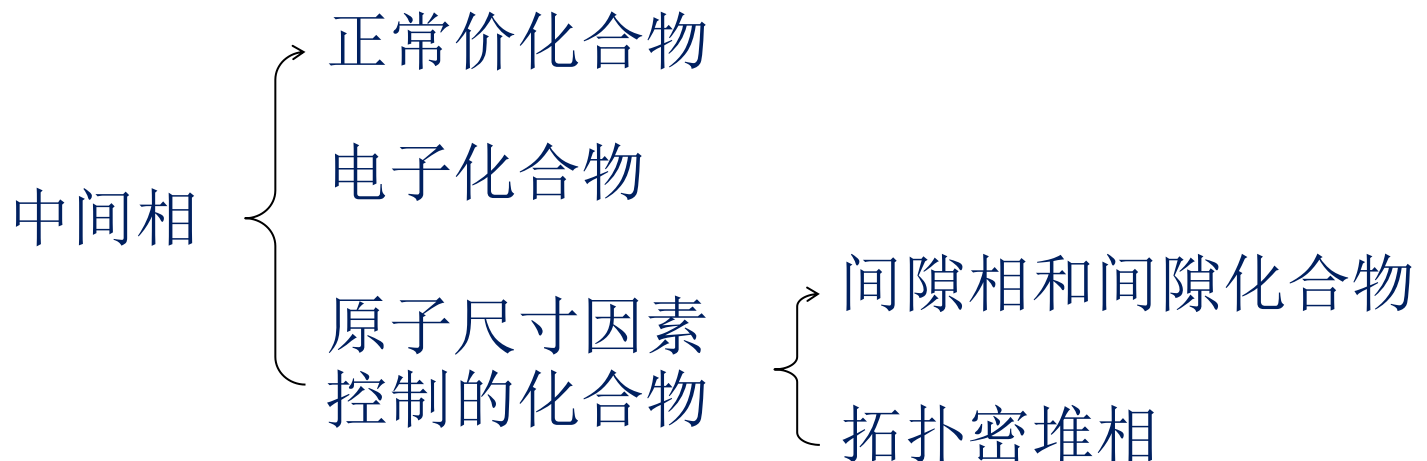
提示：极限电子浓度

二 中间相 Intermediate Phase

金属化合物 (metallic Compounds)

金属间化合物 (Intermetallic Compounds)

中间相：两组元A和B组成合金时，除了形成以A为基或以B为基的固溶体外，还可以形成晶体结构与A、B两组元均不相同的新相。由于它们在二元相图的位置是位于中间，故通常把这些相称为中间相。



中间相的特征：具有不同于组元的晶体结构

可用化学分子式表示

如 $CuZn$, Fe_3C

但并不一定符合化合价规律

原子间的结合方式：(金属键+其他键) 混合，具有金属性

中间相的形成和晶体结构的影响因素

电负性

电子浓度

原子尺寸

1、正常价化合物 (electrochemical compounds)

- $M + \text{IVA, VA, VIA}$ 族元素 (电负性强)
- 按化学上的正常原子价规律形成
- 成分可用分子式来表示: Mg_2Pb , Mg_2Sn , Mg_2Ge , Mg_2Si
- 负电性差愈大, 化合物愈稳定, 愈趋于离子键结合
负电性差愈小, 化合物愈不稳定, 愈趋于金属键结合
- 晶体结构类型

类型 {

AB

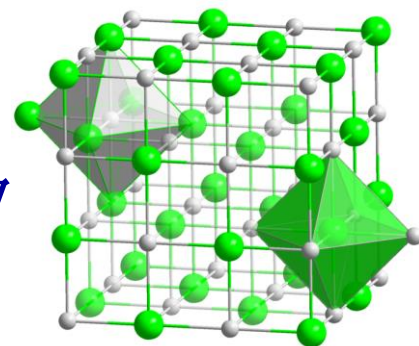
$NaCl$ 或 ZnS 结构

A_2B (或 AB_2)

反 CaF_2 或 CaF_2 结构

A_3B_2

反 M_2O_3 型结构



2、电子化合物 (electron compounds)

Hume-Rothery 相

□ IB族+ II B、 IIIA、 IVA, Fe-Al、 Ni-Al、 Co-Zn等

□ 特点：凡具有相同电子浓度，则相的晶体结构类型相同

e/a	$\frac{21}{12}$	$\frac{21}{13}$	$\frac{21}{14}$	
电子化合物	$\varepsilon(hcp)$	$\gamma(\text{复杂立方})$	$\beta-Mn$ 复杂立方	hcp
	$CuZn_3$	Cu_5Zn_8	$CuZn$	Cu_3Ga

问题： Cu_9Al_4 、 $AuZn_3$ 、 $Na_{31}Pb_8$ 的晶体结构类型？

□ 不符合化合价规律，但也可用分子式表示

□ 原子间结合以金属键为主，具有明显的金属性

3、原子尺寸因素化合物（Size factor Compounds）

(1) 间隙相和间隙化合物 Interstitial Phase and Compounds

过渡族金属 ← C、H、N、B ($r < 0.1\text{nm}$)

如： B C N H

0.097 0.077 0.071 0.046

$r_x/r_m < 0.59$ 简单晶体结构：间隙相

$r_x/r_m > 0.59$ 复杂的晶体结构：间隙化合物

□ **N、H**：过渡族金属的氢化物和氮化物都为间隙相

□ **B**：过渡族金属的硼化物均为间隙化合物

□ **C**：TiC、VC、NbC、WC为间隙相

Cr₇C₃、Fe₃C 为间隙化合物

a) 间隙相 (Interstitial Phase)

$$r_x/r_m < 0.59$$

简单晶体结构 *fcc*, *hcp*, *bcc*, 简单六方

$$r_x/r_m < 0.414$$

非金属原子进入四面体间隙

$$r_x/r_m > 0.414$$

非金属原子进入八面体间隙

$Mx_{(TiC)}$	非金属原子填满密堆结构(<i>fcc</i> 和 <i>hcp</i>)八面体间隙	
$Mx_{2(TiH_2)}$	非金属原子填满密堆结构(<i>fcc</i>)四面体间隙	
$M_4x_{(Fe_4N)}$	在 <i>fcc</i> 中非金属原子占据一个八面体间隙	未填满
$M_2x_{(Ti_2H)}$	在 <i>hcp</i> 中非金属原子占据一半八面体间隙	

间隙相中原子间结合键：共价键和金属键，具有高熔点和高硬度，是合金工具钢和硬质合金的重要组成相。

	间隙相					间隙化合物	
	NbC	TiC	VC	W ₂ C	MoC	Cr ₂₃ C ₆	Fe ₃ C
熔点 (°C)	3770	3410	3023	3130	2960	1677	1227
硬度 (HV)	2050	2850	2010	1720	1680	1450	800



b) 间隙化合物 (Interstitial Compounds)

$$r_x/r_m > 0.59$$

复杂的晶体结构

M_3C : 如 Fe_3C —渗碳体 (Cementite)

$$r_c/r_{Fe} = 0.63$$

属正交晶系 $a = 4.524 \text{ \AA}$

$$b = 5.089 \text{ \AA}$$

$$c = 6.743 \text{ \AA}$$

每个晶胞原子数16个 (12个 Fe, 4个C)

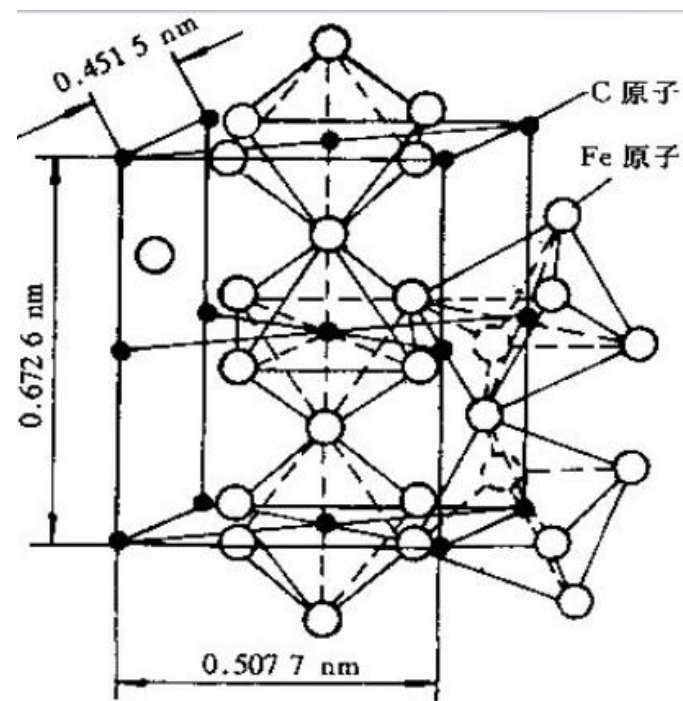
$Fe-Fe$ 呈金属键, $Fe-C$ 即有金属键也有离子键

Fe原子可被Cr、Mn、Mo、Ni、W、V等置换, C可被B置换, 不能被N置换

M_7C_3 : 如 Cr_7C_3 $M_{23}C_6$: 如 $Cr_{23}C_6$ M_6C : 如 Fe_3W_3C , Fe_4W_2C

➤ 共价键和金属键, 高熔点和硬度, 钢中重要的强化相。

➤ Fe左方的过渡族金属元素才能形成碳化物。



Fe_3C 的晶体结构

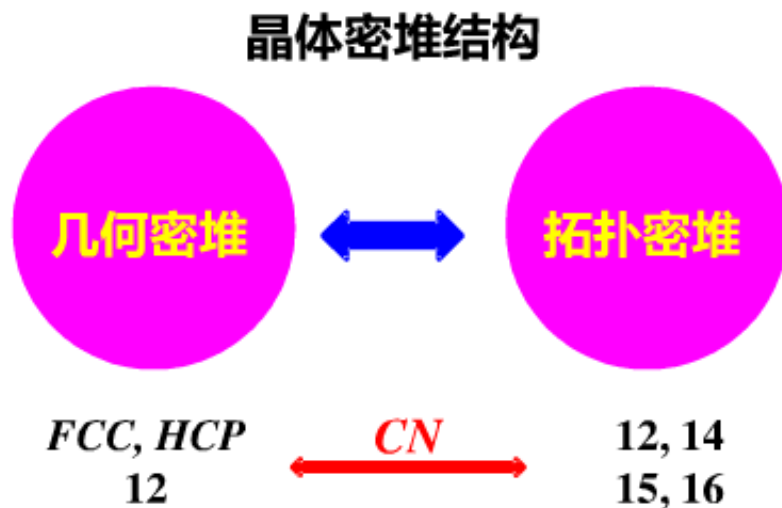
(2) 拓扑密堆相 (Topological close-packed phase)

什么是TCP相?

拓扑密堆相是由两种大小不同的原子所构成的一类中间相，其中大小原子通过适当的配合构成空间利用率和配位数很高的复杂结构，具有拓扑学特点。

特点

- (1) 密堆
- (2) 高配位数 (CN=12、14、15、16)
- (3) 层状结构
- (4) 四面体堆垛
- (5) 机械性能硬而脆



拓扑密度相的种类很多:

Laves相(MgCu_2 、 MgNi_2 等);
 σ 相 (如 FeCr 、 FeV 、 FeMo 等) ;
 μ 相 (如 Fe_7W_6 等) ;
 Cr_3Si 型
R相 ($\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{31}\text{Co}_{51}$)
P相 ($\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{40}\text{Mo}_{42}$)



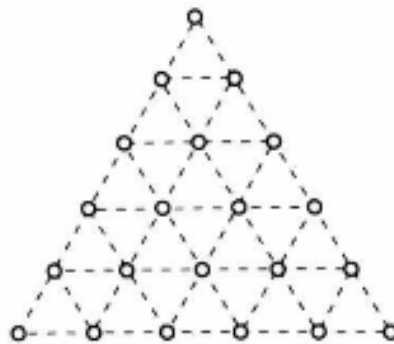
CN12

20面体, 30棱边

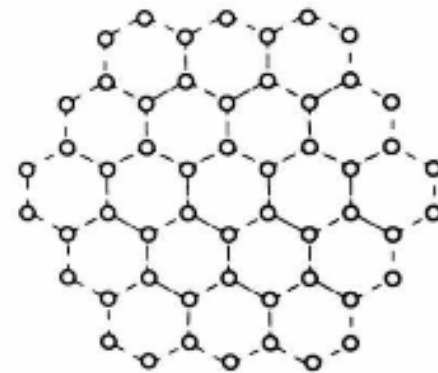


CN14

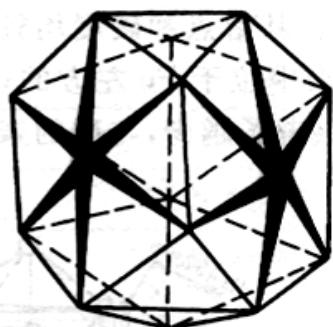
24面体, 36棱边



(a)

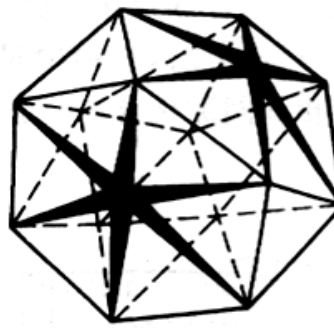


(b)



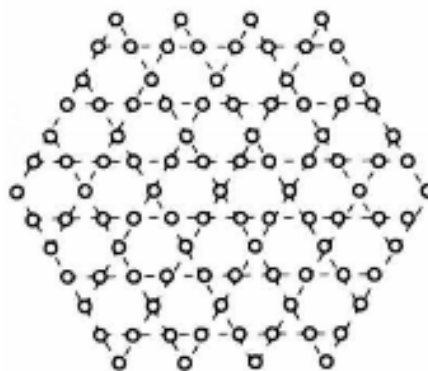
CN15

26面体, 39棱边

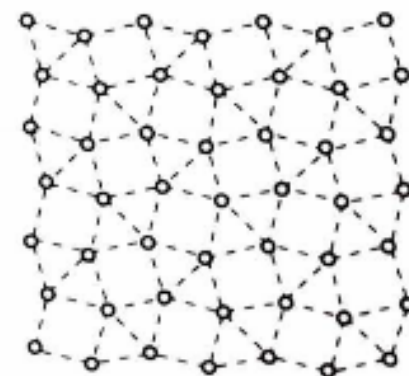


CN16

28面体, 42棱边



(c)



(d)

原子密排层的网络结构

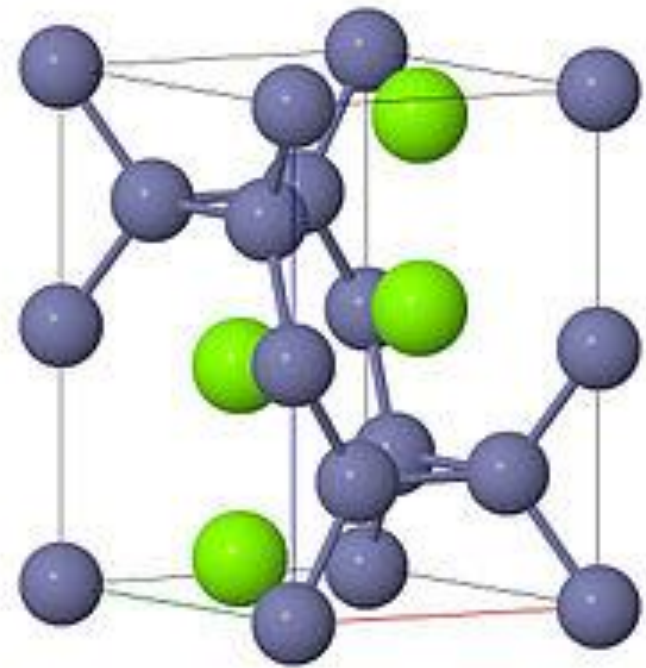
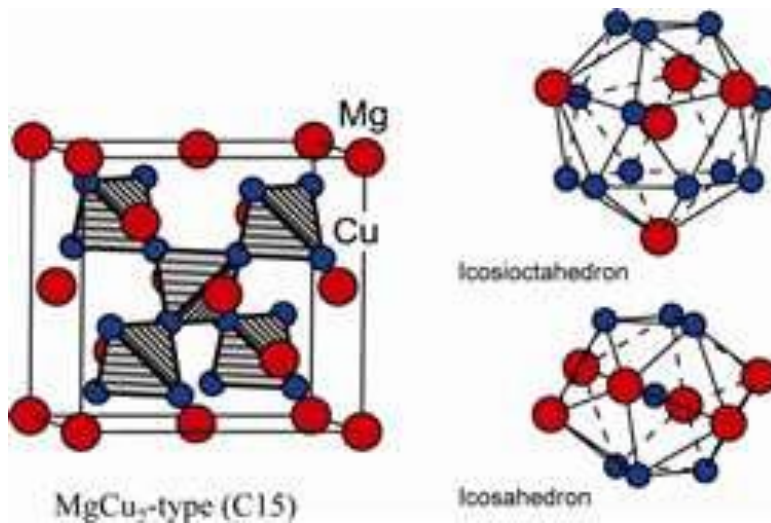
- ❑ **配位多面体**：把晶体点阵中一个原子周围最近邻原子的中心彼此用直线连接起来所构成的多面体；每个面都是三角形；个顶角至少连接五个三角形。
- ❑ **呈层状结构**：原子半径小的原子构成密排面，其中镶嵌有大原子；密排面按一定顺序密堆。

Laves相 (Laves Phase)

□ 典型分子式为 AB_2

□ 三种类型

- 立方 $MgCu_2$ (C15)
- 六方 $MgZn_2$ (C14)
- 六方 $MgNi_2$ (C36)



Unit cell of Laves phase with $MgZn_2$ structure (Mg atoms are green).

- 不锈钢耐热钢、铁基高温合金和Ni基高温合金中，Laves相呈针状析出于基体，对性能通常不利。
- 在Mg合金中它是重要的强化相。

4. 超结构 (superlattice, 长程有序固溶体)

- 对某些成分接近于一定原子比（如AB或AB₃）的无序固溶体，当它从高温缓冷到某一临界温度以下时，溶质原子有序化、规则排列，形成有序固溶体。
- 长程有序的固溶体在 X射线衍射图上会出现附加的线条，称为超结构线，故有序固溶体也称为超结构或超点阵。

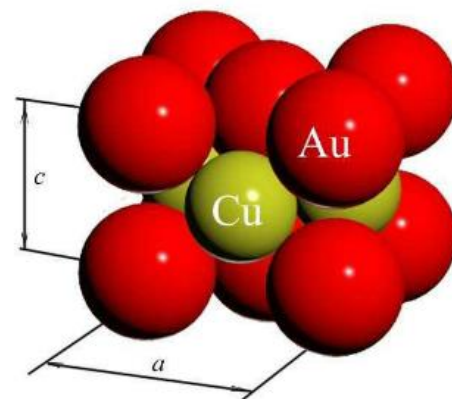
□ 有序化影响因素

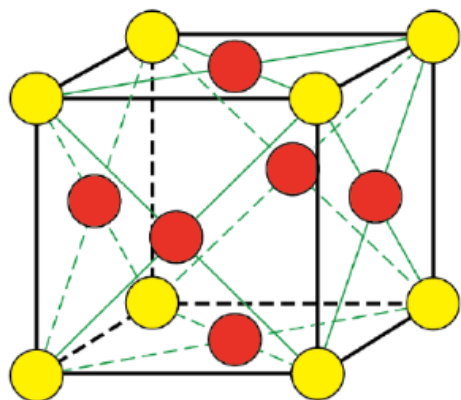
- 温度升高，原子热运动提高，无序
- 冷却速度，

T_c以上温度快速冷却→无序

- 合金成分

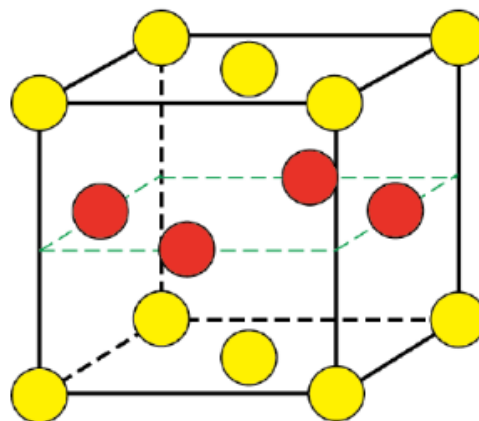
例：对 CuAu 合金 Cu: Au=3:1 或 1:1 时完全有序





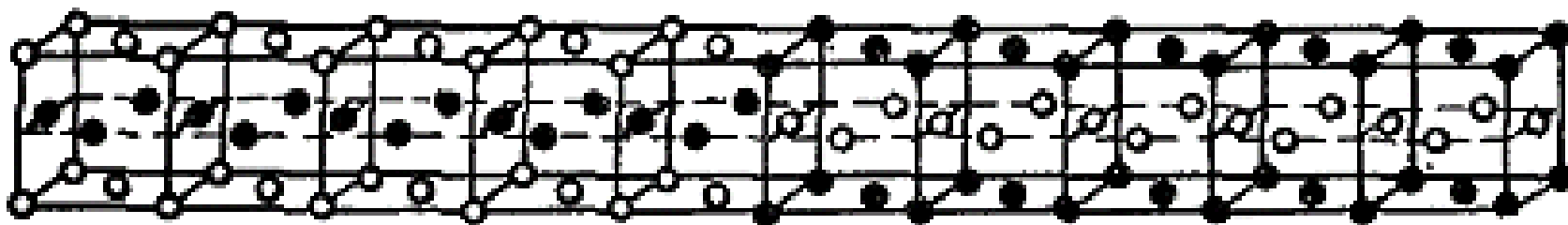
● Cu ● Au

Cu_3Au I 型 面心立方



● Cu ● Au

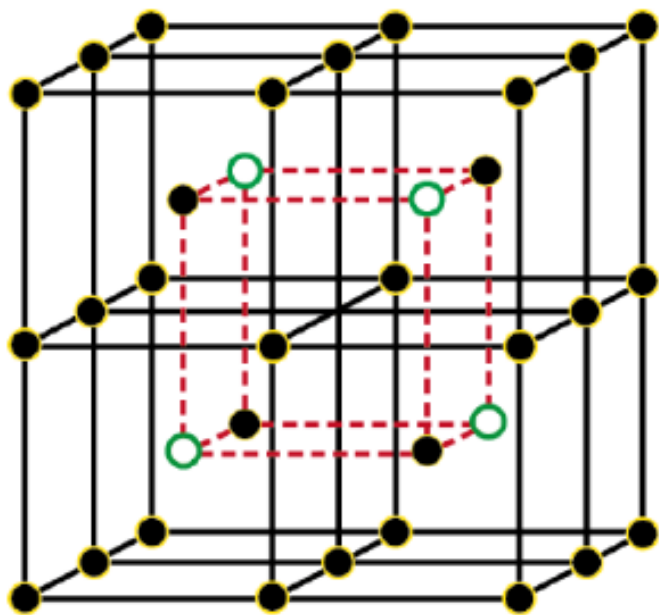
$CuAu$ I 型, 面心四方 $c/a=0.935$



$CuAu$ II型, 反相畴, 间隔五晶胞

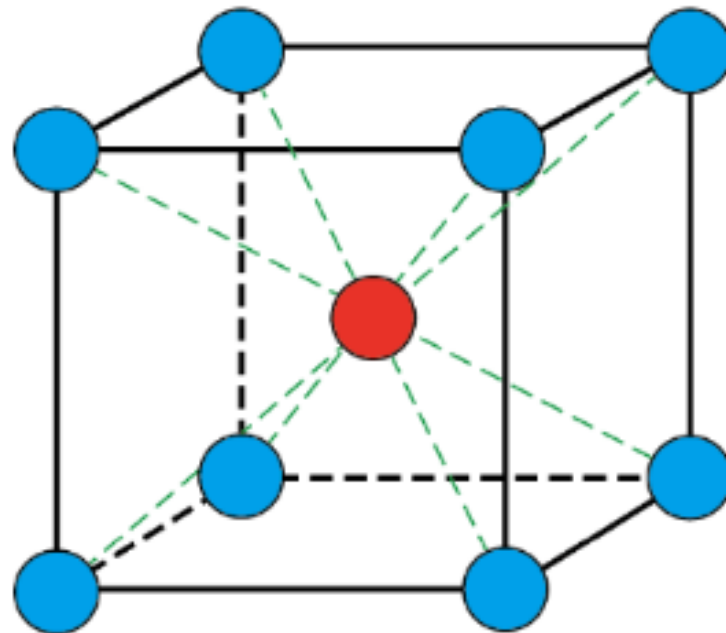
● Au ; ○ Cu

以面心立方 (FCC) 为基的超结构类型



● Fe ○ Al

*Fe₃Al*型



● Cu ● Zn

CuZn 型

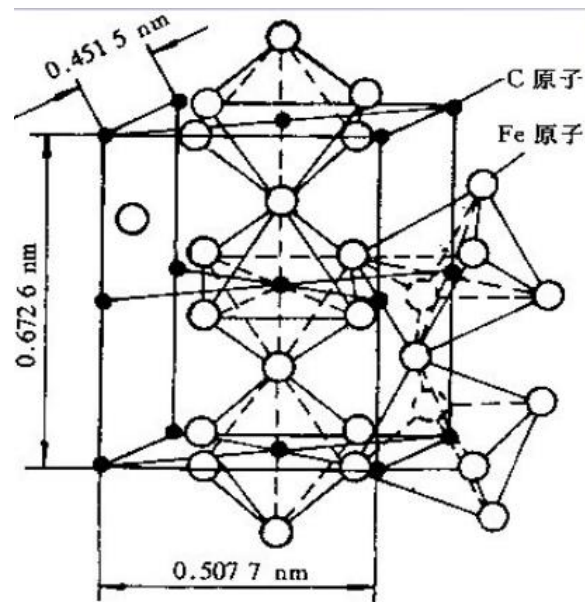
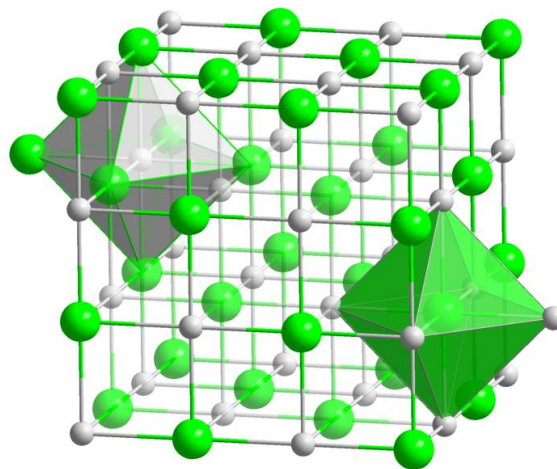
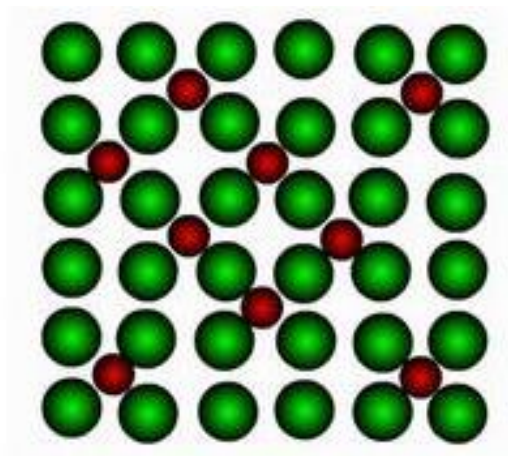
以体心立方（BCC）为基的超结构类型

金属间化合物的性质和应用

金属间化合物由于原子键合和晶体结构的多样性，使得这种化合物具有许多特殊的物理、化学性能，作为新的功能材料和耐热材料正在被开发应用。

- 1).具有超导性质，如 Nb_3Ge ， Nb_3Al ， Nb_3Sn ， V_3Si ， NbN 等；
- 2).具有特殊电学性质，如 InTe-PbSe ， GaAs-ZnSe 等在半导体材料用；
- 3).具有强磁性，如稀土元素（Ce，La，Sm，Pr，Y等）和Co的化合物，具有特别优异的永磁性能；
- 4).具有奇特吸释氢本领（常称为贮氢材料），如 LaNi_5 ， FeTi ， R_2Mg_{17} 和 $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_{15}$ 。（R等仅代表稀土La，Ce，Pr，Nd或混合稀土）是一种很有前途的储能和换能材料；
- 5).具有耐热特性，如 Ni_3Al ， NiAl ， TiAl ， Ti_3Al ， FeAl ， Fe_3Al ， MoSi_2 ， NbBe_{12} ， ZrBe_{12} 等不仅具有很好的高温强度，并且，在高温下具有比较好的塑性；
- 6).耐蚀的金属间化合物，如某些金属的碳化物，硼化物、氮化物和氧化物等在侵蚀介质中仍很耐蚀，若通过表面涂覆方法，可大大提高被涂覆件的耐蚀性能；
- 7).具有形状记忆效应、超弹性和消震性，如 TiNi ， CuZn ， CuSi ， MnCu

思考题：试从晶体结构的角度，说明间隙固溶体、间隙相以及间隙化合物之间的区别。



Fe₃C 的晶体结构

※ 4. 离子晶体结构 Ionic Crystal



海蓝宝石



石榴石



电气石



海蓝宝石



海蓝宝石



绿柱石



石榴石



电气石

陶瓷材料(Ceramics)的晶体结构，大多属离子晶体，部分则为共价晶体。

典型的离子晶体

元素周期表

IA族碱金属元素 *Li*、*Na*、*K*、*Rb*、*Cs*

VIIA卤族金属元素 *F*、*Cl*、*Br*、*I*

- ❑ 离子晶体是以正离子（cation）、负离子(anions) 为结合单元，即依靠正、负 离子之间的库仑作用力结合，故结构甚为稳固。它的结合能通常比较大，约为800kJ/mol。
- ❑ 离子晶体结合稳定性导致它具有导电性差、熔点高、硬度高和膨胀系数小等特点。
- ❑ 离子键没有方向性和饱和性， 离子晶体的配位数也较高。
- ❑ 大多数离子晶体对可见光是透明的，但在远红外区域则有特征吸收峰。

离子晶体的结构规则

Pauling运用离子键理论，在实验基础上总结了如下规则

1. Pauling第一规则—负离子配位多面体规则

在离子晶体中，正离子（cations）的周围形成一个负离子（anions）配位多面体，正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和，而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比。

r^+/r^-	0~0.155	0.155~0.225	0.225~0.414	0.414~0.732	0.732~1	1
配位数	2	3	4	6	8	12
形状	哑铃状	三角形	四面体	八面体	立方体	立方八面体

正负离子相互接触时，离子晶体的结构才稳定。

负离子配位多面体规则

$\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}}$
< .155

Coord #

2

.155-.225

3

.225-.414

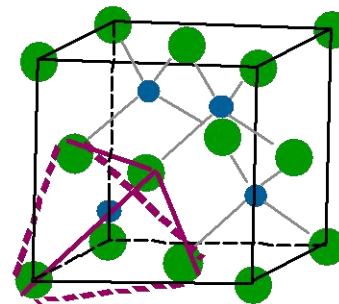
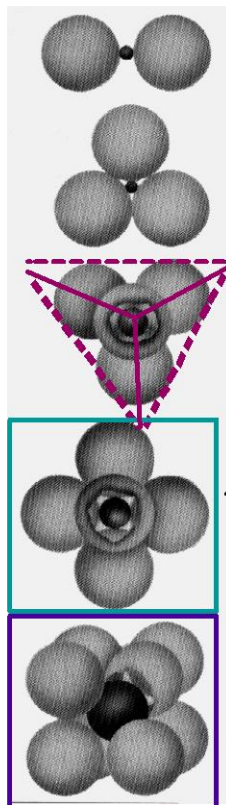
4

.414-.732

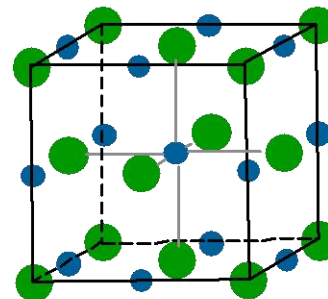
6

.732-1.0

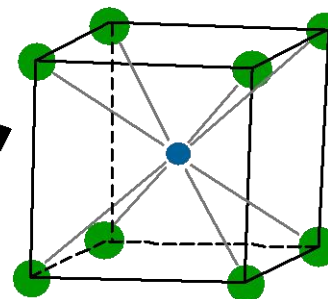
8



ZnS
(zincblende)



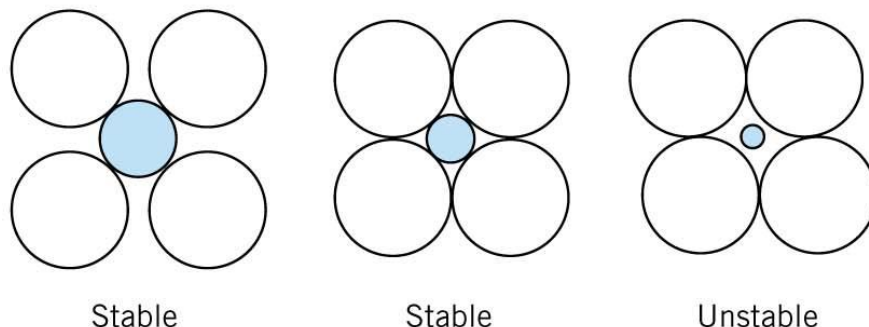
NaCl
(sodium
chloride)



CsCl
(cesium
chloride)

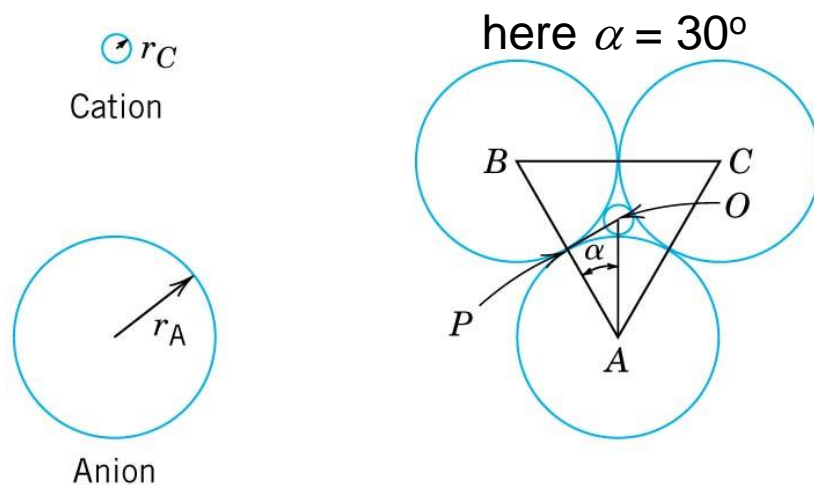
几何形状决定正负离子的半径比

Fig. 3.4



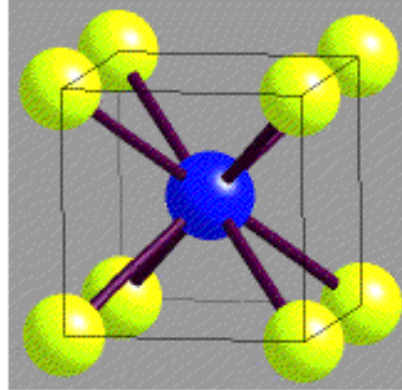
负电子云重叠
结构不稳定

配位数：3



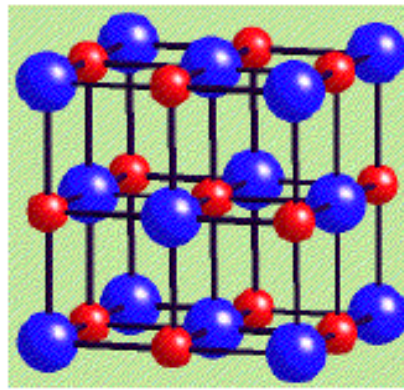
$$\cos \alpha = \cos 30^\circ = \frac{AP}{AO} = \frac{r_A}{r_A + r_C}$$

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{1 - \sqrt{3}/2}{\sqrt{3}/2} = 0.155$$



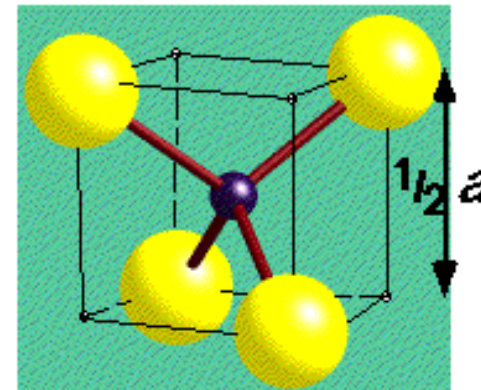
unit cell

cell side a



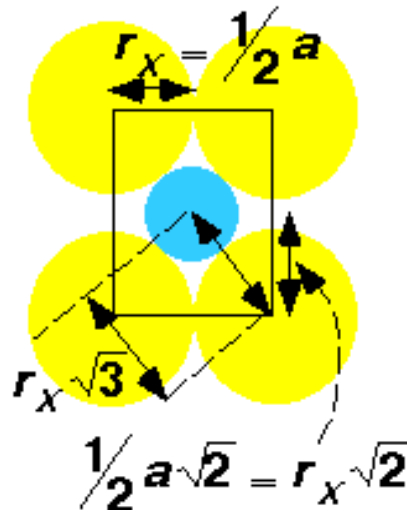
unit cell

face diagonal $a\sqrt{2}$



1/8th unit cell

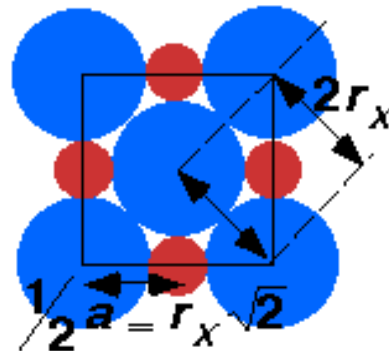
body diagonal $a\sqrt{3}$



$$r_M + r_X = r_X\sqrt{3}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$$

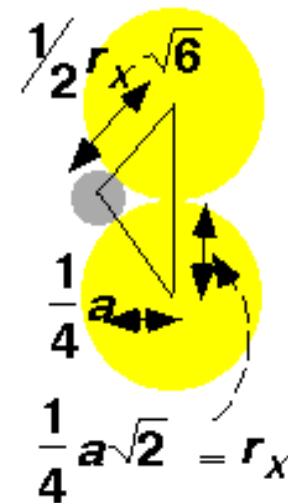
$$= 0.732$$



$$r_M + r_X = r_X\sqrt{2}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

$$= 0.414$$



$$r_M + r_X = \frac{1}{2}r_X\sqrt{6}$$

$$r_M / r_X = \frac{1}{2}\sqrt{6} - 1$$

$$= 0.225$$

2. Pauling第二规则—电价规则

在一个稳定的离子晶体结构中，每个负离子的电价等于与之相邻的各正离子静电键强度的总和。

The diagram shows the equation $Z_- = \sum_i s_i = \sum_i \left(\frac{Z_+}{n} \right)_i$. It includes four labels with leader lines: '负离子电价' (Anion valence) pointing to Z_- , '正离子电荷' (Cation charge) pointing to Z_+ , '正离子静电强度' (Cation electrostatic strength) pointing to s_i , and '配位数' (Coordination number) pointing to n .

负离子电价

$$Z_- = \sum_i s_i = \sum_i \left(\frac{Z_+}{n} \right)_i$$

正离子电荷

正离子静电强度

配位数

静电键强度实际上是离子键强度，也是晶体结构稳定性的标志。在具有大的正电位的地方，放置带有大负电荷的离子，将使晶体的结构趋于稳定。（**电价规则的物理实质**）

八面体共角顶、共棱、共面情况

ReO₃



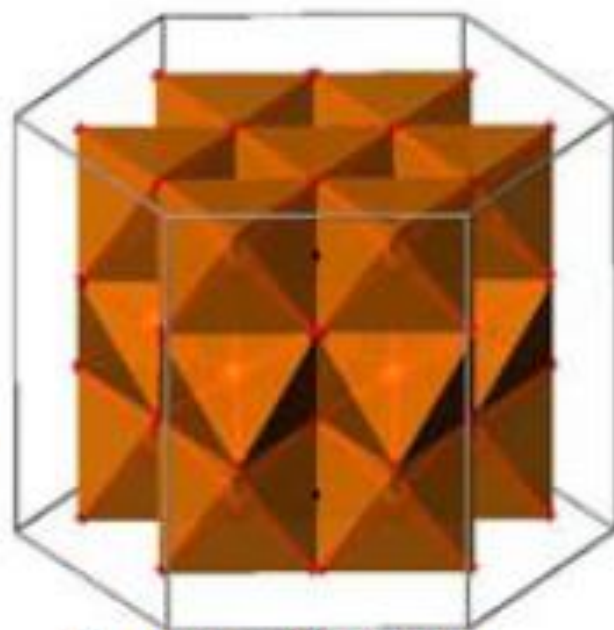
**Vertex-Sharing
Only**

NaCl



Edge-Sharing

NiAs



**Facing-sharing
in Column**

3. Pauling第三规则—负离子多面体共用顶、棱和面规则

在一个配位结构中，共用棱特别是共用面的存在，结构稳定性降低。
对电价高，配位数低的正离子，此效应尤为显著

	共用一个顶点	共用棱	共用面
四面体	两四面体中心 距离为1	0.58	0.33
八面体	两八面体中心 距离为1	0.71	0.58

$F(\text{库仑作用力}) \propto \frac{1}{d^2}$

$d \downarrow F \uparrow \uparrow \rightarrow$ 结构稳定性 $\downarrow \downarrow$

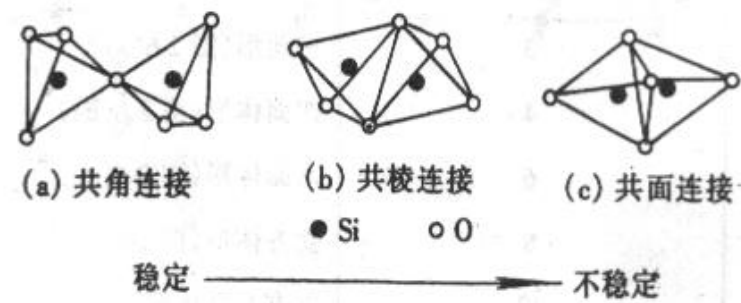


图 2-8 [SiO₄]四面体相互连接

4. Pauling第四规则—不同种类正离子多面体间连接规则

在含多种正负离子的离子晶体中，电价高、配位数低
的正离子配位多面体间，尽量互不结合。

5. Pauling第五规则—节约规则

同一晶体同种正离子与同种负离子的结合方式应最大
限度的趋于一致。

典型离子晶体结构有：

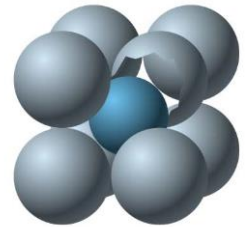


氯化铯的晶体结构？

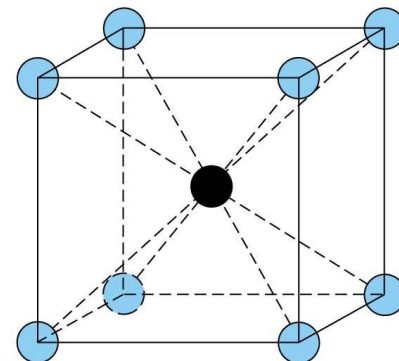
- 化合价(Ca^{2+} and F^-) 和 电中性,
 $\text{Cs}^+ : \text{Cl}^- = 1:1$, **CsCl**

- CsCl :
$$\frac{r_{\text{Cs}}}{r_{\text{Cl}}} = \frac{0.170\text{nm}}{0.181\text{nm}} = 0.939$$

- 配位数 **CN = 8**
- 负离子堆积 = **SC**
- 结构 = CsCl

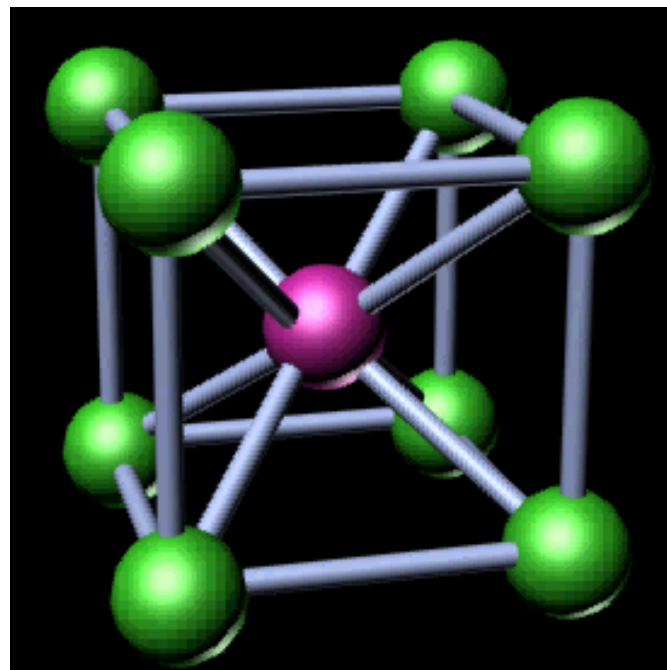


- 结果: CsCl 结构



一、氯化铯型结构 Cesium Chloride Structure

Cs^+ 和 Cl^- 各自组成简单立方，套配而成的复式简单立方点阵，而不是体心立方点阵。在 CsCl 结构的一个晶胞中只包含一个基元——一个 CsCl 分子，故其晶胞即为原胞，属于 CsCl 型结构的还有 TlBr , TlI 等。

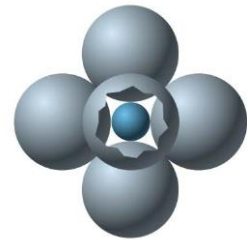


氯化钠晶体结构 ?

- 化合价(Na^+ and Cl^-) 和 电中性,
Na^+ ions : # Cl^- ions is 1:1, NaCl

- NaCl :
$$\frac{r_{\text{Na}}}{r_{\text{Cl}}} = \frac{0.102\text{nm}}{0.181\text{nm}} = 0.564$$

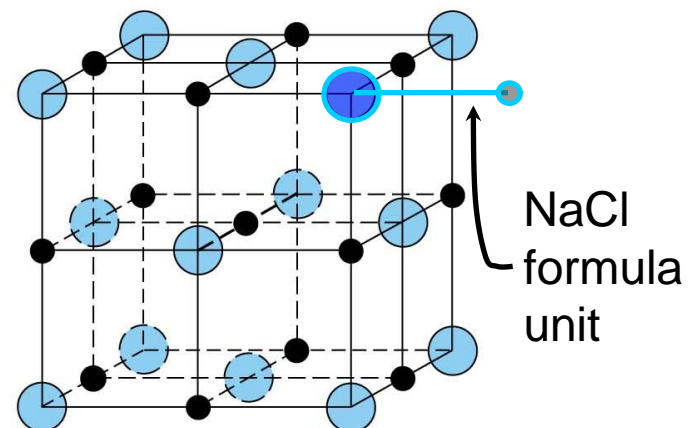
正负离子半径比:
-- 配位数 **CN = 6**
-- 负离子堆积 = **FCC**
-- structure = NaCl



- 结论: **FCC** (正离子占八面体间隙。)

盐岩(rocksalt)结构

其它例子: MgO and FeO



二、*NaCl* (Sodium Chloride) 型结构 (AB)

Rock Salt structure

由 Na^+ 和 Cl^- 各自组成的两个 *fcc* 叠加而成的：其中一个不动，而另一个 *fcc* 的所有阵点都相对于第一个点阵平移一个点阵矢量：

$$\vec{r} = o\vec{a} + o\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c}$$

每个 Na^+ 被 6 个 Cl^- 所包围，反之亦然，即配位数为 6。每个原胞中只含一个 *NaCl* 分子。

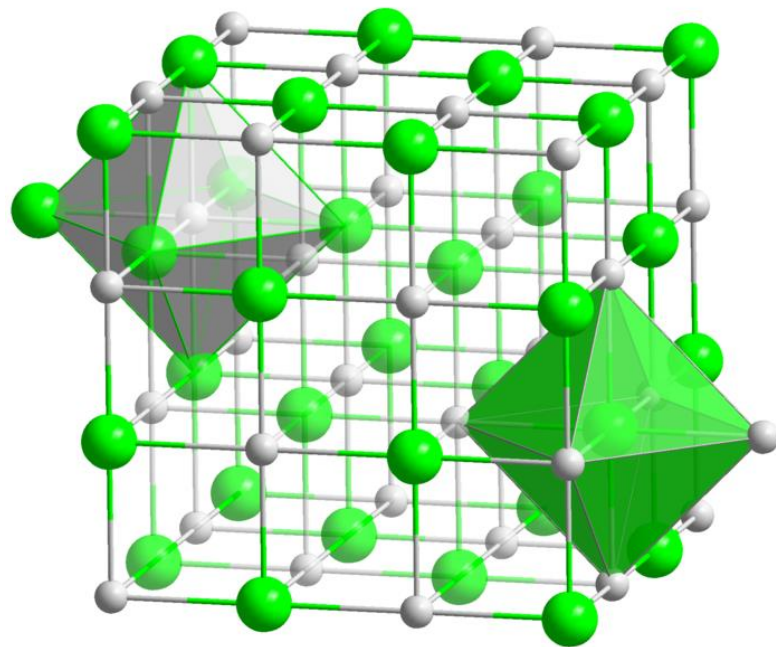
属于这类结构的还有 *KCl*、*LiF*、*PbS*；

氧化物：*MgO*、*CaO*、*BaO*、*CdO*、

MnO、*FeO*、*CoO*、*NiO*；

氮化物：*TiN*、*NaN*、*ScN*、*CrN*、*ZrN*；

碳化物：*TiC* 等。



(灰球— Na^+ ，绿球— Cl^-)

硫化锌的晶体结构？

- 化合价 (Zn^{2+} and S^{2-}) 和 电中性

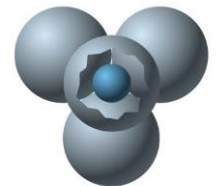


structure

- ZnS:

$$\frac{r_{\text{Zn}}}{r_{\text{S}}} = \frac{0.074\text{nm}}{0.184\text{nm}} = 0.402$$

- 配位数. **CN = 4**
- 负离子堆积 = **FCC**
- 晶体结构 = Zinc Blende



- 结果: **FCC+四面体负离子配位**

- 每个晶胞中

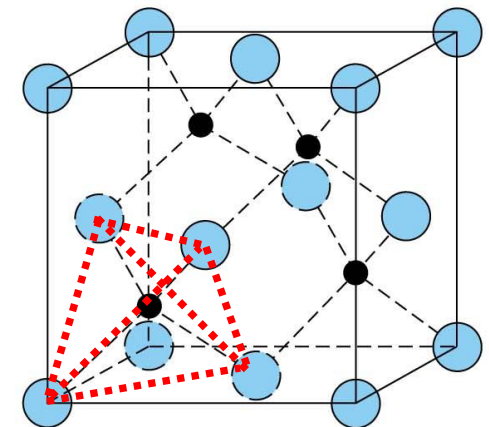
负离子: 4

四面体间隙: 8

正离子: 4

- 如何填: 降低静电能

(ZnTe, CdS, SiC...)



闪锌矿型 ($\beta\text{-ZnS}$) 晶体结构

三、 β -ZnS 型结构 (AB)

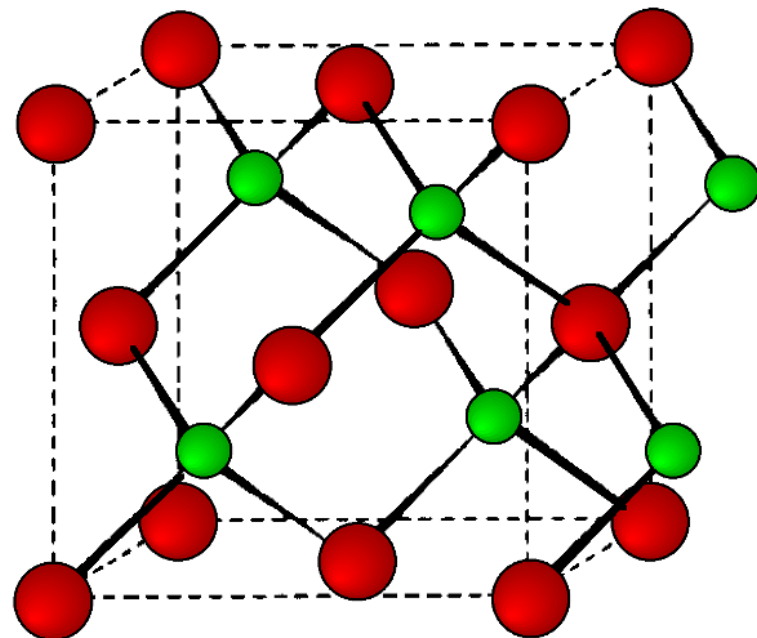
Zinc Blende Structure

S^{2-} 位于立方晶胞的顶角与面心
 Zn^{2+} 位于四面体间隙

$$Zn-S = a \frac{\sqrt{3}}{4} \approx 0.422 a$$

$$Zn-Zn = S-S = \frac{a}{\sqrt{2}} \approx 0.707 a$$

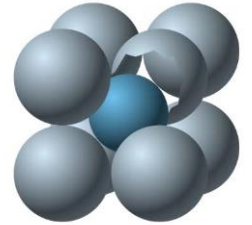
属闪锌矿型结构类型的化合物有：
亚铜的卤化物，铍的氧化物，硼、铝、镓和铟的磷化物，砷化物和锑化物，以及碳化硅，单质碳和单质硅等。其中III~V族和II-VI族化合物是重要的半导体材料，单质硅是最成熟的半导体。



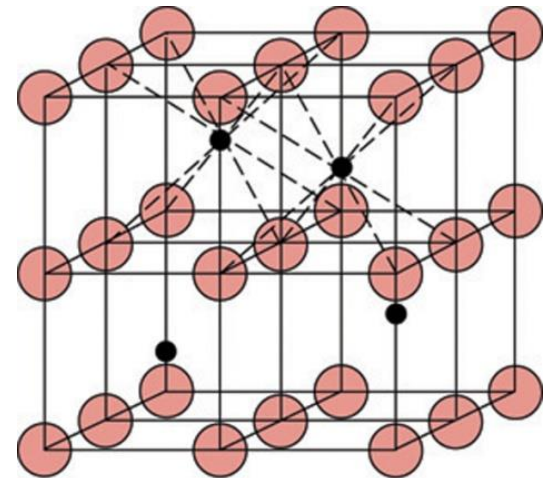
氟化钙晶体结构？

- 化合价(Ca^{2+} and F^-) 和 电中性,
 $\text{Ca}^{2+} : \text{F}^- = 1:2, \text{CaF}_2$

- CaF_2 : $\frac{r_C}{r_A} = \frac{0.100\text{nm}}{0.133\text{nm}} = 0.752$
 - 配位数 $\text{CN} = 8$
 - 负离子堆积 = SC
 - 结构 = CsCl



- 结果: CsCl 结构 一半阳离子位占据

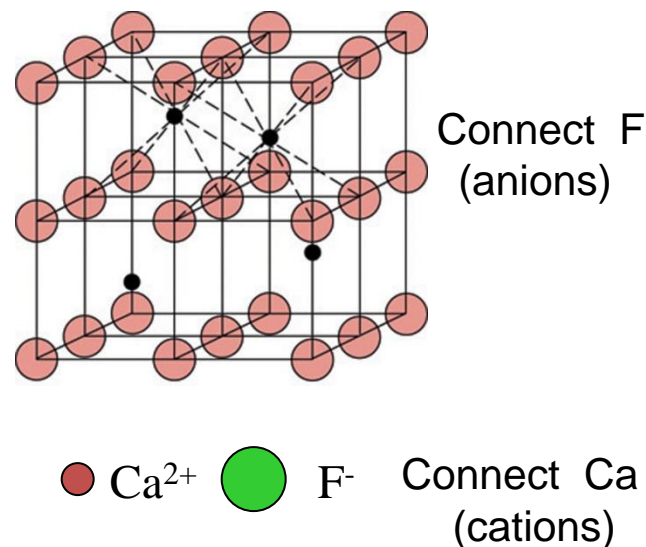


$\text{Ca}^{2+} : \text{F}^- = 1:2,$

$r_{\text{Ca}}/r_{\text{F}} = 0.752$, 配位数 **CN=8** for Ca^{2+} .

选择1

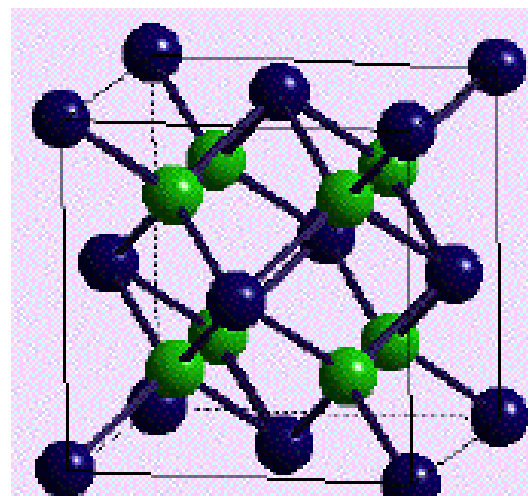
- F 形成SC结构, CN=8, 但是1 Ca: 2 F, 体心一半被占据
- Ca-Ca 距离尽可能远 (减小库仑力)



选择2

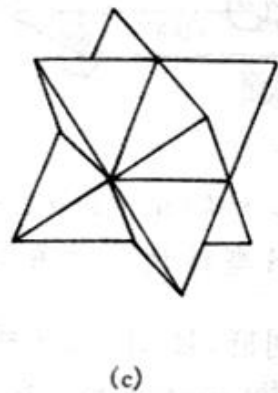
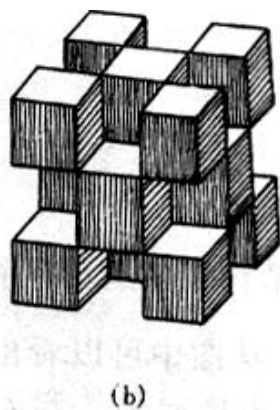
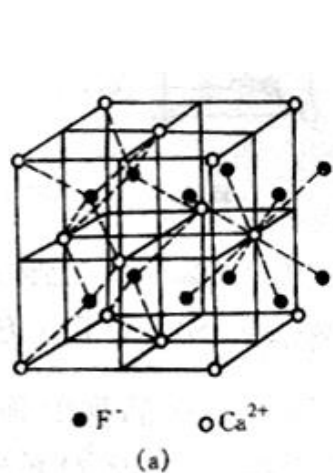
- Ca^{2+} CN=8, 对于 AX_2 , $\text{Ca:F} = 1:2$, F 的 $\text{CN} = 8/2 = 4$ (四面体间隙)
- Ca FCC结构, F 四面体间隙中,

相同结构!!



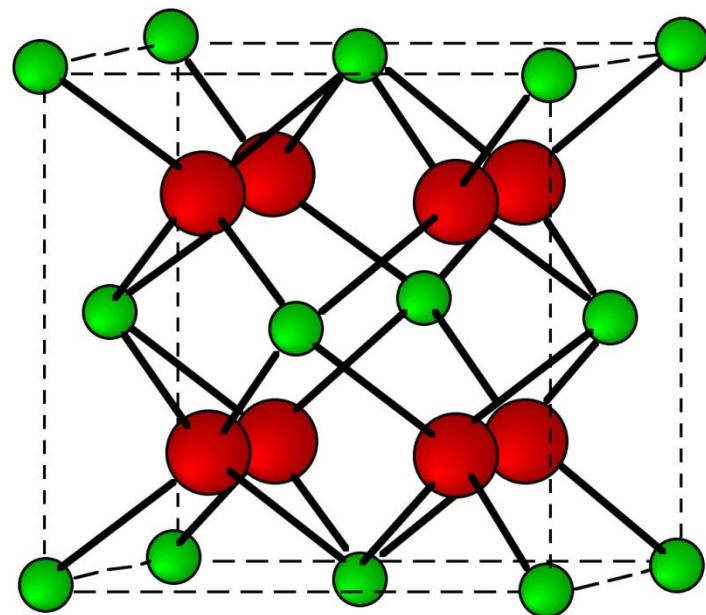
四、萤石 (CaF_2) 型结构 Fluorite Crystal Structure (AB_2)

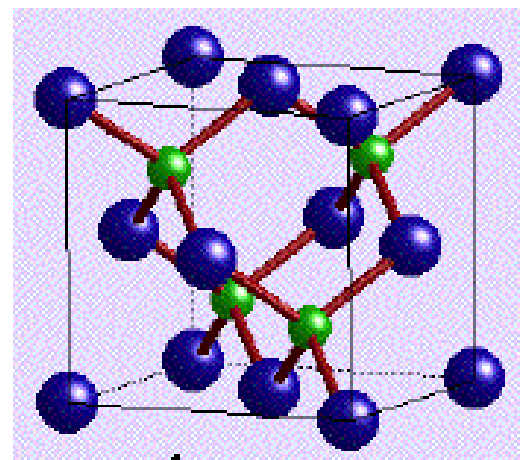
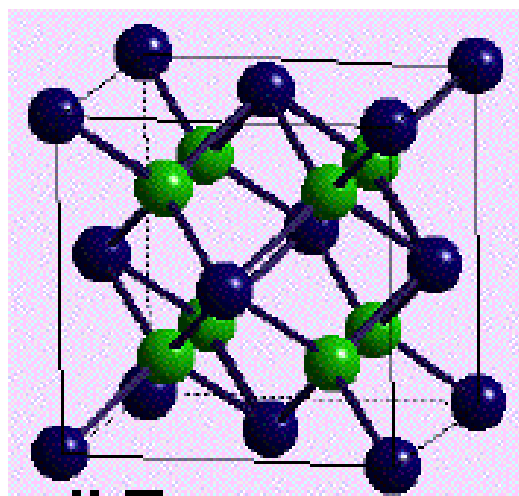
属 fcc 晶格 ($a=0.545\text{nm}$)， Ca^{2+} 处在立方体的顶角和各面心位置，形成 fcc 结构， F^- 填充了全部四面体空隙，构成了 $[\text{FCa}_4]$ 四面体。若 F^- 作简单立方堆积， Ca^{2+} 填于半数的立方体空隙中，则构成 $[\text{CaF}_8]$ 立方体， Ca^{2+} 配位数为8，立方体之间共棱连接。 Ca^{2+} 构成一套完整的面心立方格子； F^- 构成了两套 fcc 格子，它们在体对角线 $1/4$ 和 $3/4$ 处互相穿插而成。属 CaF_2 型结构的化合物有 ThO_2 、 CeO_2 、 UO_2 等。



萤石 (CaF_2) 型结构

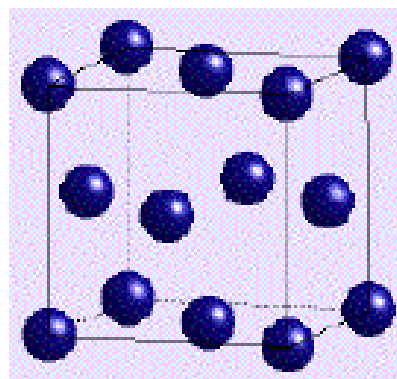
(a) 晶胞图 (b) $[\text{CaF}_8]$ 多面体图 (c) $[\text{FCa}_4]$ 多面体图





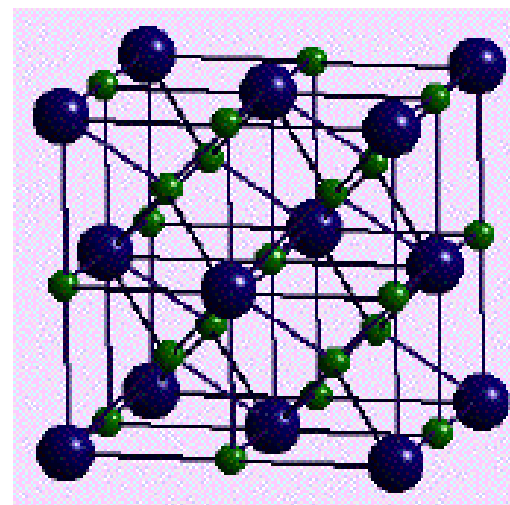
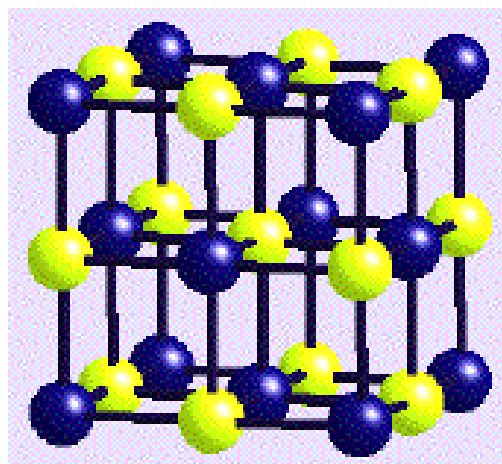
all T

all O



FCC

$\frac{1}{2}$ T (T+ only)
all O & T



五、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)型结构 (A_2B_3)



莫斯提出测定矿物相对硬度的10种标准矿物。由小到大分为10级：滑石1，石膏2，方解石3，萤石4，磷灰石5，正长石6，石英7，黄玉8，刚玉9，金刚石10。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)型结构

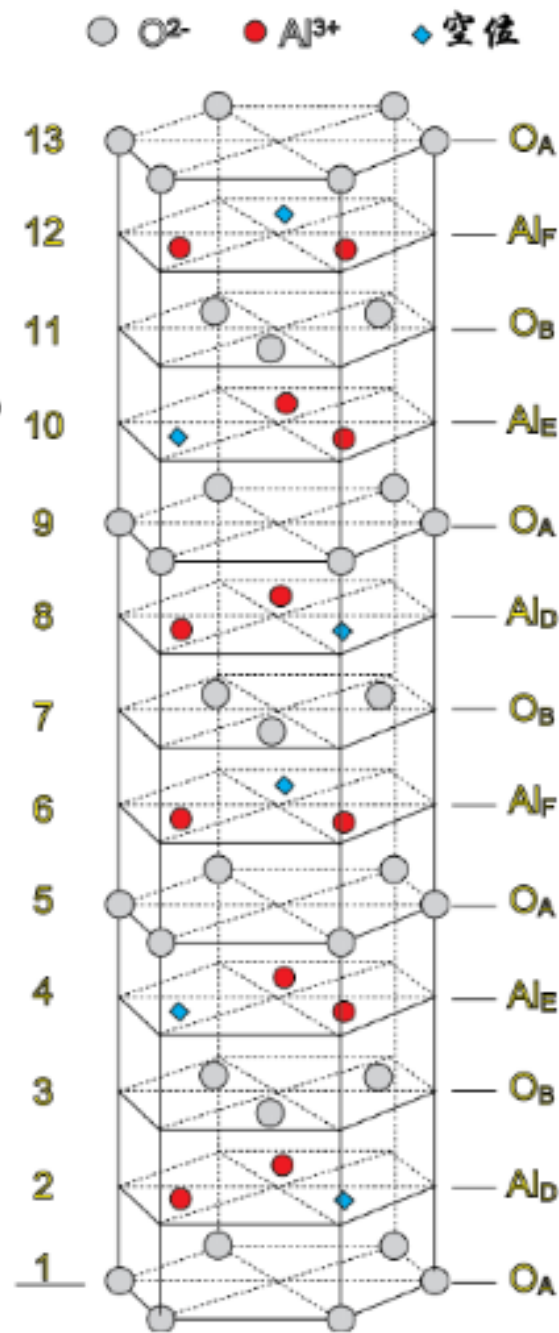
属三方晶系(菱方):

□ O^{2-} 处于密排六方结构的结点上

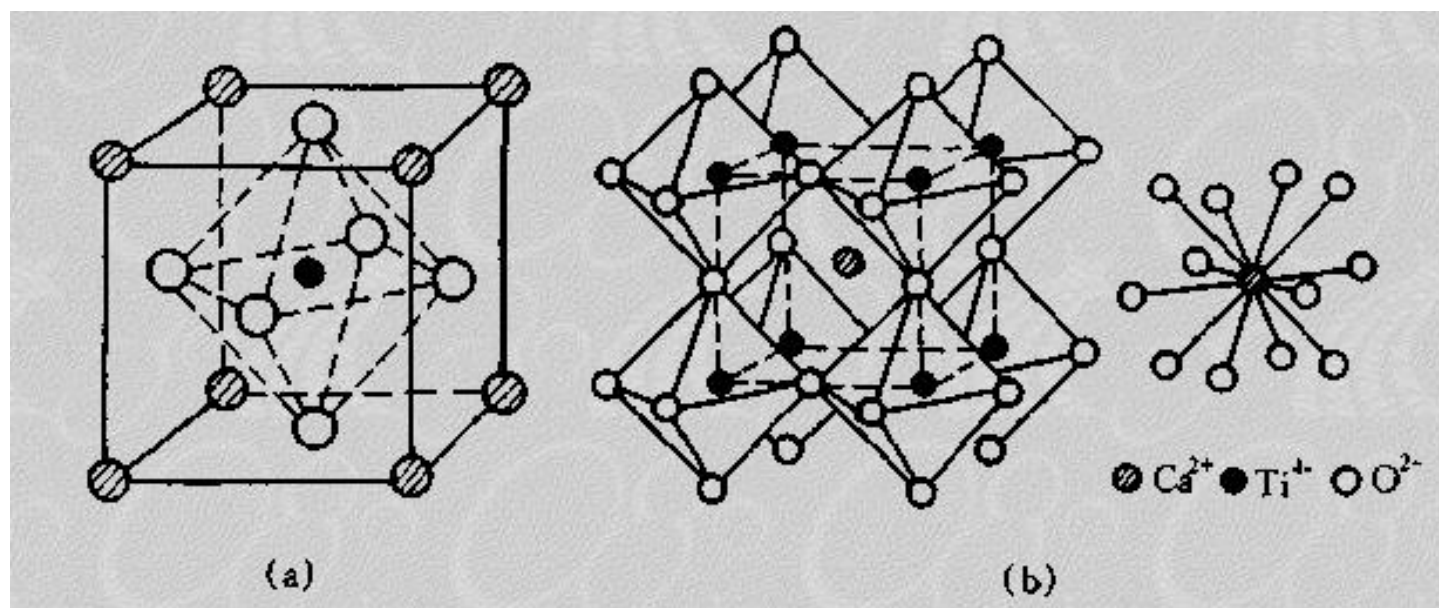
□ Al^{3+} 则位于八面体空隙中，只填满空隙的2/3，

□ 因此，每三个相邻的八面体空隙，有一个是空着的。还要求铝离子之间的间距最大。每一个 Al^{3+} 被6个 O^{2-} 所包围，而每一个 O^{2-} 同时被四个铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 所共有，配位数6: 4。

□ 属于刚玉型结构的化合物有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 。



ABO_3 : $CaTiO_3$ (钙钛矿)型 $CaCO_3$ (方解石)型结构



图：钙钛矿型结构

(a)晶胞结构

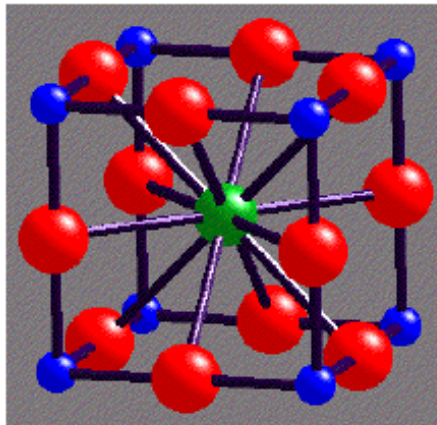
(b)配位多面体的连接和 Ca^{2+} 配
位数为12的情况

1. ABX_3 Type (e.g. Calcium titanate CaTiO_3) Perovskite structure

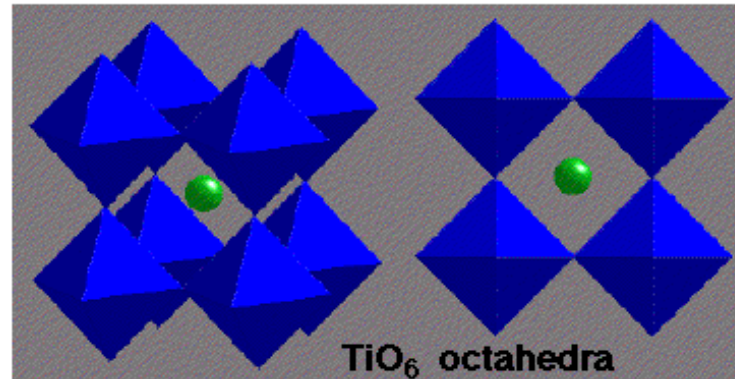
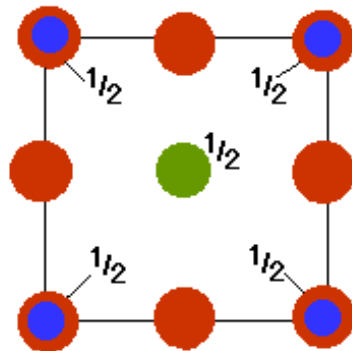
1 Ti^{4+} at the center

8 Ca^{2+} at the corners (effectively 1/unit cell)

6 O^{2-} on the faces (effectively 3/unit cell)

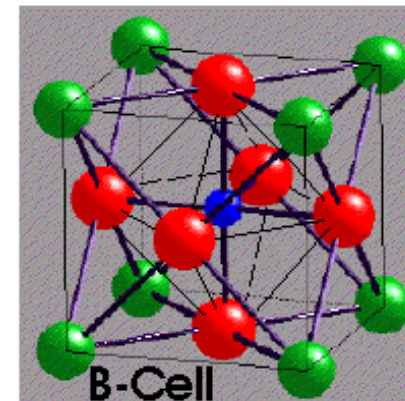
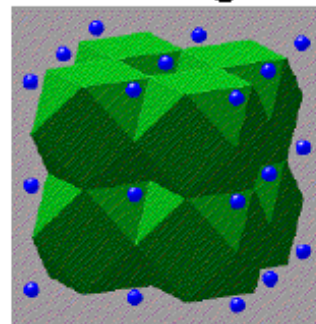


A-Cell

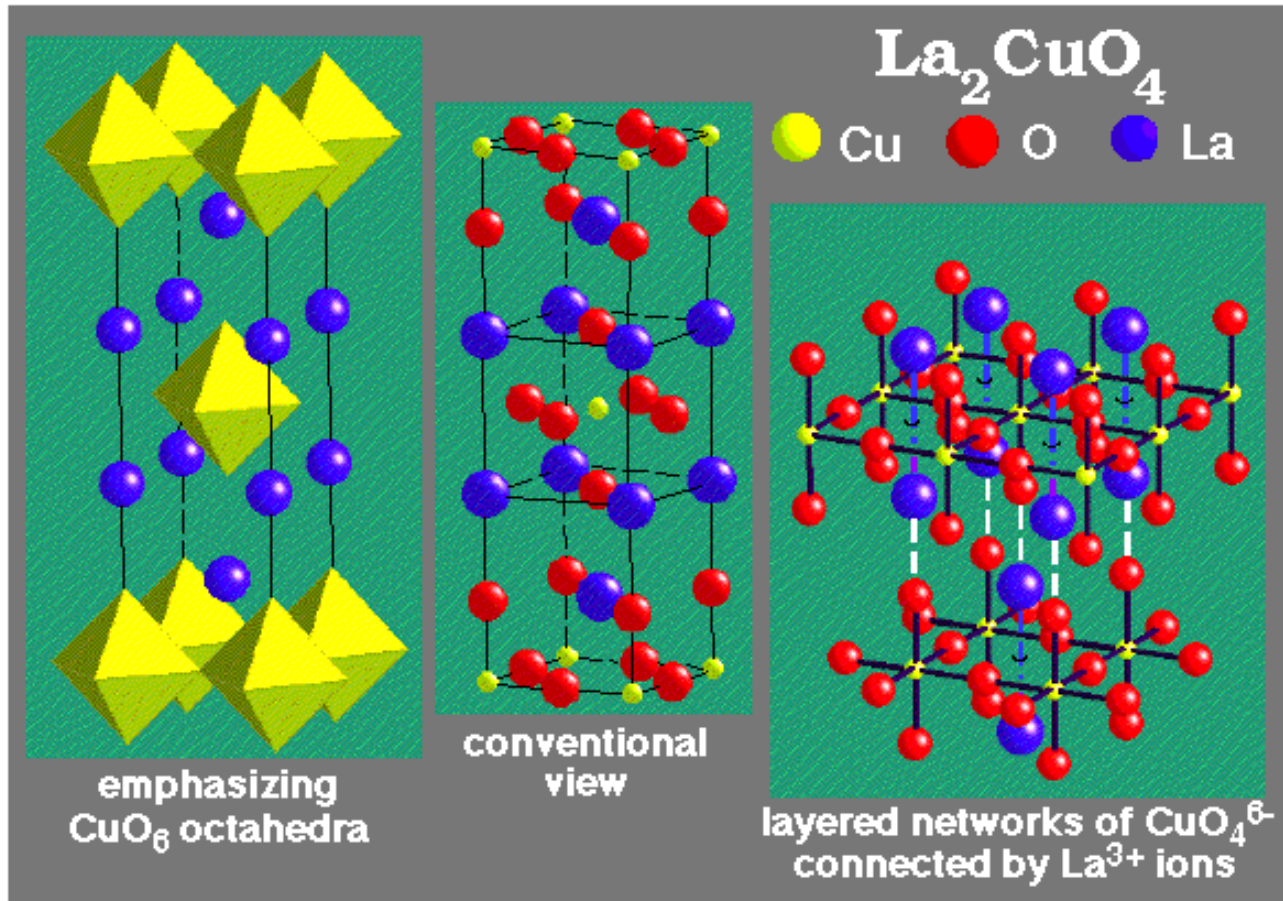


Perovskite
 CaTiO_3

● Ca ● Ti ● O



2. AB_2X_4 Type (e.g. Lanthinum Copper Oxide or CuLa_2O_4)



思考题：氧化镁离子晶体中： Mg^{2+} 的离子半径为0.078 nm， O^{2-} 的离子半径为0.132 nm，试求氧化镁的密度和致密度。

提示：

$$\rho = \frac{n_C A_C + n_A A_A}{N_o V}$$

n_C = number of cations in unit cell

A_C = atomic weight of cation

n_A = number of anions in unit cell

A_A = atomic weight of anion

V = volume of unit cell

N_o = Avogadro's number

MgO: Mg²⁺的离子半径为0.078 nm, O²⁻的离子半径为0.132 nm, 试求MgO的密度和致密度。

1) 半径比: 0.5909

配位数CN=6

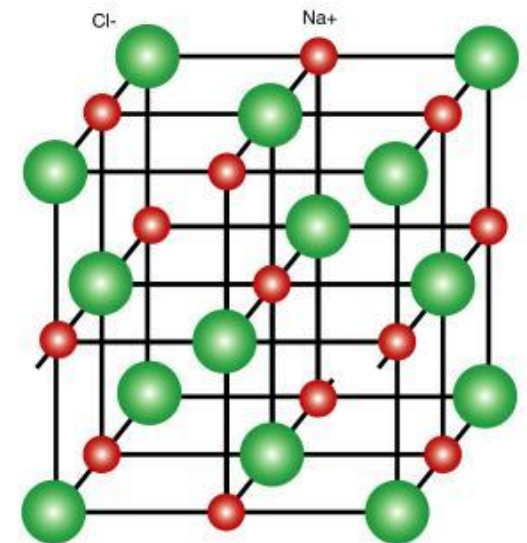
NaCl结构

2)

$$\rho = \frac{4[Ar(Mg) + Ar(O)]}{(2r_{Mg} + 2r_o)^3 \times N_A} = 3.613 (g/cm^3)$$

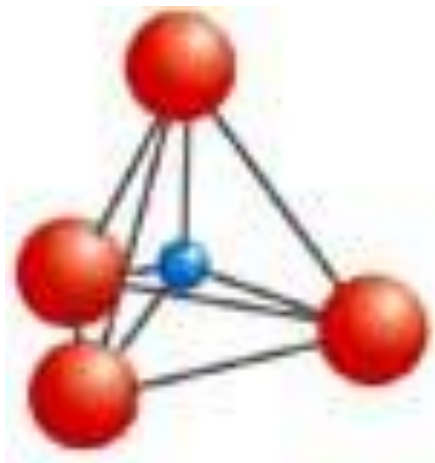
3)

$$K = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r_{Mg}^3 + 4 \times \frac{4}{3} \pi r_o^3}{V} = 0.627$$



五. 硅酸盐(Silicate)晶体结构

基本结构单元 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体



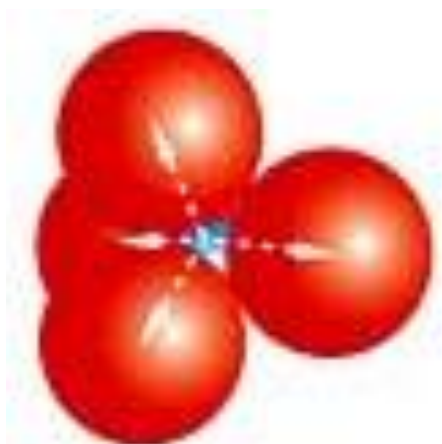
$$r_{\text{Si}^{4+}} = 0.039 \text{ nm}$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = 0.132 \text{ nm}$$

$$r_{\text{Si}^{4+}} / r_{\text{O}^{2-}} = 0.295$$

$$r_{\text{Si}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}} = 0.171 \text{ nm}$$

$$d_{\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}} = 0.160 \text{ nm}$$

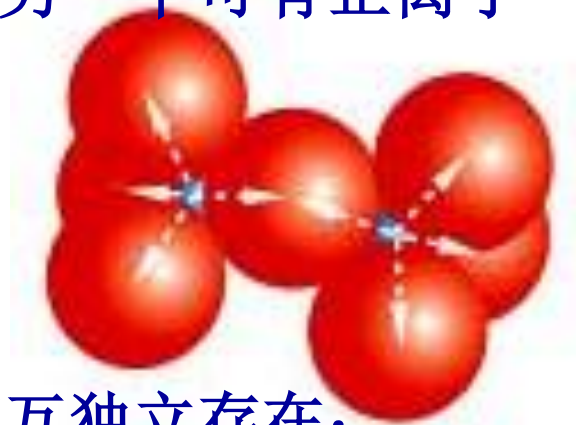


- 离子键+共价键;
- $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的Si-O-Si结合键, 通常呈键角为 145° 的折线。

硅酸盐晶体结构的基本特点：

(1) 硅氧骨干、正离子、负离子

(2) 电价规则：每个 O^{2-} 最多只能为两个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体所共有；
如果结构中只有一个 Si^{4+} 提供给 O^{2-} 电子，另一个可有正离子提供。



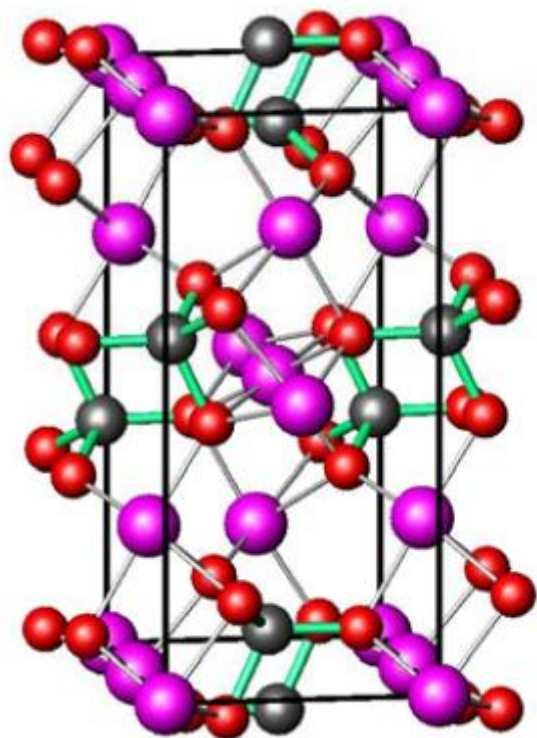
(3) 鲍林第三规则：

- 四面体中氧离子和金属正离子结合，相互独立存在；
- 可共用四面体顶点彼此连接成单链、双链或成层状、网状复杂结构，不能共棱和共面连接，且同一类硅酸盐中 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体间连接只有1种。

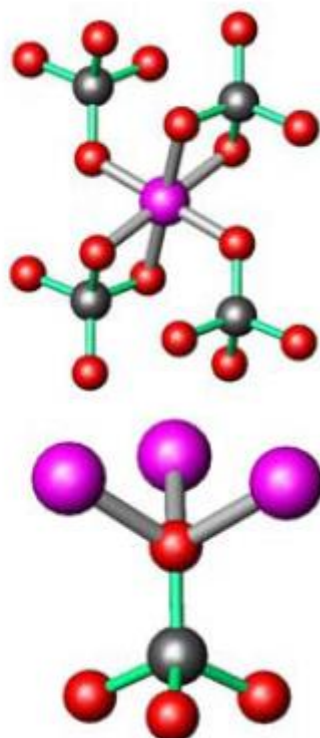
按 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的不同组合分为

1. 孤岛状硅酸盐

$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 以孤立态存在，共氧数为零，即 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 只通过与其他正离子连接，而使化合物达到饱和。 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 镁橄榄石



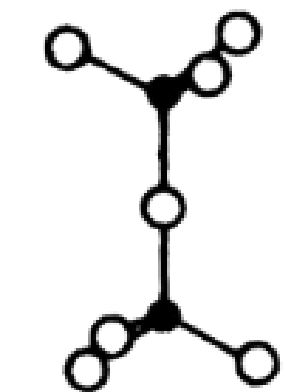
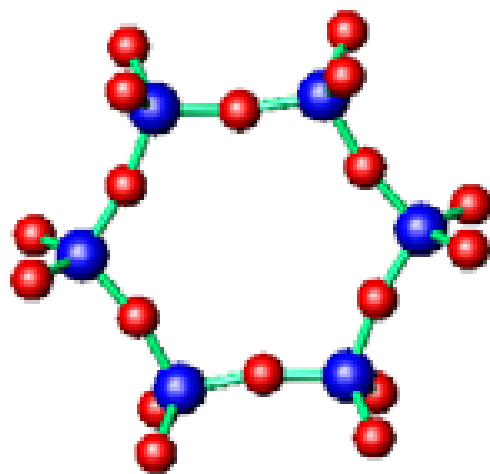
镁橄榄石



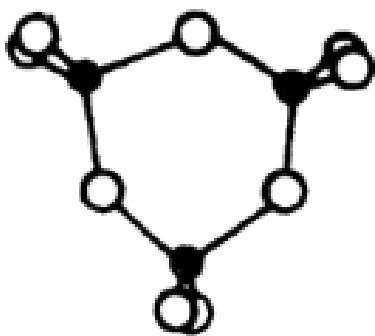
2. 组群状硅酸盐

特点：四面体通过共用1个或2个氧（氧桥）
成对、3节、4节或6节硅氧组群。

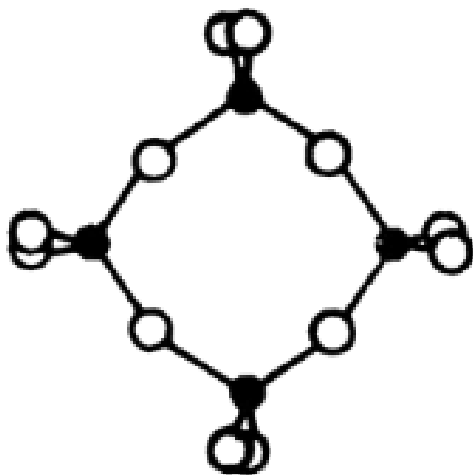
$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 绿柱石



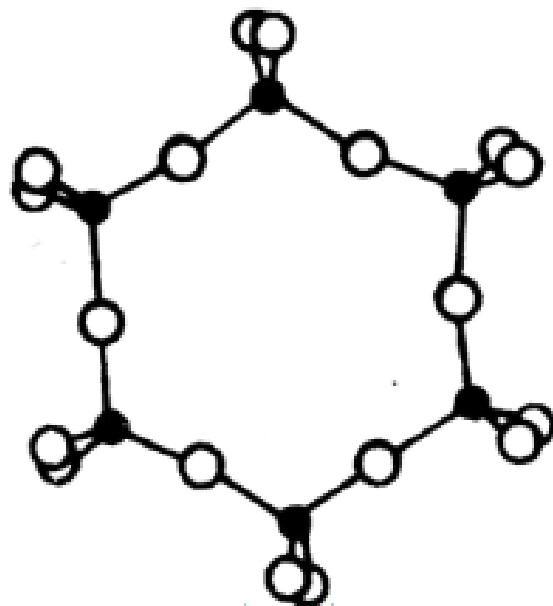
双四面体



三节环



四节环



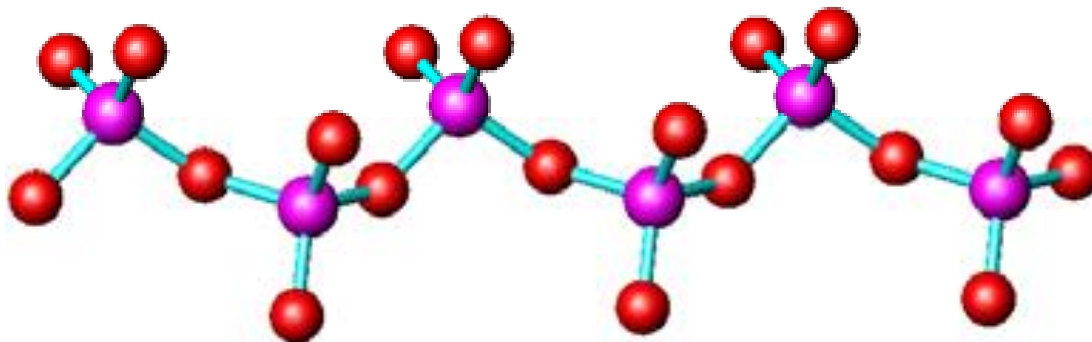
六节环



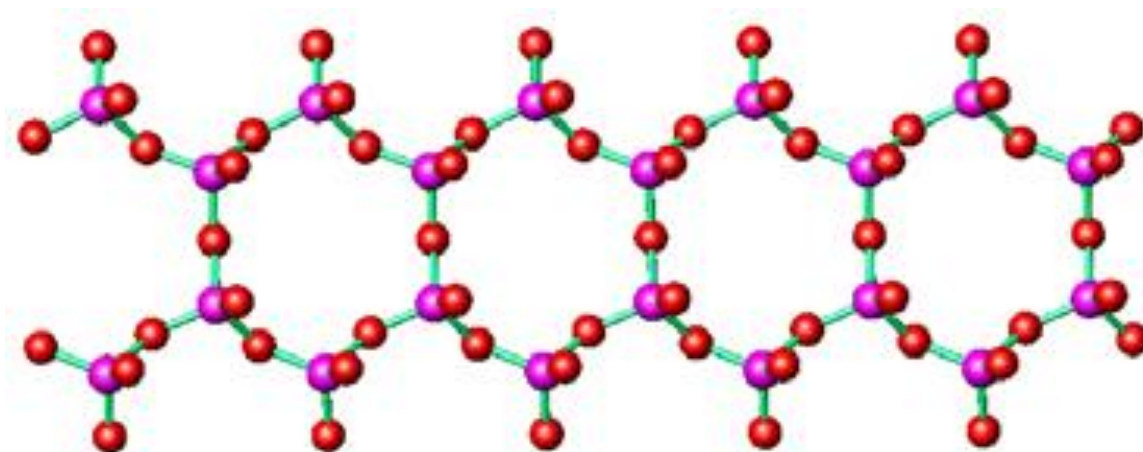
3. 链状硅酸盐

特点：通过桥氧在一维方向伸展或单链或双链
链与链之间通过其他正离子按一定配位关系；

链状硅酸盐结构



(a) 单链

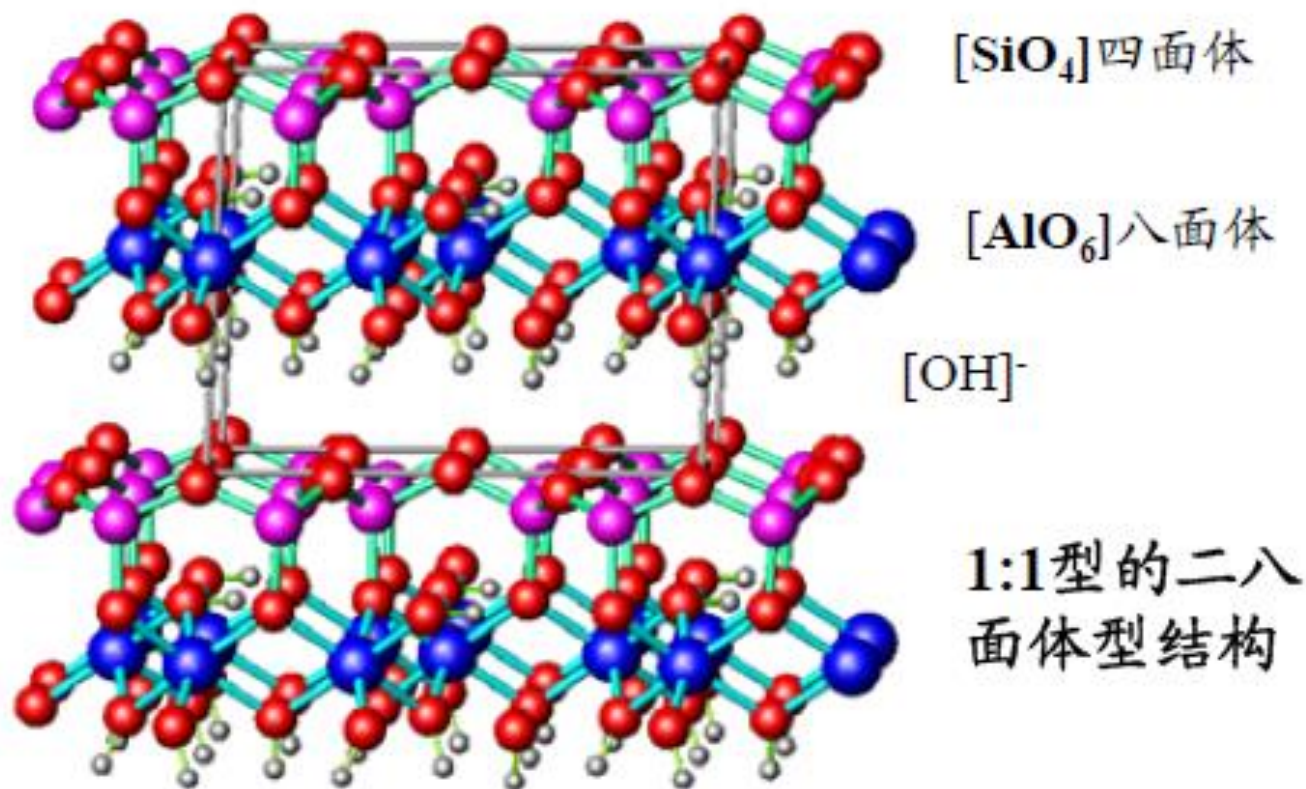


(b) 双链

4. 层状结构硅酸盐

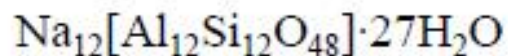
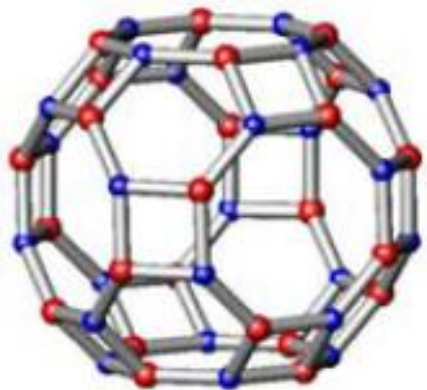
特点： $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的某一面在平面内以共用顶点方式连接成六角对称的二维结构即层状结构；活性氧与金属离子结合形成稳定结构。

高岭石(Kaolinite) $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

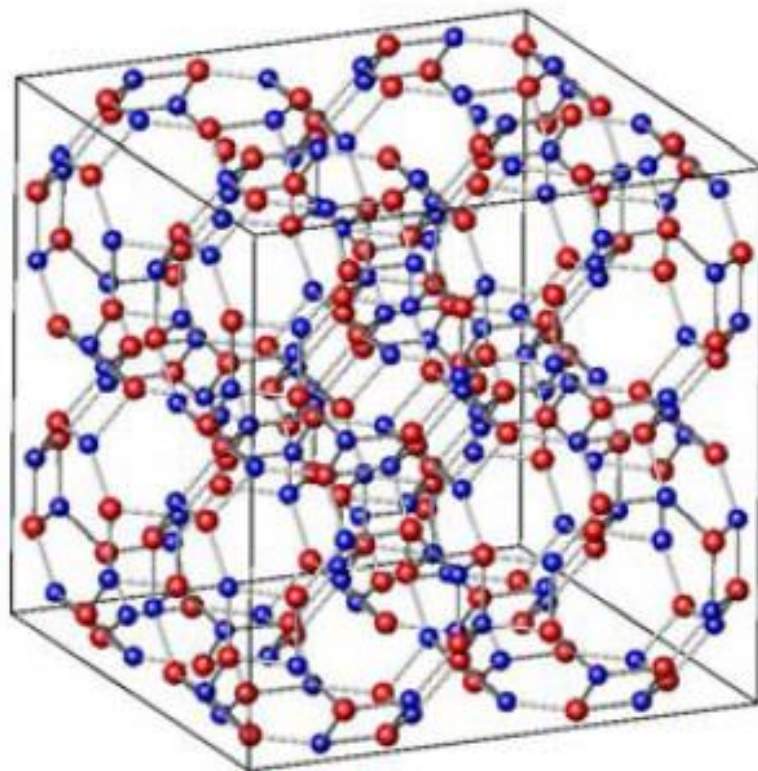
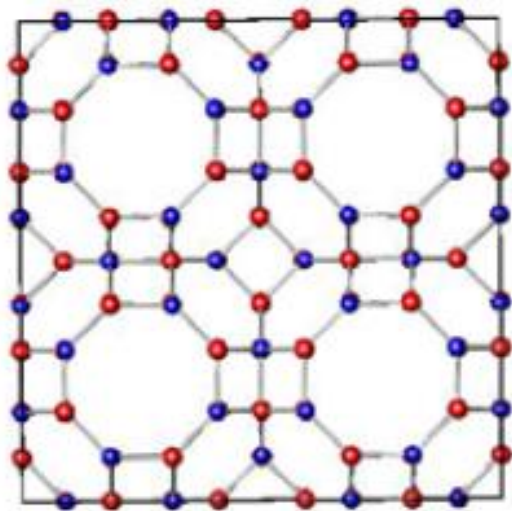


5. 架状硅酸盐

特点：每个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的氧离子全部都被共用。 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连成无限六元环状。



沸石 LTA, $a=24.610(10)$, Fm-3c



硅酸盐(Silicate) 晶体结构

孤立岛状($\text{Si} : \text{O} = 1 : 4$)

不共用角顶

单链($\text{Si} : \text{O} = 1 : 3$)

共用两个角顶

双链($\text{Si} : \text{O} = 1 : 2.75$)

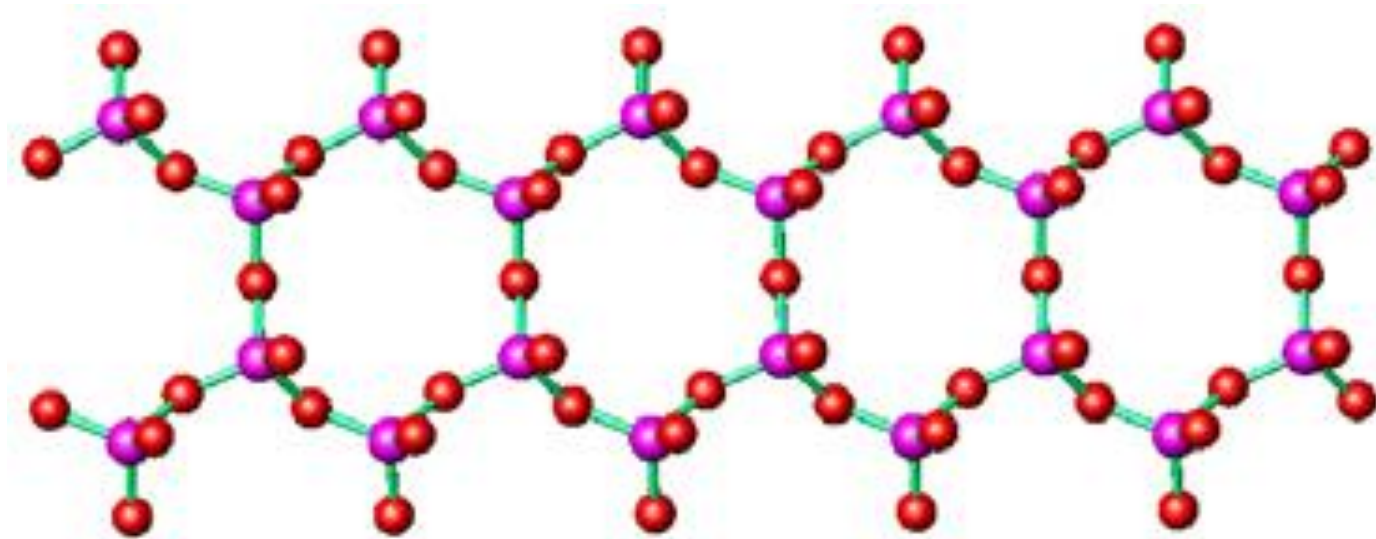
共用两、三个角顶

层状结构($\text{Si} : \text{O} = 1 : 2.5$)

共用三个角顶

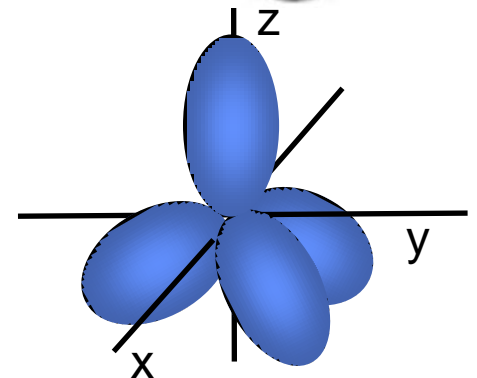
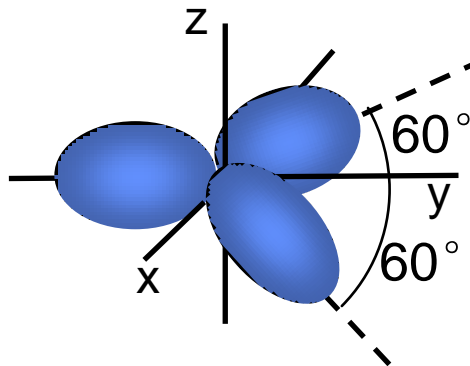
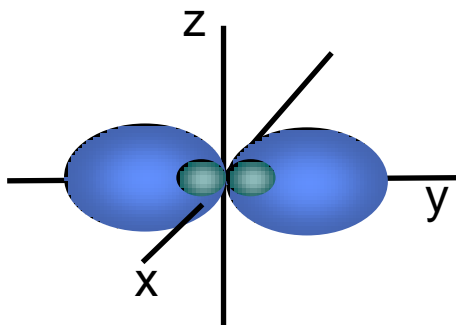
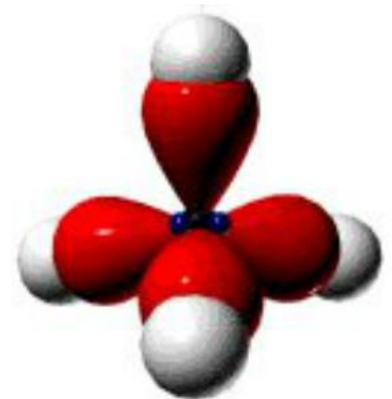
架状结构($\text{Si} : \text{O} = 1 : 2$)

共用四个角顶



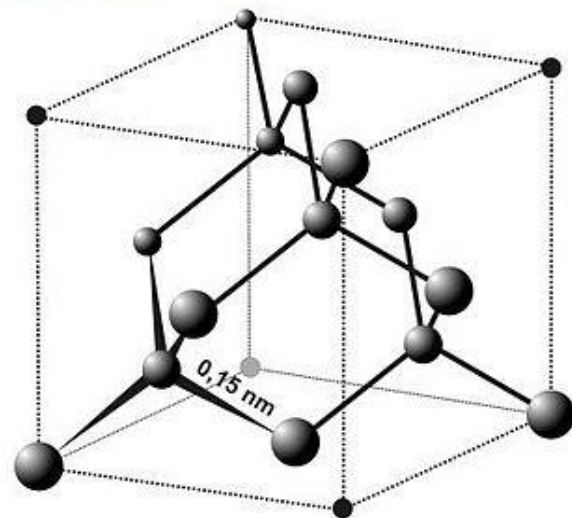
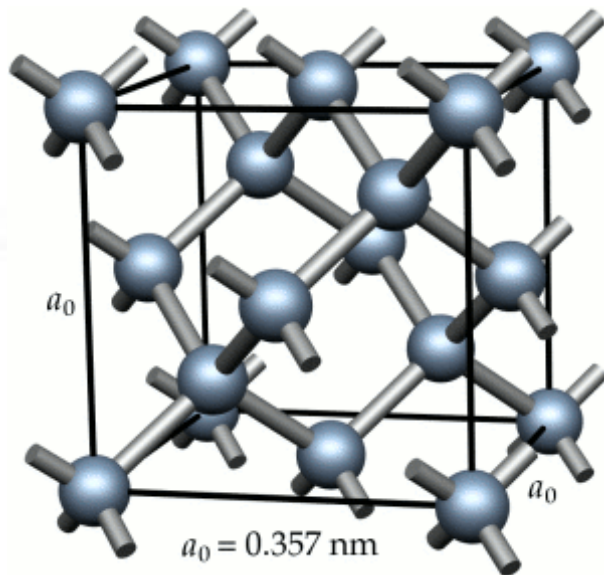
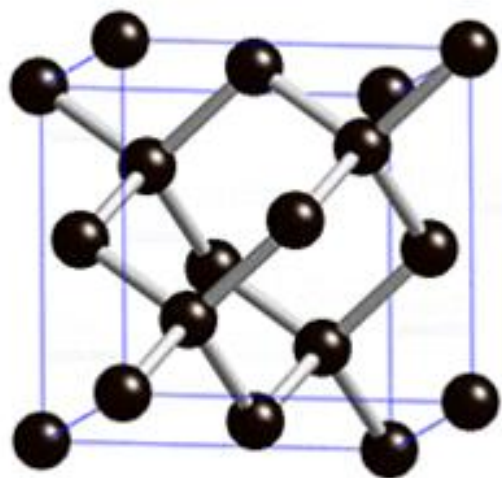
※ 5. 共价晶体结构 Covalent Crystal

- IV、V, VI族元素、许多无机非金属材料 and 聚合物属共价晶体结构
- 原子间以共价键结合，其特点是共用价电子使原子的外层满足稳定的8个电子，故在共价晶体中：
 - 符合8-N原则（N为该原子的价电子数）
 - 具有饱和性、方向性（配位数小）



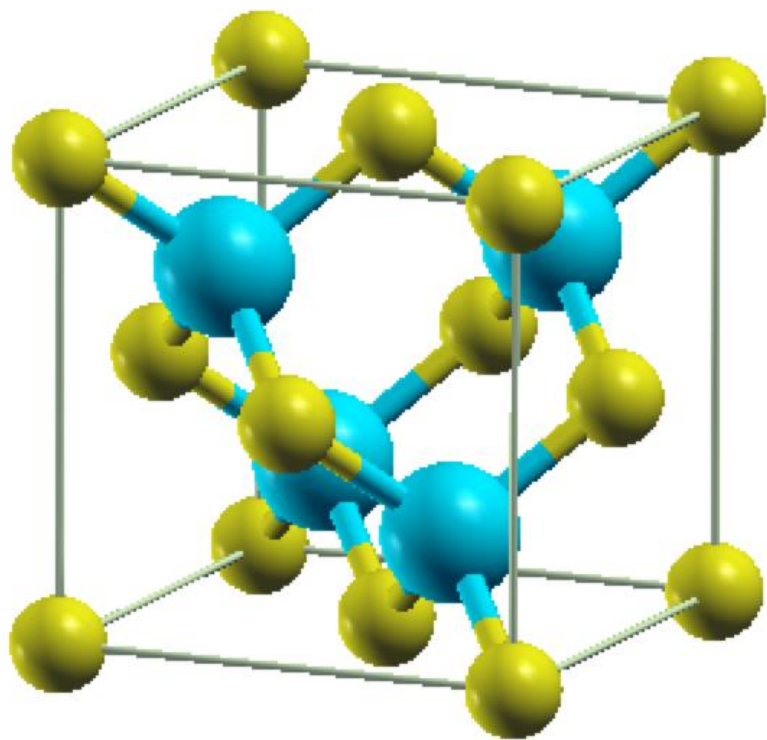
一、金刚石结构

- 碳的价电子数为4，按8-N规则，其配位数为 $8-4=4$
- 复杂立方晶体结构
- 该结构可视为两个面心立方晶胞沿体对角线相对位移 $1/4$ 长度穿插而成。碳原子在胞内除按fcc排列之外，在相当于fcc内四个四面体间隙位置处还各有一个碳原子，故每个晶胞内原子数为8。

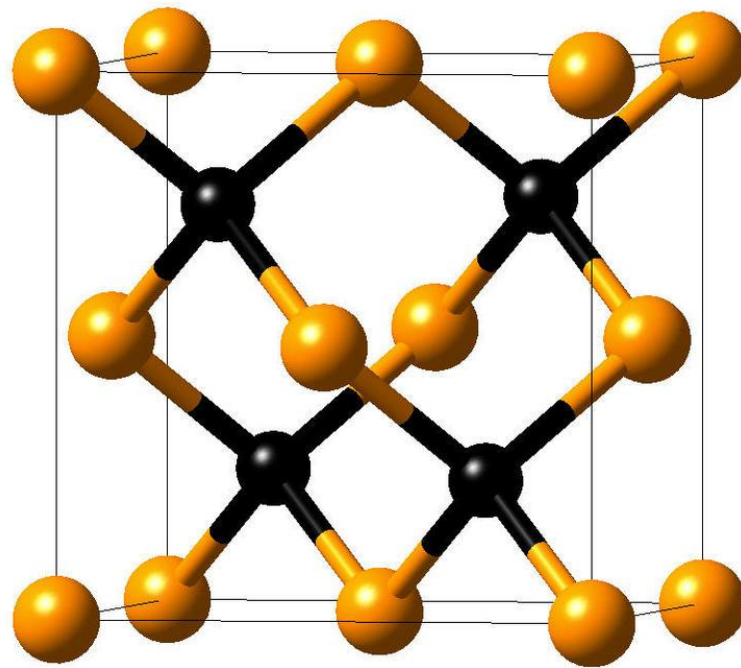


□ 具有金刚石型结构： α -Sn, Si, Ge。

□ SiC等晶体结构与金刚石结构相同，只不过Si原子取代了复杂立方晶体结构中位于四面体间隙中的C原子。（ZnS）



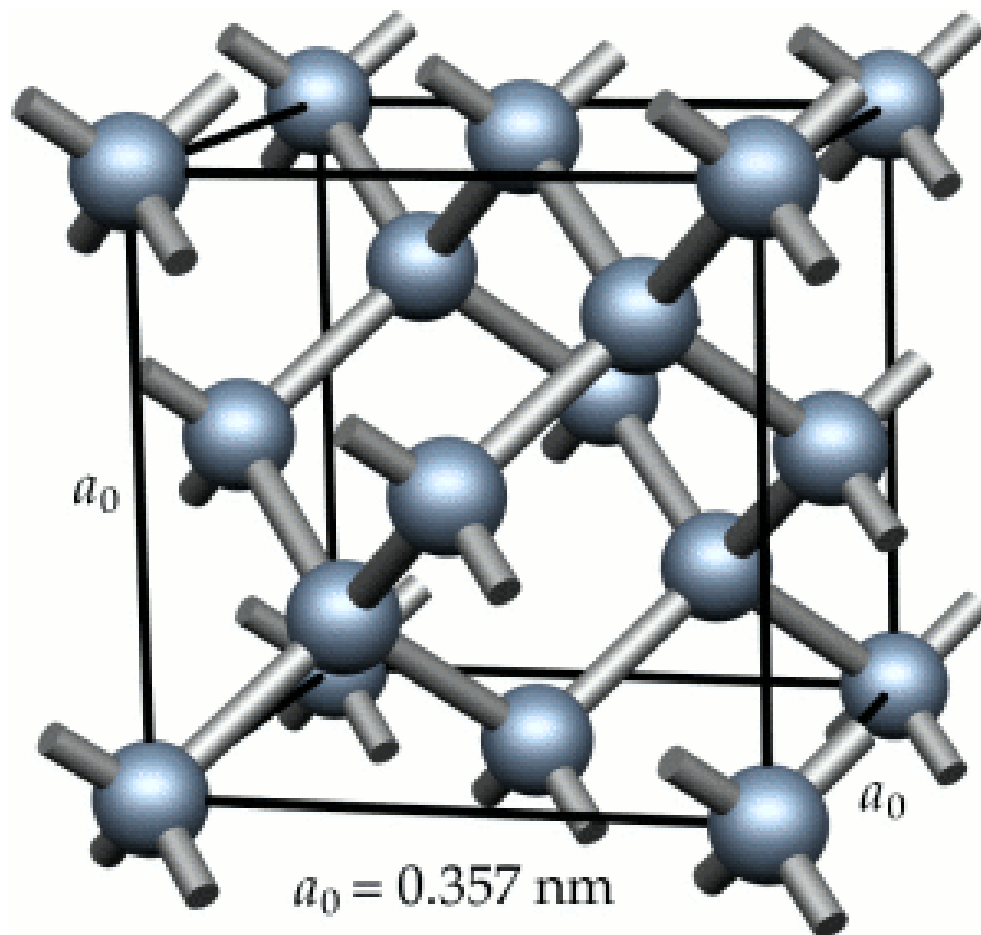
(SiC)



(ZnS)

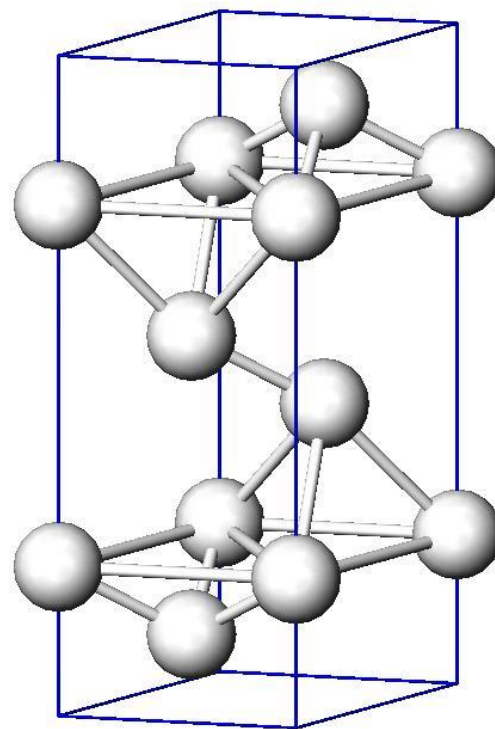
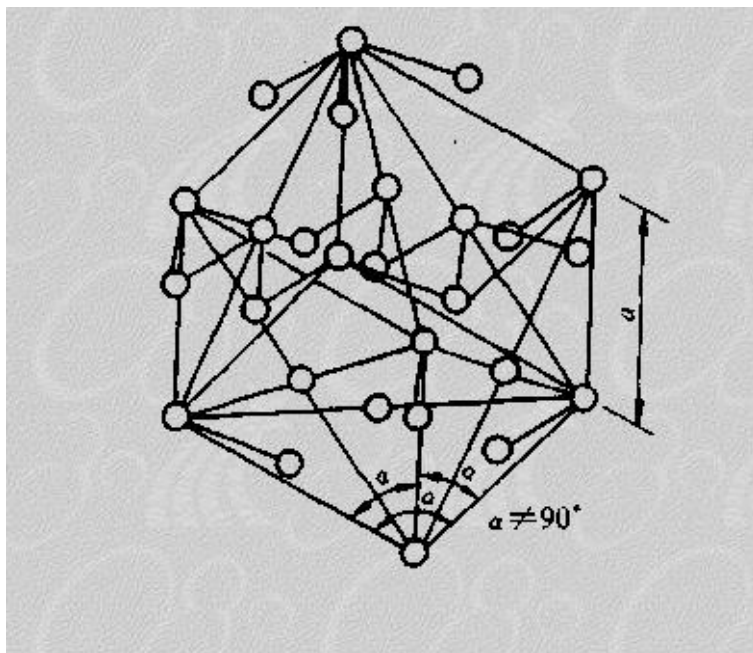
思考题：金刚石为碳的一种晶体，试计算：

- (1) 晶胞中原子数；
- (2) 键长；
- (2) 致密度；
- (4) 密度。



二. 菱方结构 (A7)

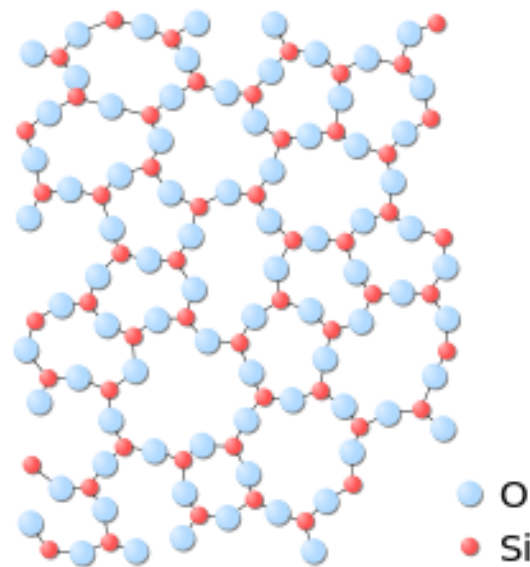
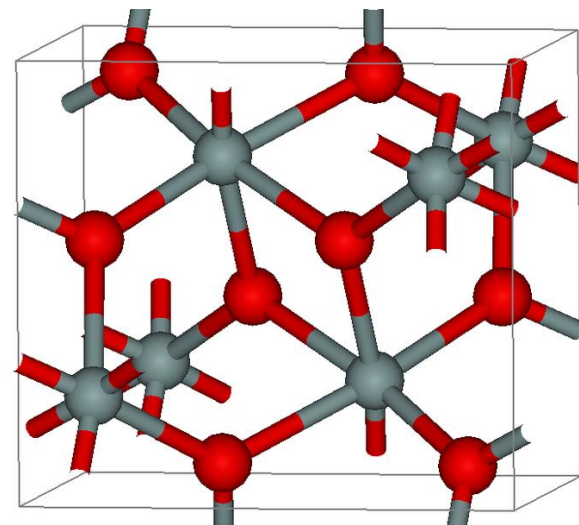
- ❑ 砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)的晶体结构属菱方结构 (A7)，配位数为3。
- ❑ 根据配位数8-N规则，相邻原子以共价键结成链状或层状排列结构，而各层或链之间则以金属键或范德华键结合。



三. SiO_2 结构

□ 高温时呈面心立方结构，在 SiO_2 单胞中每一个Si原子与金刚石中C原子的排布方式相同，每一Si原子被4个O原子所包围，而每个O原子则介于两个Si原子之间，起着搭桥作用连接着两个四面体。

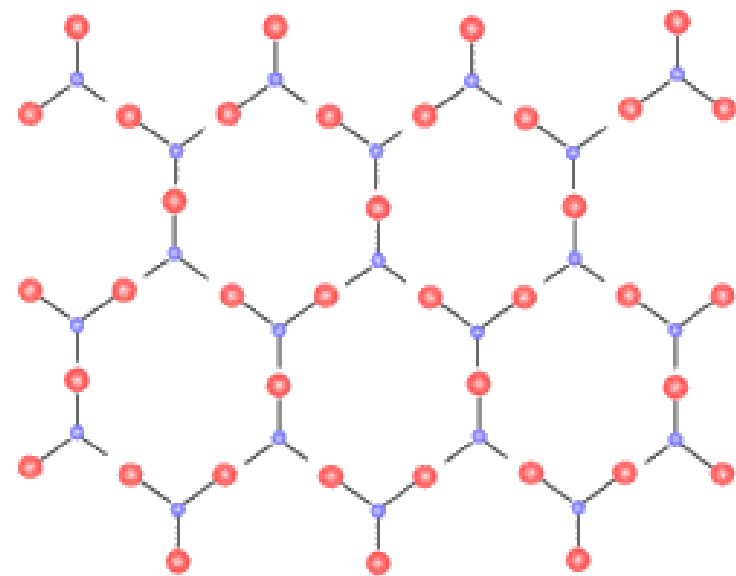
□ SiO_2 在空间形成网络结构。单胞共有24个原子，8个 Si^{4+} +16个 O^{2-} ，简化成面心立方点阵时每一阵点包含6个原子($4\text{O}^{2-}+2\text{Si}^{4+}$)。



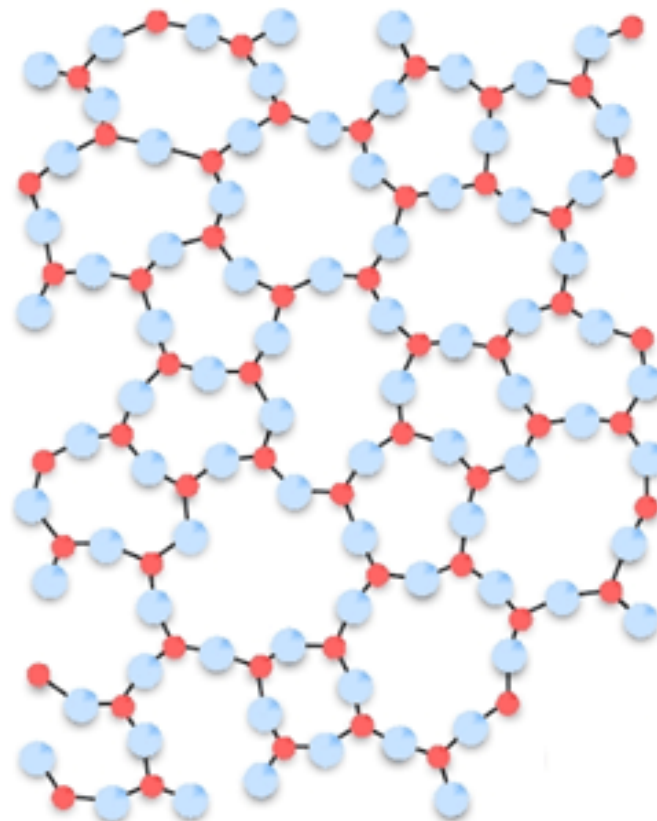
※ 6. 非晶态 (Amorphous) 结构

- * 气态和液态物质都是非晶体。
- * 固体的非晶体实际上是一种过冷状态的液体，其原子在三维空间不存在长程的周期性排列。
- * 玻璃是典型例子，故往往将非晶体称为玻璃态。
- * 性能特点：没有固定熔点

各向同性



● Oxygen
● Silicium



● O
● Si

石英的结构模型示意图

(a) 石英晶体结构模型

(b) 石英玻璃结构模型

- ❑ 对金属材料，由于其晶体结构比较简单，从液态冷凝过程中很难阻止结晶过程的发生，故固态下的金属通常多为晶体结构。然而随着超快冷凝技术的发展和一些特殊制备方s法的出现，使制取非晶态金属成为可能。
- ❑ 对无机非金属材料而言，非晶态泛指熔融态和玻璃态。熔融态即无机多组分系统（主要指金属氧化物）在高温下形成的熔体；玻璃态则为液态冷却已固化但未结晶的固体。这些非晶态物质在无机材料生产中往往起着重要作用。

如陶瓷中的玻璃相的作用：

- ① 在瓷坯中起粘结作用；
- ② 降低烧结温度；
- ③ 抑制晶粒长大，阻止多晶转变；
- ④ 填充气孔间隙，促使坯体致密化。

❑ 晶态与非晶态在一定条件下可以互相转化。

晶体结构符号(I)

表 2-1 结构符号第 1 个大写字母的含义

符 号	晶 体 类 型	符 号	晶 体 类 型
A	主要是纯组元	E-K	更复杂的化合物
B	AB 型化合物	L	合 金

表 2-22 某些常见的晶体结构符号

晶体结构符号	晶体结构类型	晶胞内的分子(或原子)数
A 型	元素	
A1	面心立方	4
A2	体心立方	2
A3	密排六方	2
A4	金刚石立方	8
A5	面心正方	4
A6	体心正方	2
A7	As 结构(菱方)	2
A8	Se 结构(六方)	3
A9	石墨结构(六方)	4
A10	汞结构(六方)	4
A11	Ga 结构(正方)	
A12	α -Mn 结构(立方)	58
A13	β -Mn 结构(立方)	20
A15	β -W 结构(立方)	8

晶体结构符号(II)

晶体结构符号	晶体结构类型	晶胞内的分子(或原子)数
B 型	AB 型化合物	
B1	NaCl 结构(立方)	4
B2	CsCl 结构(立方)	1
B3	ZnS 结构(立方)	4
B4	ZnO, ZnS 结构(六方)	2
B5	SiC 结构(六方)	4
B 型	AB 型化合物	
B6	SiC 结构(六方)	6
B7	SiC 结构(六方)	15
B8	NiAs 结构(六方)	2
B9	HgS 结构(六方)	3
B11	PbO 结构(正方)	2
B12	BN 结构(六方)	

晶体结构符号(III)

晶体结构符号	晶体结构类型	晶胞内的分子(或原子)数
C 型	AB ₂ 型化合物	
C1	CaF ₂ 结构(立方)	4
C2	FeS ₂ 结构(立方)	4
C3	Cu ₂ O 结构(立方)	2
C4	TiO ₂ 结构(正方)	2
C5	TiO ₂ 结构(正方)	4
C8	SiO ₂ 结构(六方)	3
C9	SiO ₂ 结构(立方)	8
C10	SiO ₂ 结构(六方)	4
C11	CaC ₂ 结构(立方)	4
C14	MgZn ₂ 结构(六方)	$\left. \begin{matrix} 4 \\ 8 \end{matrix} \right\} \text{Laves 相}$
C15	MgCu ₂ 结构(立方)	
C21	TiO ₂ 结构(正交)	
C43	ZrO ₂ 结构(单斜)	4

晶体结构符号(IV)

晶体结构符号	晶体结构类型	晶胞内的分子(或原子)数
D 型	$A_m B_n$ 型化合物	
D51	Al_2O_3 结构(菱方)	2
D52	La_2O_3 结构(六方)	1
E...K 型	更复杂的化合物	
G1	$CaCO_3$ 结构(菱方)	2
G4	$FeTiO_3$ 结构(菱方)	2
G5	$CaTiO_3$ 结构(立方)	1
H12	$(Mg, Fe)SiO_4$	4
L 型	合金	
L10	$AuCu$ 结构	
L12	$AuCu_3$ 结构	
O 型	有机化合物	
O1	CH_4 结构(立方)	4
O5 ₁₆	$C_{14}H_{12}$ 结构(单斜)	4
S 型	硅酸盐	