

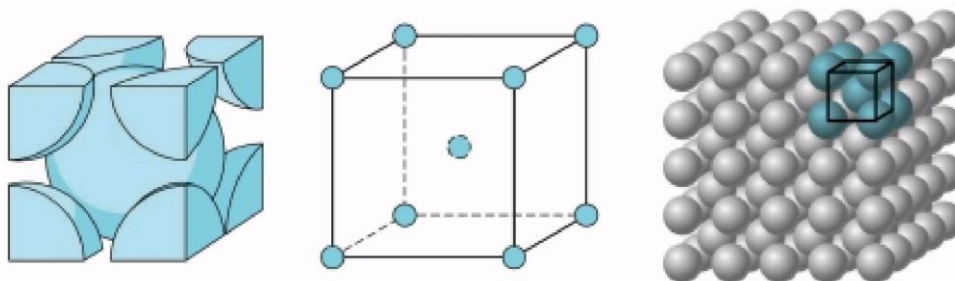
CHƯƠNG 4: CẤU TRÚC CỦA KIM LOẠI & HỢP KIM

4.1. Cấu trúc kim loại

Trong các kim loại, các kiểu mạng tinh thể đặc trưng và thường gặp nhất là:

- Lập phương tâm khối: **Bcc**: Body – centered cubic.
- Lập phương tâm mặt: **Fcc**: Face – centered cubic.
- Lục giác xếp chặt: **Hcp**: Hexagonal – close – packed.

4.1.1. Lập phương tâm khối: Bcc



a. Ô cơ sở

Hình lập phương cạnh a , 8 nguyên tử ở 8 góc, 1 nguyên tử ở tâm khối.

b. Số nguyên tử trong ô cơ sở, n

- Nguyên tử ở góc là chung của 8 ô cơ sở $\Rightarrow$ 1 ô có $1/8$ nguyên tử $\Rightarrow$ 8 góc có $8 \times 1/8$ nguyên tử.
- Nguyên tử ở tâm hoàn toàn thuộc một ô.

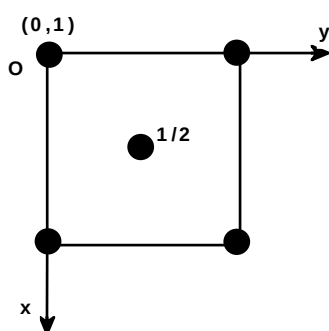
$$n = 1/8 \times 8 + 1 = 2 \text{ nguyên tử.}$$

c. Số sắp xếp K (Số lượng các nút bao quanh gần nhất (BQGN) hay số phối trí)

- Mỗi nguyên tử được BQGN bởi 8 nguyên tử với khoảng cách $\frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow K = 8$ (xét cho cả nguyên tử ở đỉnh và ở tâm).
- Mỗi nguyên tử còn được bao quanh bởi 6 nguyên tử khác với khoảng cách $a \Rightarrow$ có thể xem $K = 8 + 6$.

d. Khoảng cách hai nguyên tử gần nhất: $\frac{a\sqrt{3}}{2}$

e. Hình chiếu ô cơ sở trên mặt phẳng ngang



Biểu diễn hình chiếu ô cơ sở xuống mặt phẳng ngang xoy theo giá trị x , y và ghi tọa độ z bên cạnh các nút mạng.

f. Mật độ xếp

Do các nguyên tử được xem là hình cầu hoặc gần như hình cầu nên giữa chúng sẽ có khe hở. Để đánh giá mức độ sít chặt $\Rightarrow$ dùng mật độ xếp của mặt M_s và mật độ xếp thể tích M_v . Đó là tỷ số % diện tích (thể tích) của tất cả các nguyên tử trên 1 vùng cho trước và diện tích (thể tích) của vùng đó.

$$M_s = \frac{n_s \pi r^2}{S} \times 100 \% \quad M_v = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V} \times 100 \%$$

n_s : Số nguyên tử trên diện tích S của mặt đã cho.

n : Số nguyên tử / ô cơ sở,

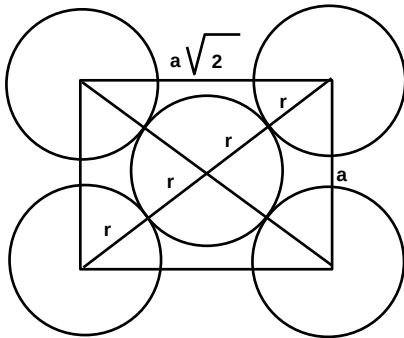
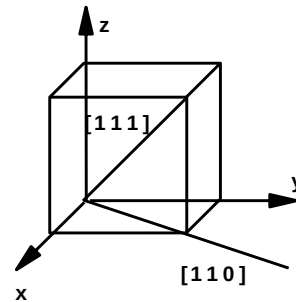
r : Bán kính nguyên tử.

V : Thể tích ô cơ sở.

Đối với Bcc: các nguyên tử chỉ tiếp xúc nhau theo phương $\langle 111 \rangle$

$$4r = a\sqrt{3} \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$M_v = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \times \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} \times 100 \% = 68 \%$$



Mặt có mật độ xếp lớn nhất là $\{110\}$ chứa phương $\langle 111 \rangle$

$$S = a^2 \sqrt{2} \quad r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Số nguyên tử trên mặt S

$$n_s = \frac{1}{4} \times 4 + 1 = 2 \text{ nguyên tử}$$

$$M_{s\{110\}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^2}{a^2 \sqrt{2}} \cdot 100 \% = 83,3 \%$$

g. Mật độ thẳng, mật độ phẳng, độ lặp lại

▪ Mật độ thẳng (linear density): LD = số nguyên tử trên đoạn thẳng / chiều dài đoạn thẳng (ngtu/cm)

▪ Mật độ phẳng (planar density): PD = số nguyên tử trên mặt phẳng S / diện tích mặt phẳng S (ngtu/cm²)

▪ Độ lặp lại (Repetition spacing) theo một phương: khoảng cách giữa các nguyên tử trên phương đó.

h. Khối lượng riêng (g/cm³)

$$d = m_0 / V_0 = \frac{n \frac{M}{AN}}{V} = \frac{n \cdot M}{AN \cdot V}$$

trong đó

m_0 : khối lượng 1 ô cơ sở, V : thể tích 1 ô cơ sở

n : số nguyên tử / 1 ô cơ sở

M : khối lượng nguyên tử (g/mol)

AN (số Avogadro): số nguyên tử / 1 mol = $6,02 \cdot 10^{23}$ (ngtu/mol)

i. Các kim loại có kiểu mạng Bcc là Fe_α, Cr, W, Mo, V, Li, Na, K...

4.1.2. Lập phương tâm mặt: Fcc

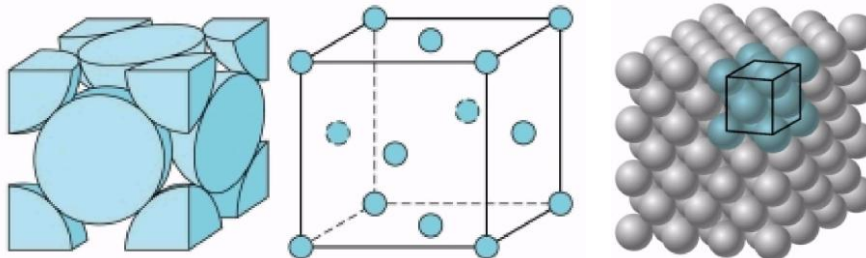
a. Ô cơ sở

Hình lập phương cạnh a , 8 nguyên tử ở 8 góc, 6 nguyên tử ở giữa các mặt.

b. Số nguyên tử / ô cơ sở

- 1 nguyên tử ở góc là của 8 ô $\Rightarrow$ 1 ô có $1/8$ nguyên tử, 8 góc có $1/8 \times 8$ nguyên tử.
- 1 nguyên tử ở mặt là của 2 ô $\Rightarrow$ 1 ô có $1/2$ nguyên tử, 6 mặt có $1/2 \times 6$ nguyên tử.

$$n = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ nguyên tử.}$$

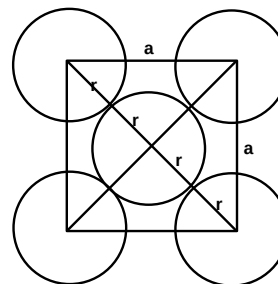
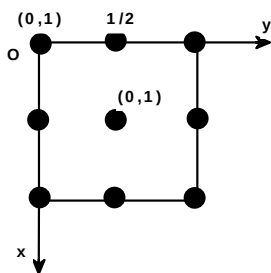


c. Số sắp xếp K

- Mỗi nguyên tử được BQGN bởi 12 nguyên tử với khoảng cách $\frac{a\sqrt{2}}{2} \Rightarrow K = 12$
- Đỉnh: cách đều 4 tâm của 3 mặt qua nó.
- Tâm: cách đều 4 đỉnh và 8 tâm của 2 ô cơ sở kế nhau.

d. Khoảng cách 2 nguyên tử gần nhất: $\frac{a\sqrt{2}}{2}$

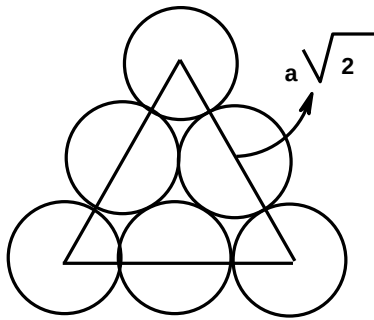
e. Hình chiếu ô cơ sở



f. Mật độ xếp

Các nguyên tử chỉ xếp sát chặt nhau trên $\{111\}$ và tiếp xúc nhau theo phương $\langle 110 \rangle$ nằm trên $\{111\}$. Do đó $4r = a\sqrt{2}$ và $r = a\sqrt{2}/4$

$$M_v = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \times \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} \times 100 \% = 74 \%$$



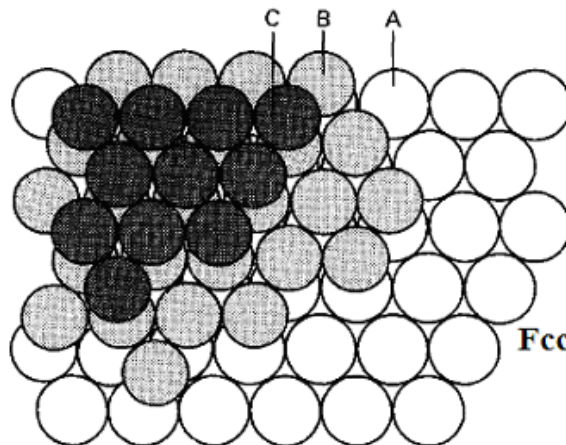
$$S_{(111)} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \times a\sqrt{2} \times \frac{1}{2} = \frac{a^2\sqrt{3}}{2}$$

$$n_{s(111)} = \frac{1}{6} \times 3 + \frac{1}{2} \times 3 = 2$$

$$M_{s(111)} = \frac{2\pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^2}{\frac{a^2\sqrt{3}}{2}} \times 100 \% = 91 \%$$

g. Cách sắp xếp nguyên tử trong Fcc

- Trong Fcc, thực chất là các lớp (111) xếp sát lên nhau.
 - Lớp I: Ký hiệu A.
 - Lớp II: Ký hiệu B xếp vào khe lõm lớp I.
Khoảng cách 2 khe cạnh nhau < 2r.
Khoảng cách 2 khe cách nhau = 2r.
 - Lớp III: Ký hiệu C: xếp vào khe lõm lớp II, tương ứng với khe còn chừa trống ở lớp I.
 - Lớp IV: lập lại như lớp I.
- ⇒ Ký hiệu trật tự sắp xếp của Fcc là ABCABC.



h. Kim loại có kiểu mạng Fcc là Fe_γ, Cu, Ni, Al, Pb

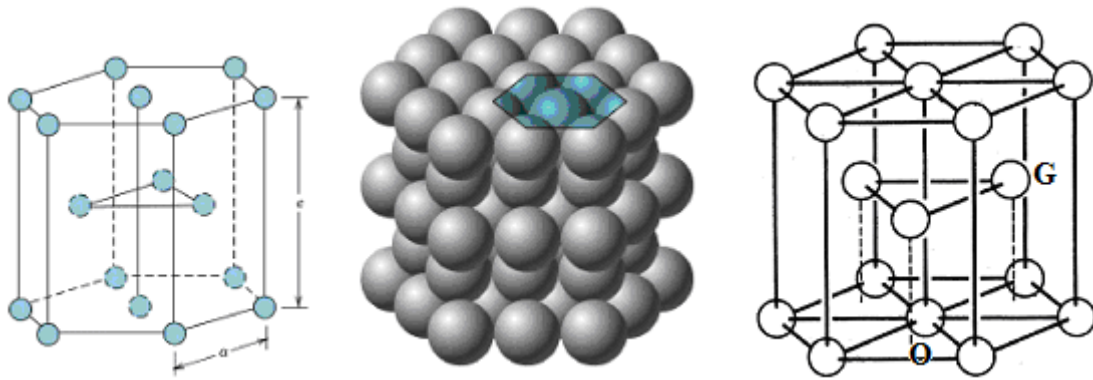
4.1.3. Lục giác xếp chặt: Hcp

a. Ô cơ sở:

Hình lăng trụ 6 cạnh có chiều cao c, đáy lục giác đều cạnh a. Có 12 nguyên tử ở góc, 2 nguyên tử ở tâm 2 mặt đáy và 3 nguyên tử ở tâm của 3 khối lăng trụ tam giác cách nhau.

b. Số nguyên tử / ô cơ sở:

$$n = \frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 3 = 6 \text{ nguyên tử.}$$

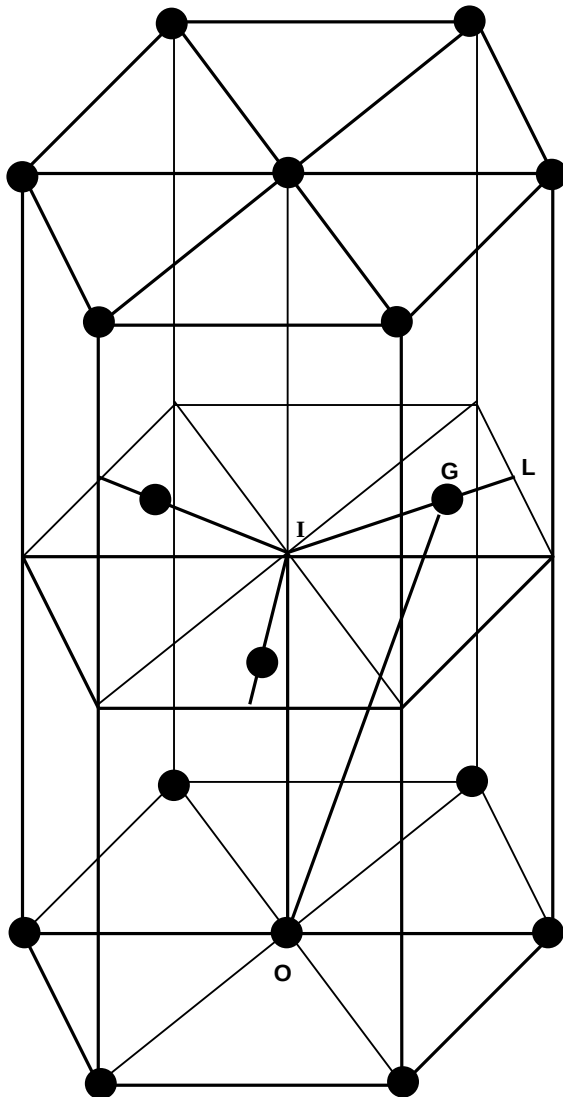


c. Mật độ xếp

Các nguyên tử xếp sát nhau theo mặt $\{0001\}$ và tiếp xúc nhau theo 2 phương.

▪ $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$: trục $x_1 \Rightarrow 2r = a \Rightarrow r = \frac{a}{2}$

▪ $G(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}) \Rightarrow OG \langle \bar{2}203 \rangle$



$$IG = \frac{2}{3} IL = \frac{2}{3} \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{a\sqrt{3}}{3}$$

$$OG = 2r = a$$

$$IO = \frac{c}{2}$$

$$IO^2 + IG^2 = OG^2 \Leftrightarrow \frac{c^2}{4} + \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2 = a^2$$

$$\frac{c^2}{4} = a^2 \left(1 - \frac{1}{3}\right) = \frac{2}{3}a^2 \Rightarrow c^2 = \frac{8}{3}a^2$$

$$c = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} \Rightarrow \frac{c}{a} \approx 1,633$$

Như vậy điều kiện xếp chặt các lớp $\{0001\}$ là

$$\frac{c}{a} \approx 1,633. \text{ Thực tế các lớp có thể xếp không}$$

hoàn toàn sát chặt nhau $\Rightarrow \frac{c}{a}$ có thể khác 1,633

do nguyên tử có thể ở dạng ellip.

Qui ước $\frac{c}{a} = 1,57 \div 1,64 \Rightarrow$ Mạng xếp chặt.

Ví dụ:	Kim loại	c/a	
	Be	1,57	xếp chặt
	Mg	1,62	
	Ca	1,64	
	Zn	1,86	không xếp chặt
	Cd	1,89	

$$n = 6 \quad V = \frac{6a^2\sqrt{3}}{4} \cdot c = \frac{6a^2\sqrt{3}}{4} \cdot a \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 3a^3\sqrt{2}$$

$$M_v = \frac{6 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{3a^3\sqrt{2}} \times 100\% = 74\%$$

$$S_{1\Delta} = \frac{a}{2} \times \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{a^2\sqrt{3}}{4} \Rightarrow S_{(0001)} = \frac{6a^2\sqrt{3}}{4}$$

$$n_s = \frac{1}{3} \times 6 + 1 = 3$$

$$r = \frac{a}{2}$$

$$\Rightarrow M_{(0001)} = \frac{3 \times \pi \left(\frac{a}{2}\right)^2}{6 \frac{a^2\sqrt{3}}{4}} \times 100\% = 91\%$$

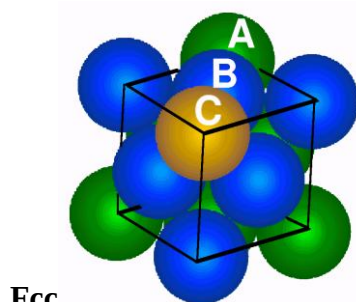
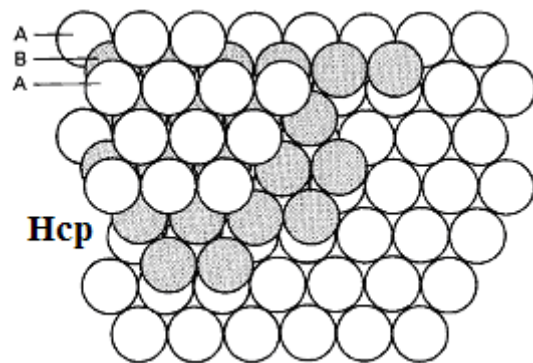
d. Cách sắp xếp nguyên tử trong Hcp

Thực chất là các lớp (0001) xếp sát lên nhau.

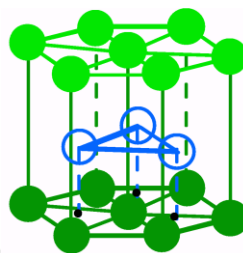
- Lớp I: ký hiệu A.
- Lớp II: ký hiệu B: xếp vào khe lõm lớp I.
- Lớp III: lặp lại lớp I.

⇒ Trật tự sắp xếp là ABAB.

Chú ý: Nếu lớp III xếp vào khe lõm lớp II nhưng không trùng với lớp I ⇒ Kiểu ABCABC ⇒ Fcc.

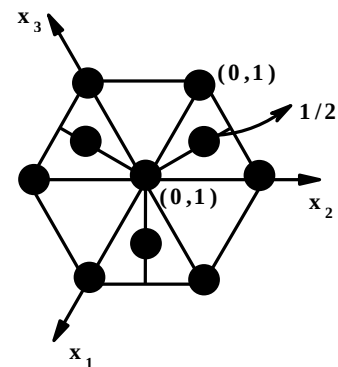


Fcc



Hcp

A sites
B sites
A sites



e. Hình chiếu trên mặt phẳng ngang

f. Số sắp xếp

- Mỗi nguyên tử bao quanh gần nhất bởi 12 nguyên tử với khoảng cách $a \Rightarrow K = 12$. (Nguyên tử ở tâm đáy có 6 nguyên tử xung quanh, 3 nguyên tử ở trên, 3 nguyên tử ở dưới).

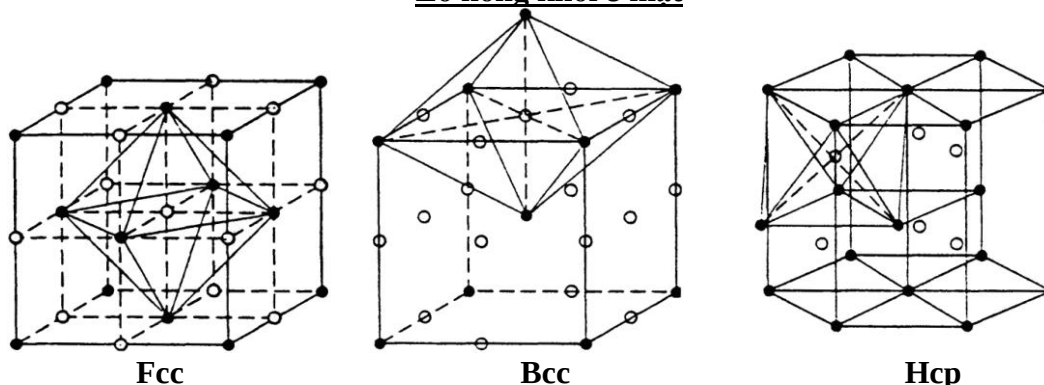
- Nếu $\frac{c}{a} \neq 1,633$ thì khoảng cách đến 3 nguyên tử phía trên và phía dưới sẽ khác khoảng cách đến các nguyên tử xung quanh nên $K = 6 + 6$.

g. Kim loại có kiểu mạng Hcp là Ca, Mg, Be, Co, Ti, Zn, Cd.

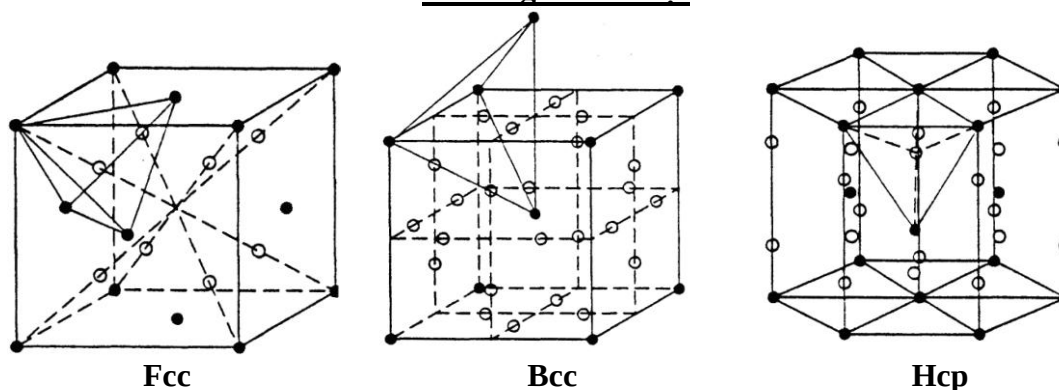
4.1.4. Lỗ hổng trong cấu trúc

Có hai loại lỗ hổng trong cấu trúc: Lỗ hổng khối 8 mặt (octahedral site) tạo bởi 6 nguyên tử và lỗ hổng khối 4 mặt (tetrahedral site) tạo bởi 4 nguyên tử. Ký hiệu vòng tròn màu trắng là tâm các lỗ hổng, vòng tròn màu đen là tâm các nguyên tử.

Lỗ hổng khối 8 mặt



Lỗ hổng khối 4 mặt



Cấu trúc	Lỗ hổng khối 4 mặt $r_{\text{lỗ}} / r_{\text{nguyên tử}}$	Lỗ hổng khối 8 mặt $r_{\text{lỗ}} / r_{\text{nguyên tử}}$	Số lỗ khối 4 mặt / ô	Số lỗ khối 8 mặt / ô
Bcc	0,291	0,155	12	6
Fcc	0,225	0,414	8	4
Hcp	0,225	0,414	12	6

4.2. Cấu trúc hợp kim

Khi cho các kim loại ở trạng thái lỏng hòa tan vào nhau hoặc với một vài á kim như: C, H, B, N, sau đó làm nguội trở về trạng thái rắn ta sẽ thu được hợp kim. Mỗi kim loại gọi là một nguyên, ví dụ hợp kim hai nguyên Pb – Sn, hợp kim ba nguyên Ag – Au – Cu.

Tùy thuộc vào bản chất các nguyên tố và những điều kiện bên ngoài mà hợp kim có thể tạo ra hai loại pha khác nhau: dung dịch rắn và pha trung gian.

4.2.1. Dung dịch rắn

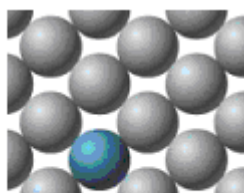
4.2.1.1. Tính chất chung

- Trong dung dịch rắn, nguyên tố có lượng chứa nhiều hơn gọi là nguyên tố dung môi, các nguyên tố khác là nguyên tố hòa tan.

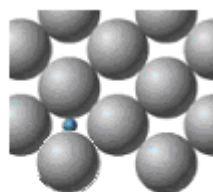
- B hòa tan trong A thì ký hiệu là A(B) hoặc dùng $\alpha, \beta, \gamma \dots$
- Mạng tinh thể của dung dịch rắn giống với kiểu mạng của nguyên tố dung môi.
- Sự sắp xếp của B trong A nói chung là không có quy luật, trong một số điều kiện nhất định, sự sắp xếp này trở nên có quy luật tạo dung dịch rắn có trật tự.
- Mỗi liên kết trong dung dịch rắn là liên kết kim loại như trong nguyên tố dung môi.

4.2.1.2. Phân loại:

- Dung dịch rắn xen kẽ: nguyên tử của nguyên tố hòa tan chen vào nằm ở các lỗ hổng 4 mặt hoặc 8 mặt trong mạng tinh thể của nguyên tố dung môi.
- Dung dịch rắn thay thế: nguyên tử của nguyên tố hòa tan thay thế nguyên tử của nguyên tố dung môi ở các nút mạng.



Dung dịch rắn thay thế



Dung dịch rắn xen kẽ

4.2.1.3. Mức độ hòa tan:

- Dung dịch rắn hòa tan vô hạn: B hòa tan trong A với lượng bất kỳ.
- Dung dịch rắn hòa tan có hạn: B chỉ hòa tan trong A đến một giới hạn.

4.2.1.4. Dung dịch rắn xen kẽ

Nói chung để tạo dung dịch rắn xen kẽ thì nguyên tử của nguyên tố hòa tan phải nhỏ hơn đáng kể nguyên tử của nguyên tố dung môi (về đường kính). Ngoài ra kích thước của nguyên tử hòa tan phải nhỏ hơn hoặc bằng kích thước lỗ hổng trong mạng tinh thể của dung môi. Tuy nhiên do nguyên tử không phải là một hình cầu như giả thiết, nên trong một số trường hợp, dung dịch rắn xen kẽ vẫn được tạo thành dù kích thước nguyên tử hòa tan lớn hơn kích thước lỗ hổng.

Ví dụ bán kính $r(\text{C}) = 0,077 \text{ nm}$ và $r(\text{Fe}) = 0,124 \text{ nm}$ trong cấu trúc Bcc.

Tỷ số $r(\text{C}) / r(\text{Fe}) = 0,077 / 0,124 = 0,62$. Tuy nhiên tỉ số giữa kích thước lỗ hổng và bán kính nguyên tử trong mạng Bcc là $k / r \leq 0,155$ đối với lỗ hổng 8 mặt và $k / r \leq 0,291$ đối với lỗ hổng 4 mặt. Như vậy theo lý thuyết thì cacbon không thể tạo dung dịch rắn xen kẽ với Fe được vì có kích thước lớn hơn kích thước lỗ hổng. Điều này trái với thực tế (sự tồn tại của gang, thép), đó là do trong lý thuyết chúng ta đã giả sử các nguyên tử có dạng cầu.

Khi tạo dung dịch rắn xen kẽ thì số nguyên tử / ô cơ sở sẽ tăng lên nhưng kiểu mạng tinh thể của dung môi không thay đổi.

Số lượng các lỗ hổng trong mạng là có giới hạn, vì vậy dung dịch rắn xen kẽ luôn luôn là dung dịch rắn hòa tan có hạn.

4.2.1.5. Dung dịch rắn thay thế

Theo quy tắc Hume – Rothery, để tạo dung dịch rắn thay thế thì các điều kiện sau đây phải được thỏa mãn:

- Chênh lệch đường kính giữa nguyên tử dung môi và nguyên tử hòa tan phải $< 15\%$.
- Độ âm điện của hai nguyên tố phải xấp xỉ nhau.

c. Hóa trị của hai nguyên tố phải giống nhau.

d. Cấu trúc tinh thể của hai nguyên tố phải giống nhau.

Điều kiện d chỉ áp dụng khi muốn tạo dung dịch rắn hòa tan vô hạn. Điều kiện này có thể bỏ qua khi tạo dung dịch rắn loãng (hàm lượng nguyên tố hòa tan rất nhỏ).

Ví dụ: $r(\text{Ni}) = 0,128 \text{ nm}$, $r(\text{Cu}) = 0,125 \text{ nm}$, $\Delta d = 2,4\%$. Ngoài ra độ âm điện của Cu là 1,9 và của Ni là 1,8. Hóa trị của Cu là +1, +2, còn của Ni là +2. Cả Cu và Ni đều có cấu trúc Fcc. Cả 4 điều kiện đều thỏa nên Cu – Ni có thể tạo dung dịch rắn thay thế hòa tan vô hạn.

4.2.2. Pha trung gian

Mạng tinh thể của pha trung gian khác với mạng tinh thể các nguyên tố tạo thành. Cấu trúc của các pha trung gian phụ thuộc vào kích thước nguyên tử, hóa trị và vị trí của nguyên tố trong bảng phân loại tuần hoàn.

4.2.2.1. Hợp chất hóa học hóa trị thường

Tạo thành giữa các nguyên tử khác loại theo một tỷ lệ nhất định với dạng liên kết chủ yếu là ion hoặc cộng hóa trị.

Ví dụ: Mg_2Cu : liên kết cộng hóa trị: pha có đặc tính kim loại.

MgCl_2 : liên kết ion: pha có đặc tính một muối.

Trong tinh thể của hợp chất hóa học, các nguyên tử khác loại sắp xếp xen lẫn nhau theo một trật tự nhất định tạo thành mạng tinh thể riêng của hợp chất hóa học.

Ví dụ: Mg_2Pb có kiểu mạng CaF_2 nhưng MgS có kiểu mạng của NaCl .

4.2.2.2. Pha xen kẽ

Các á kim như: C, H, B, N khi tạo hợp kim với các kim loại chuyển tiếp có thể tạo dung dịch rắn xen kẽ, nhưng cũng có thể tạo ra các pha trung gian có kiểu mạng tinh thể khác với kiểu mạng của dung môi (kim loại).

Khi $d(\text{á kim}) / d(\text{kim loại}) < 0,59$ thì các á kim sẽ nằm trong lỗ hổng của mạng tinh thể kim loại, vì vậy pha trung gian được gọi là pha xen kẽ và có công thức phổ biến là MX , MX_2 .

Ví dụ Zr có cấu trúc Bcc nhưng ZrH , ZrH_2 có cấu trúc Fcc.

Mặc dù % á kim tương đối lớn, nhưng các pha xen kẽ đều mang tính kim loại (có ánh kim, dẫn điện, nhiệt tốt), có nhiệt độ nóng chảy và độ cứng cao.

4.2.2.3. Pha điện tử

a. Nồng độ điện tử: số e^- hóa trị tính cho một nguyên tử, ký hiệu C_{dt}

▪ Kim loại nguyên chất: $C_{dt} = \text{hóa trị kim loại}$

▪ Hợp chất: $C_{dt} = \sum v_i x_i$

(v_i : Hóa trị nguyên tố i, x_i : phần nguyên tử nguyên tố i)

b. Pha điện tử:

Khi Cu, Ag, Au tạo hợp kim 2 nguyên với kim loại khác sẽ tạo ra các pha có kiểu mạng nhất định khi tăng thành phần cấu tử thứ hai.

Trong hệ Cu- Zn, người ta thấy khi % Zn tăng lên sẽ tạo các pha khác nhau

Pha α (< 50% Zn) tạo dung dịch rắn thay thế có kiểu mạng của Cu

Pha β (50% Zn) tạo pha CuZn

Pha γ (61% Zn) tạo pha Cu_5Zn_8

Pha ε (75% Zn)

tạo pha CuZn_3

Xem Cu có hóa trị 1, Zn có hóa trị 2 thì nồng độ điện tử

$$C_{dt}(\text{CuZn}) = \frac{1 \times 1 + 2 \times 1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$C_{dt}(\text{Cu}_5\text{Zn}_8) = \frac{1 \times 5 + 2 \times 8}{13} = \frac{21}{13}$$

$$C_{dt}(\text{CuZn}_3) = \frac{1 \times 1 + 2 \times 3}{4} = \frac{7}{4}$$

Khi nghiên cứu các pha tạo thành trong hàng loạt hệ khác, người ta thấy rằng chúng cũng tồn tại với các C_{dt} $3/2$, $21/13$, $7/4$ và có kiểu mạng của pha β , γ , ε như trong hệ Cu-Zn. Sự tồn tại các pha này có liên quan đến trị số nồng độ điện tử nên được gọi là pha điện tử. Các pha điện tử còn được tạo thành trong hệ kim loại chuyển tiếp nếu xem các kim loại này có hóa trị = 0.