

CHƯƠNG 4

CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU GỐM

4.1 Mở đầu

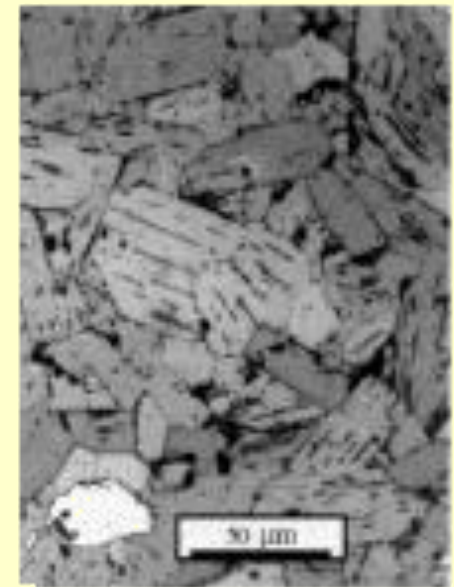
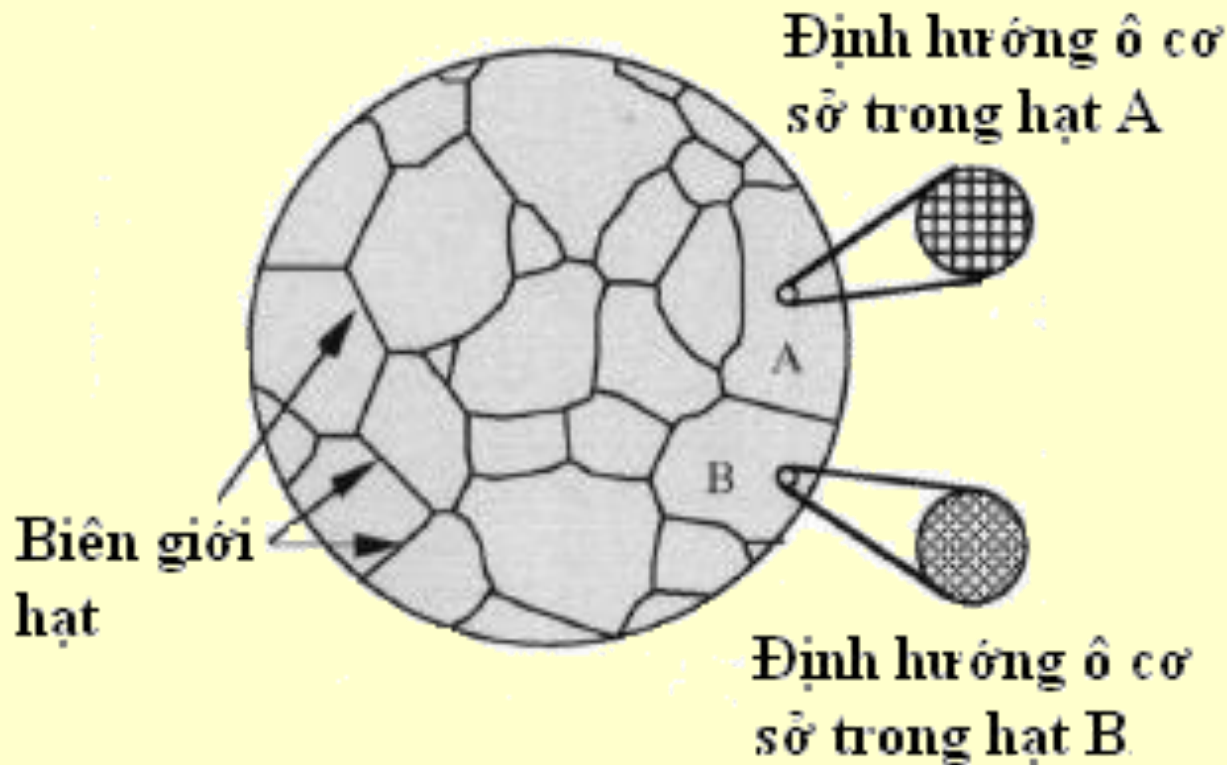
4.1.1 Giới thiệu

❖ Định nghĩa gốm:

- Gốm là các hợp chất rắn hình thành do nhiệt (đôi khi do nhiệt và áp suất).
- Ngoại trừ kim cương, graphit thì gốm bao gồm ít nhất hai nguyên tố:
 - ✓ Một trong các nguyên tố đó là một không kim loại hoặc một không kim loại ở trạng thái rắn (nonmetallic elemental solid - NMES).
 - ✓ Nguyên tố kia có thể là kim loại hoặc một NMES.
- ❖ Ví dụ: MgO , SiO_2 , TiC , ZrB_2 , SiC , BaTiO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_3$, Ti_3SiC_2 là gốm
→ các oxýt, nitrua, borua, cacbua và silicua của kim loại và NMES, các hợp chất silicat cũng là các gốm.
- Phần lớn của lớp vỏ trái đất là các khoáng silicat + xi măng, gạch, thủy tinh, bê tông cũng là các hợp chất silicat → chúng ta đang sống trong một thế giới của vật liệu gốm.

4.1.2 Vi cấu trúc của gốm

- Trong gốm, các hạt (đơn tinh thể) có độ lớn từ 1 – 50 μm → chỉ có thể nhìn thấy trên kính hiển vi.
- Hình dạng và kích thước hạt, sự hiện diện của lỗ xốp, sự có mặt của các pha thứ hai và cách phân bố chúng được gọi là vi cấu trúc (microstructure).
- Nhiều tính chất của gốm phụ thuộc vào vi cấu trúc này



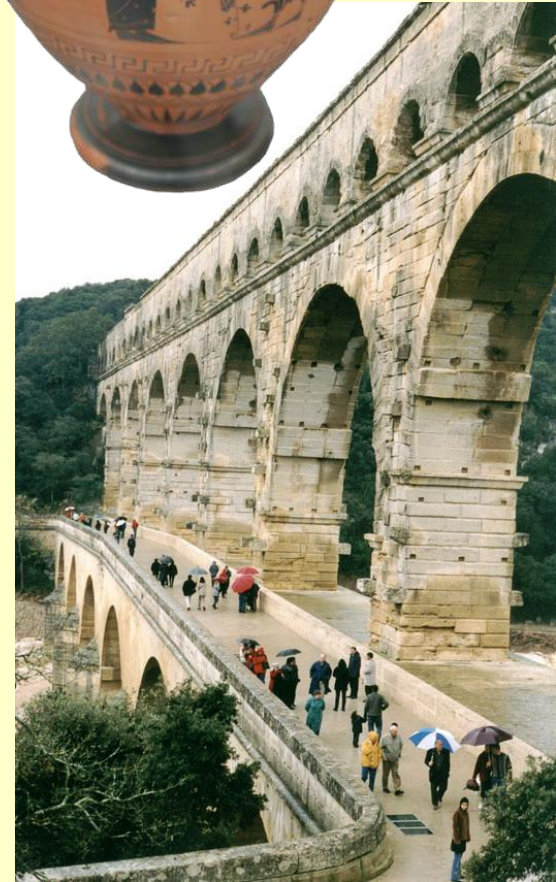
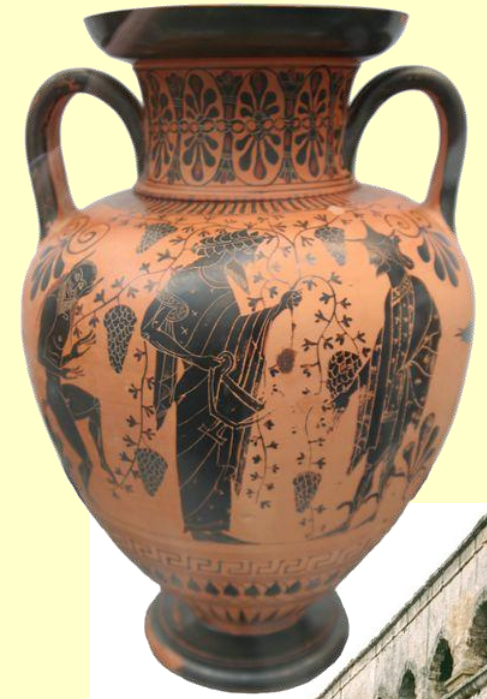
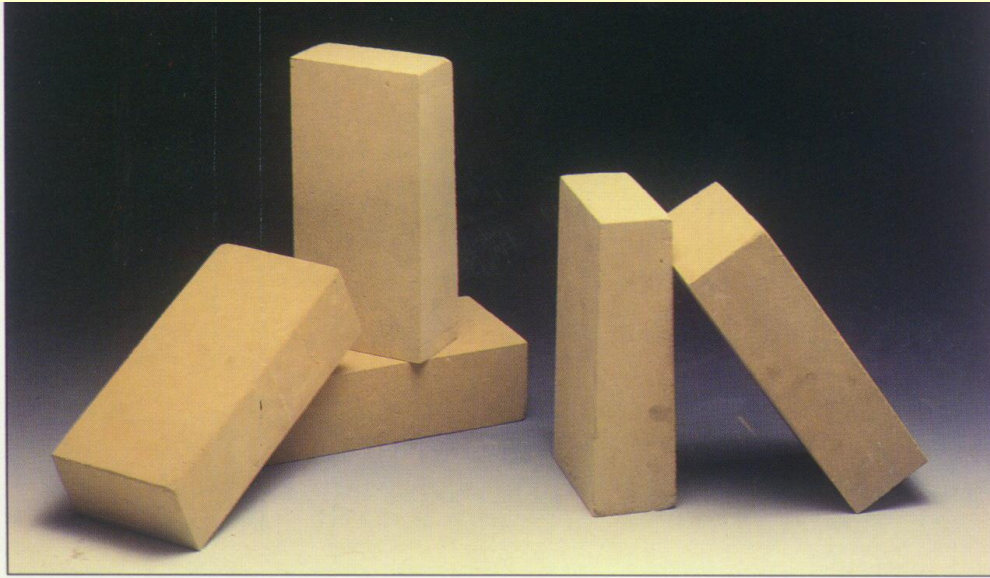
Vi cấu trúc nhìn qua kính hiển vi ³

4.1.3 Gốm truyền thống và gốm tiên tiến

❖ Gốm truyền thống

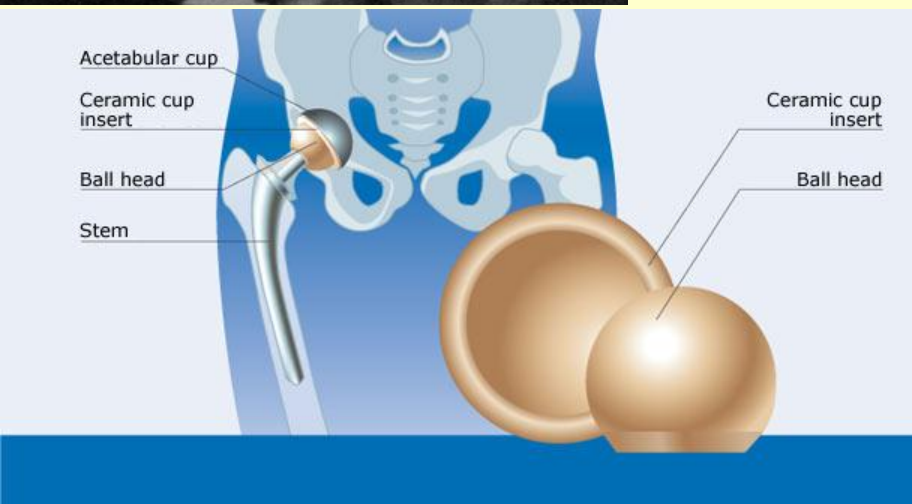
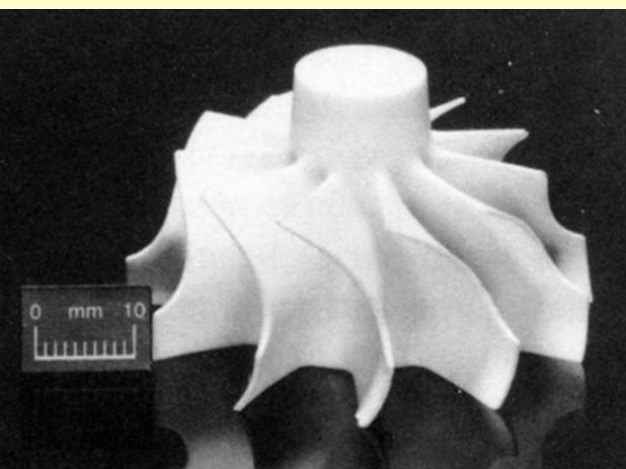
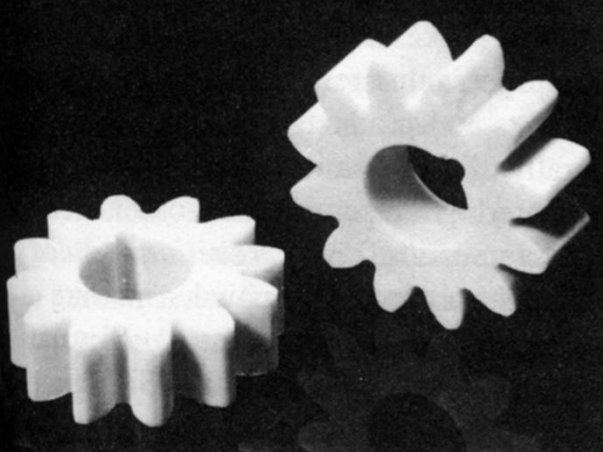
- chủ yếu dựa trên các hợp chất silicat, được đặc trưng bằng các vi cấu trúc xốp, rất thô, không đồng nhất và nhiều pha.
- Thông thường được chế tạo bằng cách trộn đất sét và tràng thạch (feldspar - $(K_2O.Al_2O_3.6SiO_2)$) → tạo hình bằng cách đúc khuôn hoặc nặn trên bàn xoay → nung trong lò để chúng kết khối → tráng men.
- Các sản phẩm gốm truyền thống bao gồm: đồ sứ, đồ sành, gạch, ngói, thủy tinh và các gốm ở nhiệt độ cao khác (xi măng, gạch chịu lửa v.v..).

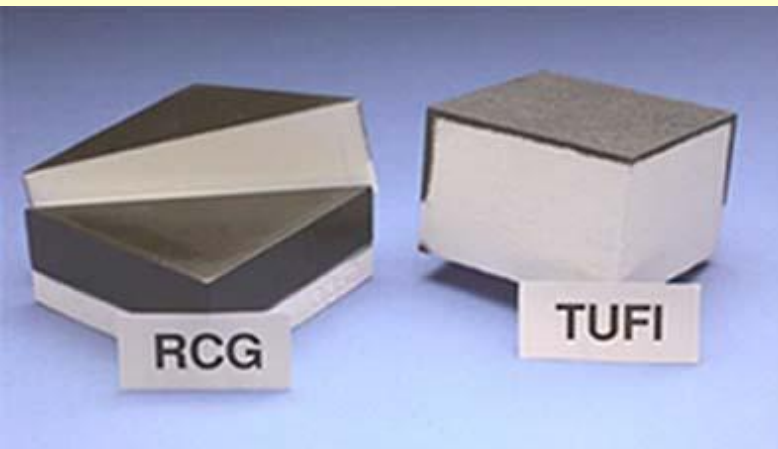
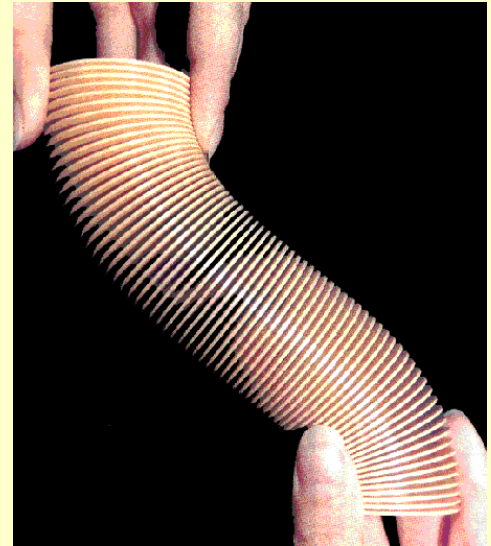




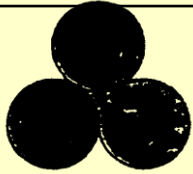
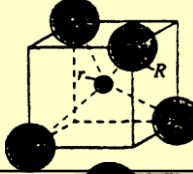
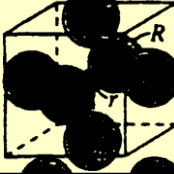
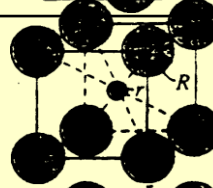

❖ Gốm tiên tiến

- Trong vòng 50 năm gần đây, nhiều loại gốm không dựa trên đất sét hoặc các hợp chất silicat.
- Gốm dựa trên nhiều loại nguyên liệu được chế tạo công phu như các oxýt, cacbua, perovskite hoặc các nguyên liệu hoàn toàn nhân tạo.
- Vi cấu trúc của các gốm này có độ mịn cao hơn, đồng nhất hơn và ít xốp hơn nhiều so với vật liệu gốm truyền thống → gọi là gốm tiên tiến hay gốm hiện đại
- Các sản phẩm gốm tiên tiến được áp dụng trong:
 - ✓ Các hệ giao tiếp sử dụng cáp quang (optical fiber communication system),
 - ✓ Các hệ vi cơ điện tử (microelectro-mechanical system – MEMS)
 - ✓ Chế tạo các vật liệu gốm áp điện (piezoelectric ceramic).
- Ngoài ra gốm tiên tiến còn bao gồm:
 - ✓ Ferrite (MgFe_2O_4) để làm nam châm nhân tạo
 - ✓ Gốm hấp thu neutron (B_4C_3)
 - ✓ Gốm bền cơ, bền nhiệt cao (SiC , Si_3N_4) dùng cho các động cơ đốt trong,
 - ✓ Gốm sinh học (Al_2O_3),
 - ✓ Nhiên liệu cho lò phản ứng hạt nhân (UO_2)...





4.2 Quan hệ giữa số sắp xếp K và tỉ lệ r/R

| Số sắp xếp K | Giá trị tới hạn | Khoảng bền của r/R | Dạng hình học |
|--------------|-----------------|--------------------------|---|
| 2 | 0 | $0 < r/R < 0,155$ | Luôn có thể |
| 3 | 0,155 | $0,155 \leq r/R < 0,225$ |  |
| 4 | 0,225 | $0,225 \leq r/R < 0,414$ |  |
| 6 | 0,414 | $0,414 \leq r/R < 0,732$ |  |
| 8 | 0,732 | $0,732 \leq r/R < 1$ |  |
| 12 | 1 | $r/R = 1$ |  |

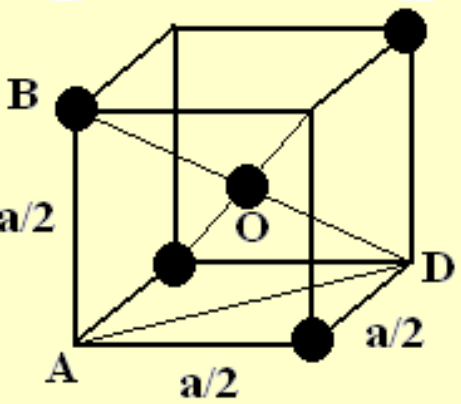
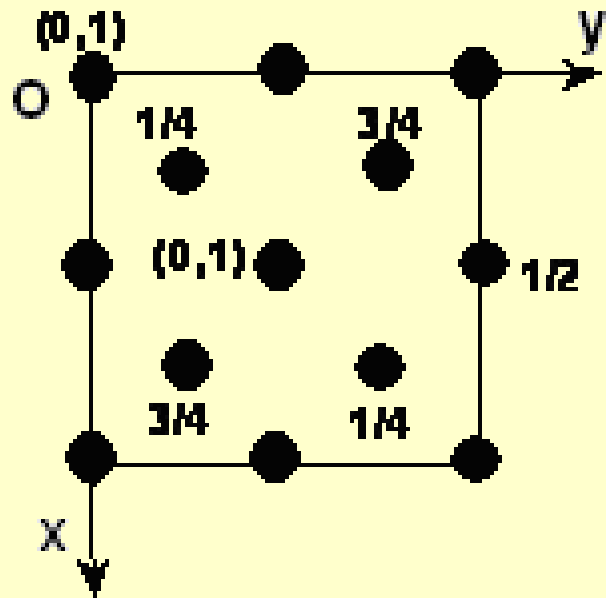
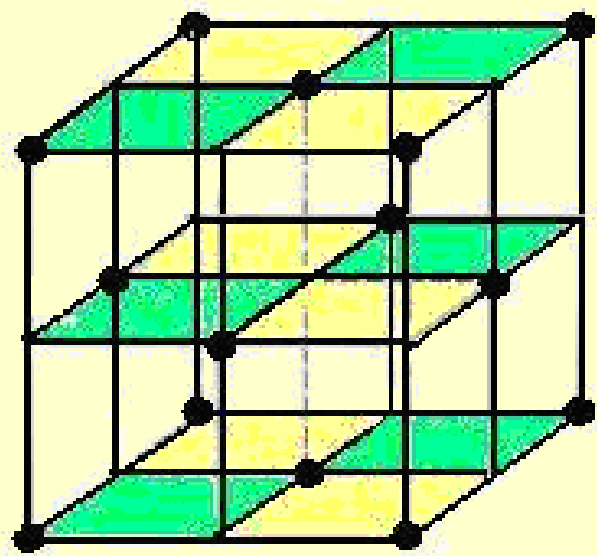
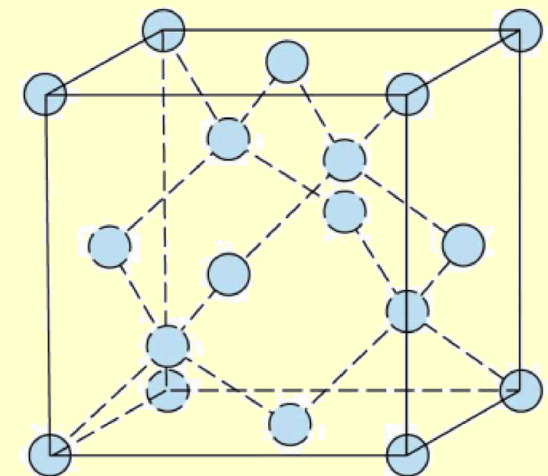
4.3 Cấu trúc các tinh thể vô cơ

4.3.1 Dạng đơn chất

4.3.1.1 Kim cương

a. Ô cơ sở

- Mạng Fcc và có thêm 4 nguyên tử ở $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ và $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
- Hoặc chia Fcc làm 8 khối đều nhau và có 4 nguyên tử ở tâm 4 khối cách nhau



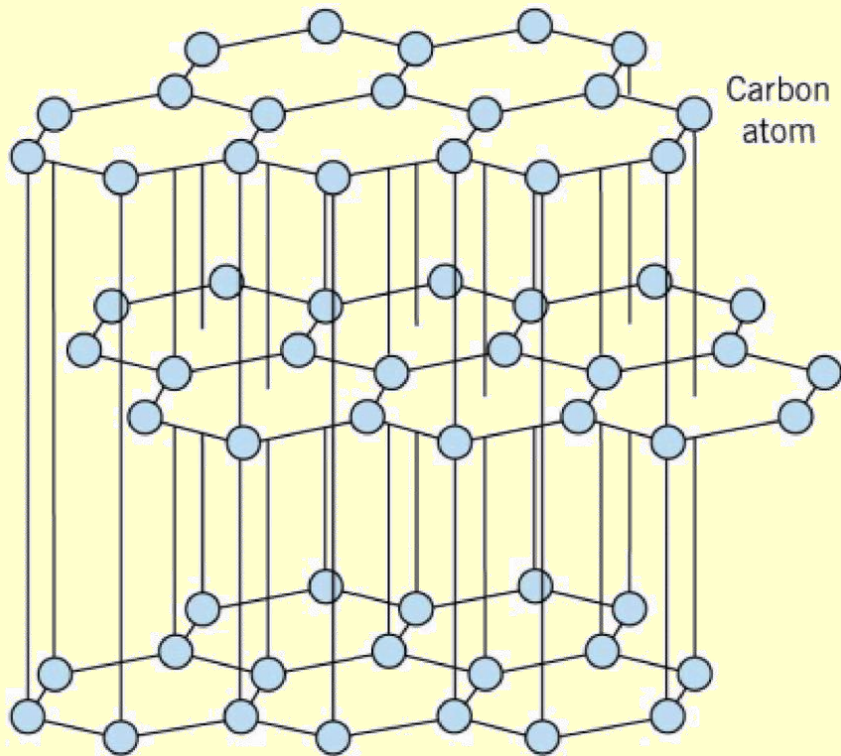
$$AD^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4}; \quad BD^2 = AD^2 + AB^2 = \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4} = \frac{3a^2}{4}$$

$$\Rightarrow BD = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow OD = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

b. Số sắp xếp

- Mỗi nguyên tử C BQGN bởi 4 nguyên tử khác cách đều với khoảng cách $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, cho nên $K = 4$.
- Khi đó nguyên tử cacbon sẽ nằm ở đỉnh và tâm của 1 tứ diện đều, $r = \frac{a\sqrt{3}}{8}$

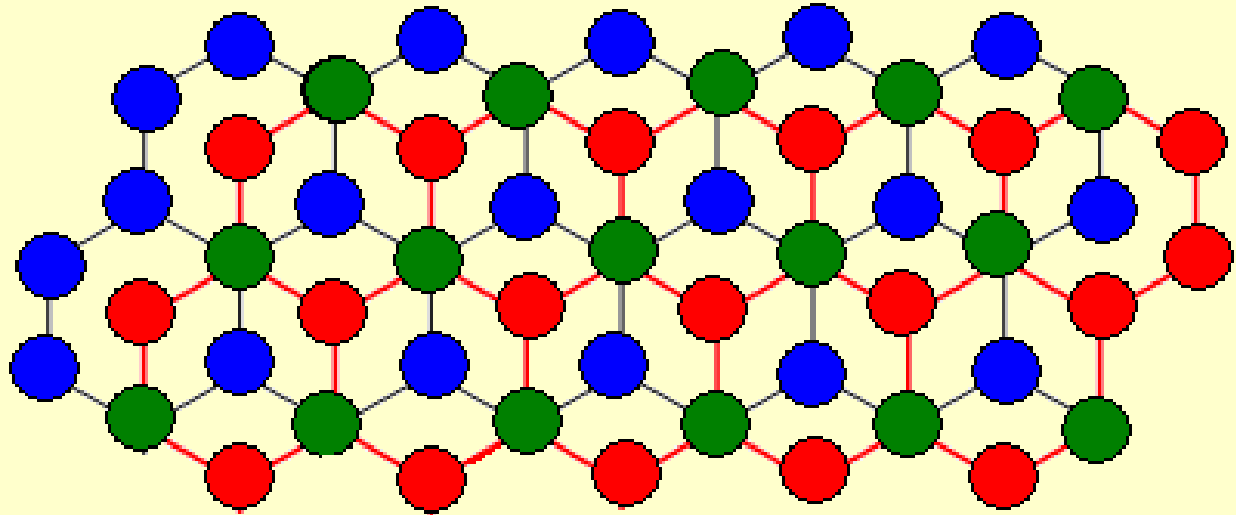
4.3.1.2 Graphit



a) Ô cơ sở

- Hình sáu phương với $a = 2,46 \text{ \AA}$, $c = 6,82 \text{ \AA}$.
- Mạng tạo thành bởi các lớp nguyên tử cách nhau $c/2 = 3,41 \text{ \AA}$, cho nên còn gọi là cấu trúc lớp.
- Trên từng lớp, các nguyên tử tạo thành các lục giác đều.

- Các đỉnh của lục giác đều sẽ trùng nhau trên 2 lớp cách nhau, còn trong 2 lớp kế tiếp chỉ trùng nhau ở 3 trong 6 đỉnh



b) Số sắp xếp

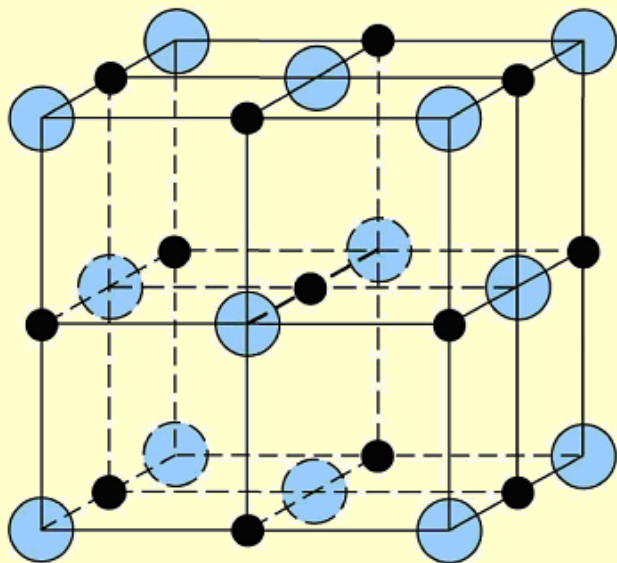
Mỗi nguyên tử BQGN bởi 3 nguyên tử khác với khoảng cách $\frac{a\sqrt{3}}{3} = 1,42 \text{ \AA}$

4.3.2 Dạng hợp chất ion kiểu AB

4.3.2.1 Tính chất

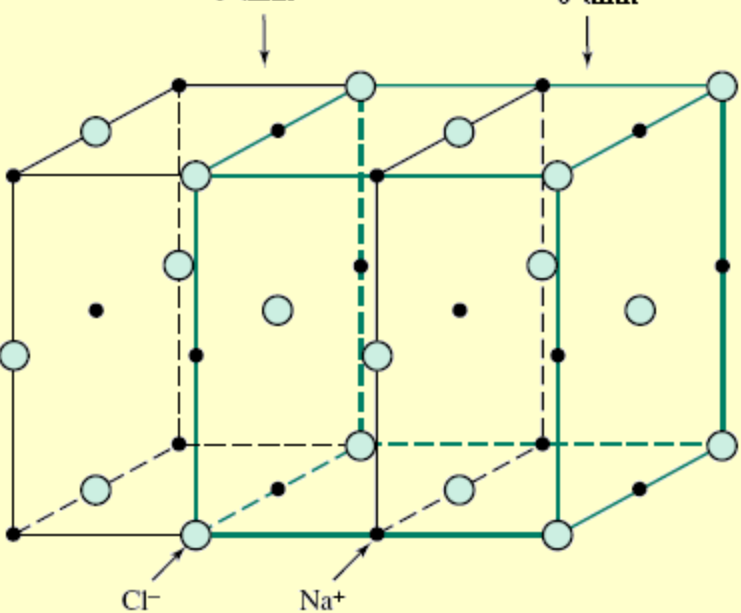
- Số nguyên tử A = Số nguyên tử B trong ô cơ sở.
- Số nguyên tử B (BQGN) A = Số nguyên tử A (BQGN) B

5.3.2.2 Mạng NaCl

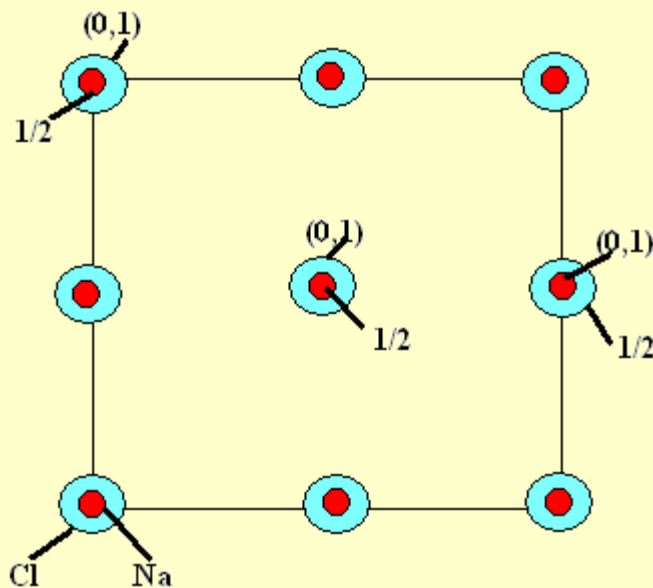


● Na⁺
Fcc với Na
ở đỉnh

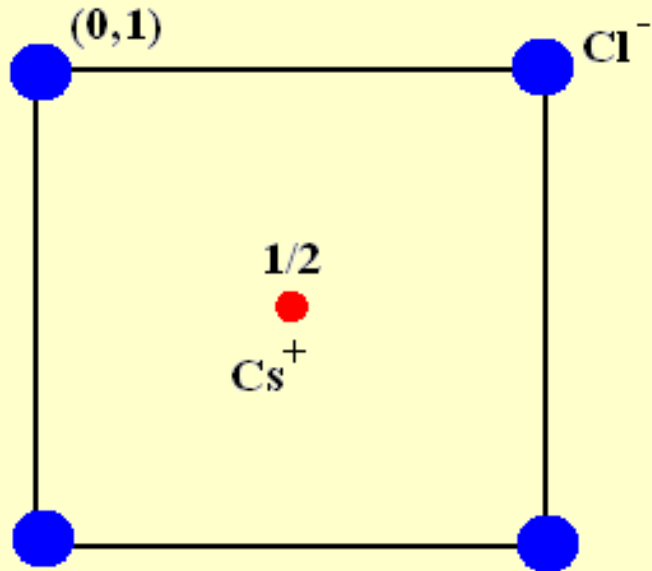
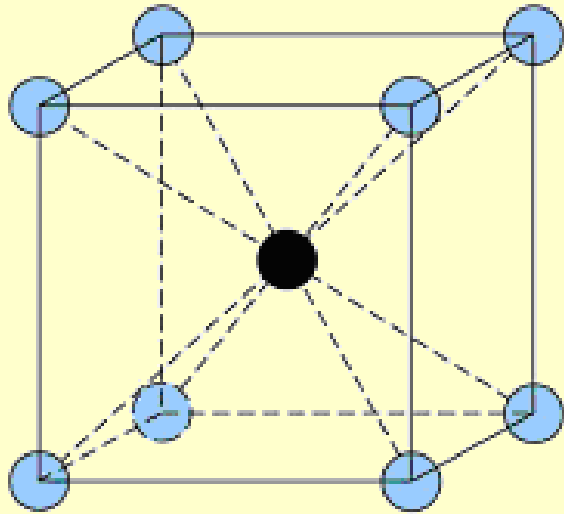
● Cl⁻
Fcc với Cl
ở đỉnh



- Ô cơ sở là Fcc của Cl⁻ còn Na⁺ chiếm vị trí các lỗ hổng khối 8 mặt (hoặc ngược lại).
- Mỗi Na⁺ BQGN bởi 6 Cl⁻ và ngược lại.
- Các ion trái dấu sẽ tiếp xúc nhau trên các cạnh của ô cơ sở.
- $n(\text{Cl}^-) = 1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$
- $n(\text{Na}^+) = 1/4 \times 12 + 1 = 4$
- Gọi r là bán kính cation và R là bán kính anion thì $r + R = a/2$



5.3.2.3 Mạng CsCl

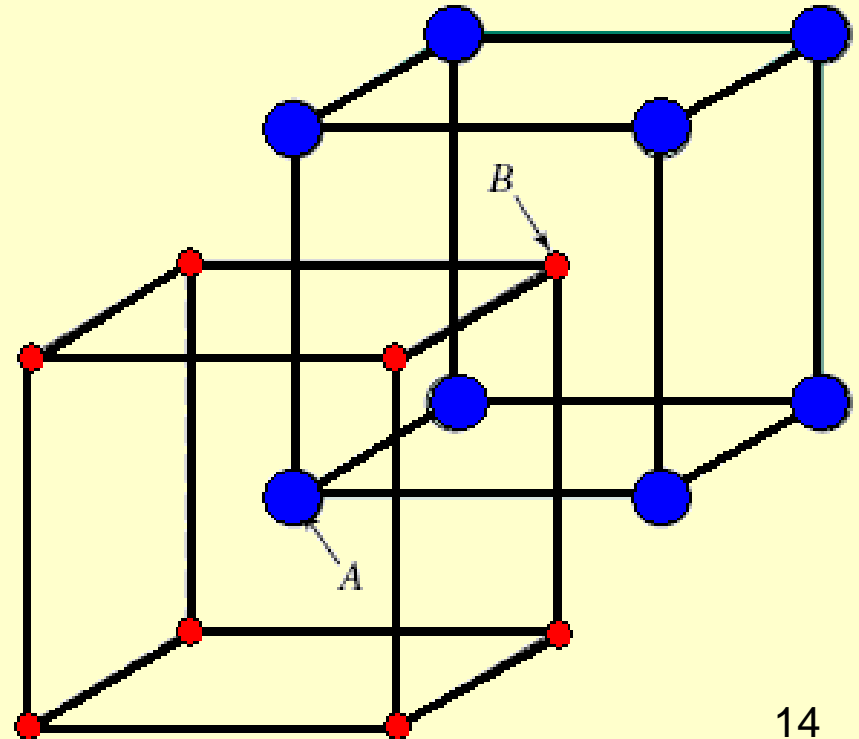


- Ô cơ sở là Bcc: Cl⁻ ở đỉnh, Cs⁺ ở tâm khối (hoặc ngược lại).

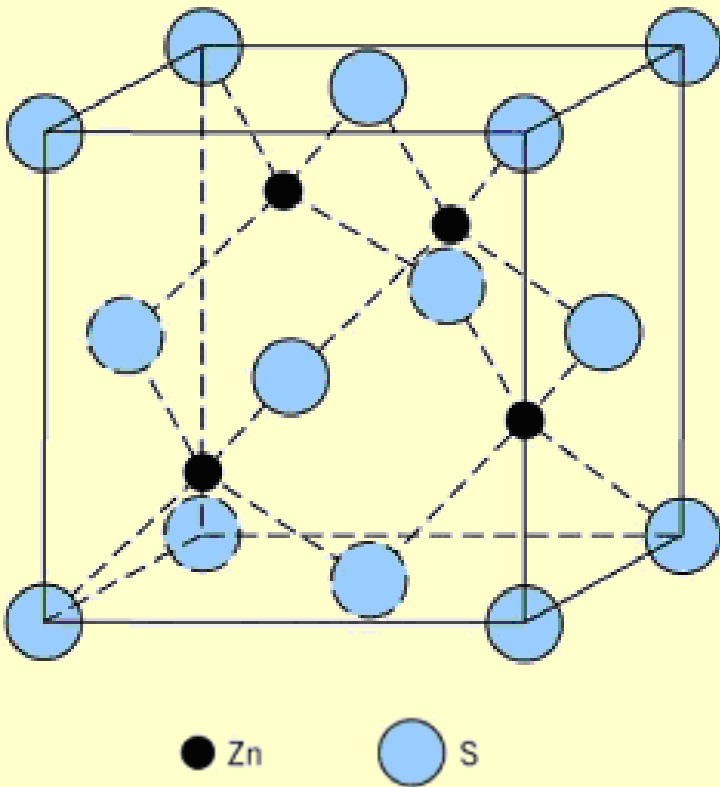
- $n(\text{Cs}^+) = 1$; $n(\text{Cl}^-) = 1/8 \times 8 = 1$

- Mỗi Cs⁺ BQGN bởi 8 Cl⁻ và ngược lại.

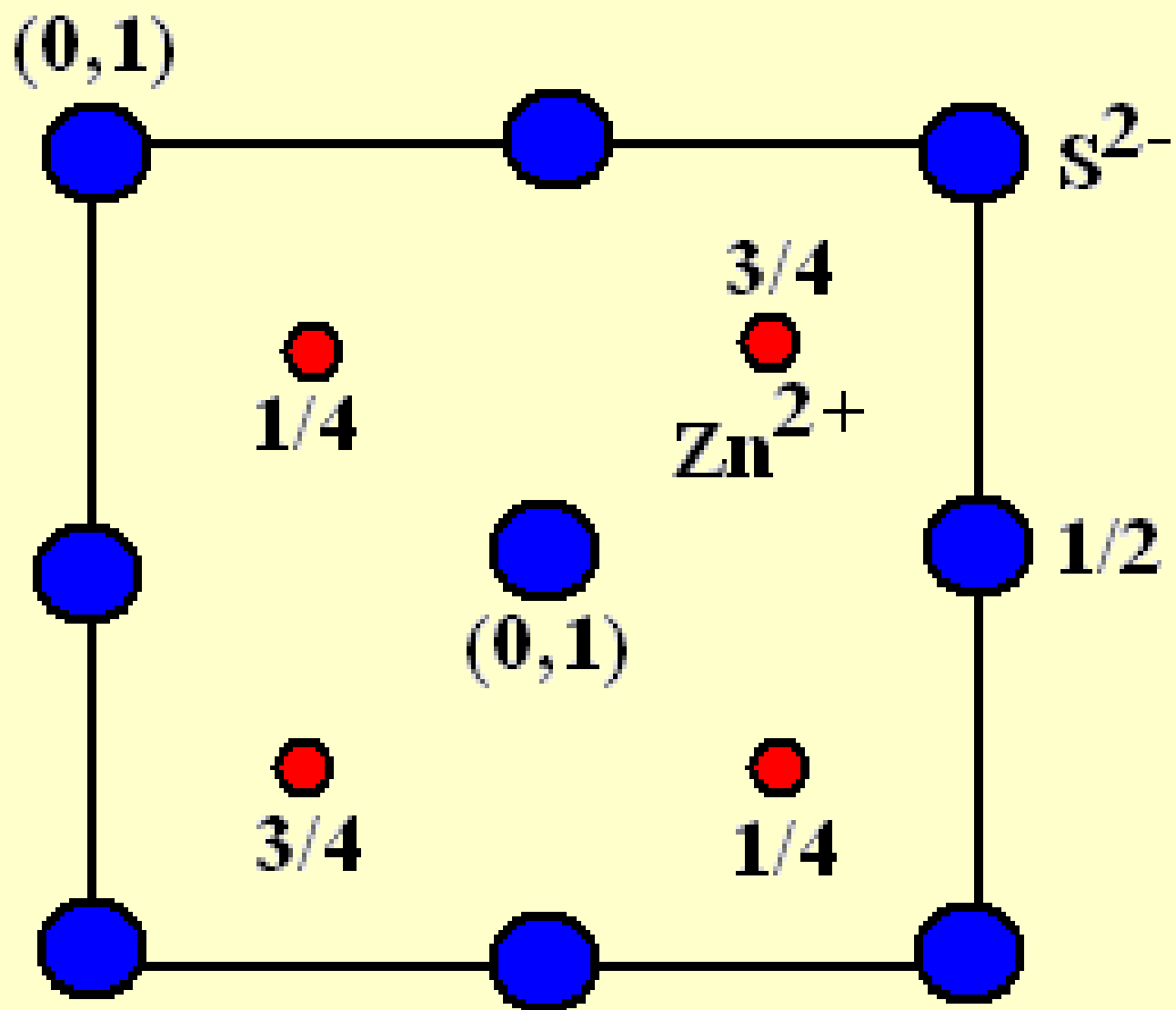
- Các ion trái dấu tiếp xúc nhau theo đường chéo khối của ô cơ sở, nên $R + r = \frac{a\sqrt{3}}{2}$



4.3.2.4 Mạng ZnS (dạng sphalerite)



- Ô cơ sở: Fcc của S^{2-} và có thêm 4 Zn^{2+} ở vị trí giống 4 nguyên tử phía trong của kim cương.
- $n(S^{2-}) = 1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$; $n(Zn^{2+}) = 4$
- Mỗi Zn^{2+} BQGN bởi 4 S^{2-} và ngược lại.
- $R + r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$
- Ngoài ra ZnS còn tồn tại ở dạng Wurtzite sáu phương. Mỗi Zn^{2+} BQGN bởi 4 S^{2-} và ngược lại.



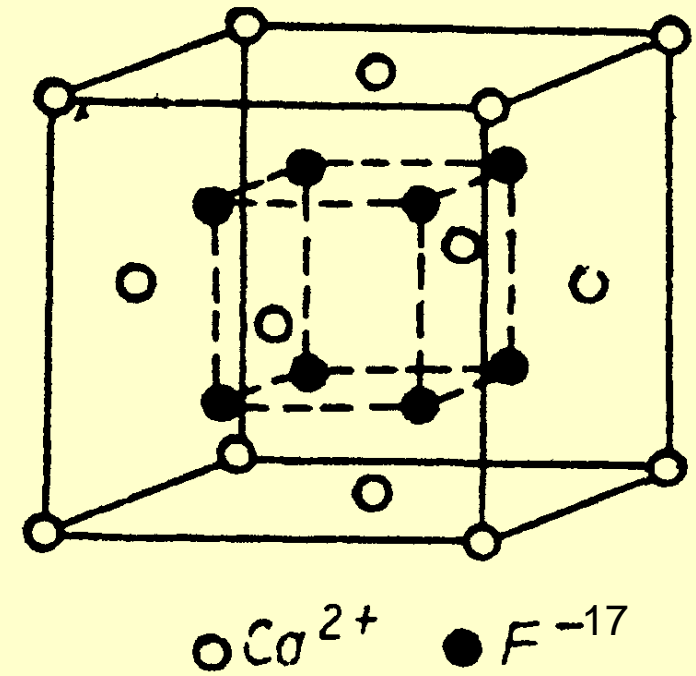
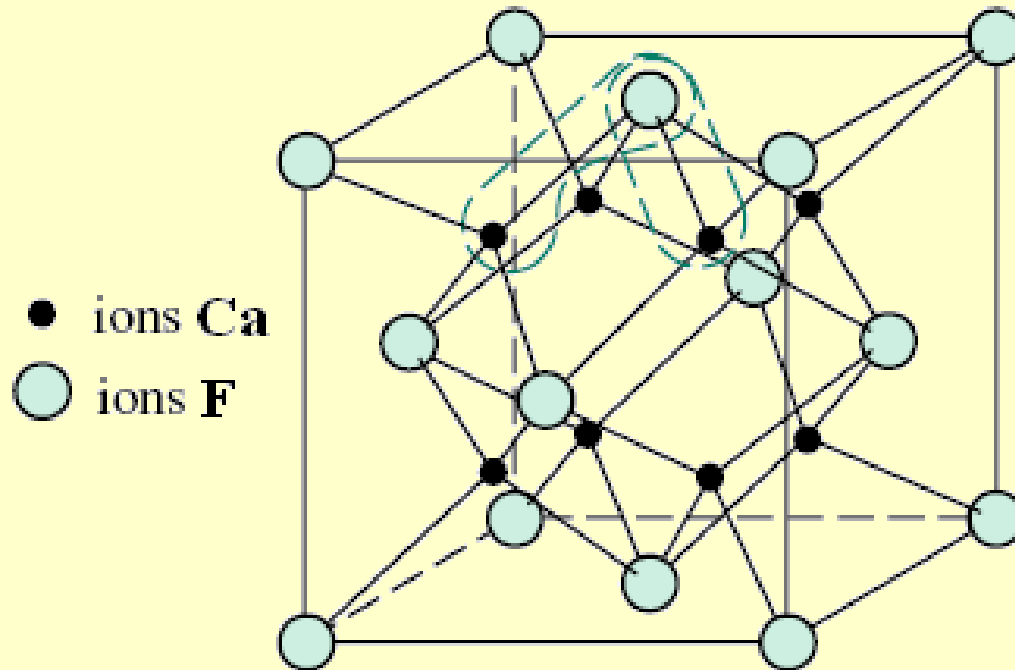
4.3.3 Dạng hợp chất ion kiểu AB_2 (hoặc A_2B)

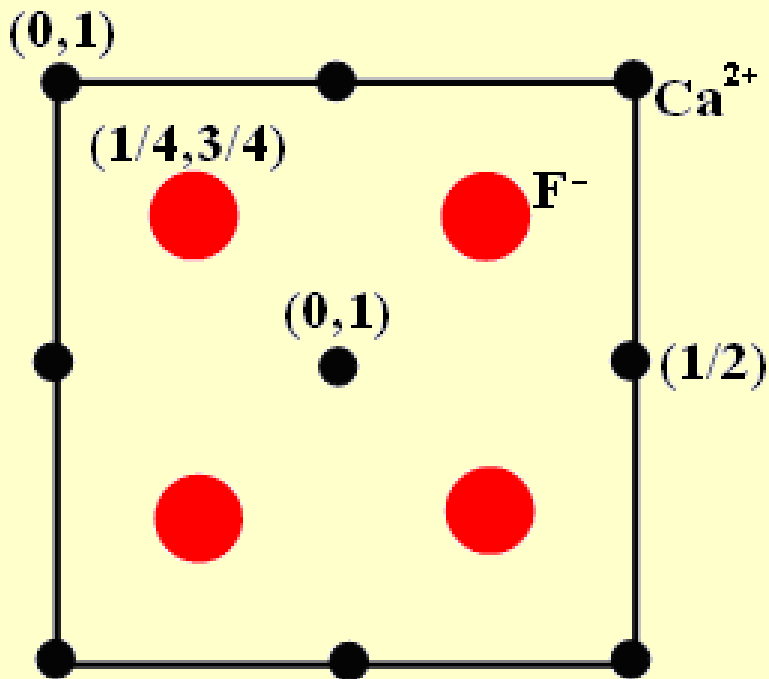
4.3.3.1 Tính chất

- Số nguyên tử B = 2 x Số nguyên tử A trong ô cơ sở.
- Số nguyên tử B (BQGN) A = 2 x Số nguyên tử A (BQGN) B

4.3.3.2 Mạng CaF_2

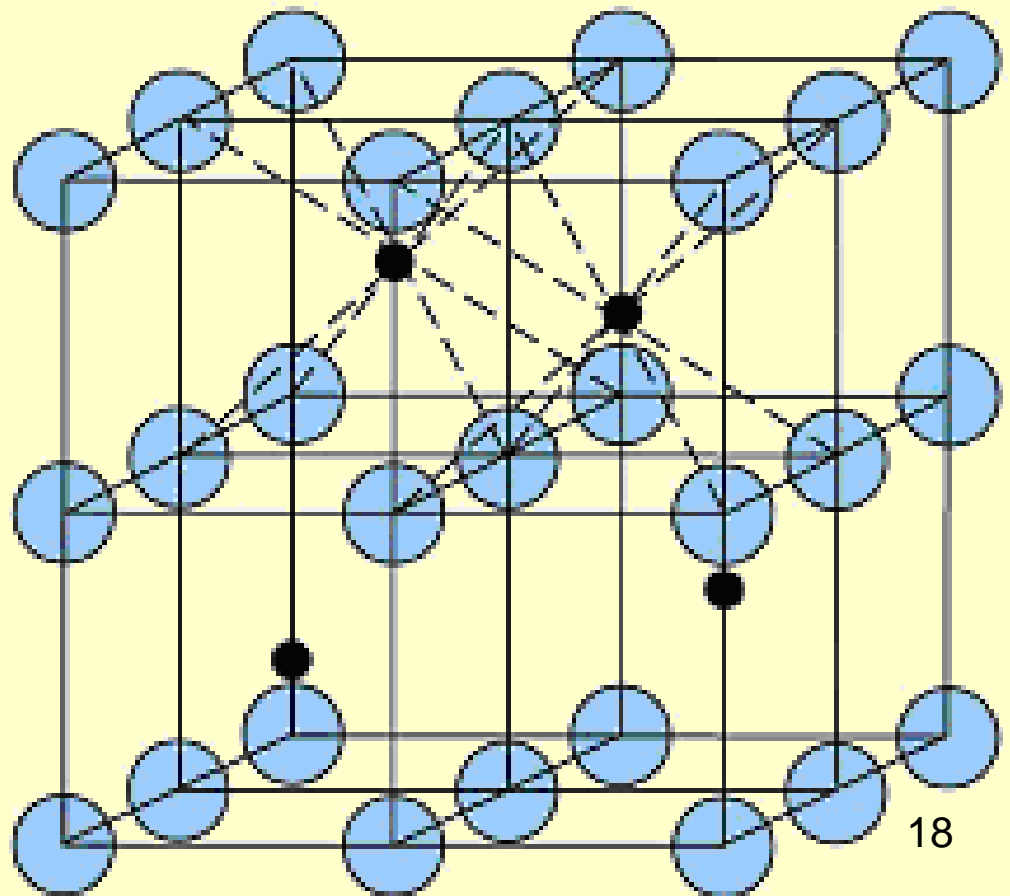
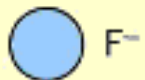
- Ô cơ sở: Fcc của Ca^{2+} và có thêm 8 F^- chiếm vị trí trung tâm của 8 hình khối nhỏ, như vậy F^- sẽ tạo mạng lập phương riêng

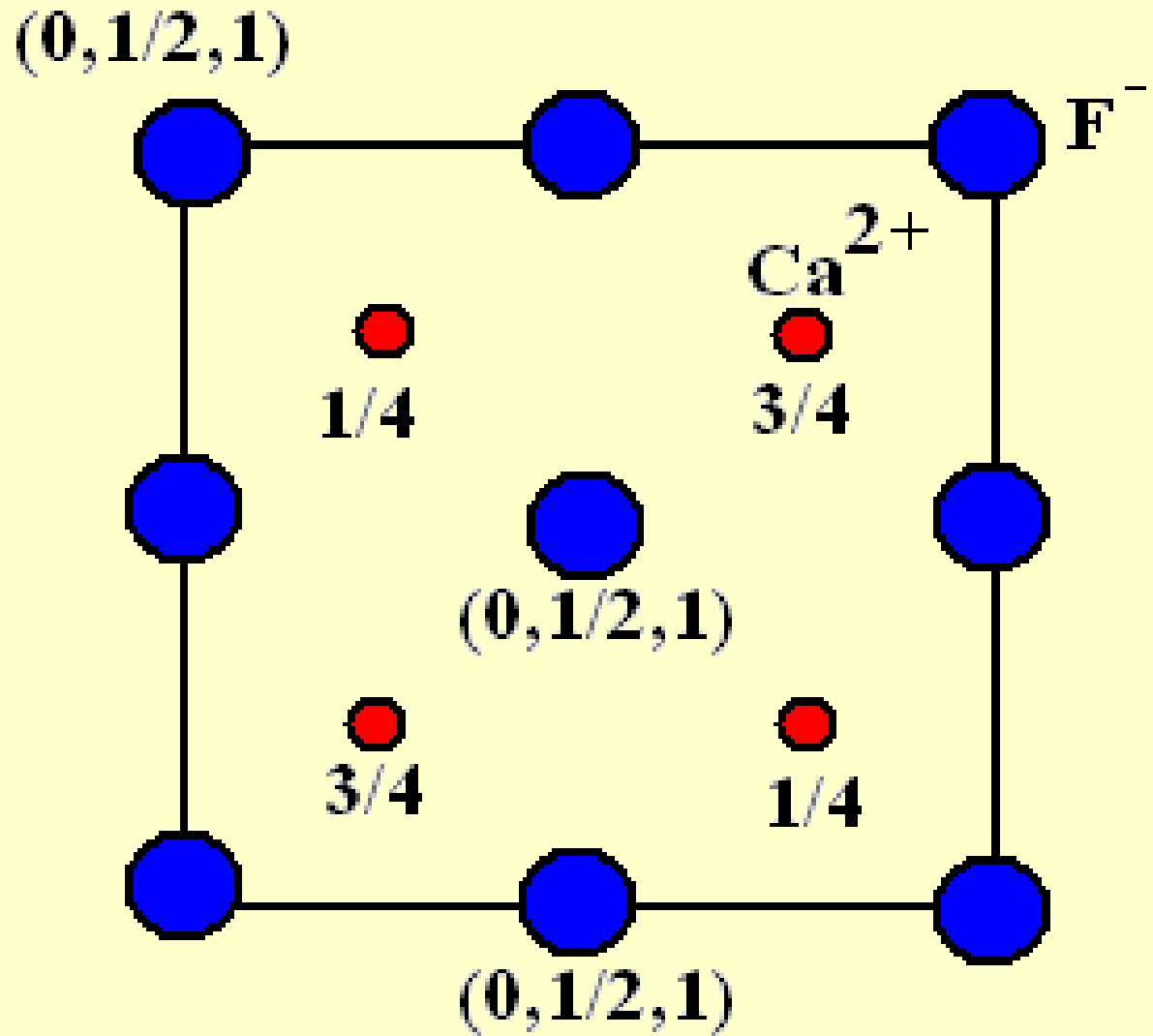




- $n(\text{F}^-) = 8$; $n(\text{Ca}^{2+}) = 1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$
- Mỗi Ca^{2+} BQGN bởi 8 F^- ,
- Mỗi F^- BQGN bởi 4 Ca^{2+} .
- $R + r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$

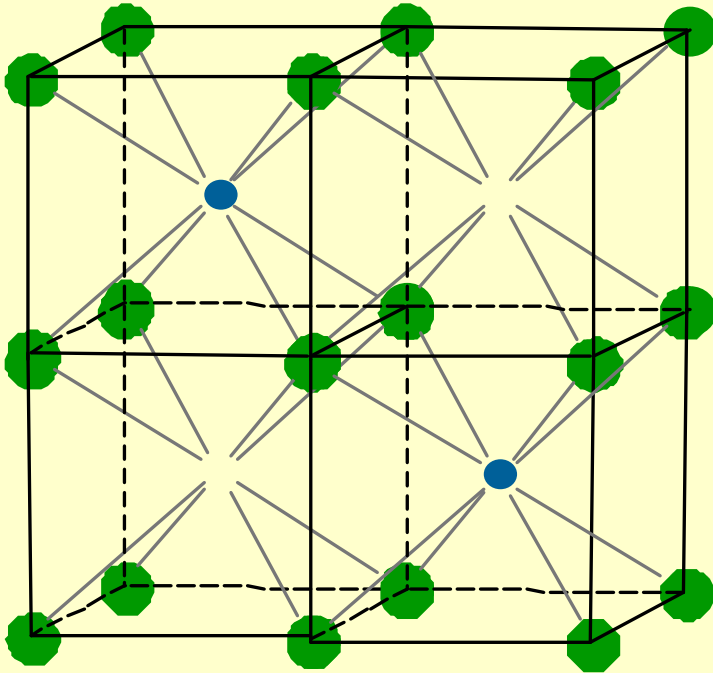
● Ca^{2+}





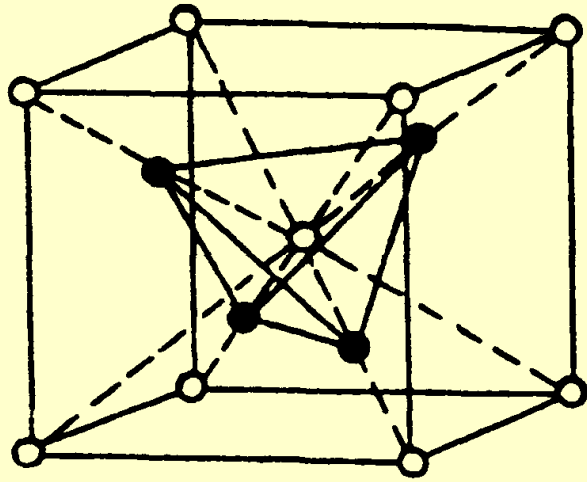
Dựa vào tỷ số r/R để dự đoán cấu trúc

- | | | | |
|---------------------------|--|---|--|
| • Cấu trúc FeO | • $r = 0,077 \text{ nm}$ • $R = 0,140 \text{ nm}$ | $\frac{r}{R} = \frac{0,077}{0,140} = 0,550$ | $\rightarrow K = 6$ \rightarrow cấu trúc NaCl |
| • Cấu trúc MgO | • $r = 0,072 \text{ nm}$ • $R = 0,140 \text{ nm}$ | $\frac{r}{R} = \frac{0,072}{0,140} = 0,514$ | $\rightarrow K = 6$ \rightarrow cấu trúc NaCl |
| • Cấu trúc CaF_2 | • $r = 0,100 \text{ nm}$ • $R = 0,133 \text{ nm}$ | $\frac{r}{R} = \frac{0,100}{0,133} \approx 0,8$ | $\rightarrow K = 8$ \rightarrow cấu trúc CsCl |



- Do số ion $\text{Ca}^{2+} = 1/2$ số ion F^- nên cấu trúc CsCl chỉ có phân nửa vị trí cation bị chiếm chỗ.

4.3.3.3 Mạng Cu_2O

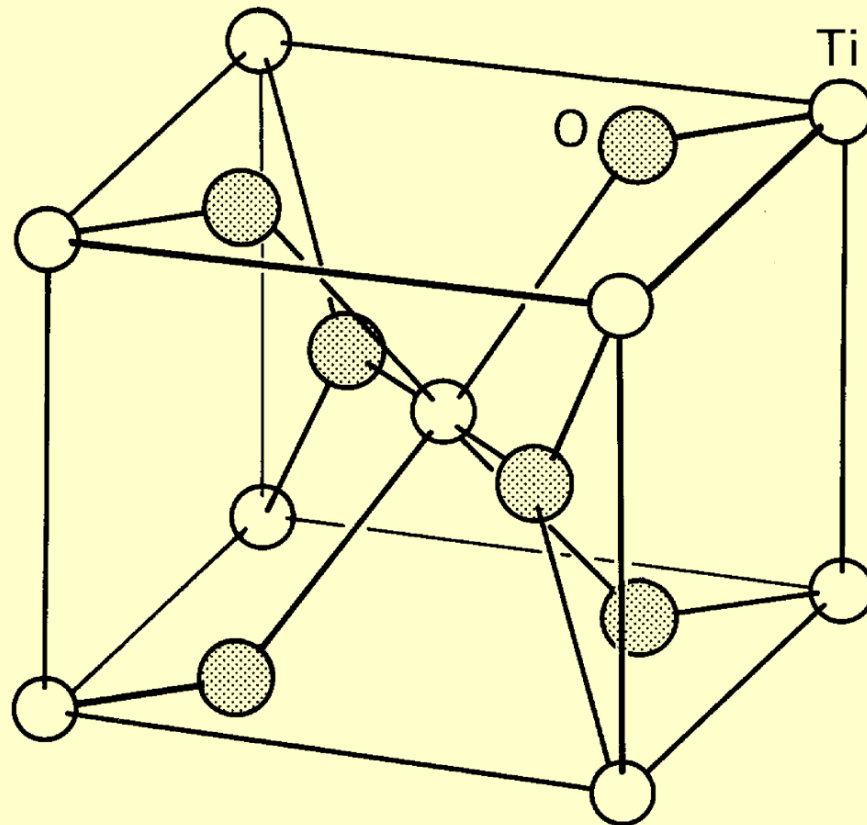


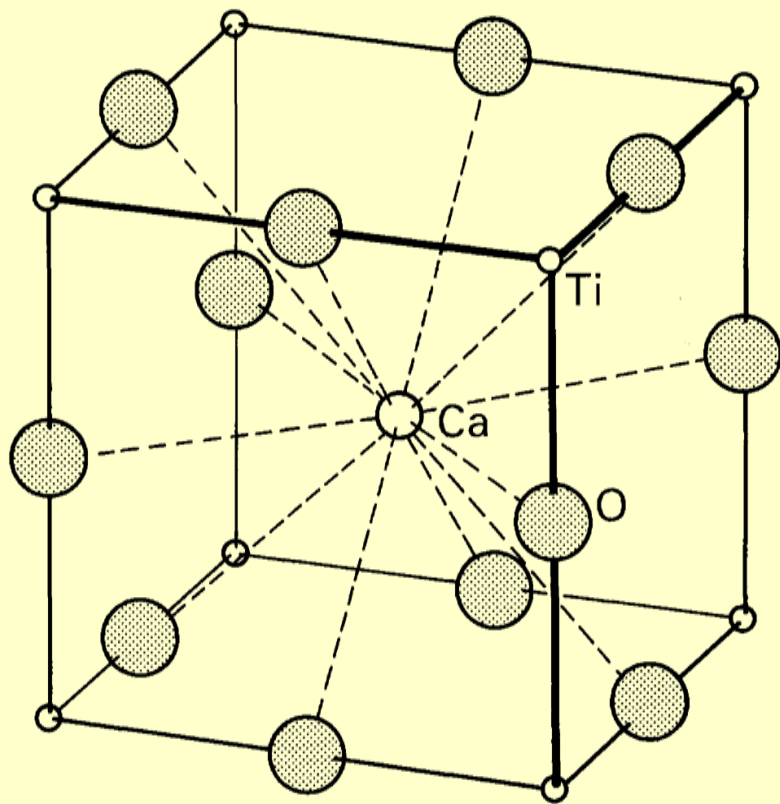
○ O^{2-} ● Cu^+

- Ô cơ sở: Bcc của O^{2-} và có thêm 4 Cu^+ chiếm vị trí như 4 nguyên tử phía trong của kim cương.
- $n(\text{Cu}^+) = 4$
- $n(\text{O}^{2-}) = 1/8 \times 8 + 1 = 2$.
- Mỗi Cu^+ có 2 O^{2-} BQGN, mỗi O^{2-} có 4 Cu^+ BQGN

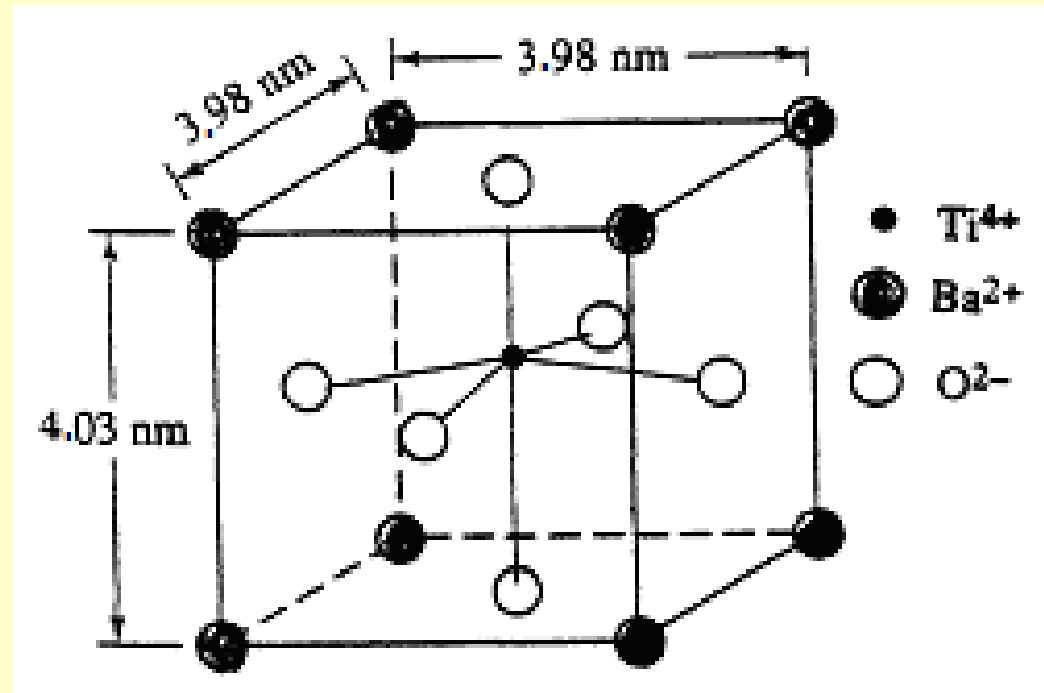
4.3.3.4 Các dạng mạng khác

TiO_2 (rutile)



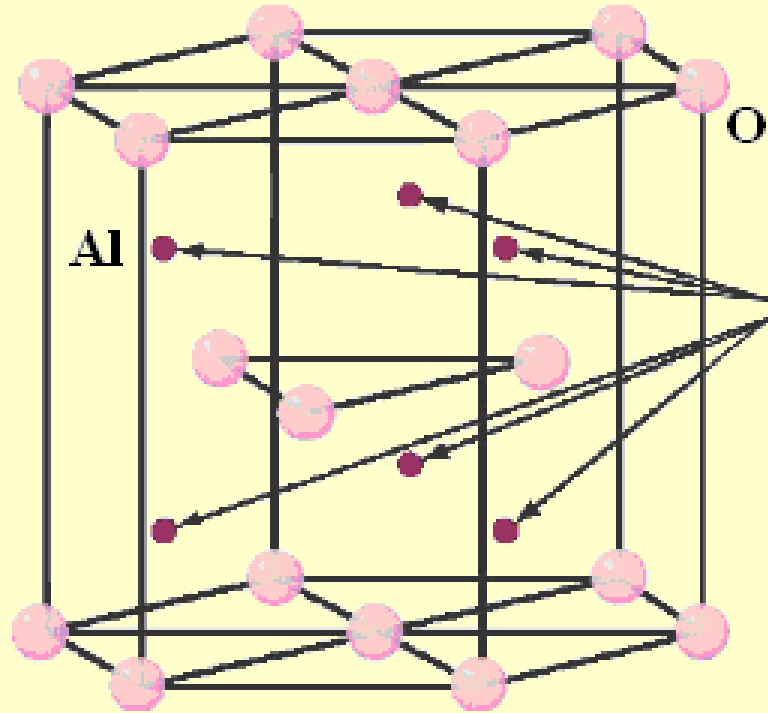


CaTiO_3



BaTiO_3

Al_2O_3 (Corundum)



Oxy chiếm các vị trí của Hcp. Hai phần ba các lỗ hổng 8 mặt bị chiếm bởi Al^{3+}



- Nếu corundum có lẫn các nguyên tố Fe, Ti, Cr ở dạng vết thì nó sẽ có màu xanh, vàng, hồng, tím, cam và được gọi là sapphire.
- Nếu corundum có màu đỏ (chủ yếu do lẫn Cr) thì được gọi là ruby.
- Do có độ cứng cao nên corundum thường được dùng làm bột mài.
- Sapphire, Ruby cùng với emerald (ngọc lục bảo) và kim cương là bốn loại đá quý, trong đó kim cương có độ cứng cao nhất..



Ngọc lục bảo, emerald

Sapphire



Kim cương



Ruby

4.3.3.5 Khối lượng riêng, M_v và M_s

$$d = \frac{m_{\hat{o}}}{V_{\hat{o}}} = \frac{n_{\text{cation}} M_{\text{cation}} + n_{\text{anion}} M_{\text{anion}}}{V \cdot AN}$$

$$M_v = \frac{n_{\text{cation}} \frac{4}{3} \pi r^3 + n_{\text{anion}} \frac{4}{3} \pi R^3}{V} \times 100 \%$$

$$M_s = \frac{\pi r^2 n_{\text{cation}} / S + \pi R^2 n_{\text{anion}} / S}{S} \times 100 \%$$

Ví dụ: CaF_2 có $r(\text{Ca}^{2+}) = 1,06 \text{ \AA}$, $R(\text{F}^-) = 1,33 \text{ \AA}$, $M_{\text{Ca}} = 40$, $M_{\text{F}} = 19$.

Tính d , M_v , $M_s(111)$ và $M_s(100)$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} (1,06 + 1,33) = 5,519 \text{ \AA}$$

$$d = \frac{4 \cdot 40 + 8 \cdot 19}{(5,519)^3 \cdot 10^{-24} \cdot 6,02 \times 10^{23}} = 3,08 \text{ g/cm}^3$$

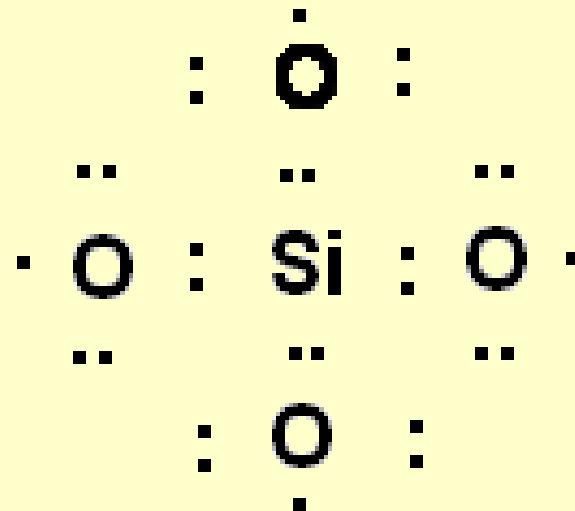
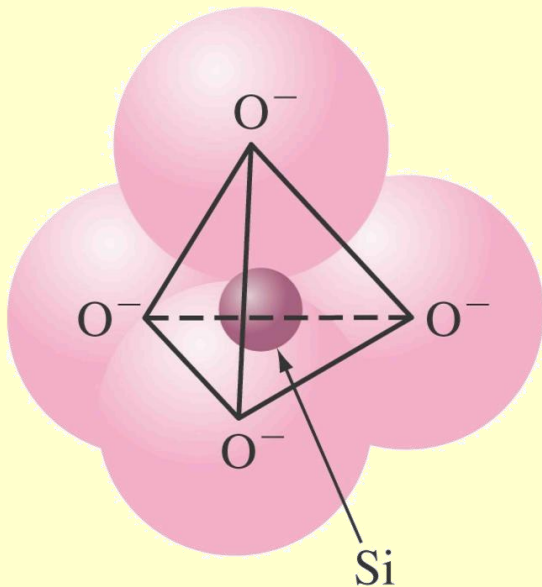
$$M_v = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + 8 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{16 \pi \left(r^3 + 2 R^3 \right)}{3 a^3} = \frac{16 \pi \left(1,06^3 + 2 \cdot 1,33^3 \right)}{3 \cdot 5,519^3} \times 100 \% = 58,77 \%$$

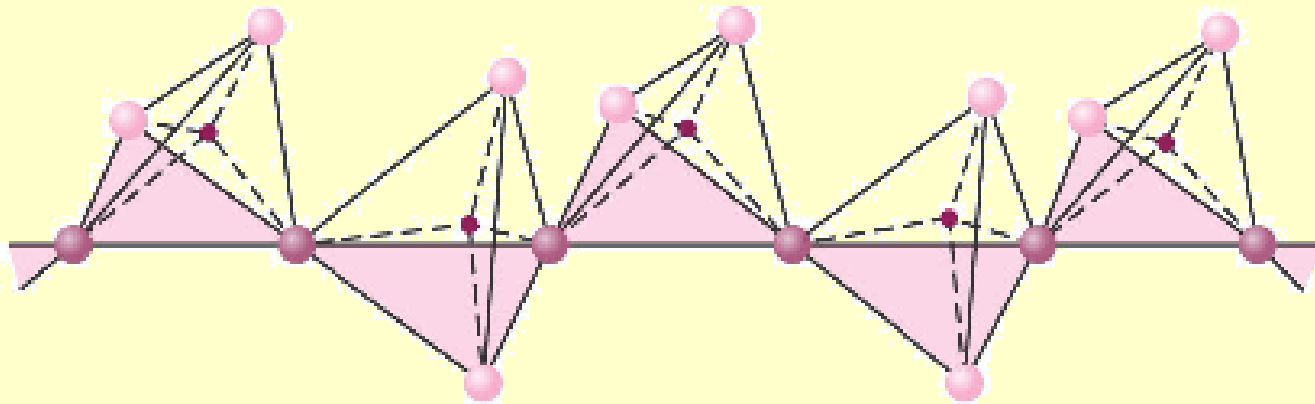
$$M_s(111) = 26,76 \%$$

$$M_s(100) = 23,18 \%$$

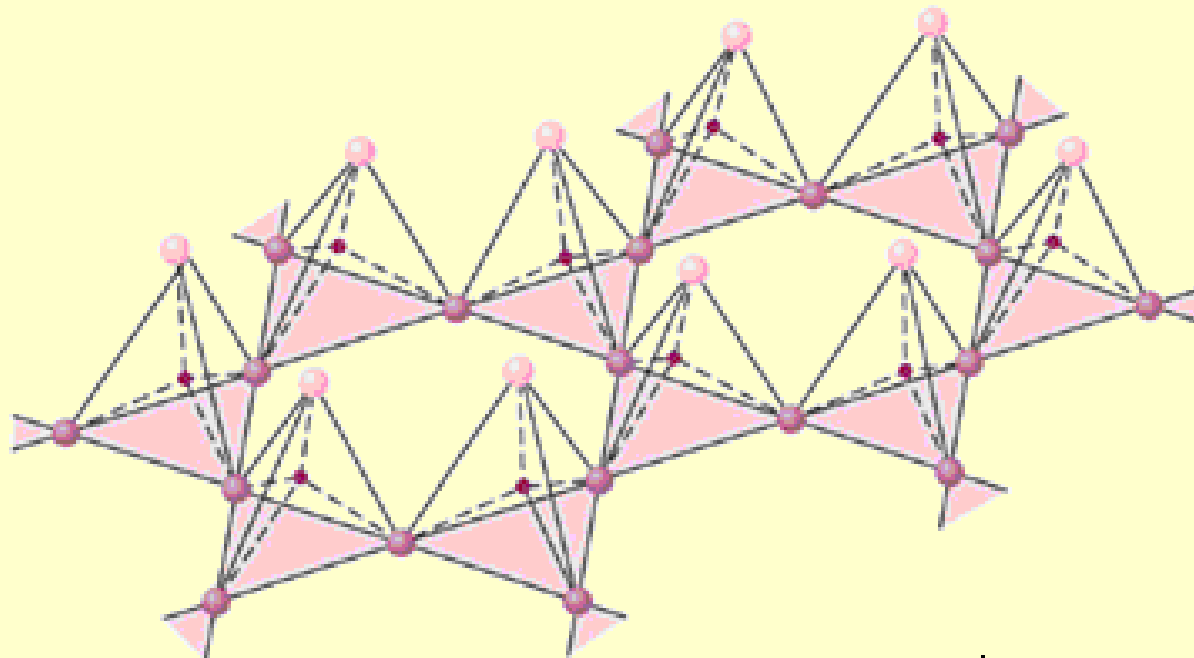
4.4 Cấu trúc silicat

- Silicat cấu tạo chủ yếu từ hai nguyên tố Si và oxy, do đó các khối đá, đất, đất sét và cát nằm trong nhóm silicat.
- Đơn vị cấu trúc của Silicat là các tứ diện đều SiO_4^{4-} , trong đó Oxy nằm ở đỉnh còn Si nằm ở tâm của tứ diện.
- Mỗi oxy còn thiếu 1 e để đạt cấu hình bền nên các tứ diện SiO_4^{4-} có thể sắp xếp thành các mạch đơn, mạch kép, tấm hoặc cấu hình không gian bằng cách dùng chung các đỉnh của tứ diện.





Mạch đơn tạo bởi các tứ diện SiO_4^{4-}



Tấm tạo bởi các tứ diện SiO_4^{4-}

4.4.1 Dioxyt Silic (SiO_2) – Silica

- Dạng vật liệu silicat đơn giản nhất là dioxyt silic (SiO_2) có cấu trúc mạng lưới không gian ba chiều, trong đó mỗi oxy nằm ở đỉnh còn Si nằm ở tâm của một tứ diện đều.
- Các tứ diện này chia sẻ đỉnh với nhau nên vật liệu trung hòa về điện và mọi nguyên tử đều có cấu trúc điện tử bền \rightarrow tỷ lệ $\text{Si}:\text{O} = 1:2$ tạo thành công thức SiO_2 .
- Nếu các tứ diện này sắp xếp một cách trật tự và đều đặn \rightarrow cấu trúc tinh thể.
- Có ba dạng cấu trúc tinh thể đa hình của SiO_2 là thạch anh (quartz), cristobalite và tridymite.
- Các cấu trúc này tương đối phức tạp và không xếp chặt nên thạch anh có khối lượng riêng thấp $2,65 \text{ g/cm}^3$.
- Độ bền của liên kết Si-O mạnh nên chúng có nhiệt độ nóng chảy cao (1710°C).



Quartz



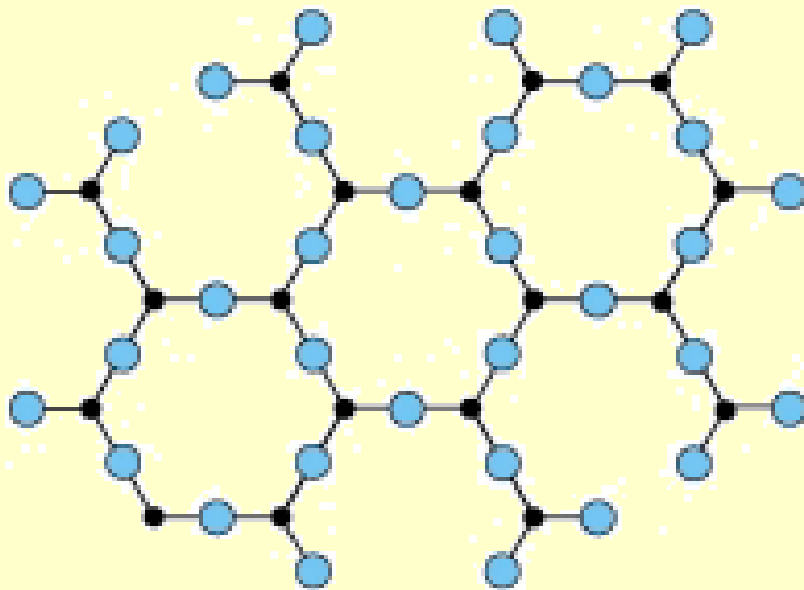
Tridymite

4.4.2 Thủy tinh

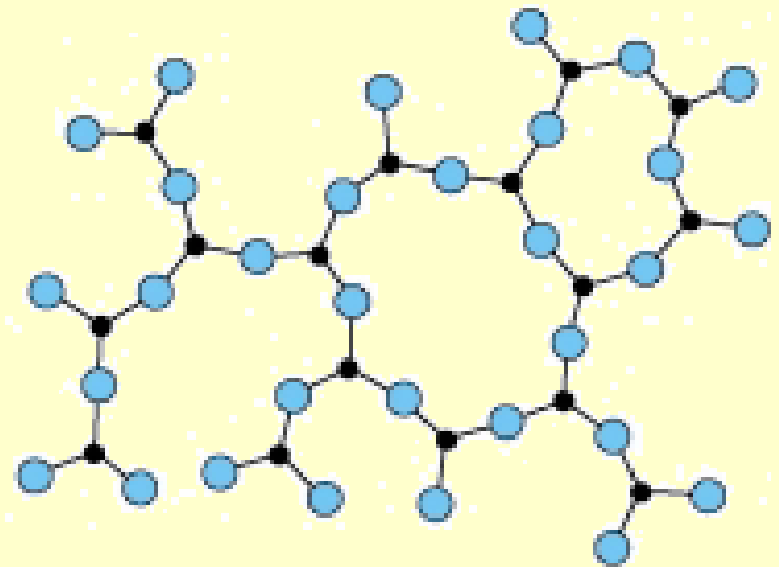
- Silica (SiO_2) có thể được chế tạo ở dạng rắn vô định hình hoặc thủy tinh
→ có trạng thái sắp xếp nguyên tử rất ngẫu nhiên (giống như cấu trúc của chất lỏng) → gọi là silica nóng chảy (fused silica) hoặc silica trong suốt (vitreous silica).
- Giống như silica tinh thể, đơn vị cơ sở của thủy tinh cũng dựa trên các tứ diện SiO_4^{4-} nhưng sắp xếp chúng một cách ngẫu nhiên.

• Nguyên tử Si

• Nguyên tử oxy

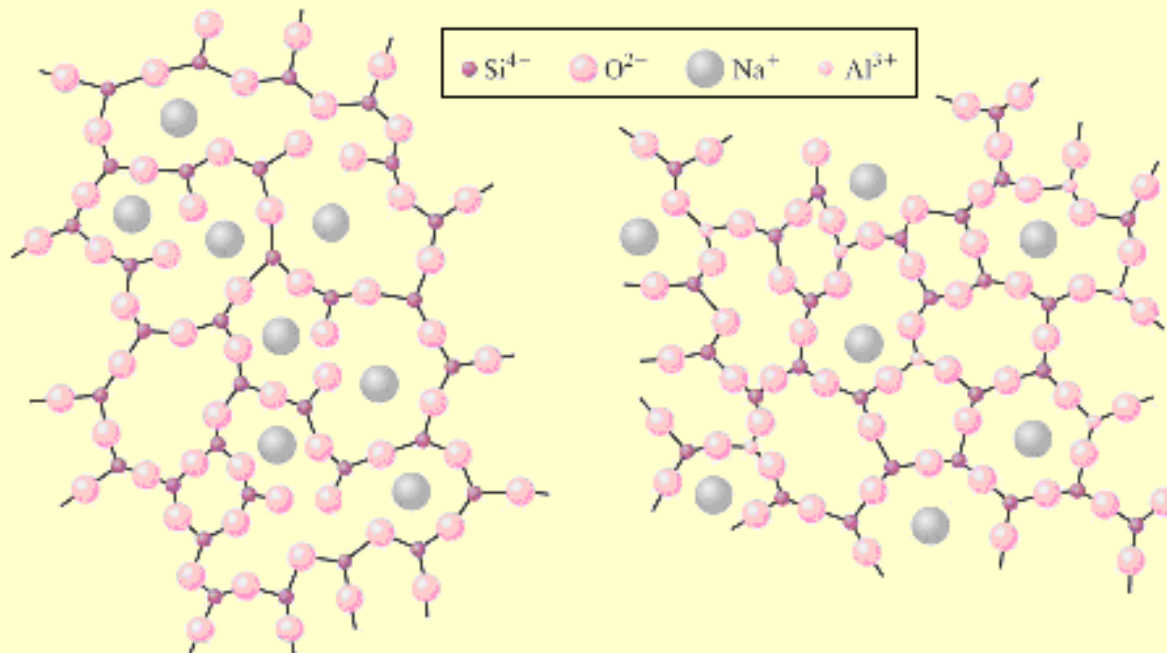


SiO_2 tinh thể



SiO_2 vô định hình

- Thủy tinh vô cơ thông thường sử dụng để làm bình chứa, cửa kính, v.v... là thủy tinh silica được pha thêm các oxyt.
- Cation của các oxyt như CaO , Na_2O tích hợp vào trong mạng lưới SiO_4^{4-} và làm biến đổi nó \rightarrow các oxyt này gọi là các chất biến đổi mạng lưới (network modifiers).
- Cation của một số oxyt như TiO_2 , Al_2O_3 sẽ thay thế Si và trở thành một phần của mạng lưới làm mạng bền hơn, các oxyt này được gọi là các chất trung gian.
- Việc thêm các chất biến đổi mạng lưới hay các chất trung gian sẽ làm hạ nhiệt độ nóng chảy và giảm độ nhớt của thủy tinh, dẫn đến dễ tạo hình ở nhiệt độ thấp.



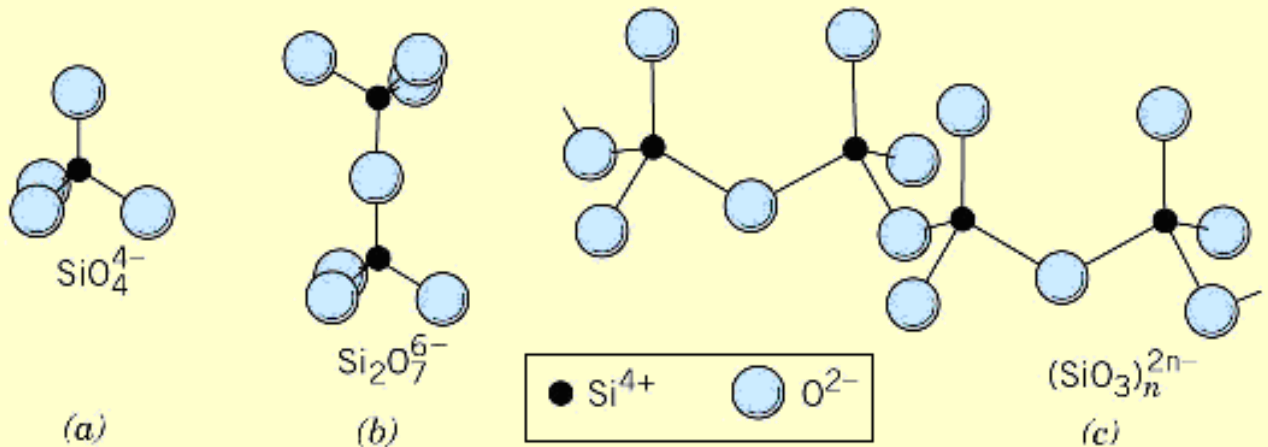
Thủy tinh Silica
biến tính bởi Na

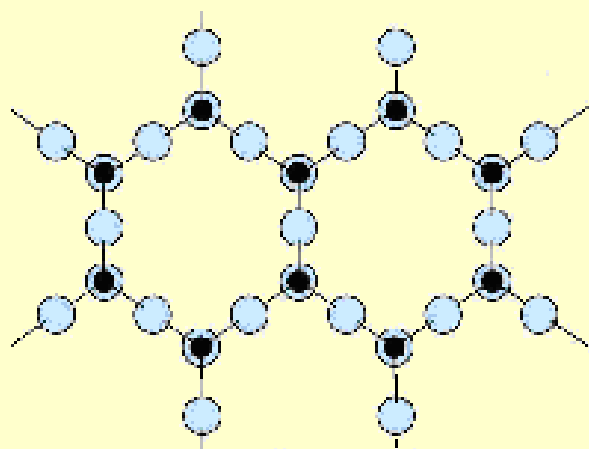
Thủy tinh Aluminosilicat
biến tính bởi Na

4.4.3 Các silicat

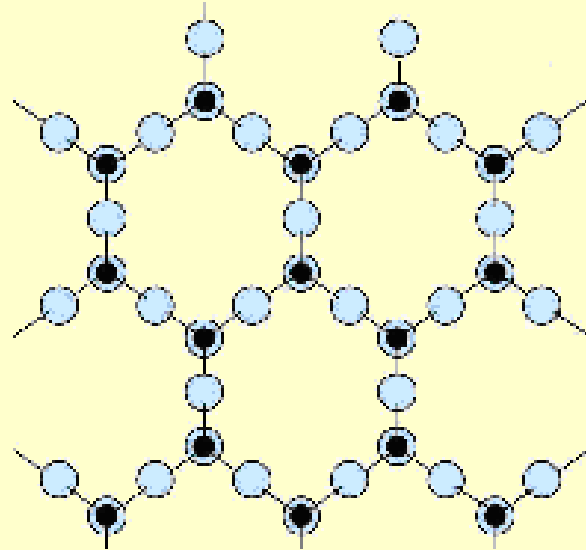
Đối với nhiều loại khoáng silicat khác nhau, các oxy ở đỉnh của tứ diện SiO_4^{4-} có thể chia sẻ với các tứ diện khác tạo thành các cấu trúc phức tạp khác nhau:

- Disilicat: Hai tứ diện SiO_4^{4-} kết hợp với nhau bằng cách dùng chung một nguyên tử oxy tạo thành anion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (Hình b).
- Pyroxene (cấu trúc mạch đơn): mỗi tứ diện SiO_4^{4-} chia sẻ hai oxy với hai tứ diện SiO_4^{4-} lân cận để tạo thành anion $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ (Hình c).
- Amphibole (cấu trúc mạch kép): mỗi tứ diện SiO_4^{4-} chia sẻ ba oxy với ba tứ diện SiO_4^{4-} lân cận để tạo thành dạng $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ (Hình d).
- Phyllosilicate (cấu trúc dạng tấm): các tứ diện SiO_4^{4-} chia sẻ oxy với nhau tạo dạng $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ (Hình e).





(d) $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$



(e) $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$

• Các cation điện tích dương như Ca^{2+} , Mg^{2+} và Al^{3+} có thể bù trừ điện tích âm còn thiếu của các đơn vị SiO_4^{4-} để đạt trung hòa về điện hoặc liên kết các tứ diện SiO_4^{4-} với nhau.

4.4.3.1 Các silicat đơn

• Dạng cấu trúc đơn giản nhất thuộc loại này là các tứ diện cô lập (hình a).

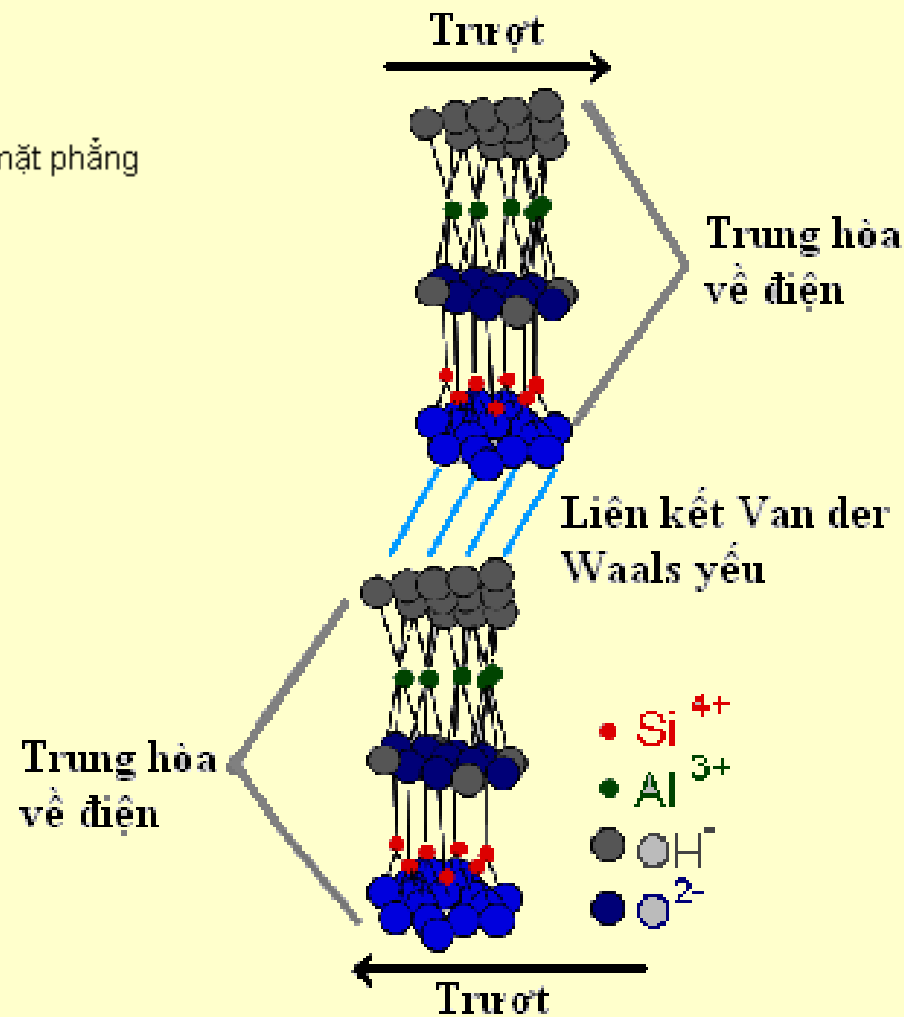
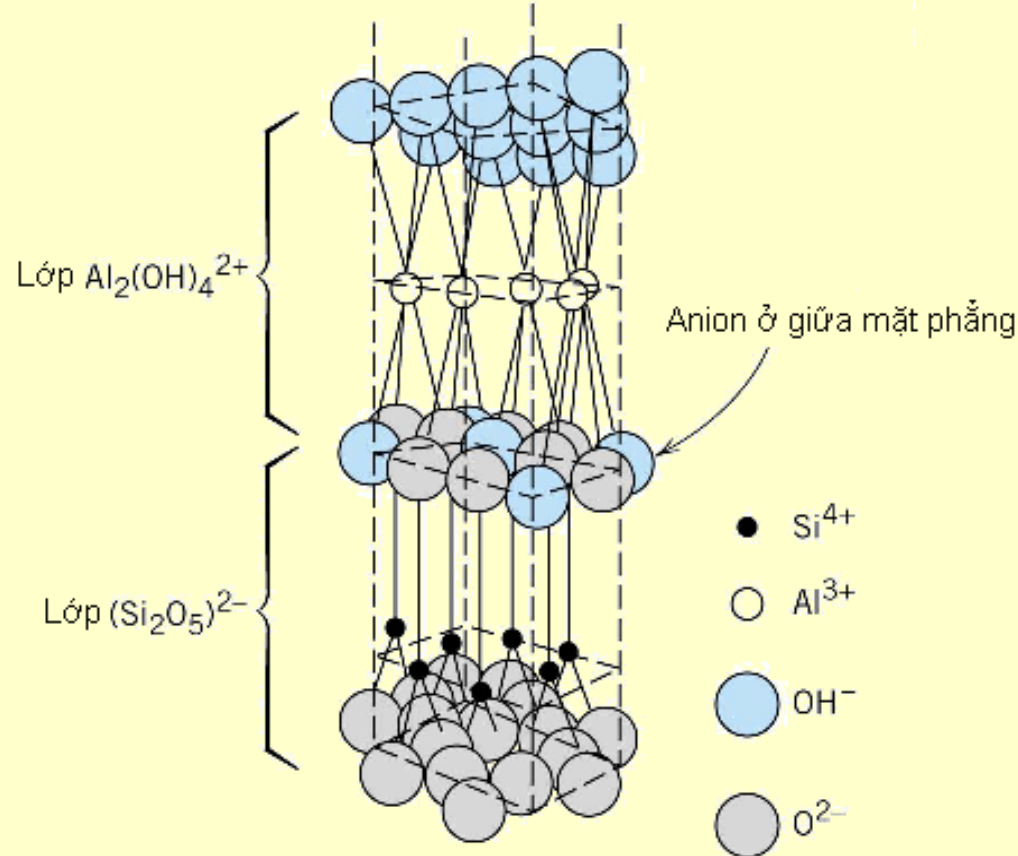
Ví dụ Forsterite (Mg_2SiO_4) tương đương với hai ion Mg^{2+} kết hợp với mỗi tứ diện SiO_4^{4-} sao cho mỗi ion Mg^{2+} có 6 oxy bao quanh gần nhất.

• Dạng ion $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ tạo thành khi hai tứ diện chia sẻ cùng một oxy (hình b).

Ví dụ Akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) là khoáng có hai ion Ca^{2+} và một ion Mg^{2+} kết hợp với mỗi đơn vị $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

4.4.3.2 Silicat dạng tấm

- Các cấu trúc dạng tấm hai chiều không gian có thể được tạo thành bằng cách chia sẻ 3 ion oxy của mỗi tứ diện SiO_4^{4-} (hình e).
- Mỗi đơn vị lặp lại của dạng tấm có công thức $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, các điện tích âm sẽ ở trên các ion oxy nằm ngoài mặt phẳng.
- Sự trung hòa điện được thiết lập bằng cách ghép với một cấu trúc tấm thứ hai có dư cation để tạo liên kết với các oxy của tấm Si_2O_5 .
- Các vật liệu như vậy gọi là silicat tấm, là các cấu trúc cơ bản đặc trưng của đất sét và các khoáng khác.
- Một trong những khoáng sét phổ biến nhất là cao lanh (kaolinite) có cấu trúc hai lớp silicat tương đối đơn giản.
- Đất sét cao lanh có công thức $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, trong đó lớp $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ được trung hòa điện bằng lớp $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$.
- Mặt phẳng ở giữa của các anion bao gồm các ion oxy từ lớp $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ và các ion OH^- từ lớp $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$.



- Liên kết giữa hai lớp là tương đối mạnh và thuộc loại liên kết trung gian giữa liên kết ion – liên kết cộng hóa trị.

- Giữa các lớp lân cận chỉ có liên kết yếu Van der Waals

→ khi thêm nước vào đất sét, các lớp có thể trượt lên nhau dọc theo liên kết Van der Waals → đất sét có tính dẻo.

- Các khoáng khác cũng có cấu trúc tấm như: talc $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$ và micas (ví dụ muscovite $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)

4.4.4 Phân loại vật liệu gốm trên cơ sở các ứng dụng của nó

