



## 《材料科学基础》考点精讲教程

### 第3讲 合金相、离子晶体、共价晶体 以及聚合物的晶体结构

主讲人：高山

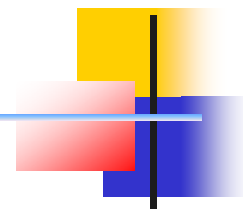
网学天地  
[www.e-studysky.com](http://www.e-studysky.com)

## 一、合金相晶体结构

基本概念：合金、合金相（相）、组织

合金相分类：固溶体，中间相

重点：各类固溶体的定义  
固溶体与中间相的区别



## (一) 基本概念

**1. 合金 (alloy) :** 两种或两种以上的金属或金属与非金属经冶炼、烧结或其他方法组合而成并具有金属特性的物质。组元—组成合金的基本单元。组元可以是金属和非金属，也可以是化合物。

**2. 组织 (structure) :** 材料中的直观形貌，可以用肉眼观察到，也可以借助于放大镜、显微镜观察到的微观形貌。分为：①宏观组织，肉眼或是30倍放大镜所呈现的形貌；②显微组织，显微镜观察而呈现的形貌。

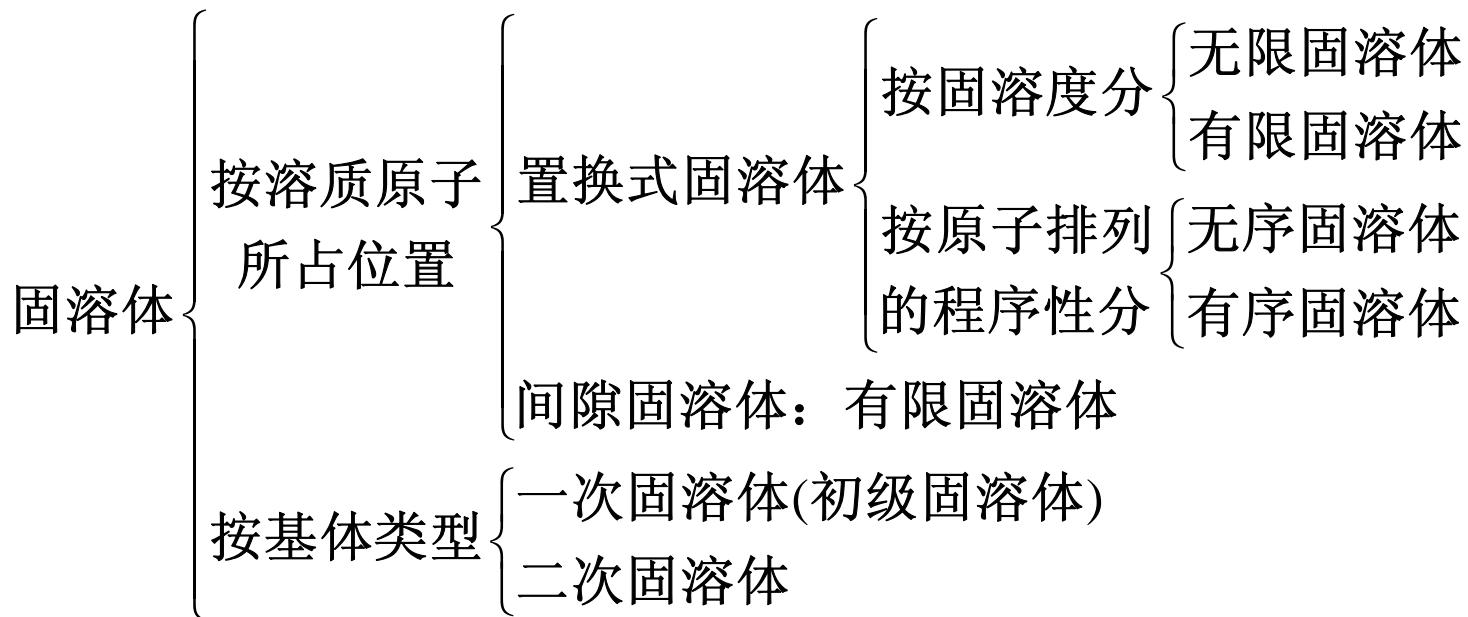
**3. 相 (phase) :** 合金中具有同一聚集状态，同一化学成分、同一晶体晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。

## (二) 固溶体

### 1. 固溶体的定义

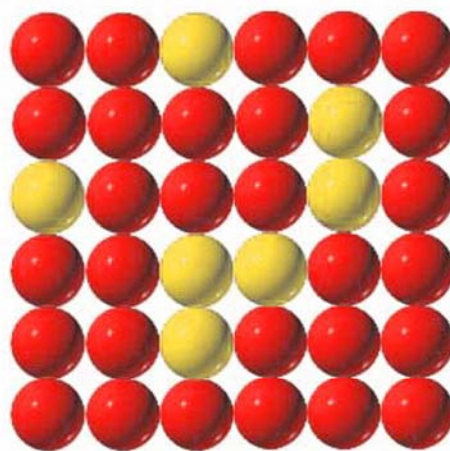
固溶体：溶质原子以原子态溶入溶剂点阵中组成的单一均匀固态溶体称为固溶体；其最大特点是保持了原溶剂的晶体结构。

### 2. 固溶体的分类

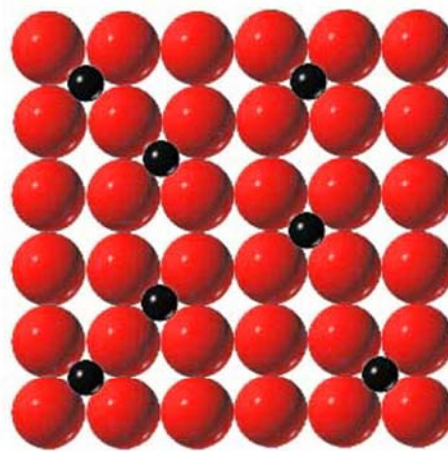


**(1) 置换固溶体：**溶质原子置换溶剂点阵中部分溶剂原子所形成的固溶体。

**(2) 间隙固溶体：**溶质原子以间隙原子的形势存在于溶剂原子的间隙位置的固溶体。



(a)



(b)

**(2) 有序固溶体:** 溶质原子按适当比例并按一定顺序和方向围绕着溶剂原子分布时, 这种固溶体被称为有序固溶体。

**(3) 无序固溶体:** 溶质原子统计式或者随机的分布在溶剂晶体点阵的任意位置, 看不出规律性的固溶体。

**(4) 一次 (边际) 固溶体:** 以纯金属组元作为溶剂的固溶体。

**(5) 二次 (中间) 固溶体:** 以化合物作为溶剂的固溶体。

**(6) 有限固溶体:** 具有固溶极限的固溶体。

**(7) 无限固溶体:** 溶质原子能以人和比例溶入溶剂的固溶体。

### 3. 影响固溶体固溶度的因素

**(1) 原子尺寸因素:** 溶质与溶剂原子半径的相对差小于  $\pm 14\% \sim 15\%$ , 才可能形成溶解度较大甚至无限溶解的置换固溶体。与溶质原子进入所引起的点阵畸变有关。当相对差超过  $41\%$  时有利于形成间隙固溶体

**(2) 电负性因素:** 电负性是指原子吸引电子形成负离子的倾向, 以电负性因素来衡量化学亲和力。电负性差值越小越容易形成固溶体, 随着电负性增大, 固溶度下降。

**(3) 电子浓度因素:** ①同一溶剂金属, 溶质原子价越高, 固溶度越小; ②高价组元在低价组元中的固溶度较反之要大。

**(4) 晶体结构因素:** 晶体结构相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。形成有限固溶体时, 溶质元素与溶剂的结构类型相同, 则溶解度通常也较不同结构时为大。

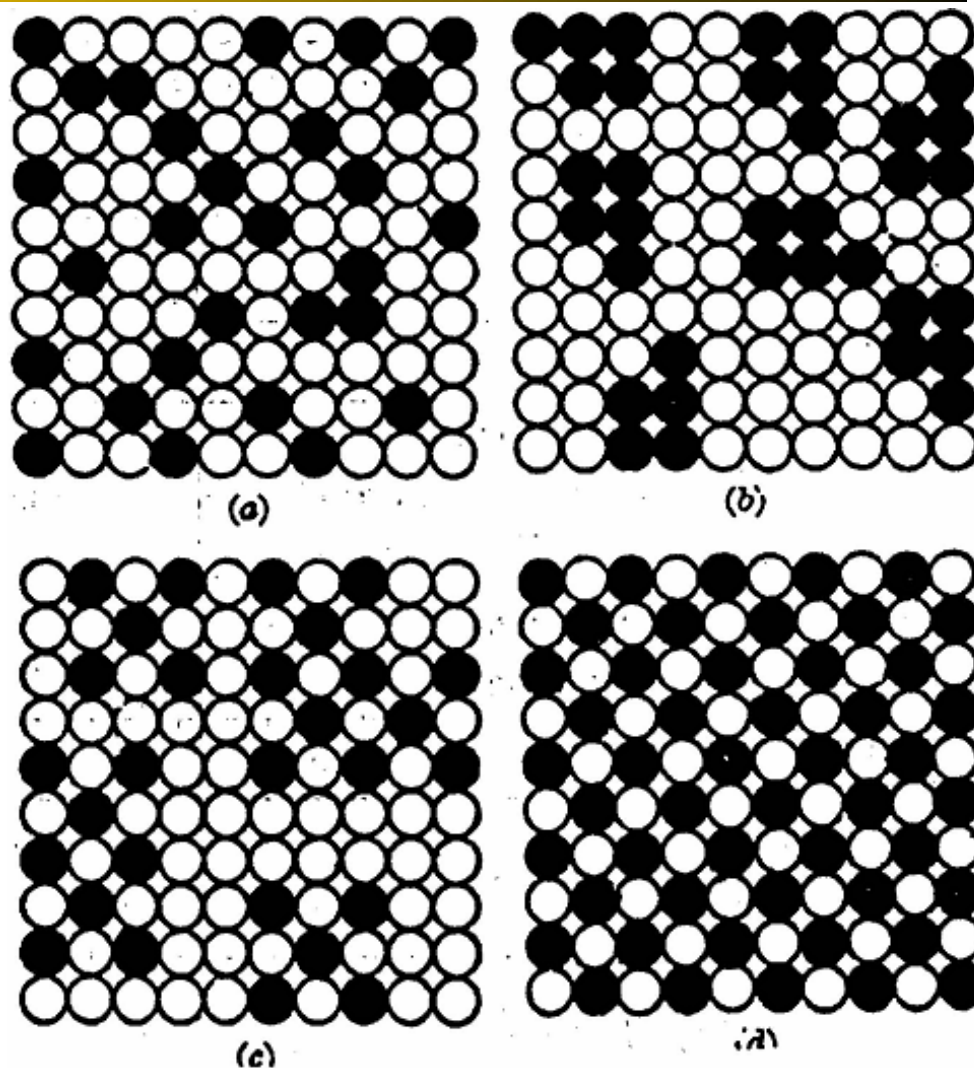




#### 4. 固溶体的微观不均匀性

- (1) 无序分布
- (2) 偏聚状态
- (3) 部分有序
- (4) 完全有序

部分有序和完全有序  
都要求异类原子结合  
降低整体能量



(a)完全无序；(b)偏聚；(c)部分有序；(d)完全有序

固溶体中溶质原子分布示意图



## 5. 固溶体的性质

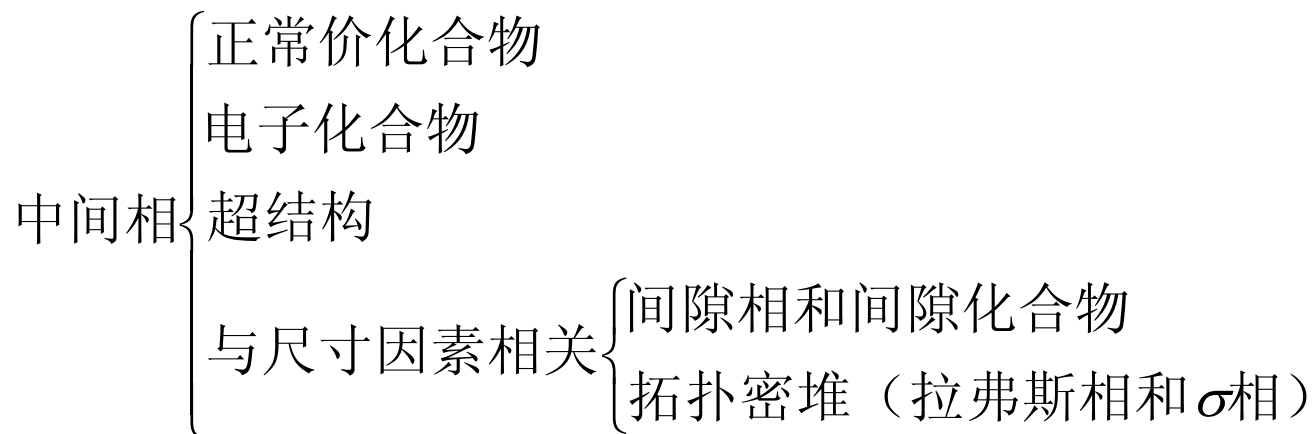
(1) 结构变化: 存在点阵畸变, 点阵常数变化, 出现偏聚和有序化。

(2) 力学性能: 硬度、强度提高, 塑形下降。

(3) 物理性能: 电阻加大, 导电率下降。

### (三) 金属化合物 (中间相)

中间相: 两组元A、B组成合金时可能形成晶体结构与A、B两组元都不相同的新相, 这些相一般在二元相图中位于中间, 所以称为中间相。中间相既可以是化合物, 也可以是以化合物为基底的固溶体 (二次固溶体)



## 1. 正常价化合物

由两种电负性差值较大的元素按通常的化学价规律形成的化合物，其稳定性与两组元的电负性差值大小有关，电负性差值越大，稳定性越高，愈接近离子键合，反之趋向于金属键合。正常价化合物包括从离子键、共价键过渡到金属键为主的一系列化合物，通常具有较高的强度和脆性，固溶度范围极小，在相图上为一条垂直线。

正常价化合物的晶体结构通常对应于同类分子式的离子化合物结构，如NaCl型、ZnS型

## 2. 电子化合物（Hume-Rothery相）

特点：电子浓度是决定相结构的主要因素；  
在相图上占有较宽成分范围；  
结合性质为金属键，体现金属特征。

### 3. 原子尺寸因素化合物

当两种元素形成金属化合物的类型与它们之间的原子半径有关时，便形成原子尺寸因素化合物。当原子半径的差距较大时，倾向于形成间隙相和间隙化合物；当原子半径差距不是很大时，倾向于形成拓扑密堆相。

## (1) 间隙相和间隙化合物

在过渡族金属与H、B、C、N等原子半径甚小的非金属元素之间形成。

### ① 间隙相

- $r_X/r_M < 0.59$ ,  $r_X$ 、 $r_M$ : 非金属(X)与金属(M)的原子半径。
- 具有比较简单的晶体结构, 多数为面心立方和密排六方, 少数具有体心立方和简单六方结构。
- 分子式一般为 $M_4X$ 、 $M_2X$ 、 $MX$ 和 $MX_2$
- 成分可以在一定范围内变化。

### ② 间隙化合物

- $r_X/r_M > 0.59$ , 晶体结构很复杂
- 在碳钢和合金钢中复杂填隙相的结构主要有 $M_3C$ 、 $M_{23}C_6$ 、 $M_7C_3$ 和 $M_6C$ 三相类型。

## (2) 拓扑密排相 (TCP相)

如果用大小不同的两种原子进行最紧密堆垛, 通过合理搭配, 就有可能获得全部或主要由四面体堆满整个空间, 达到空间利用率和配位数都更高的密堆结构, 但这些四面体不一定是等棱四面体, 这种密排结构称“拓扑密堆结构”, 配位数可达12、14、15、16。

典型的TCP相有:  $\sigma$ 相, Laves相, X相和 $\mu$ 相。

### Laves相

大部分金属间化合物属于这种结构;

形成条件: 原子尺寸因素、电子浓度;

分子式:  $AB_2$ ;

典型结构: 三种。



#### 4. 超结构（有序固溶体）

（1）定义：溶质原子由随机分布过渡为一定位置的规则排列。

（2）基本条件：异类原子吸引力大于同类原子。

（3）长程有序参数：定量表示有序化程度用来衡量有序度。

（4）有序化对性能的影响：

- ① 通常提高硬度、强度、降低塑性——有序强化；
- ② 电阻降低；
- ③ 影响铁磁性；
- ④ 影响弹性性质。

## 二、离子晶体结构

### 1. 离子晶体有关概念

(1) **离子晶体** (ionic crystal) : 由正、负离子通过离子键按一定方式堆积起来而形成的。陶瓷大多数属于离子晶体。

(2) **离子晶体的特点**: 离子键、硬度高、强度大、熔点高、等。典型的离子晶体是无色透明的。

## 2. 离子晶体的结构规则

(1) 负离子配位多面体原则：离子晶体中，正离子的周围形成一个负离子配位多面体，正负离子间平均距离取决于离子半径之和。

(2) 电价规则：稳定的离子晶体结构中，每个负离子的电价等于与之临接的各正离子静电键强度之和。

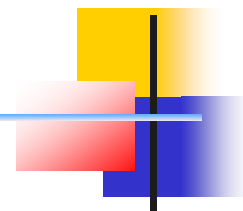
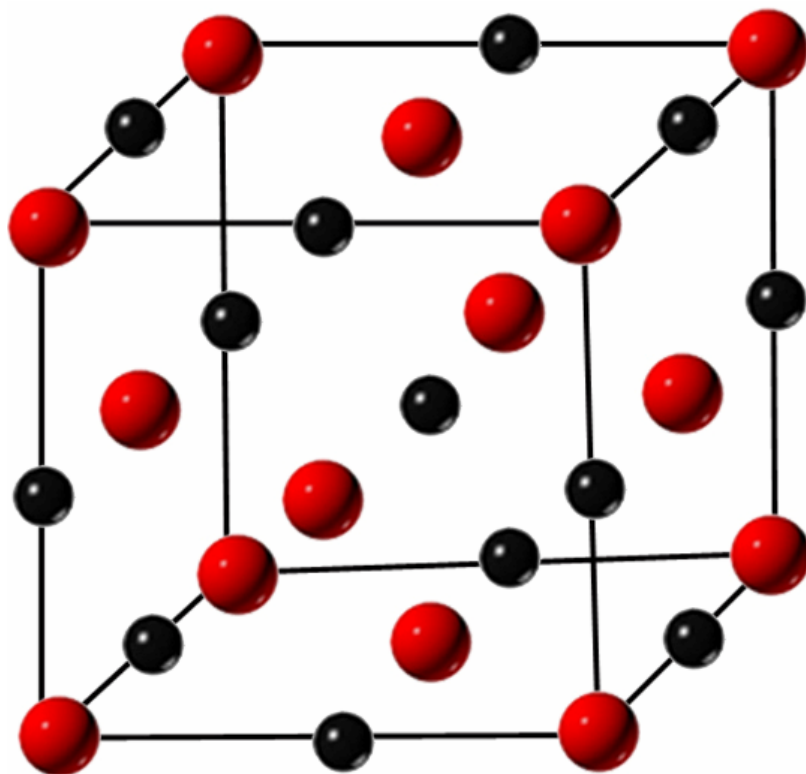
(3) 负离子多面体共用顶、棱、面原则：共用棱，特别是共用面会降低结构稳定性。

(4) 不同种类正离子配位多面体间连接规则：在含有两种以上正离子的离子晶体中，一些电价较高，配位数较低的正离子配位多面体之间有尽量不结合的趋势。

(5) 节约规则：在同一晶体中，同种正离子和同种负离子结合方式应该最大限度的一致。



## NaCl型结构



### 三、共价晶体结构

共价晶体：由共价键构成的晶体。

共价晶体特点：共价键

配位数（CN）符合8 - N法则

典型晶体：金刚石（C的一种结晶形式）

晶体结构：复杂的结构，其原子排列除按结构排列外，立方体内还有4个原子；一个金刚石晶胞中有8个C原子。

具有典型金刚石结构的共价晶体有：

$\alpha$  - Sn、Si、Ge、 $\beta$  - ZnS、SiC

## 四、聚合物的晶体结构

聚合物聚集态结构是在分子间力作用下大分子相互敛聚在一起形成的组织结构。聚集态结构分为晶态结构和非晶态结构。

### 1. 聚合物聚集态特点:

- (1) 聚合物晶态包含一定量的非晶相。
- (2) 聚集态结构与分子链本身的结构、外界条件有关。

2. 聚合物的结晶特征: 结晶为分子结构、结晶速度慢、结晶具有不完整性、晶内存在大量缺陷。



## 本讲的基本要求

**重点掌握：**（1）相、组织、固溶体、中间相（金属间化合物）的概念；（2）固溶体、中间相的分类、特点和用途

**一般了解：**离子、共价和聚合物的晶态结构及相对应的性能特点。



## 历年真题

### 名词解释

1. **有序固溶体**（98年）：溶质原子按适当比例并按一定顺序和方向围绕着溶剂原子分布时，这种固溶体被称为有序固溶体。
2. **点阵畸变**（99、02年）：由于置换原子、间隙原子或杂质等因素使原本理想晶体结构中阵子的排列正常规律性受到不同程度的干扰，这种现象称为点阵畸变。
3. **代位固溶体**（01年）：固溶体中，溶质原子在晶体中占据着与溶剂原子等同的点阵位置，犹如前者代替了后者的一些位置，称为代位固溶体。

**4. 偏聚和有序化 (01年) :** 固溶体中若同种原子间作用力比异种原子大时, 溶质原子容易分区聚集在一起, 称为偏聚, 并由此出现的小范围有序分布称为短程有序; 当整个固溶体中溶质、溶剂原子都按统一的确定顺序分布时, 即长程有序。

**5. 中间相 (04年) :** 两组元A、B组成合金时可能形成晶体结构与A、B两组元都不相同的新相, 这些相一般在二元相图中位于中间, 所以称为中间相。中间相既可以是化合物, 也可以是以化合物为基底的固溶体 (二次固溶体)

## 简答题

1. 什么是固溶体，影响固溶体的原因，与纯组元相比结构、力学、物理性能如何变化（00年第二题、03年第十一题、04年第五题）

答：溶质原子以原子态溶入溶剂点阵中组成的单一均匀固态溶体称为固溶体。溶剂的点阵结构影响因素主要有：原子尺寸、电负性、电子浓度、晶体结构四方面。

当原子尺寸相差不超过 $\pm 15\%$ 时，更容易形成代位固溶体；当相对差超过 $41\%$ 时有利于形成间隙固溶体。

电负性差越小，溶解度越大；

同一溶剂金属，溶质原子价越高，固溶度越小；高价组元在低价组元中的固溶度较反之要高；

相同的晶体结构是无限固溶的前提条件。

固溶体与纯溶剂组元相比的特点如下:

结构变化: 存在点阵畸变, 点阵常数变化, 出现偏聚和有序化;

力学性能: 硬度、强度提高, 塑形下降;

物理性能: 电阻加大, 导电率下降。

## 2、解释间隙固溶体和间隙相的含义, 并加以比较。(05年第二部分第一题)

答: 间隙固溶体属于固溶体的一类, 保持了溶剂组元的晶体结构, 溶质原子以间隙原子的形势存在于溶剂原子的间隙位置, 溶解度较低。间隙相是一类主要受尺寸因素影响的中间相, 与原溶剂原子的晶体结构不同, 溶解度稍微高一些。

两者相似之处: 溶剂组元都在溶质组元的间隙位置, 本身尺寸小。

不同之处: 固溶体的塑形、韧性高于间隙相, 间隙相的硬度、强度优于固溶体。

### 3. 为什么固溶体强度比纯金属组元高？（05年第二部分第二题）

答：固溶体中，不论代位固溶体或是间隙固溶体，由于溶质原子的存在造成了一定程度的点阵畸变，这阻碍了位错的运动，即表现为强度、硬度升高。

### 4. 以金属为基的固溶体与中间相的主要差异（结构、键性、性能）（06年第二部分第一题）

答：结构上固溶体保持了溶剂原子的晶体结构，中间相则产生不同于溶质或溶剂晶体结构的新结构；固溶体中原子之间的作用力以金属键为主，中间相则以共价键或离子键为主；性能上，固溶体的硬度、强度不如中间相，塑形、韧性优于中间相。



5. 纯金属溶入另一组元后（不产生新相）会引起如何的微观结构变化和性能变化？（06年第二部分第二题）

答：不产生新相即形成固溶体（间隙或代位），这在结构上造成了点阵畸变，点阵常数发生变化，发生偏聚或者有序化，甚至出现超结构。性能上则因固溶强化而增强了强度、硬度，塑形、韧性降低。

## 6. 叙述离子晶体的结构规则（10年第6题）

答：（1）负离子配位多面体原则。离子晶体中，正离子的周围形成一个负离子配位多面体，正负离子间平均距离取决于离子半径之和；

（2）电价规则。稳定的离子晶体结构中，每个负离子的电价等于与之临接的各正离子静电键强度之和；

（3）负离子多面体共用顶、棱、面原则。共用棱，特别是共用面会降低结构稳定性；

（4）不同种类正离子配位多面体间连接规则。在含有两种以上正离子的离子晶体中，一些电价较高，配位数较低的正离子配位多面体之间有尽量不结合的趋势；

（5）节约规则。在同一晶体中，同种正离子和同种负离子结合方式应该最大限度的一致。

谢谢!