## Kristalinė metalų sandara. Kristalinės sandaros defektai. Polimorfizmas. Lydinių kristalizacija

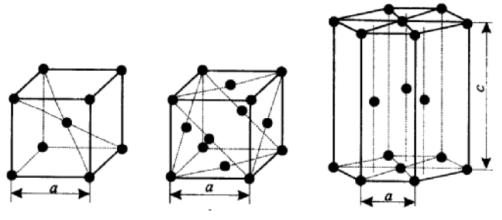
Metalais vadinami cheminius elementus ir sudėtingus jų lydinius (jų lydinius su nemetalais), kurie pasižymi tam tikromis būdingomis savybėmis, kurios vadinamos metališkomis. Metališkos savybės: elektros ir šilumos laidumas, plastiškumas ir kalumas, būdingas lūžio blizgesys, kristalinė sandara, didėjanti elektrinė varža kylant temperatūrai. Dėl įvairių priemaišų gali pasikeisti kai kurios savybės. Pvz.: sulydžius plastišką geležį su daugiau kaip 2 proc. anglies, gaunamas nekalus lydinys – ketus.

Naudojami metalai skirstomi į juoduosius ir spalvotuosius metalus ar lydinius. Juodieji metalai – tai plienas, ketus, techninė geležis ir ferolydiniai. Spalvotieji metalai ir jų lydiniai – varis, auksas, aliuminis ir kt.

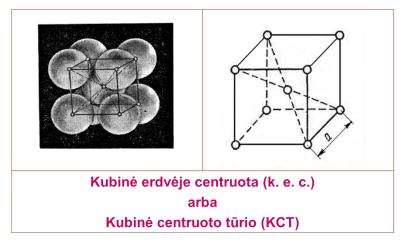
Taip pat metalai skirstomi: lengvieji (tankis mažesnis nei 3.5 g/cm³) ir sunkieji metalai (tankis didesnis nei 3.5 g/cm³), taurieji metalai (auksas, sidabras, platina) ir retieji metalai (lantanoidai ir kt.)

*Kristalinė metalų sandara.* Visos medžiagos skirstomos į dvi grupes: 1 grupė – amorfinės medžiagos, kurių atomai erdvėje išsidėstę chaotiškai, pvz.: stiklas ar derva; 2 grupė – kristalinės medžiagos, kurių atomai erdvėje išsidėstę tam tikra tvarka ir sudaro taisyklingus geometrinius geometrinius kūnus, pvz.: kvarcas.

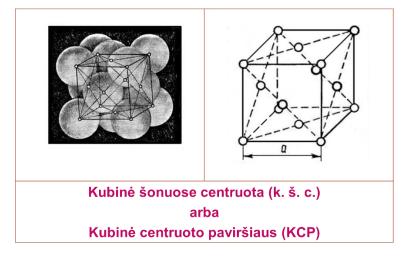
Visi metalai yra kristalinės sandaros. Kristalinėse medžiagose atomai, jonai arba molekulės yra išsidėstę tam tikra pasikartojančia tvarka. Metalų kristaluose periodine tvarka išsidėsto teigiami jonai - atomai, netekę valentinių elektronų. Erdvinis tinklelis, kurį sudaro susikertančios linijos, išvestos per atomų (jonų) centrus, yra vadinamas erdvine kristaline gardele. Gamtoje yra 14 pagrindinių erdvinių kristalinių gardelių tipų. Gardelės skiriasi atomų išdėstymo kampai ir atstumais tarp atomų. Mažiausias erdvinės gardelės elementas, pagal kurį galime spręsti, kokia tvarka yra išsidėstę atomai erdvinėje gardelėje, yra vadinamas elementaria kristaline gardele arba narveliu. Metalų erdvinėse gardelėse atomai dažniausiai išsidėsto pagal kubinės centratūrės (KCT), kubinės centrašonės (KCŠ) arba heksagoninės (H) elementarių gardelių schemas. Atstumai tarp gardelėje esančių atomų vadinami gardelės parametrais (a, b, c).



Kubinės centruotojo tūrio gardelės elementariajame narvelyje aštuoni atomai kubo viršūnėse, o vienas atomas – narvelio centre. Pavyzdžiui, KCT kristalinės gardelės turi  $Fe_{\alpha}$  (geležis kambario temperatūroje), Cr, W, V,  $Ti_{\beta}$ ,

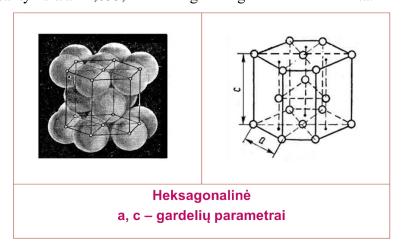


Kubinės centruotojo paviršiaus kristalinės gardelės elementariame narvelyje aštuoni atomai yra išsidėstę kubo viršūnėse, o šeši atomai – kubo šonuose. Tokią kristalinę gardelę turi taurieji ir sunkieji metalai – Feγ (geležis aukštesnėje nei 911°C temperatūroje (virš G taško)), Al, Cu, Ni, Ag, Au,



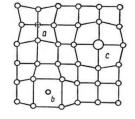
H - Zn, Cd ir kt. jei heksagoninės gardelės aukščio c ir pagrindo kraštinės a santykis c/a = 1,633, tai heksagonine gardele vadinama sutankinta (HS). Tai reiškia, kad prizmės bazinių plokštumų atomai

liečiasi su prizmės viduje esančiais atomais. Sutankintą heksagoninę gardelė turi Mg, Be, Ti $_{\alpha}$ , Co $_{\alpha}$ . Jei santykis c/a >1,633, tai heksagoninė gardelė nesutankinta.



Kristalinės sandaros defektai. Tobulų kristalinių gardelių pasitaiko tik labai mažuose tūriuose. Kristalizuojantis išlydytam metalui taisyklinga sandara išardoma. Atsiranda kristalinės sandaros defektai: atskyrų kristalinės gardelės mazgų, neužimtų atomų (vakansijų, dvigubų vakansijų), įsiterpusių atomų: atomų poslinkių; gardelės mazguose pagrindinio metalo atomus pakeičia priemaišų atomai.

Kristalinės sandaros defektai gali būti taškiniai, linijiniai, paviršiniai ir mikrotūriniai. Taškinių defektų grupei priklauso vakansijos (gardelės mazgai, kuriuose trūksta atomų) ir dislokuoti (tarpmazginiai) atomai. Skirtingose temperatūrose metalų kristaluose yra skirtinga vakansijų ir tarpmazginių atomų koncentracija. Taškiniai defektai iškraipo kristalinę gardelę. Dėl to jie keičia metalų fizikines savybes, pavyzdžiui, padidina elektrinę varžą. Tik labai didelės jų koncentracijos, susidarančios veikiant radiacijai, sumažina metalų plastiškumą bei keičia kitas mechanines savybes. Veikiami temperatūros, taškiniai defektai keičia savo vietas kristalinėje gardelėje, todėl jų dėka metaluose vyksta difuziniai procesai.



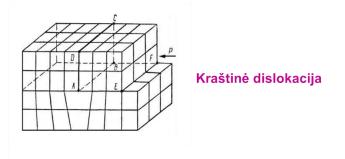
a – vakansijos

b – įsiterpę atomai

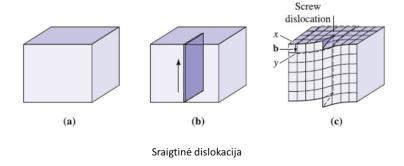
c – priemaišiniai atomai

Svarbiausi linijiniai defektai yra dislokacijos. Tai linijiniai kristalinės gardelės iškraipymai. Sąlygiškai dislokacijos skirstomos į tiesines ir sraigtines. Supratimą apie tiesinę dislokaciją galima susidaryti įsivaizduojant, kad į taisyklingą kristalinę gardelę įsiterpę papildoma kristalinė plokštuma, kuri baigiasi kristalo viduje. Ten, kur ši plokštuma baigiasi, kristalinė gardelė išsikraipo, t.y. susidaro

tiesinė dislokacija. Sraigtinė dislokacija susidaro tada, kai lygiagrečios kristalografinės plokštumos persistumia taip, kad kristalinė gardelė išsikraipo pagal sraigtinę linija.



Sraigtinė dislokacija susidaro tada, kai lygiagrečios kristalografinės plokštumos persistumia taip, kad kristalinė gardelė išsikraipo pagal sraigtinę liniją. Dislokacijos metaluose susidaro kristalizacijos metu bei auštant sukietėjusiam metalui fazinių virsmų metu. Daug dislokacijų susidaro grūdinant ir plastiškai deformuojant metalus, ypač deformuojant juos šaltoje būklėje. Dislokacijos gali susidaryti susitelkiant vakansijoms.

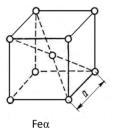


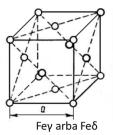
Pagrindiniai paviršiniai defektai yra klojimo defektai, dislokacijų sienutės, struktūros grūdų, jų blokų ir fazių ribos. Erdvinėje kristalinėje gardelėje kristalografinės plokštumos su vienodai jose išsidėsčiusiais atomais kartojasi tam tikra tvarka. Jei šis periodiškumas sutrinka, pavyzdžiui trūksta plokštumos ir susidaro išsidėstymo nenuoseklumas, tai turime klojimo defektą, vadinamą pašalinimo defektu. Jei įsiterpia papildoma kristalografinė plokštuma, tai turime klojimo defektą, vadinamą įsiterpimo defektu. Klojimo defektų vaidmuo plastinės deformacijos procese ir jų įtaka metalų mechaninėms savybėms analogiški kaip dislokacijų. Zonos, kuriose vieno bloko kristalografinės plokštumos suauga su kito bloko kristalografinėmis plokštumomis, turi netaisyklingą kristalinę sandara ir yra vadinamos blokų (subgrūdų) ribomis. Faktiškai šias ribas sudaro dislokacijų sienutės.

Mikrotūriniai defektai – vakansijų sankaupos arba mikroporos.

*Polimorfizmas*. Alotropija-polimorfizmas – tai daugelio metalų (Fe, Co, Ti, Sn, Mn ir kt.) savybė skirtingose temperatūrose arba esant skirtingam slėgiui turėti skirtingas kristalines gardeles. Temperatūros, kuriose keičiasi kristalinės gardelės, vadinamos alotropinių virsmų temperatūromis.

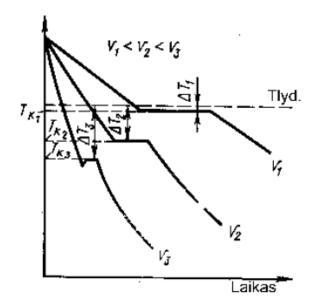
Metalų alotropinės atmainos (modifikacijos) žymimos graikiškomis raidėmis  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ir t.t. Raide  $\alpha$  žymima modifikacija, egzistuojanti žemiausioje temperatūroje. Pavyzdžiui, geležis žemiau 910° C turi K 8 gardelę (Fe $\alpha$ ), 910–1392° C temperatūrų intervale – K 12 gardelę (Fe $\gamma$ ), 1392–1539° C temperatūrų intervale – vėl K 8 gardelę (Fe $\alpha$  arba Fe $\delta$ ). Grynų metalų alotropiniai virsmai vyksta pastovioje temperatūroje. To paties metalo skirtingos alotropinės atmainos turi skirtingas fizikines, chemines bei mechanines savybes.





## Metalų kristalizacija

Metalų kristalizacija vadinamas skysto metalo kietėjimo procesas. Kristalizacijos priežastis yra metalų tendencija turėti mažiausią termodinaminį potencialą, kuris vadinamas laisvąja energija F. Kylant temperatūrai, skysto ir sukietėjusio metalo laisvosios energijos mažėja. Temperatūra t, kurioje skysto ir sukietėjusio metalo laisvosios energijos susilygina, vadinama pusiausvyrine arba teorine kristalizacijos temperatūra. Kad prasidėtų kristalizacija, metalą būtina peraušinti žemiau šios temperatūros, nes tik tada kieto metalo laisvoji energija bus mažesnė negu skysto metalo. Skirtumas tarp teorinės ir faktinės t<sub>k</sub> kristalizacijos temperatūrų vadinamas peraušinimo laipsniu. Gryni metalai kristalizuojasi pastovioje temperatūroje. Metalo aušimo kreivėje kristalizacija atspindi horizontalus laiptelis. Iš paveikslo matyti, kad didėjant metalo aušimo greičiui, žemėja jo faktinė kristalizacijos temperatūra t<sub>k</sub> bei didėja peraušimo laipsnis Δt.



Gryno metalo kristalizacijos. Temperatūros (t<sub>k</sub>) priklausomybė nuo aušimo greičio (V): V1<V2<V3

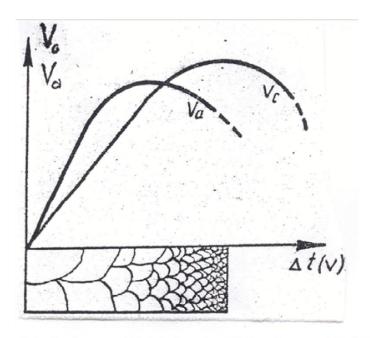
Kristalizacijos eigoje skystame metale vyksta du procesai: kristalizacijos centrų susidarymas ir kristalų augimas. Abu procesai vyksta lygiagrečiai iki kristalizacijos pabaigos (1.7 pav.).

Savaiminiais kristalizacijos centrais tampa skysto metalo mikrotūriai su taisyklingu atomų išsidėstymu, t.y. tokiu pat kaip šio metalo kristalinėje gardelėje. Tokios taisyklingos atomų grupuotės susidaro peraušintame metale. Ne visos jos tampa kristalizacijos centrais. Labai maži taisyklingai išsidėsčiusių atomų deriniai yra nepatvarūs, t.y. tik ką susidarę jie tuojau pat suyra. Stambesni tampa kristalizacijos centrais. Mažiausios užuomazgos, galinčios tapti kristalizacijos centrų, skersmuo yra vadinamas kritiniu užuomazgos skersmeniu. Didėjant metalo peraušinimo laipsniui, kritinės užuomazgos skersmuo mažėja, t.y. mažesnės užuomazgos tampa kristalizacijos centrais.

Kristalai auga prie kristalizacijos centrų prisijungiant skystos fazės atomams. Kristalizacijos pradžioje kristalai skystoje fazėje auga laisvai, todėl jų forma būna taisyklinga. Toliau augdami kristalai susiduria. Tada jų augimas tęsiasi tik skystosios fazės kryptimi. Dėl to kristalų forma tampa netaisyklinga. Tokie kristalai vadinami kristalitais arba grūdais.



Sukietėjusio metalo struktūros grūdelių dydis priklauso nuo metalo peraušinimo laipsnio, kuris savo ruoštu priklauso nuo metalo aušimo greičio. Didėjant skysto metalo peraušinimo laipsniui, jame susidaro daug kristalizacijos centrų. Dėl to susidaro smulkiagrūdė struktūra. Esant maam peraušinimo laipsniui, kristalizacijos centrų susidaro mažai, tačiau jie intensyviai auga, todėl susidaro stambiagrūdė struktūra.



Kristalizacijos centrų  $(V_c)$ , kristalų augimo  $(V_a)$  ir struktūros grūdelių dydžio priklausomybė nuo metalo peraušinimo laipsnio  $(\Delta t)$  ir aušinimo greičio (V).

Visomis kryptimis vienodai kristalai auga tik grynuose metaluose, jiems auštant labai lėtai. Metalai, kurie išlydyti greitai aušta, jų kristalizacija dažniausiai būna dendritinė. Jos esmė yra ta, kad kristalizacijos centras ne visomis kryptimis auga vienodai intensyviai. Intensyviausiai jis auga kryptimis, statmenomis tankiausiai atomų užpildytoms kristalografinėms plokštumoms. Dėl to šiomis kryptimis susidaro būsimųjų kristalų stiebai - pirmos eilės ašys. Toliau ant pirmos eilės dendrito ašių pradeda augti antros eilės ašys, ant pastarųjų - trečiosios eilės ašys ir t.t. Taip susiformuoja šakotos formos kristalitas, vadinamas dendritu. Dendritinę kristalizaciją skatina ir skystame metale esančios priemaišos. Dendritinė struktūros grūdelių sandara greitai matoma stebint lietų metalų struktūrą pro mikroskopą.

