

第一章 晶体学基础及材料结构

无论是金属材料还是非金属材料，通常都是晶体。因此，作为材料科学工作者，首先要熟悉晶体的特征及其描述方法。本章将扼要的介绍晶体学的基础知识，并了解材料结构。

1-1 晶体

一、晶体与非晶体

固态物质按其原子（或分子）的聚集状态而分为两大类：晶体与非晶体。虽然我们看到自然界的许多晶体具有规则的外形（例如：天然金刚石、结晶盐、水晶等等），但是，晶体的外形不一定是规则的，这与晶体的形成条件有关，如果条件不具备，其外形也就变得不规则。所以，区分晶体还是非晶体，不能根据它们的外观，而应从其内部的原子排列情况来确定。在晶体中，原子（或分子）在三维空间作有规则的周期性重复排列，而非晶体就不具有这一特点，这是两者的**根本区别**。应用 X 射线衍射、电子衍射等实验方法不仅可以证实这个区别，还能确定各种晶体中原子排列的具体方式（即晶体结构的类型）、原子间距以及关于晶体的其他许多重要情况。

显然，气体和液体都是非晶体。在液体中，原子亦处于紧密聚集的状态，但不存长程的周期性排列。固态的非晶体实际上是一种过冷状态的液体，只是其物理性质不同于通常的液体而已。玻璃就是一个典型的例子，故往往将非晶态的固体称为玻璃体。从液态到非晶态固体的转变是逐渐过渡的，没有明显的凝固点（反之亦然，无明显的熔点）。而液体转变为晶体则是突变的，有一定的凝固点和熔点。非晶体的另一特点是沿任何方向测定其性能，所得结果都是一致的，不因方向而异，称为**各向同性或等向性**；晶体就不是这样，沿着一个晶体的不同方向所测得的性能并不相同（如导电性、导热性、热膨胀性、弹性、强度、光学数据以及外表面的化学性质等等），表现出或大或小的差异，称为**各向异性或异向性**。晶体的异向性是其原子的规则排列而造成的。

非晶体在一定条件下可转化为晶体。例如：玻璃经高温长时间加热后能形成晶态玻璃；而通常呈晶体的物质，如果将它从液态快速冷却下来也可能得到非晶体。金属因其晶体结构比较简单，很难阻止其结晶过程，故通常得不到非晶态固体，但近些年来采用了特殊的制备方法，已能获得非晶态的金属和合金。

由一个核心（称为**晶核**）生长而成的晶体称为**单晶体**。在单晶体中，原子都是按同一取向排列的。一些天然晶体如金刚石、水晶等都是单晶体；现在也能够人工培育制造出多种单晶体，如半导体工业用的单晶硅和锗。激光技术中用的红宝石和镜铝石榴石，以及金属或合金单晶等。但是金属材料通常是由许多不同取向的小晶体所组成，称为**多晶体**。这些小晶体往往呈颗粒状，不具有规则的外形，故称为**晶粒**。晶粒与晶粒之间的界面称为**晶界**，图 2.9 为纯铁的显微组织，可看到晶粒和晶界。多晶体材料一般不显示出各向异性，这是因为它包含大量的彼此

位向不同的晶粒，虽然每个晶粒有各向异性，但整块金属的性能则是它们性能的平均值，故表现为各向同性，这种情况称为**伪各向同性**或**假等向性**。在某些条件下，如定向凝固、特定的轧制退火等，使各晶粒的位向趋于一致。则其各向异性又会显示出来。

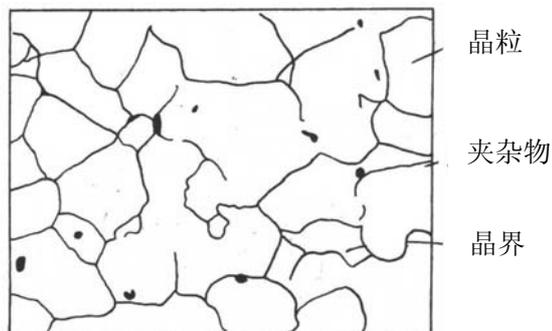


图 2.9 工业纯铁的显微镜组织

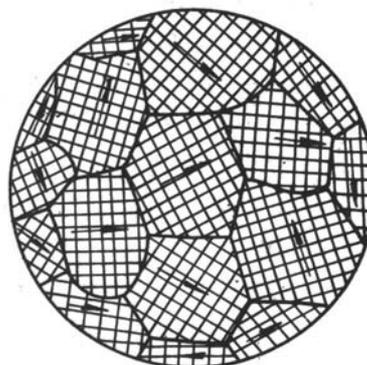


图 2.10 各晶粒位向示意图

二、晶体结构的基本概念

如前所述，所谓**晶体**，是指其内部原子（分子或离子）在三维空间作有规则的周期性重复排列的物体。晶体中原子（分子或离子）在空间的具体排列方式称为**晶体结构（crystal structure）**。材料的许多特性都与晶体中原子（分子或离子）的排列方式有关，因此分析材料的晶体结构是研究材料的一个重要方面。

为了便于研究和描述晶体内原子（分子或离子）的排列规律，通常把原子（分子或离子）视为刚性小球，并把不停地热振动的原子（分子或离子）看成在其平衡位置上静止不动，且处在振动中心，如图 2.1(a)所示。把晶体中的原子（分子或离子）抽象为规则排列于空间的几何点，即可得到一个由无数几何点在三维空间排列而成的规整的阵列，这种阵列称为**空间点阵**（如图 2.1(b)所示），这些几何点称为**阵点或结点（lattice point）**。这些阵点可以是原子（分子或离子）的中心，也可以是彼此等同的原子群或分子群的中心，但各阵点的周围环境都必须相同。用一系列平行直线将阵点连接起来，形成一个三维的空间格架，称为**晶格（crystalline lattice）**或**空间格子**，如图 2.1(b)所示。

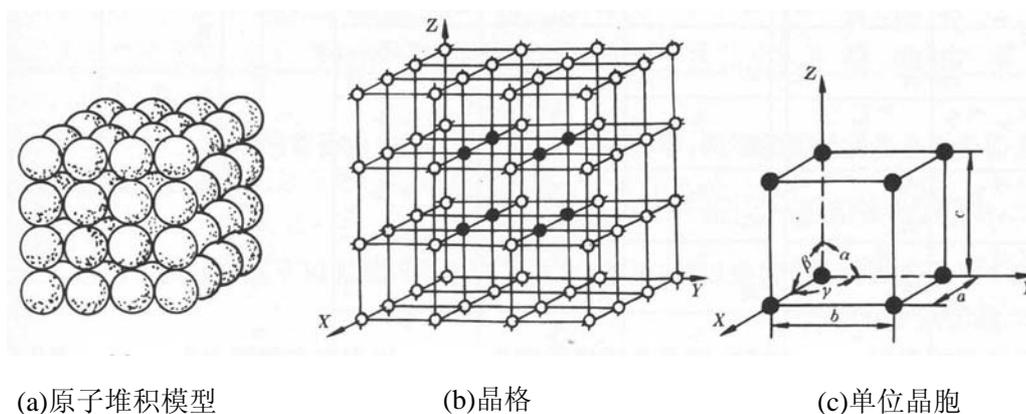


图 2.1 晶体中的原子排列示意图

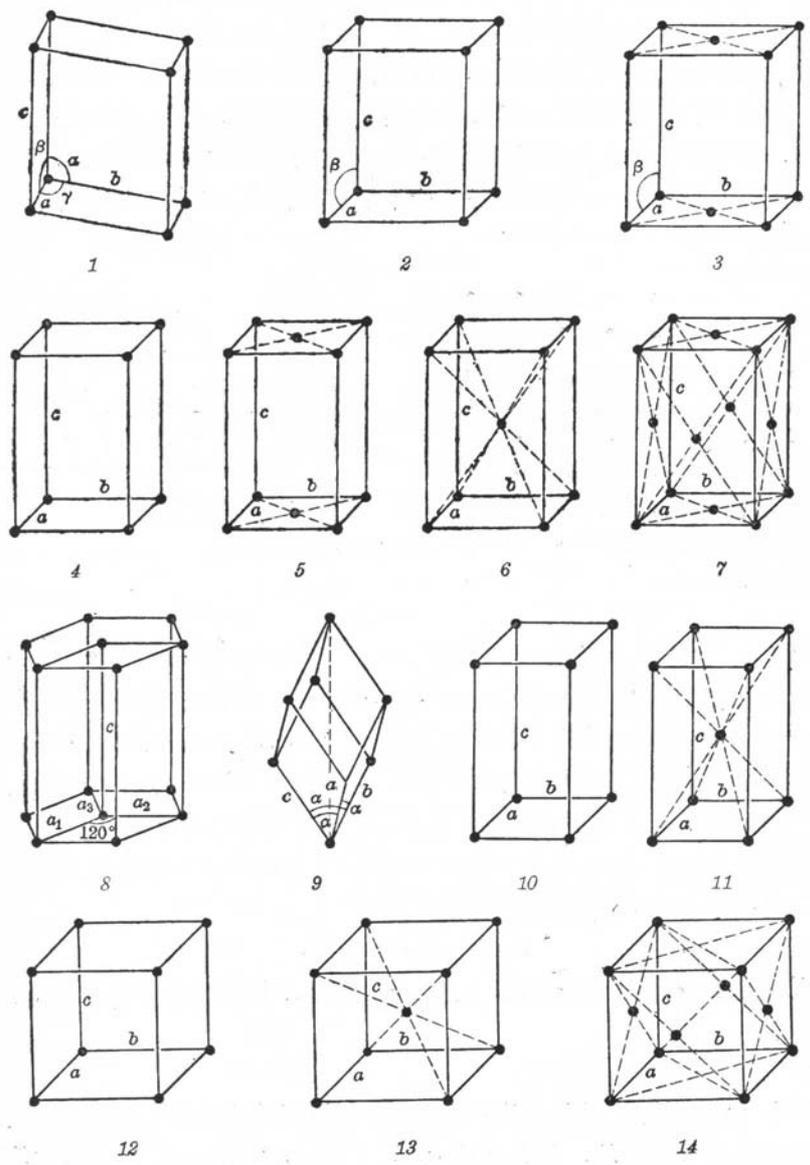
由图 2.1 (b)可见，晶体中原子排列具有周期性的特点，因此，为了方便，可以从晶格中选取一个能够完全反映晶格特征的最小几何单元来研究晶体结构，这个最小的几何单元称为**单位晶胞 (unit cell)**，如图 2.1(c)所示。为了描述单位晶胞的大小和形状，以单位晶胞角上的某一阵点为原点，以该单位晶胞上过原点的三个棱边为三个坐标轴 X、Y、Z (称为**晶轴**)，则单位晶胞的大小和形状就由这三条棱边的长度 a、b、c (称为**晶格常数或点阵常数 (lattice constant)**) 及棱边夹角 α 、 β 、 γ (称为**轴间夹角**) 一共六个参数完全表达出来。习惯上，X、Y、Z 轴分别以原点的前、右、上方为轴的正方向，反之为负方向。通常 α 、 β 和 γ 分别表示 Y-Z 轴、Z-X 轴和 X-Y 轴之间的夹角。

三、七大晶系与十四种布拉菲点阵

自然界中的晶体有成千上万种，它们的晶体结构各不相同。根据单位晶胞中上述六个参数 (a、b、c、 α 、 β 、 γ) 将晶体进行分类，分类时只考虑 a、b、c 是否相等， α 、 β 、 γ 是否相等以及它们是否呈直角等方面的特征，而不涉及单位晶胞内原子的具体排列情况，这样就将晶体划分成七种类型即**七个晶系 (crystal system)**，所有的晶体均可归纳在这七个晶系中。布拉菲 (A.Bravais) 1948 年根据“每个阵点具有相同的周围环境”的要求，用数学分析方法证明晶体中的阵点排列方式只有 14 种，这 14 种空间点阵就叫做**布拉菲 (Bravais) 点阵**，它们分别属于七个晶系，如表 2.1 所示。

表 2.1 布拉菲点阵与七个晶系

布拉菲点阵	晶系	棱边长度及夹角关系	举例
简单三斜	三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
简单单斜	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	β -S, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
底心单斜			
简单正交	正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -S, Ga, Fe_3C
底心正交			
体心正交			
面心正交			
简单六方	六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Zn, Cd, Mg, Ni, As
菱形 (三角)	菱方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
简单四方	四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	β -Sn, TiO_2
体心四方			
简单立方	立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cr, Cu, Ag, Au
体心立方			
面心立方			



- | | | | |
|-----------|----------|----------|---------|
| 1. 简单三斜 | 2. 简单单斜 | 3. 底心单斜 | 4. 简单正交 |
| 5. 底心正交 | 6. 体心正交 | 7. 面心正交 | 8. 简单六方 |
| 9. 菱形(三角) | 10. 简单四方 | 11. 体心四方 | |
| 12. 简单立方 | 13. 体心立方 | 14. 面心立方 | |

图 2.2 14 种布拉菲点阵的单位晶胞

1-2 典型的晶体结构

一、晶向指数和晶面指数

在晶体中，由一系列原子所构成的平面称为**晶面** (lattice plane)，任意两个原子之间连线所指的方向称为**晶向** (lattice directions)。为了便于研究和表述不同晶面和晶向的原子排列情况及其在空间的位向，需要确定一种统一的表示方法，称为**晶面指数**和**晶向指数**。国际上通用的是**密勒指数** (Miller index)。

1. 晶向指数

确定晶向指数的步骤如下：

第一步：以单位晶胞的某一阵点为原点，过原点的晶轴为坐标轴，以单位晶胞的边长作为坐标轴的长度单位；

第二步：如图 2.3 所示，过原点 O 作一直线 OP，使其平行于待定晶向 AB；

第三步：在直线 OP 上选取距原点 O 最近的一个阵点 P，确定 P 点的三个坐标值；

第四步：将这三个坐标值化为最小整数 u, v, w，加上方括号，[uvw]即为待定晶向的晶向指数。如果 u, v, w 中某一数为负值，则将负号记于该数的上方，如 $\bar{1}10$ ， $1\bar{2}1$ 等。

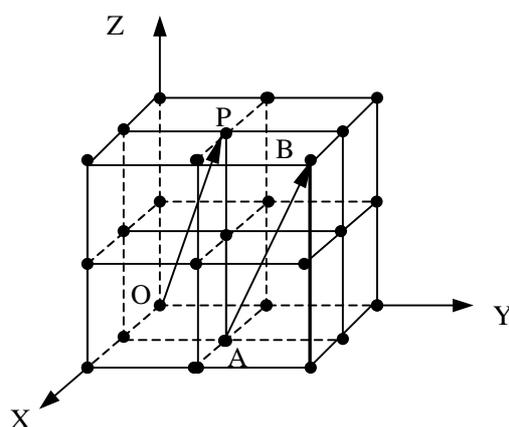


图 2.3 晶向指数的确定

显然晶向指数表示着所有相互平行、方向一致的晶向。若晶体中两晶向相互平行但方向相反，则晶向指数中的数字相同，符号相反，例如 $[11\bar{1}]$ 与 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 。

由于晶体的对称性，有些晶向上原子排列情况相同，因而性质也相同。晶体中原子排列情况相同的一组晶向称为**晶向族** (family of lattice directions)，用 $\langle uvw \rangle$ 表示。例如立方晶系中 $[111]$ ， $[\bar{1}11]$ ， $[1\bar{1}1]$ ， $[11\bar{1}]$ ， $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ， $[\bar{1}1\bar{1}]$ ， $[1\bar{1}\bar{1}]$ ， $[\bar{1}\bar{1}1]$ 八个晶向是立方体中四个体对角线的方向，它们的原子排列完全相同，属于同一晶向族，用 $\langle 111 \rangle$ 表示。同理， $\langle 100 \rangle$ 包含 $[100]$ ， $[010]$ ， $[001]$ ， $[\bar{1}00]$ ， $[0\bar{1}0]$ ， $[00\bar{1}]$ 六个晶向。如果不是立方晶系，改变晶向指数的顺序所表示的晶向可能不是等同的，例如，对于正交晶系， $[100]$ ， $[010]$ ， $[001]$ 这三个晶向上的原

子间距不等，分别为 a 、 b 、 c ，因而这三个晶向上原子排列情况不同，晶体性质也不相同，因而不能归属于同一晶向族。

2. 晶面指数

确定晶面指数的步骤如下：

第一步：以单位晶胞的某一阵点为原点，过原点的晶轴为坐标轴，以单位晶胞的边长作为坐标轴的长度单位，注意不能将坐标原点选在待定晶面上；

第二步：求出待定晶面在坐标轴上的截距，如果该晶面与某坐标轴平行，则截距为 ∞ ；

第三步：取三个截距的倒数；

第四步：将这三个倒数化为最小整数 h 、 k 、 l ，加上圆括号， (hkl) 即为待定晶面的晶面指数。如果 h 、 k 、 l 中某一数为负值，则将负号记于该数的上方，如 $(\bar{1}10)$ ， $(1\bar{2}1)$ 等。

所有相互平行的晶面，其晶面指数相同，或数字相同而正负号相反，例如 (111) 与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 代表平行的两组晶面。

在晶体中，有些晶面的原子排列情况相同，面间距完全相等，其性质完全相同，只是空间位向不同。这样的一组晶面称为**晶面族**，用 $\{hkl\}$ 表示。例如，在立方晶系中：

$$\{100\}=(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$$

$$\{110\}=(110), (101), (011), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (01\bar{1}),$$

$$(0\bar{1}1), (10\bar{1}), (\bar{1}01), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$$

如果不是立方晶系，改变晶面指数的顺序所表示的晶面可能不是等同的，例如，对于正交晶系， (100) ， (010) ， (001) 这三个晶面上的原子排列情况不同，晶面间距不等，因而不能归属于同一晶面族。

此外，在立方晶系中，具有相同指数的晶向和晶面必定相互垂直，即 $[hkl] \perp (uvw)$ 。但是此关系不适用于其它晶系。

3. 六方晶系的晶向指数和晶面指数

六方晶系的晶面指数和晶向指数同样可以应用上述方法确定，但这样可能会出现同一晶面族中一些晶面的指数不一样的情况，因而很不方便，晶向也是如此。所以对于六方晶系，一般都采用另一种专用于六方晶系的指数标定方法。

根据六方晶系的对称特点，对六方晶系采用 a_1 、 a_2 、 a_3 及 c 四个晶轴， a_1 、 a_2 、 a_3 之间的夹角均为 120° ，如图 2.4 所示。这样，其晶面指数和晶向指数就分别以 $(hkil)$ 和 $[uvtw]$ 四个指数来表示。采用这种标定方法，可以使等同晶面与等同晶向各具有同一组指数。

根据几何学，三维空间独立的坐标轴最多不超过三个，而应用上述方法标定的指数形式上是四个指数，但是不难看出，前三个指数中只有两个是独立的，它们之间有以下关系：

$$i = -(h + k)$$

$$t = -(u + v)$$

图 2.4 中举出了六方晶系中一些晶面和晶向的指数。

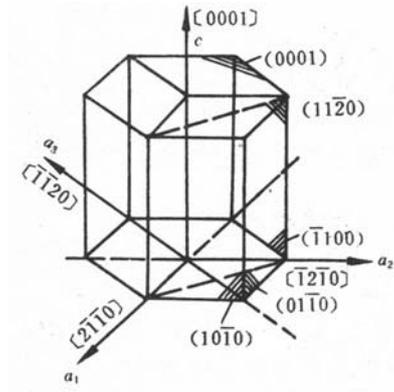


图 2.4 六方晶系的晶向和晶面

二、三种典型的晶体结构

在金属晶体中，金属键使原子（分子或离子）的排列趋于尽可能地紧密，构成高度对称性的简单晶体结构。最常见的金属晶体结构有三种类型，即面心立方结构（face-centered cubic, 简称为“fcc”）、体心立方结构（body-centered cubic, 简称为“bcc”）和密排六方结构（hexagonal closed-packed, 简称为“hcp”），前两种属于立方晶系，后一种属于六方晶系。除了少数例外，绝大多数金属属于这三种结构。

(1) 面心立方结构

面心立方结构的单位晶胞如图 2.5 所示，除单位晶胞的八个角上各有一个原子外，在各个面的中心还有一个原子。具有面心立方晶格的金属有 γ -Fe, Al, Cu, Ni, Au, Ag, β -Co, Pb 等。

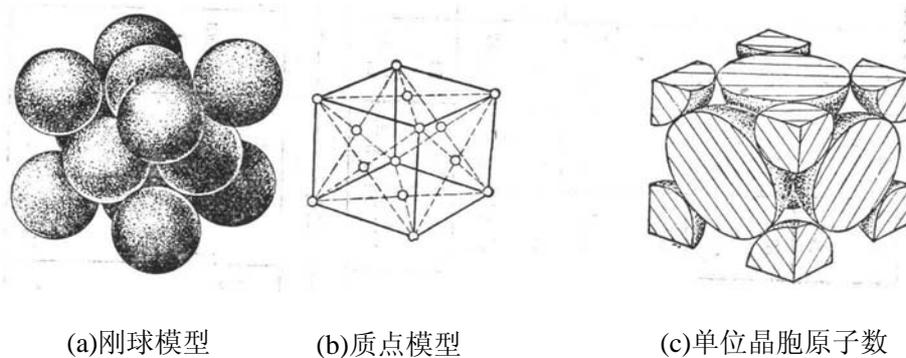
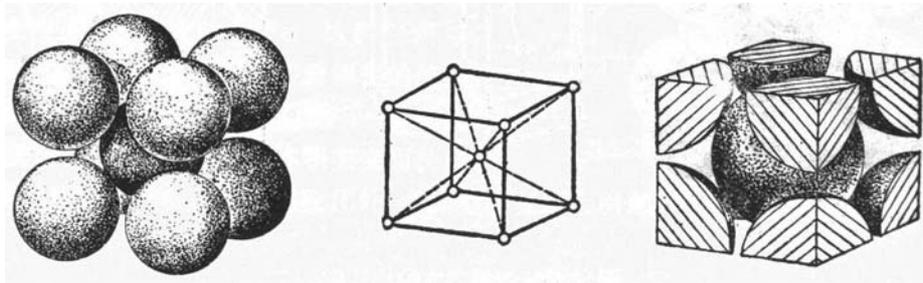


图 2.5 面心立方结构的单位晶胞

(2) 体心立方结构

体心立方结构的单位晶胞如图 2.6 所示，除单位晶胞的八个角上各有一个原子外，在中心还有一个原子。具有体心立方晶格的金属有 α -Fe, Cr, W, V, β -Ti, Mo 等。



(a)刚球模型

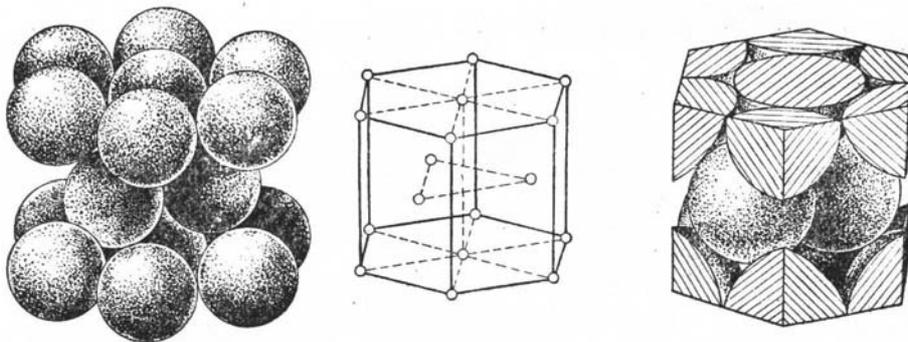
(b)质点模型

(c)单位晶胞原子数

图 2.6 体心立方结构的单位晶胞

(3) 密排六方结构

密排六方结构的单位晶胞如图 2.7 所示，在六方单位晶胞的十二个角上以及上下底面的中心各有一个原子，单位晶胞内部还有三个原子。具有密排六方晶格的金属有 α -Ti, α -Co, Mg, Zn, Be, Cd 等。



(a)刚球模型

(b)质点模型

(c)单位晶胞原子数

图 2.7 密排六方结构的单位晶胞

下面从几个方面来进一步分析这三种晶体结构的特征。

(1) 单位晶胞中的原子数

单位晶胞中的原子数是指一个单位晶胞内所包含的原子数目。由图 2.5(c)、图 2.6 (c)、图 2.7 (c)可知，单位晶胞顶角处的原子为几个单位晶胞所共有，而位于单位晶胞面上的原子则为两个相邻的单位晶胞所共有，只有位于单位晶胞内部的原子才为一个单位晶胞所独有。这样，金属中常见的三种晶体结构中每个单

位晶胞所占有的原子数 n 分别为：

面心立方晶格	$n=4$
体心立方晶格	$n=2$
密排六方晶格	$n=6$

(2) 原子半径

如果把金属原子视为半径为 r 的刚性球，则 r 与晶格常数有一定的关系。面心立方结构单位晶胞中原子相距最近的方向是面对角线，所以原子半径

$r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$ ；体心立方结构单位晶胞中原子相距最近的方向是体对角线，所以原子

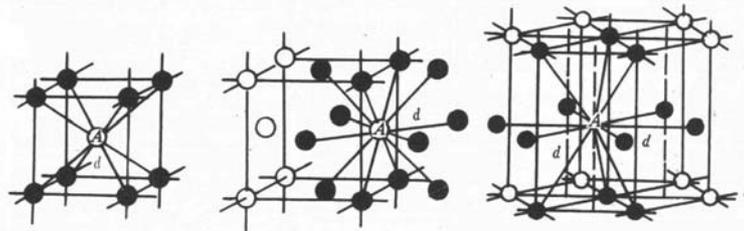
半径 $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ ；密排六方结构单位晶胞中原子相距最近的方向是上下底面的对

角线，所以原子半径 $r = \frac{1}{2}a$ 。

(3) 配位数 (coordination number) 和致密度 (packing factor)

晶体中原子排列的紧密程度与晶体结构类型有关。为了定量地表示原子排列的紧密程度，采用配位数和致密度两个参数。

配位数是指晶体结构中，与任一原子最近邻并且等距的原子数。配位数越大，则原子排列的紧密程度越高。由图 2.8 可见体心立方晶格的配位数为 8，面心立方晶格和密排六方晶格的配位数都是 12。



(a)体心立方晶格 (b)面心立方晶格 (c) 密排六方晶格

图 2.8 金属三种典型晶格配位数示意图

应当指出，在密排六方晶格中，只有当 $c/a=1.633$ 时，配位数才为 12。如果 $c/a \neq 1.633$ ，则有 6 个最近邻原子（同一层的 6 个原子）和 6 个次近邻原子（上、下层的各 3 个原子），其配位数应记为 6+6。

若把金属晶体中的原子视为直径相等的刚球，原子排列的紧密程度可以用刚球所占空间的体积百分数来表示，称为**致密度**。如以一个单位晶胞来计算，致密度 K 就等于单位晶胞中原子所占体积与单位晶胞体积之比，即：

$$\text{致密度} = \frac{\text{单位晶胞中原子所占有的体积}}{\text{单位晶胞的体积}}$$

因此，金属中常见的三种晶体结构的致密度分别为：

面心立方晶格	致密度=0.74
体心立方晶格	致密度=0.68
密排六方晶格	致密度=0.74

由上面的结果可见，密排六方晶格的配位数与致密度均与面心立方晶格相同，这说明两者单位晶胞中的原子具有相同的紧密排列程度。

(4)最密排面

面心立方晶格	(111)
体心立方晶格	(110)
密排六方晶格	(0001)

三、晶体结构中的原子堆垛

从图 2.5、图 2.6、图 2.7 可看出，三种晶体结构中均有一组原子密排面和原子密排方向，它们分别是面心立方结构 $\{111\}\langle 110\rangle$ ，体心立方结构的 $\{110\}\langle 111\rangle$ 和密排六方结构的 $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ 。这些原子密排面在空间一层一层平行地堆垛起来就分别构成上述三种晶体结构。

从上述得知，面心立方和密排六方结构的致密度均为 0.74，是纯金属中最密集的结构。因为在面心立方和密排六方点阵中，密排面上每个原子和最近邻的原子之间都是相切的；而在体心立方结构中，除位于体心的原子与位于顶角上的 8 个原子相切外，8 个顶角原子之间并不相切，故其致密度没有前者大。

进一步观察，还可发现面心立方结构中 $\{111\}$ 晶面和密排六方结构中 $\{0001\}$ 晶面上的原子排列情况完全相同，如图 2.30 所示。若把密排面的原子中心连成六边形的网格，这个六边形的网格又可分为六个等边三角形，而这六个三角形的中心又与原子之间的六个空隙中心相重合。从下图 2.31 可看出这六个空隙可分为 B、C 两组，每组分别构成一个等边三角形。为了获得最紧密的堆垛，第二层密排面的每个原子应坐落在第一层密排面(A 层)每三个原子之间的空隙(低谷)上。不难看出，这些密排面在空间的堆垛方式可以有两种情况，一种是按 ABAB... 或 ACAC... 的顺序堆垛，这就构成密排六方结构；另一种是按 ABCABC... 或 ACBACB... 的顺序堆垛，这就是面心立方结构。

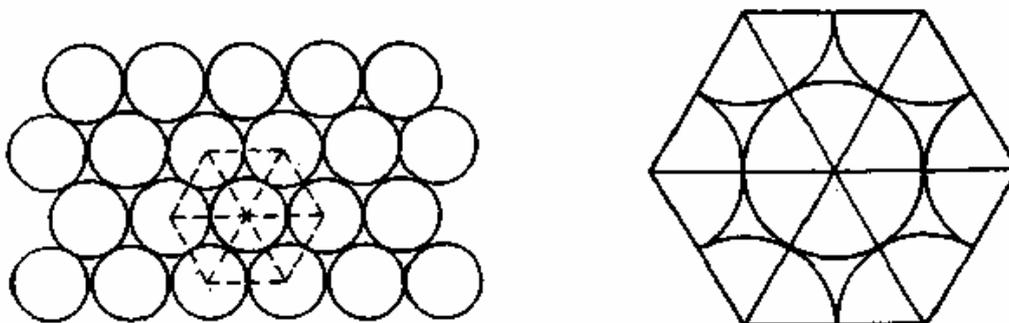


图 2.30 密排六方点阵和面心立方点阵中密排面上的原子排列

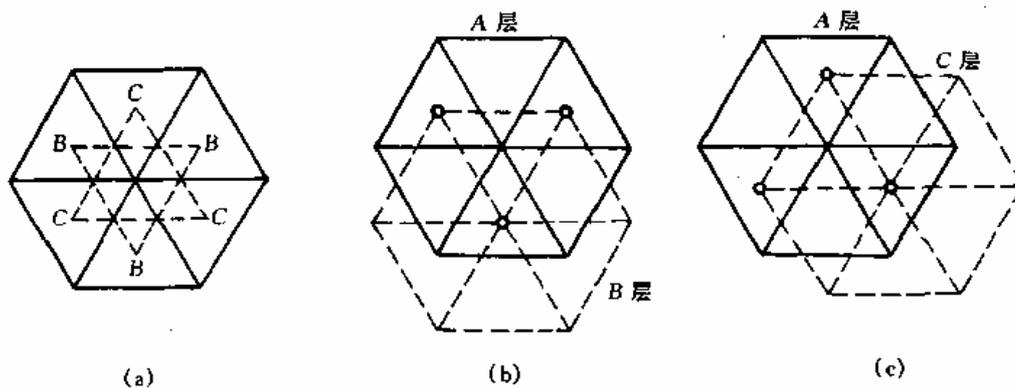


图 2.31 面心立方和密排六方点阵中密排面的分析

四、晶体中原子间的间隙

从晶体中原子排列的刚球模型和对致密度的分析可以看出，金属晶体存在许多间隙，这种间隙对金属的性能、合金相结构和扩散、相变等都有重要影响。

图 1.40、图 1.41 和图 1.42 为三种典型金属晶体结构的间隙位置示意图。其中位于 6 个原子所组成的八面体中间的间隙称为**八面体间隙**，而位于 4 个原子所组成的四面体中间的间隙称为**四面体间隙**。图中实心圆圈代表金属原子，令其半径为 r_A ；空心圆圈代表间隙，令其半径为 r_B 。 r_B 实质上是表示能放入间隙内的小球的最大半径(见图 2.18)。

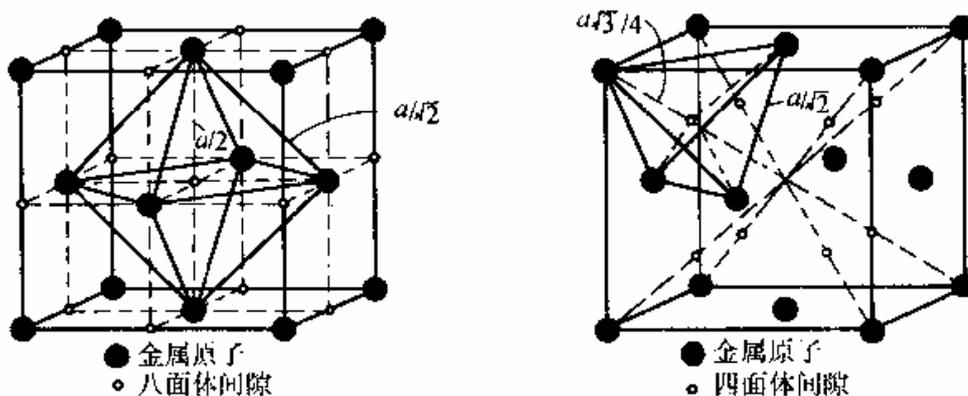


图 1-40 面心立方结构中的间隙

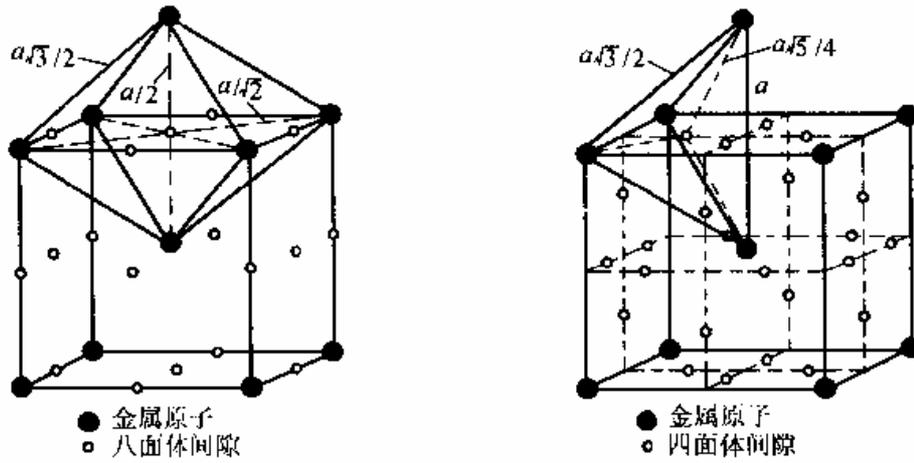


图 1-41 体心立方结构中的间隙

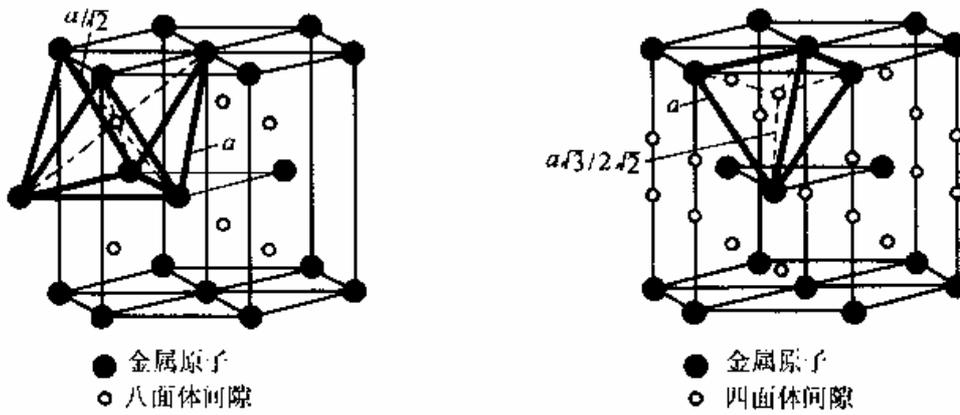


图 1-42 密排六方结构中的间隙

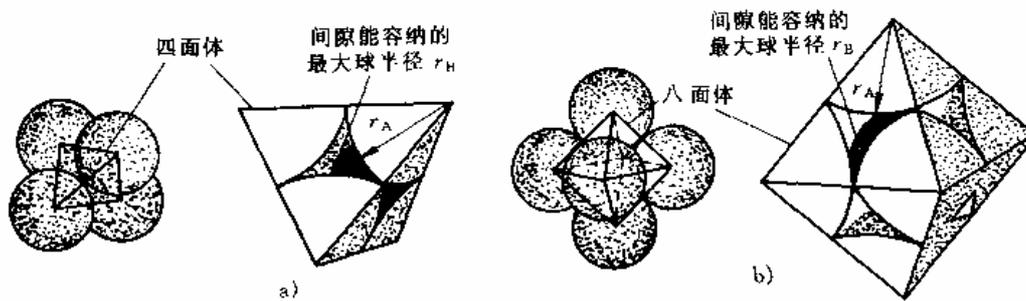


图 2-18 面心立方结构中间隙的刚球模型

a) 四面体间隙 $\frac{r_A}{r_B} = 0.225$ b) 八面体间隙 $\frac{r_A}{r_B} = 0.414$

利用几何关系可求出三种晶体结构中四面体和八面体间隙的数目和尺寸大小，计算结果如表 1.5 所列。

表 1-5 三种典型晶体结构中的间隙

晶体结构	间隙类型	r_B/r_A
体心立方结构	四面体间隙	0.29
	八面体间隙	0.15
面心立方结构	四面体间隙	0.225
	八面体间隙	0.414
密排六方结构	四面体间隙	0.225
	八面体间隙	0.414

由上三图和表可见，面心立方结构中的八面体间隙及四面体间隙与密排六方结构中的同类型间隙的形状相似，都是正八面体和正四面体，在原于半径相同的条件下，两种结构的同类型间隙的大小也相等，且八面体间隙大于四面体间隙。而体心立方结构中的八面体间隙却比四面体间隙小，且二者的形状都是不对称的，其棱边长度不完全相等。

五、同素异晶转变

在周期表中，大约有 40 多种元素具有两种或两种类型以上的晶体结构。当外界条件(主要指温度和压力)改变时，元素的晶体结构可以发生转变，把金属的这种性质称为**多晶型性**。这种转变称为**多晶型转变**或**同素异构转变**。例如铁在 912℃以下为体心立方结构，称为 α -Fe；在 912~1394℃之间为面心立方结构，称为 γ -Fe；当温度超过 1394℃时，又变为体心立方结构，称为 δ -Fe；在高压下(150kPa)铁还可以具有密排六方结构，称为 ϵ -Fe。锡在温度低于 18℃时为金刚石结构的 α 锡，也称为“灰锡”；而在温度高于 18℃时为正方结构的 β 锡，也称为“白锡”。碳具有六方结构和金刚石结构两种晶型。具有多晶型性的其他金属还有 Mn, Ti, Co, Sn, Zr, U, Pu (不) 等。当晶体结构改变时，金属的性能(如体积、强度、塑性、磁性、导电性等)往往要发生突变。钢铁材料之所以能通过热处理来改变性能，原因之一就是因其具有多晶型转变。

1-3 合金相

一、合金与相的概念

1. 合金

虽然纯金属在工业上获得了一定的应用，但由于其性能的局限性，不能满足各种使用场合的要求。以强度为例，纯金属的强度一般都很低，如铁的拉伸强度约为 200MN/m²，而铝还不到 100 MN/m²，显然都不适合用作结构材料。如何改变和提高金属材料的性能？实践证明，合金化是最主要的途径。因此，目前应用的金属材料绝大多数是合金。

由两种或两种以上的金属、或金属与非金属，经熔炼、烧结或其它方法组合

而成并具有金属特性的物质称为**合金 (alloy)**。例如，应用最普遍的碳钢和铸铁就是主要由铁和碳所组成的合金，而黄铜则是由铜和锌组成的合金。

组成合金的最基本的、独立的物质称为**组元 (component)**，或简称为**元**。一般来说，组元就是组成合金的元素，黄铜的组元是铜和锌，铁碳合金的组元是铁和碳。由两个组元组成的合金称为**二元合金**，由三个组元组成的合金称为**三元合金**，由三个以上组元组成的合金则称为**多元合金**。

由给定组元可以配制成一系列成分不同的合金，这些合金组成一个合金系统，称为**合金系 (alloy system)**，两个组元组成的为**二元系**，三个组元组成的为**三元系**，更多组元组成的称为**多元系**。

2. 相

所谓“**相 (phase)**”，是指金属或合金中具有同一聚集状态、同一结构和性质，并与其它部分有明显界面分开的均匀组成部分。合金在固态下可以形成均匀的**单相合金**，也可能是由几种不同的相所组成的**多相合金**。

二、合金相的晶体结构

在液态下，大多数合金的组元均能相互溶解，成为均匀的液体，因而只具有一个液相。在凝固后，由于各组元的晶体结构、原子结构等不同，各组元间的相互作用不同，在固态合金中可能出现不同的**相结构 (phase structure)**，主要有**固溶体 (solid solution)**和**金属化合物 (intermetallic compound)**两大类。

1. 固溶体

如果合金的组元在固态下能彼此相互溶解，则在液态合金凝固时，组元的原子将共同地结晶成一种晶体，晶体内包含有各种组元的原子，晶格的形式与其中一组元相同，这样，这些组元就形成了固溶体。晶格与固溶体相同的组元为固溶体的**溶剂 (solvent)**，其它组元为**溶质 (solute)**。由此可见，固溶体是溶质原子溶入固态的溶剂中，并保持溶剂晶格类型而形成的相。

根据溶质原子在溶剂晶格中所占据的位置，可将固溶体分为**置换固溶体 (substitutional solid solution)**与**间隙固溶体 (interstitial solid solution)**。

(1) 置换固溶体

溶质原子位于溶剂晶格的某些结点位置而形成的固溶体，如同在这些结点上的溶剂原子被溶质原子所置换，所以称为置换固溶体，如图 5.1 所示。

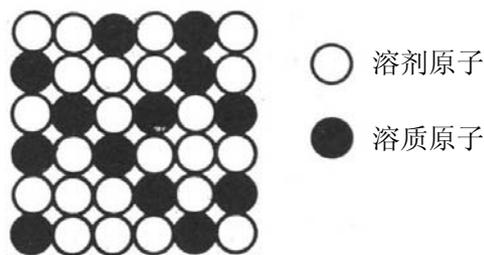


图 5.1 置换固溶体示意图

(2) 间隙固溶体

当溶质原子比较小时，如碳、氢、氮、硼等，它们插入晶格间隙而形成的固溶体称为间隙固溶体，如图 5.2 所示。

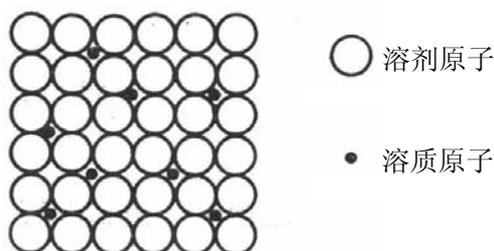


图 5.2 间隙固溶体示意图

(3) 固溶体的溶解度

溶质原子溶入固溶体中的数量称为固溶体的浓度，在一定的温度和压力等条件下，溶质在固溶体中的极限浓度称为**溶质在固溶体中的溶解度**。

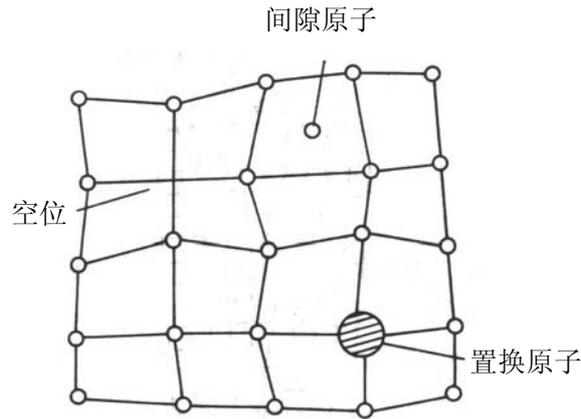
通常，溶解度不可能是 100%，即溶解度有一定限度，这种固溶体称为**有限固溶体**；但是某些元素之间可以任意比例形成固溶体，即不存在极限浓度的限制，称为**无限固溶体**或**连续固溶体**。

在置换固溶体中，溶质在溶剂中的溶解度主要取决于两者原子直径的差别、它们在周期表中相对位置和晶格类型。一般来说，溶质原子和溶剂原子直径差别越小或两者在周期表中位置越靠近，则溶解度越大，如果上述条件能很好地满足，而且溶质与溶剂的晶格类型也相同，则可能形成无限固溶体。

间隙固溶体的溶解度不仅与溶质原子的大小有关，也与溶剂晶格中的间隙形状和大小等因素有关。而且在间隙固溶体中，由于间隙的数量总是有限的，因此间隙固溶体只能是有限固溶体，而且其溶解度也不可能很大。

(4) 固溶体的性能

形成固溶体时，虽然仍保持溶剂的晶体结构，但由于溶质原子的大小与溶剂不同，形成固溶体时必然产生**晶格畸变**（或称**点阵畸变**），如图所示。在形成间隙固溶体时，晶格常数总是随溶质原子的溶入而增大。形成置换固溶体时，若溶质原子比溶剂原子大，则溶质原子周围晶格发生膨胀，平均晶格常数增大；反之，若溶质原子较小，则溶质原子周围晶格发生收缩，使固溶体的平均晶格常数减小。溶质原子溶入造成的晶格畸变使塑性变形抗力增加，位错移动困难，因而使固溶体的强度、硬度提高，塑性和韧性有所下降，这种现象称为**固溶强化**（**solid solution hardening**）。固溶强化是提高金属材料机械性能的重要途径之一。



固体中的晶格畸变

2. 金属化合物

在合金中，当溶质含量超过固溶体的溶解度时，除了形成固溶体外，还将形成晶体结构不同于任一组元的新相，称为金属化合物。金属化合物可有多种类型，但它们在二元状态图上所处的位置总是在两个固溶体区域之间的中间部位，所以通常又把这些合金相总称为**中间相**。

(1)中间相的特点及分类

1)晶体结构

不同于组成元素。组元原子在中间相中各占一定的点阵位置，呈有序排列；

2)中间相多数是金属之间或金属与类金属之间的化合物，其结合是以金属键为主，因此它们多具有金属性，其性能不同于组元，往往有明显的改变；

3)中间相通常是按一定的或大致一定的原子比结合起来，可用化学分子式来表示。但是也有相当一部分中间相，其成分可在一个范围内变化。因此化学式只表示其大致成分。

4)中间相的分类

金属化合物的类型很多，分类也不一致，主要包括：服从原子价规律的**正常价化合物**（normal valence compound），决定于电子浓度的**电子化合物**（electron compound），小尺寸原子与过渡族金属之间形成的**间隙型化合物**（interstitial compound）等等。

(2)正常价化合物

正常价化合物服从原子价规律，即具有一定的化学成分，并可用化学分子式来表示。

- 形成条件：通常由金属与周期表中 IVA、VA、VIA 族一些元素形成。如 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 Mg_2Si 、 MnS 等。组元之间电负性差别较大，周期表上相隔较远。组元电负性相差越大，组成的化合物就越稳定。

- 特点：

- ◇ 正常价化合物符合化合价规律；

- ◇ 组元原子间的结合往往含有金属结合的成分；
- ◇ 正常价化合物的分子式一般有 AB、AB₂、(或 A₂B)、A₃B₂ 等类型；
- ◇ 正常价化合物具有较高的硬度和脆性。

(3)电子化合物

电子化合物不遵循原子价规律,而是按照一定的电子浓度组成一定晶体结构的化合物。所谓**电子浓度**,是指化合物中价电子数与原子数的比值,即 e/a , 设溶剂的原子价为 **A**, 溶质的原子价为 **B**, 溶质原子在合金中的含量为 **x%** (原子百分数), 则合金的电子浓度为:

$$\frac{e}{a} = \frac{A(100-x) + Bx}{100} \quad (5.1)$$

在计算电子浓度时,需要确定金属元素的原子价,通常是对应于它们在周期表中的族数而依次变化,如 **Cu** 为 1 价, **Zn** 为 2 价, **Ga** 为 3 价, 等等。但过渡族金属元素的原子价较难确定,是一个有争议的问题,在计算电子浓度时通常定为零价,这是因为其原子的 **d** 壳层未被填满,故在合金中虽可贡献出最外层电子,却又要吸收电子来填充 **d** 壳层,实际上的作用为零。

表 5.1 常见的电子化合物及其结构类型

合金系	电 子 浓 度		
	$\frac{3}{2}$ ($\frac{21}{14}$) β 相	$\frac{21}{13}$ γ 相	$\frac{7}{4}$ ($\frac{21}{12}$) ϵ 相
	晶 体 结 构		
	体心立方晶格	复杂立方晶格	密排六方晶格
Cu-Zn	CuZn	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
Cu-Sn	Cu ₅ Sn	Cu ₃₁ Sn ₈	Cu ₃ Sn
Cu-Al	Cu ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	Cu ₅ Al ₃
Cu-Si	Cu ₅ Si	Cu ₃₁ Si ₈	Cu ₃ Si
Fe-Al	FeAl		
Ni-Al	NiAl		

- 形成条件: 由 IB 族或过渡族元素与 IIB、IIIA、IVA、VA 族元素所组成
- 特点:
 - ◇ 电子化合物的电子浓度和晶体结构有明确的对应关系,如表 5.1 所示;
 - ◇ 原子间结合的性质是金属键,故电子化合物具有明显的金属特性;
 - ◇ 有很大的溶解度,以 β 、 γ 、 ϵ 相称;
 - ◇ 无序分布;
 - ◇ 电子化合物虽然可用化学分子式表示,但实际上它的成分是在一个范围内变化着,因此其电子浓度实际上也是一个范围;
 - ◇ 其性能与固溶体接近,强度不高。

(4) 间隙型化合物—间隙相和间隙化合物

间隙型化合物一般是由原子半径较大的过渡族金属元素 Fe、Cr、Mo、W、V 等与原子半径较小的非金属元素 H、C、N、B 等组成，其特点是半径较大的过渡族元素的原子占据新晶格的正常位置，而半径较小的非金属元素的原子则有规律地嵌入晶格的空隙中。间隙型化合物又分为两类：**间隙相**和**间隙化合物**。

当非金属原子半径与金属原子半径的比值小于 0.59 时，形成具有简单晶格的间隙型化合物，称为间隙相，如 TiC、TiN、ZrC、VC、NbC、Mo₂N、Fe₂N 等。间隙相具有极高的硬度和熔点，是硬质合金和高温金属陶瓷材料的重要组成部分。

当非金属原子半径与金属原子半径的比值大于 0.59 时，形成复杂结构的间隙型化合物，称为间隙化合物。如碳钢中的 Fe₃C、合金钢中的 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 和 Mn₃C 等，均属于这类化合物。这类化合物在熔点、硬度和稳定性方面均较间隙相差。

形成条件：

一方：过渡族金属（大原子）

另一方：H、N、C、B（小原子）

结构特点：

取决于非金属原子半径与金属原子半径的比值：

当非金属原子半径与金属原子半径的比值小于 0.59 时，化合物的晶体结构为简单、密排，称为间隙相，包括一些氢化物、氮化物、碳化物；

当非金属原子半径与金属原子半径的比值大于 0.59 时，化合物的晶体结构很复杂，称为间隙化合物，包括一些碳化物、硼化物。

间隙固溶体：保留基体金属的晶体结构

间隙型化合物：晶体结构与基体不同

成分特点：

间隙型化合物成分可变，有一定的成分范围

性能特点：

高硬度、高熔点

1-4 高分子材料的结构

一、概述

现代工业的发展使人们对工程材料的研究和开发进入了一个新的时期。高分子材料以其特有的性能：重量轻、比强度高、比模量高、耐腐蚀性能好、绝缘性好，而被大量地应用于工程结构中。从本世纪初开始，绝缘材料、橡胶制品、合成纤维以及后来发展起来的油漆、胶粘剂等各种合成高分子材料比其他传统材料发展得更快更迅速。

高分子材料就是以高分子化合物为主要成分的材料，其分子量很大，通常每个分子可含有几千至几十万个原子。一般情况高分子化合物分子量在 5000 以上。

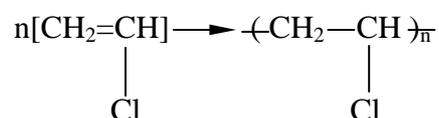
高分子化合物有天然的和人工合成的。天然的高分子化合物有松香、纤维素、

蛋白质、天然橡胶等；人工合成的高分子化合物有各种塑料、合成橡胶、合成纤维等。而工程中使用的高分子材料主要是人工合成的。

二、高分子化合物的组成

高分子化合物是由一种或几种简单化合物聚合而成，合成的方法有两种：加成聚合反应（简称加聚反应）和缩合聚合反应（简称缩聚反应）。

高分子化合物的分子量虽然很大，但其化学组成并不复杂，都是由一种或几种简单的低分子化合物通过共价键重复连接而成，这种由一种或几种简单的低分子化合物通过共价键重复连接而成的链称为**分子链**。用于聚合形成大分子链的低分子化合物称为**单体**，它是人工合成高分子材料的原料。大分子链中重复的结构单元称为**链节**，链节的重复次数即链节数称为**聚合度**。例如：聚氯乙烯分子是由几个氯乙烯分子打开双键彼此连接起来形成的大分子链，即：



其中氯乙烯为单体， $\text{-(CH}_2\text{-CHCl)-}$ 为链节， n 为聚合度，聚合度反映了大分子链的长短和分子量的大小。可见高分子的分子量（ M ）是链节分子量（ M_0 ）与聚合度的乘积 $M=M_0 \times n$ 。

高分子材料是由大量的大分子链聚集而成，每个大分子链的长短并不一致，其数值呈统计规律分布。所以，高分子材料的分子量是大量大分子链分子量的平均值。

三、高分子化合物的结构

高分子材料的应用状态各式各样，性质各异。而其性质不同的主要原因是成分及结构不同。高分子化合物的结构比常见的低分子化合物复杂得多。

1. 高分子链的近程结构

高分子链的近程结构是指结构单元的化学组成、空间构型、链接方式与序列等。

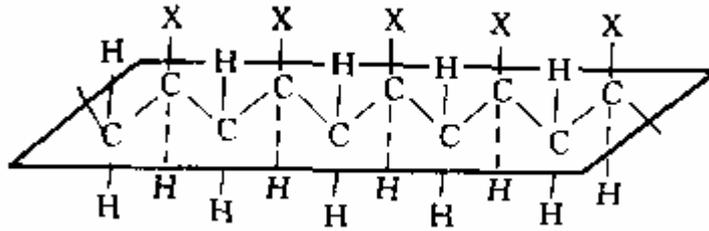
(1) 高分子链的组成

只有在元素周期表中处于 IIIA、IVA、VA、VIA 的金属和非金属元素 B、C、Si、N、P、O、S 等能组成高分子链，其中以碳链高分子产量最大，应用最广。由于高聚物中常见的 C、H、O、N 等元素都是轻元素，使高分子材料都具有密度小的特点。高分子链内组成元素不同，则性能不同。这主要是由于高分子链中原子间以共价键结合，不同元素间的结合力大小不同。

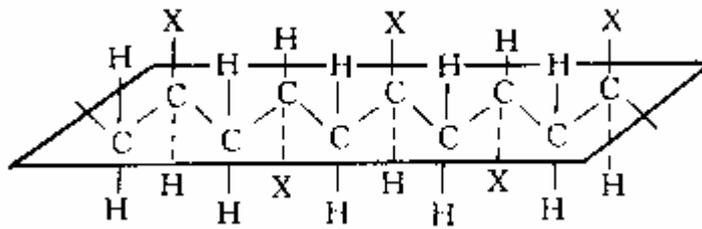
(2) 高分子链的构型

这是指高分子链中原子或原子团在空间的排列方式，即链结构，每个高分子通常含有不同的取代基，根据取代基位置不同，就有不同的立体构型。如乙烯类高分子链，一般可以见到以下三种立体构型（如图所示）：

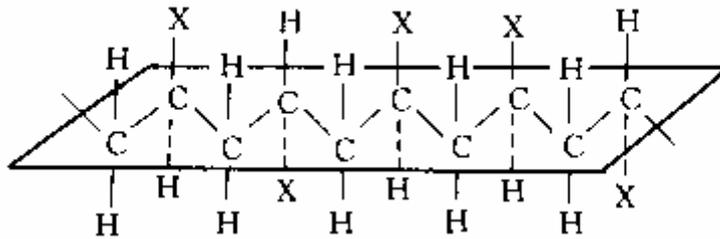
1) 全同立构：取代基 X 全部处于主链一侧；



2)间同立构：取代基 X 相间地分布在主链两侧；



3)无规立构：取代基 X 在主链两侧不规则分布。



2. 高分子链的远程结构

高分子链的远程结构是指高分子的大小与形状。

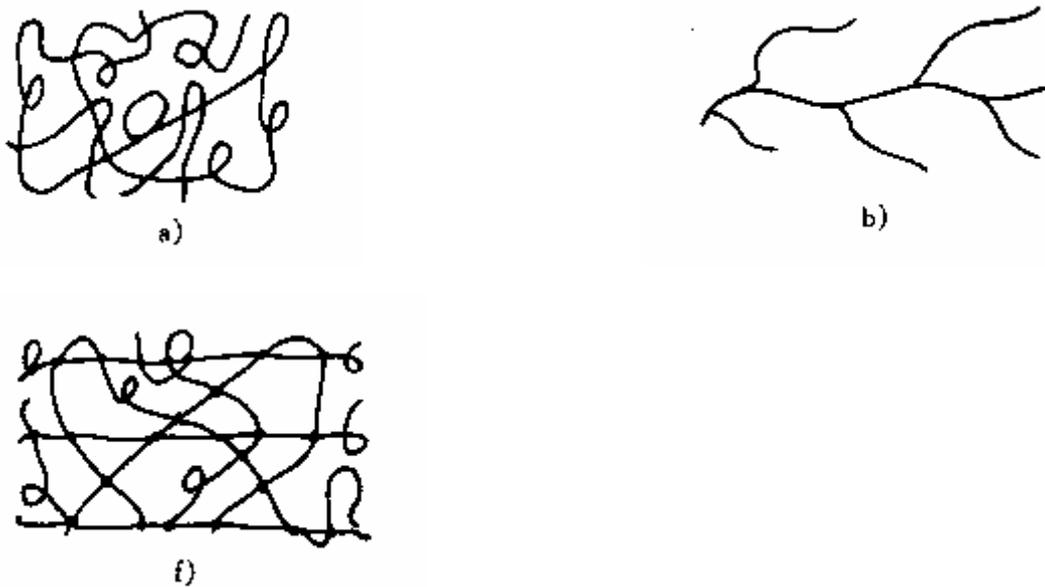
(1) 高分子链的形态

高分子链可以呈不同的几何形状，一般可分为以下三种：

1)线型分子链(如图(a))：由许多链节组成的长链，通常是卷曲成团状，这里高分子化合物的弹性、塑性好，硬度低，是典型热塑性材料的结构；

2)支链型分子链(如图(b))：在主链上带有支链，这类高聚物的性能和加工都接近于线型分子链高聚物；

3)体型分子链(如图(f))：分子链之间由许多链节互相交联，这类高聚物的硬度高、脆性大、无弹性和塑性，是典型的热固性材料的结构，这种形态也成为网状结构。



(2) 高分子链的构象及柔顺性

高分子链的主链都是以共价键连接起来的，它有一定的键长和键角。如 C—C 键的键长为 0.154nm ，键角为 $109^{\circ}28'$ 。在保持键长和键角不变的情况下它们可以任意旋转，这就是**单键的内旋转**，如图 3-6 所示。单键内旋转的结果，使原子排列位置不断变化，而高分子链很长。每个单键都在内旋转，且频率很高（室温下乙烷分子可达 $10^{11}\sim 10^{12}\text{Hz}$ ），这必然造成高分子的形态瞬息万变。这种由单键内旋转引起的原子在空间占据不同位置所构成的分子链的各种形象称为高分子链的**构象**。高分子链的空间形象变化频繁、构象多，就像一团任意卷在一起的钢丝一样，对外力有很大的适应性，受力时可表现出很大的伸缩能力。高分子这种能由构象变化获得不同卷曲程度的特性称为高分子链的**柔顺性**。

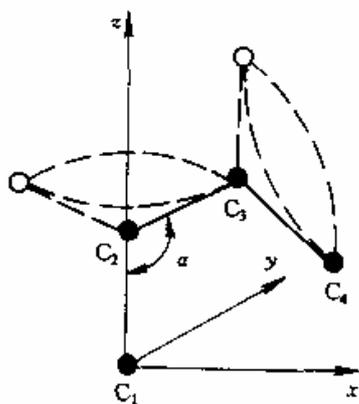


图 3-6 单键内旋示意图

高分子链的柔顺性与单链内旋转难易程度有关。C—C 键上总带有其他原子或基团，这些原子和基团之间存在着一定的相互作用，阻碍了单键的内旋转；另外单键的内旋转是彼此受到牵制的，一个键的运动往往要牵连到邻近键

的运动；所以高分子链运动往往是以相连接的有一定长度的链段运动来实现。**链段**是指具有独立运动能力的链的最小部分，它一般包括十几到几十个链节，这样高分子链就可以看作是若干能独立运动的链段所组成。通常高分子链柔顺性越大，链段越短。

3. 聚合物聚集态结构

高分子化合物的性能除了受高分子链的组成、形态、链接方式、构型、构象影响外，还受高分子的分子量（高分子链间的作用力）及高聚物的聚集状态的影响。

高分子链是由许多原子以共价键连接而成，这种共价键力称为主价力；而高分子链之间的范德华力和氢键力为次价力。虽然相邻两个高分子链间每对链节所产生的次价力很小，只为主价力的 $1/10\sim 1/100$ ，但大量链节间的次价力之和却比主价力大得多，因此聚合物在拉伸时常先发生分子键的断裂而不是分子链之间的滑脱。分子间的作用力对聚合物的物理性能（熔点、沸点、气化热、熔化热等）和聚集状态有很大影响。如乙烯呈气态，聚乙烯是固态，其中低密度聚乙烯为部分结晶态，高密度聚乙烯基本为结晶态。且分子量越大，分子间引力也越大，强度越高，如分子量超过 100 万的超高分子量聚乙烯的抗拉强度（ $400\text{MN}/\text{mm}^2$ ）比分子量为 50 万的聚乙烯高一倍。

高聚物的**聚集态结构**是指高聚物本身内部高分子链之间的几何排列和堆砌结构，也称为**超分子结构**。根据分子在空间排列的规整性可将高聚物分为结晶型（分子键在空间规则排列）、部分结晶型（分子链在空间部分规则排列）、和非晶态（分子链在空间无规则排列）三类。通常线型聚合物在一定条件下可以形成晶态或部分晶态，而体形聚合物为非晶态。

通常结晶度越高，分子间作用力越强，高分子化合物的强度、硬度、刚度和熔点越高。耐热性和化学稳定性也越好，而与链有关的性能，如弹性、伸长率、冲击强度则越低。聚合物的结晶度一般为 $30\% - 90\%$ ，特殊情况下可达 98% 。

1-5 无机非金属材料的晶体结构

一、概述

无机非金属材料又称硅酸盐材料，主要包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四类。他们的主要原料是天然的硅酸盐矿物和人工合成的氧化物及其他少数化合物，他们的生产过程与传统陶瓷的生产过程相同，需要经过原料处理——成型——煅烧三个阶段。在这四类材料中，陶瓷是最早使用的无机材料，因此，无机非金属材料又常常被统称为“陶瓷”。

工程中应用的陶瓷材料种类很多，范围很广，像玻璃、水泥、混凝土、磨料、瓷器、砖石、高温耐火材料以及电介质的绝缘材料、非金属的磁性材料等等。近十几年来，特别是一些陶瓷材料能用来制作发动机、汽轮机上的一些结构零件和刀具，代替了金属材料，更是令人瞩目。这些材料假如要用一个定义以概括其基本特性的话，只能说它们是金属（或类金属）和非金属之间形成的化合物。这些化合物之间的结合是离子键或共价键。例如， MgO 是金属镁和非金属氧形成的

离子键化合物；SiC 是类金属硅和非金属碳形成的共价键化合物。这些化合物可以是结晶型的，例如 MgO, Al₂O₃, ZrO₂ 和 SiC, Si₃N₄ 等，也可以是非晶型的，如玻璃，甚至有些化合物在一定条件下可从非晶型转变为晶型，这就是玻璃陶瓷。

由于陶瓷材料的原子结合是离子键或共价键，即使是晶体陶瓷，它也和金属晶体有很大的不同。首先是晶体结构复杂，原子排列不紧密，配位数较低；其次是难以变形，变形要破坏离子键或共价键。由于没有大量的自由电子，它们一般是不导电的绝缘体，是透明的。化学稳定性很高。但是，正因为陶瓷是金属（类金属）和非金属之间的化合物，化合物的结构与性能多变，所以不易像金属或非金属那样好概括。比如上面所说的性能特点，我们也可以看到有半导体的陶瓷，不透明的陶瓷等等。

二、陶瓷的晶体结构

陶瓷的晶体结构可分为两大类型：一种是按离子键结合的陶瓷，如 MgO, ZrO₂, Al₂O₃ 等金属氢化物；一种是按共价键结合的陶瓷，如 SiC, Si₃N₄, 纯 SiO₂ 的高温相等。

1. 离子晶体结构

离子晶体陶瓷的结构很多，这里只介绍工程上最常见的几种类型。

有几百种化合物都属于 NaCl 型结构，例如 MgO, NiO, FeO 和 MnS 等。NaCl 结构可以看成是两个面心立方结构（如图 1-54 所示），一个是钠离子的，一个是氯离子的，相互穿插而成，其中每个钠离子被 6 个氯离子包围，反过来氯离子也被相等数量的钠离子包围。这种结构从空间点阵来说，属于面心立方布拉菲点阵，每一个阵点包含两个离子，一个是钠离子，一个是氯离子。故单胞的离子数为 8，即 4Na⁺+4Cl⁻。在金属的面心立方结构中，曾常谈到八面体间隙和四面体间隙位置，对 NaCl 结构，钠离子处于八面体间隙中。

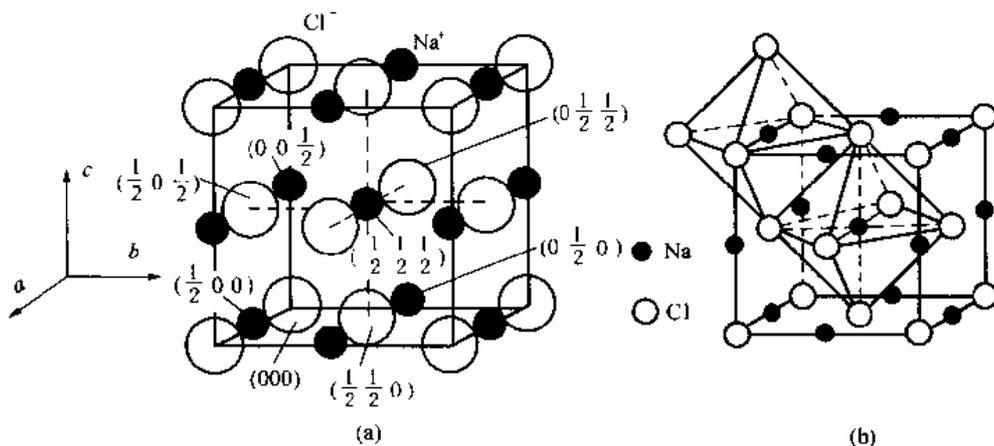


图 1-54 NaCl 晶体的立方晶胞结构

此外，图 1-55 为钙钛矿晶体型结构。

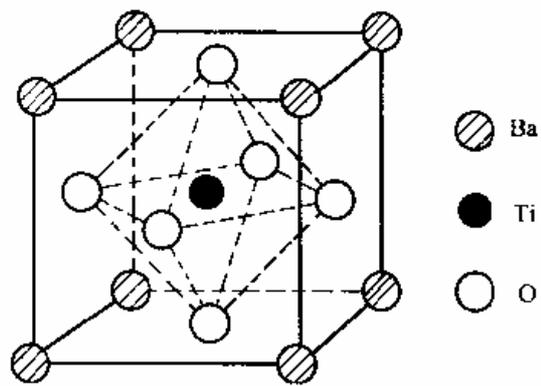


图 1-55 BaTiO₃ (钙钛矿型)晶体结构

2. 原子晶体结构

原子晶体陶瓷多属金刚石结构或由其派生出的结构。如图 1-44 的单晶硅、图 1-47 的立方 ZnS 结构等。

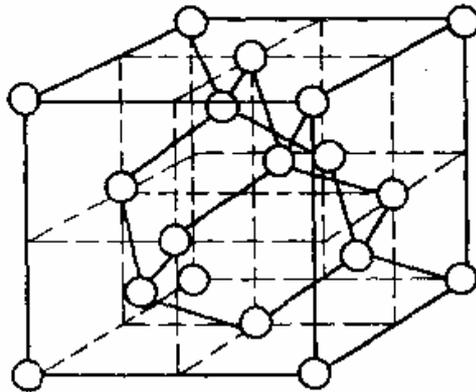


图 1-44 硅晶体的单位晶胞

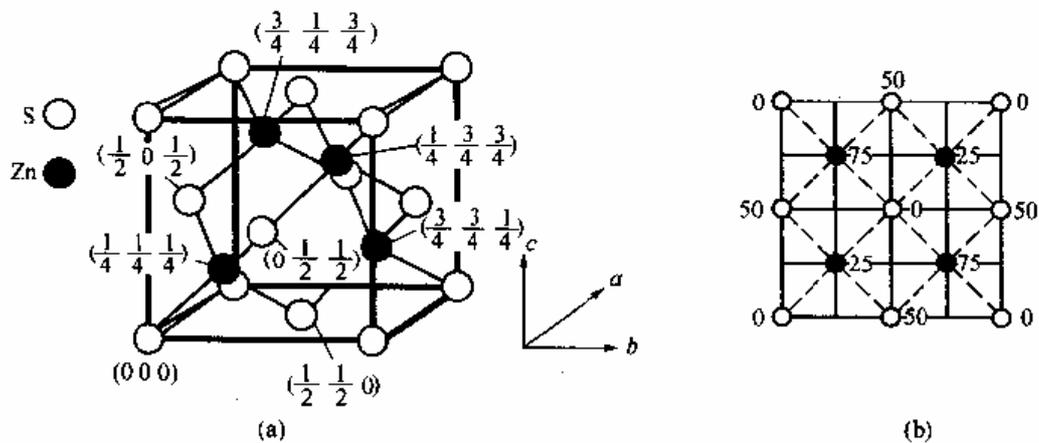


图 1-47

(a) 立方 ZnS 晶胞结构；(b) 立方 ZnS 晶胞的 (001) 晶面

3. 硅酸盐晶体结构

许多陶瓷材料是含有硅、氧原子（离子）并以不同方式配置在一起的硅酸盐结构。例如粘土、长石、云母等也是硅酸盐。因为硅和氧是地壳中最丰富的两种元素。许多硅酸盐由于成本低和具有特殊性能而成为有用的工程材料。对于工程建筑材料中的玻璃、硅酸盐水泥、砖等，硅酸盐结构特别重要。许多重要的电绝缘材料也是用硅酸盐制成的。许多成分复杂的硅酸盐，其基本结构的原子排列极为简单，又有规则。与此同时，许多硅酸盐结构的细节却相当复杂。

硅酸盐的基本结构单元是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，如图 1-59 所示。在这个结构单元中，四个氧原子围绕位于中心的硅原子。硅氧四面体通常以共顶的方式相联结（硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 顶角上的氧与相邻硅氧四面体共用，如图所示），偶尔共棱（相邻两个硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 有两个顶角上的氧是共用的）。

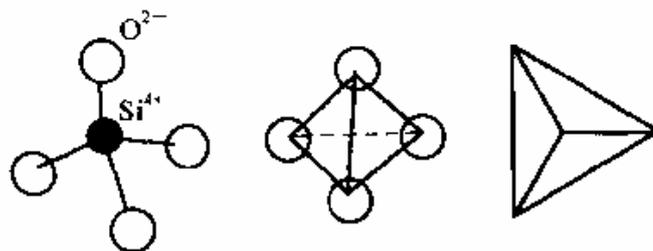
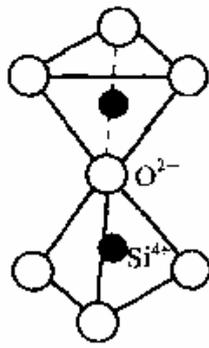


图 1-59 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 多面体结构示意图



共顶联接

根据硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 与相邻硅氧四面体共顶的情况，在空间排列形成 4 种常见的硅酸盐结构形式。

(1) 岛状结构硅酸盐

硅氧四面体间不共顶，相互之间不联结而各自孤立存在（相邻硅氧四面体不共用顶角上的氧）。如图 1-61(a)所示。

(2) 环状结构硅酸盐

硅氧四面体共用两项（硅氧四面体中有两个顶角上的氧分别与其它硅氧四面体共用）。

(3) 单链状结构硅酸盐

硅氧四面体共用两项，其联结在一维方向上无限延伸。如图 1-61(b)所示。

(4) 双链状结构硅酸盐

硅氧四面体共用两个半项。如图 1-61(b)所示。

(5) 层状结构硅酸盐

硅氧四面体共用三项。如图 1-61(c)所示。

(6) 网状结构硅酸盐

硅氧四面体共用四项。如图 1-61(d)所示。

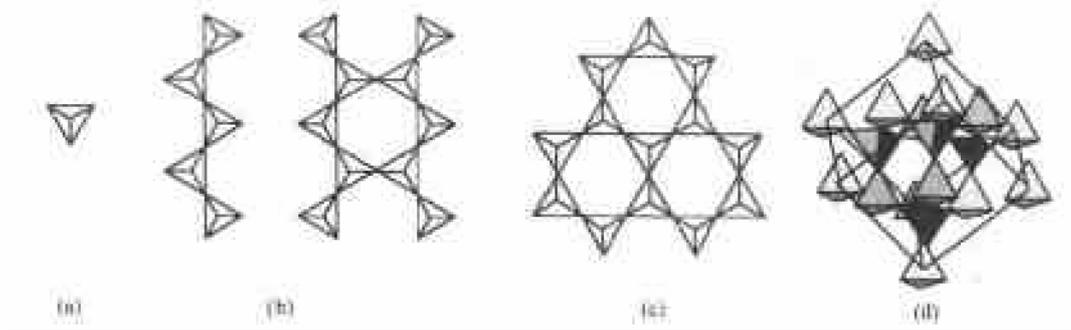


图 1-61 氧化硅四面体的排列方式
(a) 岛状；(b) 单链及双链；(c) 层状；(d) 三维骨架结构

1-6 非晶态

一、材料的非晶态

固态物质除了上述讨论的各类晶体外，还有一大类称为非晶体。从内部原子(或离子、分子)排列的特征来看，晶体结构的基本特征是原子在三维空间呈周期性排列，即存在长程有序；而非晶体中的原子排列却无长程有序的特点。

在通常的冷却条件下，金属凝固后形成晶体，而另一些材料，最典型的如玻璃，冷却后则呈非晶态。有很多材料常常可以是晶态也可以是非晶态。例如，金属在凝固时是很难过冷的，过冷度不会超过 20°C ，要想阻止金属结晶是很困难的。可是如果以极快的冷速(对纯金属冷速要达到约 10^{10}K/s ，对一些合金冷速可降至 10^6K/s)将液体金属冷却，则可形成非晶体金属也叫金属玻璃。另一方面像 SiO_2 可以结晶形成晶体，但很容易形成非晶态。纯 SiO_2 的熔点在 1700°C 左右，但即使在这样高的温度下，粘度还是相当高的，约 10^6 泊($\text{Pa}\cdot\text{s}$)，多数金属在熔点附近其粘度只有 $10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右，粘度竟相差 10^{10} 级别，可见熔融的 SiO_2 原子的扩散十分困难，扩散所需克服的激活能是很高的，所以很容易形成非晶态。

许多物质像氧化物 SiO_2 ， B_2O_3 ， GeO_2 ， P_2O_5 ， As_2O_5 等都易于形成非晶态，硅酸盐，硼酸盐和磷酸盐也是如此；元素中像 S ， Se ， Te ，还有许多有机物都易形成非晶态。至于什么样的物质容易形成非晶态，它们在结构上应具备怎样的条件，似乎还不能作出一般性的结论，但对于能形成非晶态的氧化物应具备的条件，有人作过详尽的分析总结。指出这些氧化物应该是：1) 正离子的原子价不得小于 3，亦即正离子的周围必须有 3 个或 4 个氧离子与其共价结合；2) 正离子在氧离子所包围的多面体中，正离子尺寸愈小，愈易形成非晶态。当正离子尺寸大于 0.15nm 时，就不能形成非晶态；3) 正离子的负电性在 $1.5\sim 2.1$ 之间；4) 在结构上是以共价键为主的，比较空旷不紧密的网状结构。看来,最后一个条件对其他非晶态物质也有普遍意义。也有人从动力学上粘性流动的激活能大小来划分晶态和非晶态，认为每摩尔超过 $25RT_m$ (R 为气体常数， T_m 为绝对熔化温度)的粘性流动的激活能，一般是易形成非晶态的物质。例如： SiO_2 约为 $30RT_m$ ，甘油约为 $25T_m$ ，链状分子硫和硒的激活能远大于 $25T_m$ ，而一般金属其粘性流动的激活能只 $3RT_m$ 。

材料的非晶态是一新的研究领域，主要是因为材料呈非晶态后具有一些特殊的物理化学性能。例如，将一定成分的金属液快速冷凝成金属玻璃薄片，是很好的软磁材料，用它制作变压器铁芯，其内部涡流损耗只有常用硅钢片的 $1/3$ 。在美国已投入商业生产，在我国已试制成 50kVA 的变压器。晶体硅、锗是常用的半导体材料，而非晶态的 Si 、 Ge 以及非晶态的半导体化合物 As_2S_3 ， As_2Se_3 ， As_2Te_3 则是用作太阳能的光电池材料。另外，以 Se 为基底的非晶态材料，是常用的光电静电复印材料。

二、常用的非晶态材料

通常将材料按材料的结构分为金属，陶瓷和高分子三类。金属材料冷凝后皆为晶体，在陶瓷中则有玻璃(硅酸盐类)属于工程上常用的非晶态材料，而在高分子材料中热固性塑料和橡胶属于非晶态类，热塑性塑料中有些为非晶态，有些为部分晶态。