

Содержание

| | |
|--|----|
| Введение..... | 4 |
| 1. Цель работы..... | 5 |
| 2. Задачи работы..... | 5 |
| 3. Теоретическая часть..... | 5 |
| 3.1. Общие сведения о кристаллизации..... | 5 |
| 3.2. Параметры кристаллизации..... | 7 |
| 3.3. Условия получения мелкозернистой структуры.... | 10 |
| 3.4. Дендритная кристаллизация и строение стального слитка | 11 |
| 3.4.1. Строение стального слитка, полученного в изложнице при равновесной кристаллизации..... | 12 |
| 3.4.2. Строение отливок, полученных методом направленной кристаллизации..... | 13 |
| 3.4.3. Кристаллизация жидкого металла при воздействии ультразвука..... | 13 |
| 3.5. Кристаллизация солей..... | 15 |
| 4. Практическая часть..... | 18 |
| 4.1. Меры безопасности при выполнении работы..... | 18 |
| 4.2. Оборудование и материалы..... | 18 |
| 4.3. Последовательность выполнения работы..... | 19 |
| Критерии результативности работы..... | 20 |
| Требования к содержанию и оформлению отчёта..... | 20 |
| Контрольные вопросы..... | 20 |
| Список литературы..... | 21 |
| Приложение. Тесты для самоконтроля..... | 22 |

Введение

Кристаллизация является одним из важнейших способов получения металлических сплавов. Кроме того, при кристаллизации, изменяя режимы охлаждения жидкого расплава или воздействуя на него специальными методами (ультразвуком, магнитным полем и др.), можно получать различную структуру и свойства литых деталей.

При выполнении лабораторной работы у студента формируются профессиональные компетенции – способность использовать условия кристаллизации для получения необходимой структуры и свойств конструкционных материалов.

Выполнив лабораторную работу, студент должен:

• **знать:**

- теоретические предпосылки перехода веществ из жидкого в твёрдое состояние;

- параметры кристаллизации и их влияние на форму и размеры образующихся кристаллов;

- о процессах кристаллизации при использовании модификаторов и воздействии ультразвуком;

• **уметь** применять условия кристаллизации для получения необходимой структуры для достижения требуемых механических и технологических свойств;

• **иметь навыки** распознавания типа получаемой структуры металлов и солей после кристаллизации.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СОЛЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

1. Цель работы – сформировать знания об основных закономерностях процесса кристаллизации металлических материалов.

2. Задачи работы:

- изучить процесс формирования структуры литых деталей при различных режимах охлаждения из жидкого состояния;
- установить влияние скорости охлаждения, введения модификаторов и различных обработок на структуру отливок.

3. Теоретическая часть

3.1. Общие сведения о кристаллизации

Любое вещество в зависимости от температуры может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом, жидком и газообразном. Переход из одного состояния в другое происходит при определённой температуре, называемой соответственно температурой плавления, кристаллизации и кипения (сублимации). Переход металла из жидкого состояния в твёрдое, при определённой температуре, называется *кристаллизацией* [1, С. 36]. Из этого определения следует, что кристаллизация является фазовым превращением. Поэтому кристаллизация, как и всякое фазовое превращение, происходит самопроизвольно, если при этом свободная энергия понижается [2, С. 39]. С изменением температуры свободная энергия для жидкого и твёрдого состояния изменяется по-разному (рис. 2.1). Согласно приведённой схеме при температуре, равной t_T жидкая и твёрдая фазы имеют одинаковую свободную энергию ($F_{ж}=F_{т}$). Это означает, что металл в обоих состояниях находится в равновесии и поэтому обе фазы могут существовать одновременно. Температура, при которой свободные энергии вещества в жидком и твёрдом состояниях равны, называется *теоретической (равновесной) температурой кристаллизации* (t_T). Для начала кристаллизации необходимо,

чтобы свободная энергия твердой фазы стала меньше свободной энергии жидкой ($F_T < F_J$). При этом произойдет самопроизвольное уменьшение энергии на величину ΔF .

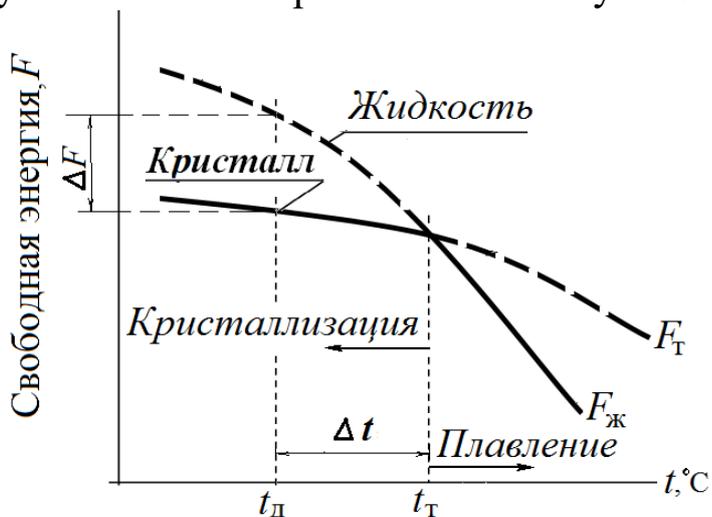


Рис. 2.1. Зависимость свободной энергии жидкого и твердого состояний вещества от температуры

температурами кристаллизации называется *степенью переохлаждения*: $\Delta t = t_T - t_d$. Степень переохлаждения зависит от природы металла и от его чистоты (примесей) и скорости охлаждения. Чем чище жидкий металл, тем он более склонен к переохлаждению. Для большинства металлов степень переохлаждения при кристаллизации в производственных условиях колеблется от 10 до 30 °С [3, С. 33; 4, С. 70]. При больших скоростях охлаждения металла малого объёма (в виде капли или тонкой плёнки) она может достигать сотен градусов.

Процесс кристаллизации можно описать с помощью кривых охлаждения, экспериментально построенных в координатах «время – температура» (рис. 2.2). В начале охлаждения расплавленного металла сопровождается плавным понижением температуры. При достижении температуры затвердевания t_d чистых металлов на кривых охлаждения наблюдается горизонтальная площадка. Это объясняется тем, что перегруппировка атомов при формировании кристаллической решетки идёт с выделением *скрытой теплоты кристаллизации*. Выделяющееся при кристаллизации тепло компенсирует рассеивание теплоты в пространство при охлаждении, и поэтому температура остаётся постоянной. После окончания кристаллизации (конец горизонтального участка кривой охлаждения) металл охлаждается в твёрдом состоянии с плавным снижением температуры.

Температура, при которой начинается кристаллизация, называется *фактической температурой кристаллизации* [3, С. 40].

Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации называется *переохлаждением*. Разность между теоретической и фактической (действительной) t_d температурами кристаллизации называется *сте-*

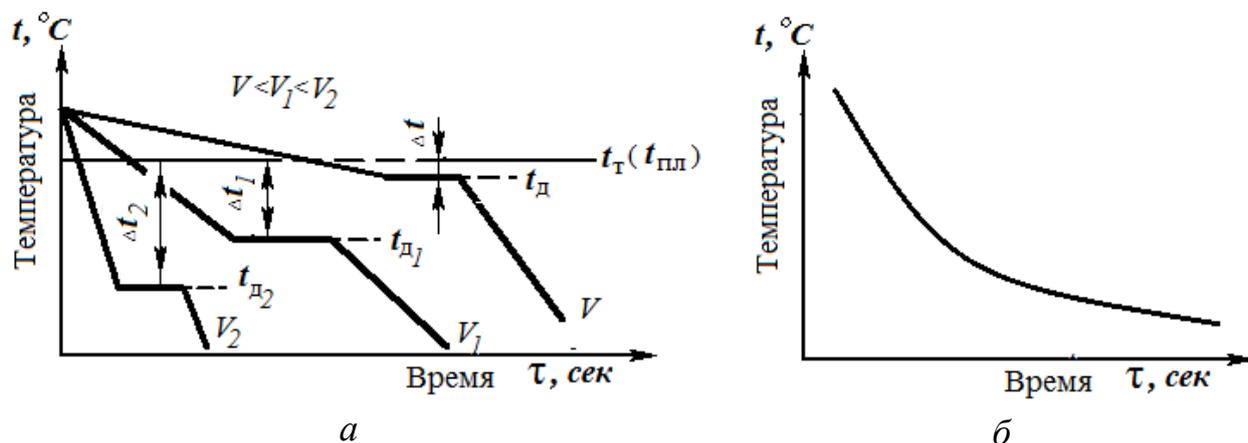


Рис. 2.2. Кривые охлаждения, полученные при кристаллизации чистых металлов (а) и аморфных веществ (б)

На температуру начала кристаллизации значительное влияние оказывает степень переохлаждения (скорость охлаждения). Теоретический, т. е. идеальный процесс кристаллизации металла без переохлаждения протекает при температуре t_T , совпадающей с температурой плавления $t_{пл}$. При медленном охлаждении, со скоростью V степень переохлаждения Δt мала и кристаллизация протекает при температуре $t_д$, близкой к равновесной. При повышении скорости охлаждения до V_1 и V_2 степень переохлаждения растёт и процесс кристаллизации протекает при более низких температурах $t_{д1}$, $t_{д2}$.

В отличие от кристаллических иначе ведут себя при нагреве и охлаждении аморфные материалы. Они при нагреве размягчаются в большом интервале температур, становятся вязкими, а затем переходят в жидкое состояние. Горизонтальной площадки на кривых охлаждения у этих материалов не наблюдается (рис. 2.2, б).

3.2. Параметры кристаллизации

В жидком состоянии атомы вещества вследствие теплового движения располагаются беспорядочно. Однако при охлаждении жидкого расплава вблизи температуры кристаллизации могут появиться группировки атомов небольшого объёма, в которых атомы упакованы так же, как в твёрдых кристаллах (рис. 2.3). Такие группировки атомов называются *флуктуациями* [1, С. 36] или *фазовыми флуктуациями* [3, С. 35].

Флуктуации возникают в разных случайных местах в жидком расплаве и разной величины. Не все флуктуации оказываются устойчивыми, способными к дальнейшему росту и могут быть в

дальнейшем центрами кристаллизации (зародышами). Для того чтобы зародыш обладал термодинамической устойчивостью, он должен иметь некоторый *критический размер* « a_k » или превышать его. Минимальный размер зародыша, способный к росту называется *критическим размером*, а зародыш – *устойчивым*. Зародышами кристаллизации могут быть флуктуации атомов основного металла, примеси или твёрдые дисперсные частицы, находящиеся в расплаве.

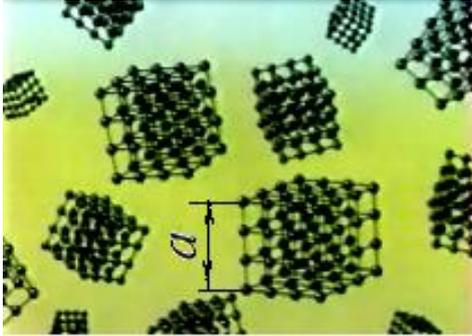


Рис. 2.3. Центры кристаллизации в виде группировки атомов в жидком расплаве (кинофрагмент)

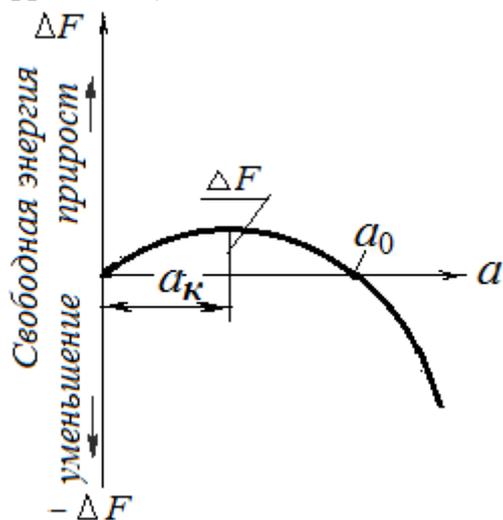


Рис. 2.4. Изменение свободной энергии при образовании зародышей в зависимости от их размера a

зация идёт самопроизвольно с резким снижением свободной энергии, которая становится отрицательной ($\Delta F < 0$). Отсюда следует, что движущей силой кристаллизации является снижение свободной энергии системы. Устойчивые зародыши будут увеличиваться в своих размерах за счёт притока к ним атомов из жидкости. Вначале они будут расти, сохраняя правильную форму (куб, шар), но

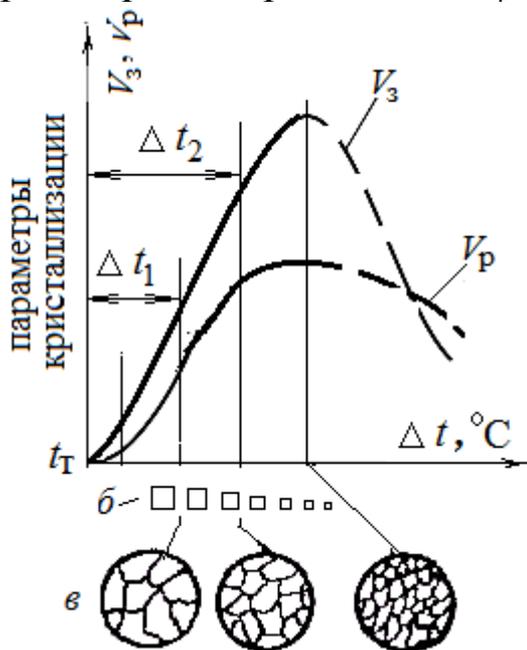
В первом случае зародыши называются *гомогенными*, а в других – *гетерогенными*.

Зарождение гомогенных центров кристаллизации требует значительного расхода энергии. Она затрачивается на возникновение зародышей и образование поверхности раздела – жидкость-зародыш. Обе составляющие энергии зависят от размера зародыша. Зависимость свободной энергии системы ΔF от размеров зародыша твёрдой фазы « a » представлена на рис. 2.4. Из графика следует, что зародыши с размерами до критического a_k ($a < a_k$) вызывают увеличение свободной энергии ΔF . Поэтому они не стабильны, могут после появления раствориться в жидкости и из них зародыши не образуются. Зародыши, имеющие размер больше критического ($a > a_k$) понижают ΔF , являются устойчивыми и способны к росту. Наконец, когда размер зародыша достигает размера больше a_0 , кристалли-

по мере роста они начнут соприкасаться, сталкиваться друг с другом, продолжая расти в сторону питающей жидкости. При этом правильность формы кристаллов нарушается. Полученные твёрдые кристаллы неправильной формы называются *кристаллитами* или *зёрнами*.

Скорость кристаллизации зависит от двух элементарных процессов: 1) скорости зарождения центров кристаллизации V_3 и 2) скорости роста кристаллов V_p . Первая скорость измеряется числом зародышей, образующихся в единицу времени в единице объёма ($\text{мм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), вторая – увеличением линейного размера растущего кристалла в единицу времени ($\text{мм}/\text{с}$).

Переохлаждение жидкого расплава Δt сильно влияет на скорость образования зародышей (центров кристаллизации) V_3 и скорость роста кристаллов V_p – *зерен* (рис. 2.5).



При равновесной температуре кристаллизации t_T число образовавшихся центров кристаллизации и скорость их роста равняется нулю, поэтому кристаллизация не происходит.

Рис. 2.5. Влияние степени переохлаждения Δt на: 1) скорость образования зародышей V_3 и скорость роста кристаллов V_p (а); 2) размеры устойчивых зародышей ($\square \square \square \square \square \square$ – б); 3) размер зёрен (в)

При повышении степени переохлаждения значения V_3 и V_p возрастают, процесс кристаллизации идёт быстро.

При определённых степенях переохлаждения значения V_3 и V_p достигают максимума, а затем снижаются. Снижение значений V_3 и V_p при больших степенях переохлаждения (правая ветвь кривых) объясняется снижением подвижности атомов при низких температурах. Из-за этого центры кристаллизации не могут образовываться. При этом жидкий расплав затвердевает, за счет увеличения своей вязкости, в виде аморфного тела, не успевая образовывать кристаллическую структуру (пунктирное продолжение кривых V_3 и

V_p на рис. 2.5). Поэтому для металлических расплавов часто большие переохлаждения не достигаются, и реализуются только восходящие ветви кривых V_3 и V_p .

3.3. Условия получения мелкозернистой структуры

На практике стремятся к получению мелкозернистой структуры. При этом получают наилучшие механические свойства металла (выше пластичность, вязкость, прочность). Размеры образовавшихся кристаллов зависят от соотношения скорости образования центров кристаллизации и линейной скорости их роста. Поскольку оба параметра сильно зависят от степени переохлаждения (скорости охлаждения), то её изменением можно регулировать величину зерна.

Если жидкость переохладить не значительно, то образуются крупные зёрна, поскольку число образовавшихся центров мало, а скорость роста – большая. Поэтому при малом числе центров они успеют вырасти до значительных размеров, пока они столкнутся между собой. Таким образом возникает крупнозернистая структура металла (рис. 2.5, в). По мере увеличения степени переохлаждения до Δt_1 и Δt_2 будет происходить и измельчение зерна из-за образования большого количества центров кристаллизации.

Для измельчения структуры металлов и сплавов металлурги и литейщики широко применяют технологическую операцию, называемую *модифицированием* [4, С. 73]. Она состоит во введении в жидкий сплав перед разливкой специальных добавок – модификаторов. Модификаторы бывают двух типов: 1) поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностное натяжение (например, бор в стали, натрий в алюминиевых сплавах). Они растворяются в жидком металле и осаждаются на поверхности растущих кристаллов, образуя очень тонкий слой. Этот слой препятствует дальнейшему росту кристаллов, придавая металлу мелкозернистое строение; 2) вводят в расплав добавки, которые образуют тугоплавкие соединения (карбиды, окислы) или вводят тугоплавкие тонкодисперсные частицы, играющие роль дополнительных центров кристаллизации (например, марганец, титан, цирконий в алюминиевых сплавах; алюминий, титан, ванадий в стали). Модификаторы практически не изменяют химический состав сплава, поскольку добавляют в сплавы в малых количествах от тысячных до десятых долей процента.

При ускоренном охлаждении образуются дендритные (древовидные), пластинчатые или игольчатые кристаллы.

3.4. Дендритная кристаллизация и строение стального слитка

Форма растущих кристаллов определяется не только условиями их касания друг с другом, но и составом сплава, наличием примесей и режимом охлаждения. В случаях быстрого охлаждения или направленного теплоотвода при кристаллизации металлов и сплавов образуются не полногранные кристаллы, а дендриты¹ – особые формы кристаллов, похожие по облику на деревья (отсюда название). В направлении отвода тепла кристалл растёт быстрее, чем в другом направлении. Это приводит к тому, что первоначально образуются длинные ветви – оси первого порядка *I*. От осей первого порядка начинают расти новые оси второго порядка *II*, от осей второго порядка – оси третьего порядка *III* и оси более высоких порядков (рис. 2.6). Такую кристаллизацию называют *дендритной* или *древовидной*.

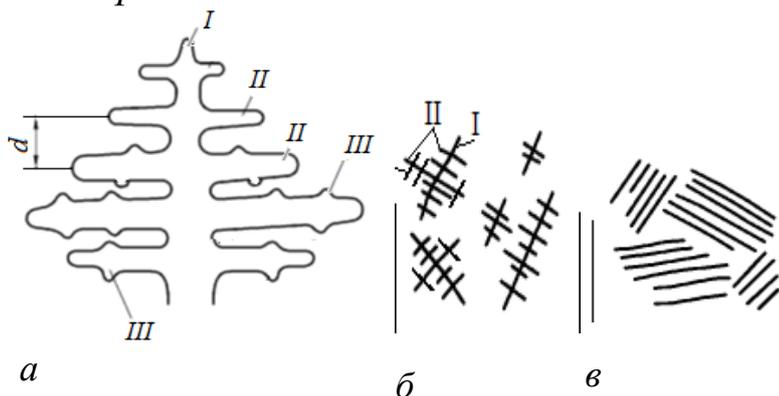


Рис. 2.6. Растущий дендрит:
I – ствол (ветвь 1-го порядка); *II*, *III* – ветви 2-го и 3-го порядков;
d – расстояние между ветвями (дендритный параметр)

Экспериментально установлено, что частота расположения ветвей на стволе дендритов и, следовательно, их толщина связаны с условиями охлаждения при кристаллизации. В общем, оказывается, что, чем больше скорость охлаждения, тем тоньше ветви и стволы дендритов, тем чаще ветви размещены на стволах. При больших степенях переохлаждения оси *II* и *III* порядка перестают образовываться вовсе (рис. 2.6, б) и возникают игольчатые формы кристаллов (рис. 2.6, в).

Дендритная кристаллизация характеризуется неоднородностью химического состава сплава. Она вызывается тем, что в случае кристаллизации сплавов, в первую очередь затвердевает более

¹ Дендрит от греч. dendron - дерево

чистый металл, а межосные участки обогащаются примесями. Неоднородность химического состава в пределах одного дендрита называют *дендритной ликвацией*, а в пределах всего объема сплава *зональной ликвацией*.

3.4.1. Строение стального слитка, полученного в изложнице при равновесной кристаллизации². В металлургическом производстве выплавленный металл заливают в металлические формы, называемые *изложницами*. Сталь в изложнице охлаждается неравномерно. В местах, соприкасающихся со стенками изложницы возникают большие переохлаждения из-за значительного температурного градиента между холодной формой и заливаемым металлом. В этих местах скорость охлаждения максимальна, что приводит к образованию большого числа центров кристаллизации и сплав охлаждается, затвердевая в виде мелкозернистой плотной корки *1* (рис. 2.7).

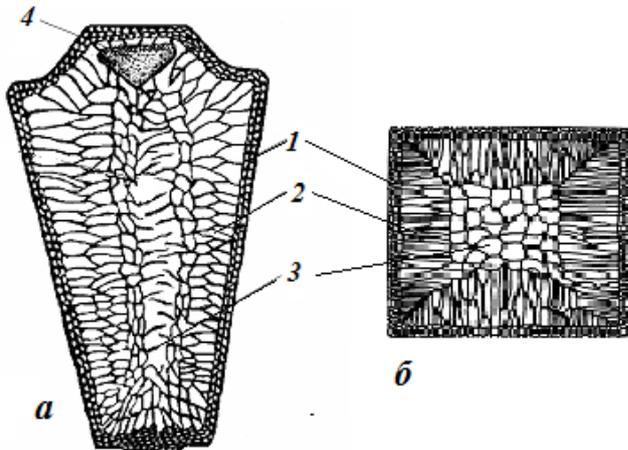


Рис. 2.7. Строение слитка:
а – продольное сечение;
б – поперечное сечение:
 1–мелкозернистая корка;
 2– зона столбчатых кристаллов;
 3 – зона равноосных кристаллов;
 4–усадочная раковина

После образования корки степень переохлаждения к центру отливки снижается и из-за этого уменьшается число центров кристаллизации и в условиях направленного теплоотвода от металла вырастают столбчатые кристаллы *2*. В центре слитка отсутствует направленный теплоотвод и при ограниченном числе центров кристаллизации образуется зона равноосных кристаллов *3*. Одновременно с кристаллизацией отливки в ней протекают усадочные процессы. После образования корки по периметру отливки внутри неё происходит уменьшение объема и понижение уровня жидкого расплава до полного затвердевания отливки. В результате этого в верхней части отливки образуется полость, не заполненная

² Проблемой неравновесной кристаллизации в России занимались известные исследователи – академик А. А. Бочвар и профессор И. И. Новиков

расплавом, которая называется *усадочной раковиной* 4.

Размер усадочной раковины можно уменьшить за счёт: 1) увеличения интенсивности охлаждения отливок (повышающего скорость кристаллизации); 2) поступления расплава к центральной части отливки (достигается способами литья под давлением, устройством прибылей³ и др.); 3) направленной кристаллизацией отливок.

3.4.2. Строение слитка, полученного методом направленной кристаллизации. Отливки с направленной структурой имеют более высокие эксплуатационные свойства, чем отливки, имеющие даже мелкозернистую структуру. Поэтому метод направленной кристаллизации часто используют при изготовлении литых деталей ответственного назначения.

Метод заключается в ускоренном охлаждении одного конца отливки с поддержанием температуры выше точки кристаллизации на другом, что создаёт значительный перепад температур на концах получаемых отливок. При этом в охлаждаемой части расплава кристаллизация идет ускоренно, а в нагреваемом – замедленно, что и обеспечивает рост зерен в нужном направлении [1, С. 338].

При правильном соотношении роста различных зерен (равная скорость) образуется структура в виде параллельно расположенных нитей или пластин (рис. 2.8). Классическим примером использования направленной кристаллизации является литьё рабочих лопаток газотурбинных двигателей.

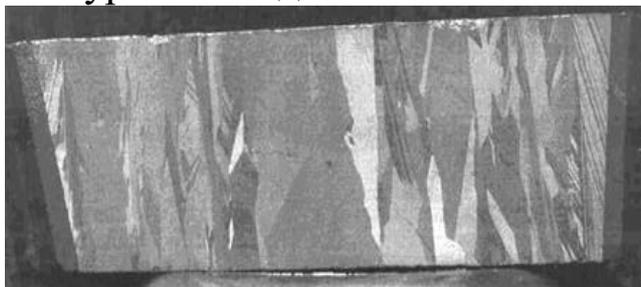


Рис. 2.8. Типичная столбчатая структура, полученная направленной кристаллизацией

Дальнейшим развитием этого метода явилось получение монокристаллических лопаток из жидкого расплава.

3.4.3. Кристаллизация слитков при воздействии ультразвуком. Ультразвуковая обработка (УЗО) заключается в воздействии на расплав механических колебаний с частотой порядка $10^3 \dots 10^7$ Гц и является одним из эффективных методов улучшения структуры и

³ Прибыль – это резервуар жидкого металла, служащий для добавочного питания отливки в период её затвердевания для предотвращения образования усадочных пор и раковин в теле отливок

свойств металлов и сплавов⁴. При УЗО расплавов по всему объёму возникают чередующиеся зоны разрежения и давления, которые приводят к различным структурным изменениям сплавов при кристаллизации. Рассмотрим несколько примеров структурных изменений, происходящих при кристаллизации металлов в ультразвуковом поле.

1. Уменьшение средней величины зерна. При наложении ультразвука подвижность атомов в жидком расплаве растёт, что ведёт к росту скорости образования зародышей и формированию мелкозернистой структуры (рис. 2.9).

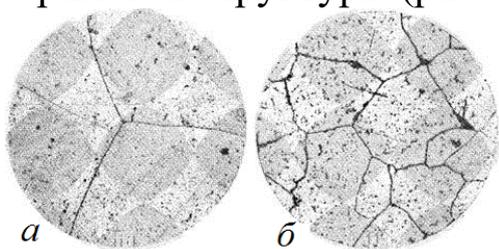


Рис. 2.9. Микроструктура слитка из хромистой стали X27, x100:
а – контрольный;
б – обработанный ультразвуком

2. Устранение столбчатой структуры и образование равноосного зерна. На фотографиях, приведенных на рис. 2.10, представлена макроструктура слитков алюминиевого сплава.

Контрольный слиток (не обработанный ультразвуком) имеет крупные столбчатые кристаллы, достигающие до самого центра слитка. В слитке, обработанном при кристаллизации ультразвуком заметны очень мелкие равноосные зерна (рис. 2.10, б).

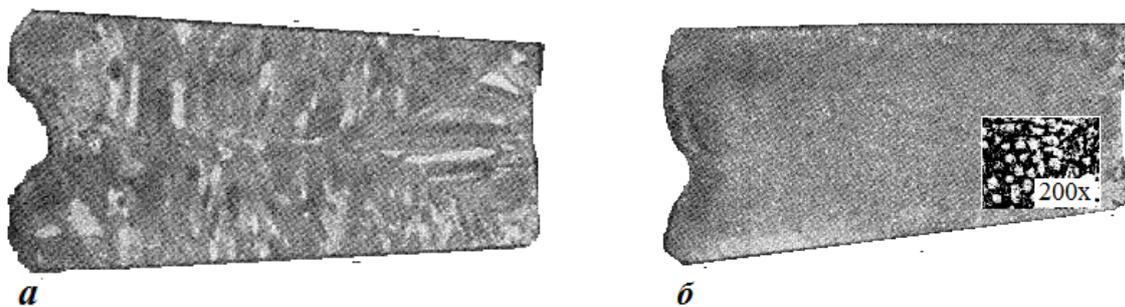


Рис. 2.10. Макроструктура слитка из сплава алюминия АК12:
а – контрольный; *б* – обработанный ультразвуком

3. Часто в результате УЗО устраняется дендритный характер микроструктуры (рис. 2.11). Образование равноосной структуры способствует повышению химической однородности слитка и препятствует развитию зональной и дендритной ликвации.

⁴ Б. А. Агранат, В. И. Башкиров, Ю. И. Китапгородский, Н. Н. Хавский
/Под ред. Б. А. Аграната. Ультразвуковая технология. – М.: Металлургия, 1974. –504 с.

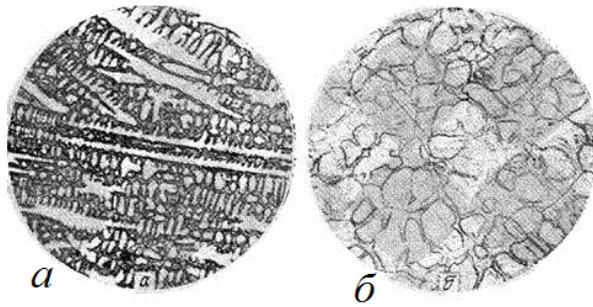


Рис. 2.11. Микроструктура слитка из хромоникелевой стали X25H20, $\times 100$:

a – контрольный;

б – обработанный ультразвуком

4. Более равномерное распределение неметаллических включений по объему слитка.

5. Снятие внутренних напряжений в отливках. Структурные изменения, происходящие в результате УЗО, приводят к улучшению механических свойств и технологической пластичности обработанных сплавов.

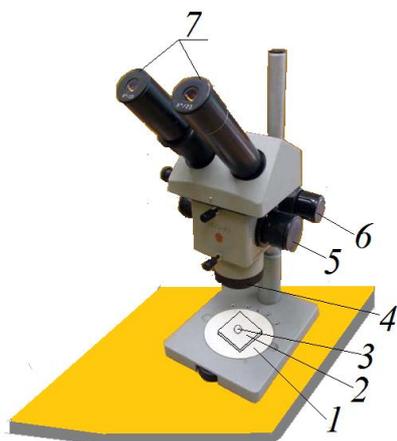
3.5. Кристаллизация солей

Наблюдение за кристаллизацией металлических расплавов затруднено в связи с их непрозрачностью и высокими температурами. Поэтому изучение кристаллизации осуществляется различными косвенными методами, например, на кристаллизации растворов солей. Рассмотрим процессы первичной кристаллизации насыщенных растворов различных солей (NaCl или KCl , NH_4Cl , $\text{KFe}(\text{CN})_6$ или $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{FeCl}_3$), вызванные переохлаждением растворителя.

Для исследования процесса кристаллизации водные растворы солей готовятся подогревом в дистиллированной воде насыщенными с тем расчетом, чтобы незначительное переохлаждение раствора привело к состоянию его пересыщения. По мере охлаждения пересыщенного раствора происходит кристаллизация. Таким образом, пересыщение растворов солей, как и переохлаждение металлов, является необходимым условием для образования и роста образующихся кристаллов. Этот метод также получил название *изогидрической кристаллизации*⁵, поскольку при его осуществлении количество растворителя (например, воды) остается постоянным.

Кристаллизацию солей изучают под биологическим микроскопом (рис. 2. 12). При этом каплю подогретого раствора 3 наносят стеклянной палочкой на стекло 2 и устанавливают на предметный столик 1. Затем винтами 5 и 6, меняя расстояние между предметным столиком и объективом, добиваются резкого изображения капли.

⁵ Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. –М.: Химия, 1979. –343 с.



Лучи от естественного или искусственного источника света проходят через каплю раствора и, отразившись, попадают в объектив.

Рис. 2.12. Устройство биологического микроскопа: 1 – предметный столик; 2 – стекло; 3 – капля изучаемого раствора; 4 – объектив; 5 – макрометрический винт; 6 – микрометрический винт; 7 – окуляры

Изображение капли, полученное в объективе, дополнительно увеличивается в окулярах 7.

При кристаллизации раствора соли NaCl , так же как и у стального слитка, можно наблюдать под микроскопом три различные зоны кристаллов, отличающиеся своей формой и размерами (рис. 2.13).

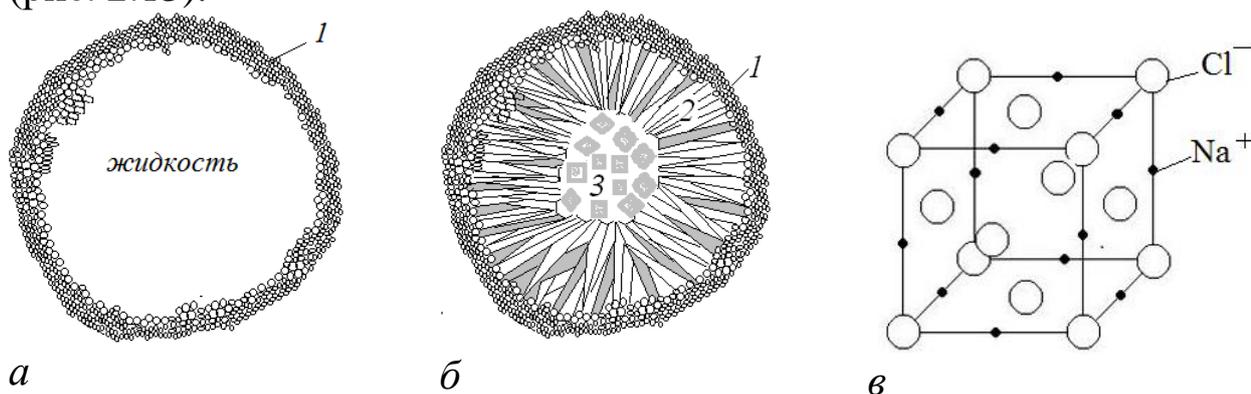


Рис. 2.13. Схема кристаллизации соли NaCl : а – начало кристаллизации; б – конец кристаллизации; в – строение элементарной ячейки соли NaCl

Образование трех зон можно объяснить различными условиями кристаллизации по сечению капли. Капля раствора имеет конфигурацию постепенно увеличивающую свою толщину к центру. Обычно кристаллизация капли начинается у её краев, где капля тоньше и быстрее происходит охлаждение, что в свою очередь приводит к ускоренному перенасыщению раствора по краю капли и образованию большого числа центров кристаллизации. Из этих центров вырастают мелкие кристаллы в виде кубиков, образуя зону 1.

Затем постепенно перенасыщение слоев утолщающейся по направлению к центру капли создает условия кристаллизации, подобные направленному отводу тепла в изложнице. Здесь образуется зона 2 со столбчатыми кристаллами.

В центре капли малая степень перенасыщения создаёт условия для зарождения и роста небольшого числа правильных кристаллических многогранников – чаще кубиков (зона 3).

Влияние модификаторов на кристаллизацию изучается на растворах хлористого аммония, модифицированного хлорным железом (FeCl_3) – дисперсные кристаллы кубической формы.

Зарождение и последующий рост кристаллов происходит на готовых частицах FeCl_3 – центрах кристаллизации.

Кристаллизация хлористого (хлорида) аммония NH_4Cl ⁶. При кристаллизации хлористого аммония по периферии капли в начальный момент кристаллизации образуются равноосные кристаллы. Затем к центру наблюдается дендритная кристаллизация. Рост дендритов обычно происходит от края к центру капли (рис. 2.14, а).

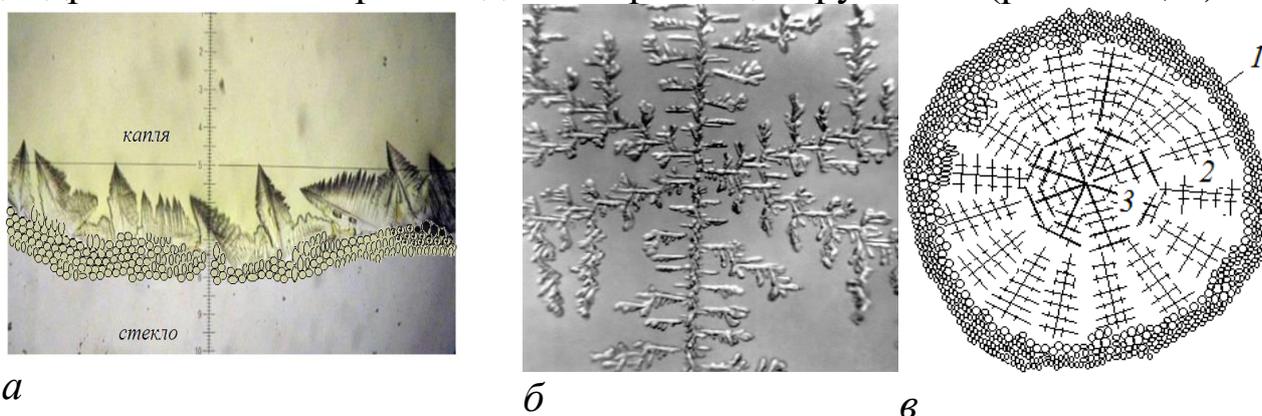


Рис. 2.14. Схема кристаллизации хлористого аммония: а– фотофрагменты образования равноосных кристаллов и дендритов на краю капли NH_4Cl ; б – дендриты NH_4Cl в центре капли; в – общая схема кристаллизации

Образование дендритных кристаллов происходит при неодинаковом питании кристалла в разных направлениях, неравномерности охлаждения по направлениям, слишком высокой концентрации раствора и в результате других причин. В центре, где температура выравнивается, ветви первого порядка растут с одинаковой скоростью во все стороны (рис. 2.14, б).

Опыт: *Получение дендритных кристаллов хлорида аммония* – можно наблюдать визуально. Если приготовить раствор хлорида аммония NH_4Cl небольшой концентрации (40...50 %) и кистью нанести его на чистую стеклянную пластину, то при высыхании получится «морозный узор», аналогичный рис. 2.14, б. Такие узоры могут образовывать и другие вещества, если использовать их разбавленные растворы (камфара, салициловая кислота).

Влияние степени переохлаждения на форму и размеры кристаллов можно установить на изломах слитков сурьмы. Слитки получают заливкой расплавленной сурьмы в холодную метали-

⁶ NH_4Cl - также называют хлорид аммония, нашатырь

ческую или нагретую керамическую формы и охлаждают до комнатной температуры.

4. Практическая часть

4.1. Меры безопасности при выполнении лабораторной работы

Прежде чем приступать к выполнению лабораторной работы, необходимо:

1) пройти инструктаж по ТБ и ПБ и расписаться в контрольном листе;

2) к выполнению лабораторных и практических работ допускаются только те студенты, которые прошли проверку знаний требований ПБ на рабочем месте, и при наличии их подписи в контрольном листе регистрации инструктажа студентов по охране труда;

3) занятия со студентами по выполнению лабораторных работ проводятся в помещениях учебных лабораторий с наличием электроприборов, электроустановок и оргтехники, отвечающих требованиям пожарной безопасности.

4.2. Оборудование и материалы

1. Биологический микроскоп.

2. Слитки из стали.

3. Растворы солей для исследования и характеристика их структуры:

| № | Химическая формула | Название | Форма кристаллов |
|---|--|---|----------------------------------|
| 1 | $K_2Cr_2O_7$ | Бихромат калия | Кубическая |
| 2 | $NaCl$ или KCl | Хлориды натрия и калия | Кубическая, дисперсные кристаллы |
| 3 | NH_4Cl | Хлористый аммоний | Дендритная |
| 4 | NH_4Cl+ $FeCl_3$ или $KFe(CN)_6$ | Хлористый аммоний, модифицированный хлорным железом | Кубическая, дисперсные кристаллы |

Кроме приведённых солей для изучения формы растущих кристаллов могут использоваться также модельные прозрачные вещества камфен или салол. Камфен с температурой плавления 45...51 °С имеет высокую прозрачность, малую скорость кристал-

лизации и образованные кристаллы по форме напоминают зёрна в металлах. Для достижения очень медленного охлаждения стекло, на которое наносится капля камфена, следует подогреть до температуры, близкой к температуре плавления камфена. О салоле см. учебный фильм.

4. Слитки из алюминиевого сплава, полученные при обычной кристаллизации, модифицированием, ультразвуковой обработкой.

5. Учебный фильм «Кристаллизация металлов».

6. Слитки сурьмы, полученные при разных скоростях охлаждения.

4.3. Последовательность выполнения работы

По усмотрению преподавателя практическая часть может быть реализована по одному из рекомендуемых вариантов.

1-й вариант – изучение кристаллизации солей и строения слитков проводится в следующей последовательности:

1) посмотреть учебный фильм (видеоролик) «Кристаллизация металлов». При этом обратить внимание на следующие положения: строение твёрдого и жидкого состояния металлов; как образуются кристаллы из жидкого состояния; какие бывают кристаллы по форме; как образуются зародыши кристаллизации; какие факторы влияют на размер зерна и др.;

2) изучить устройство биологического микроскопа и научиться пользоваться им;

3) определить по изломам слитков сурьмы, отлитых в холодную металлическую и горячую керамическую формы, влияние скорости охлаждения на форму и размеры зерен. Зарисовать изломы слитков и дать пояснения к рисункам;

4) изучить строение стального слитка и зарисовать его микроструктуру по продольному разрезу;

5) исследовать кристаллизацию солей, приведённых в табл. 2.1 и сделать зарисовки процесса их кристаллизации.

2-й вариант практической части – экспериментальное снятие кривых охлаждения (использовать программу «Термический анализ»).

Типичные кривые перечисленных сплавов, полученные экспериментально могут иметь вид, представленный на рис. 2.15:

a – чистого металла (свинец или сурьма);

б –эвтектического сплава (13 % Sb – Pb);

в –сплава (6 % Pb-Sb);

г –воска (аморфное вещество).

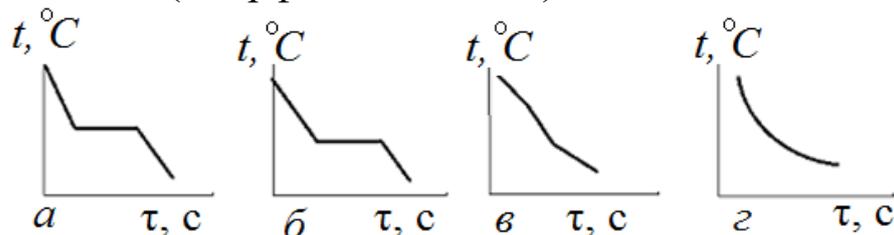


Рис. 2.15. Типичные кривые охлаждения сплавов и аморфного материала

Критерии результативности работы

Лабораторная работа считается выполненной в том случае, если студент:

1) научился правильно анализировать процессы структурообразования при различных условиях кристаллизации металлов и солей;

2) результаты выполненной работы представлены в соответствии с требованиями к составлению отчёта;

3) правильно ответил на все контрольные вопросы.

Требования к содержанию и оформлению отчёта

Отчёт должен быть оформлен в соответствии с требованиями СТП УГАТУ и содержать титульный лист, название, цель и задачи работы и краткую теоретическую часть. На титульном листе приводятся следующие сведения: название и порядковый номер лабораторной работы, ФИО студента, номер группы, ФИО преподавателя. Отчет может быть представлен в бумажном виде. В конце отчёта представляются результаты экспериментальной части работы и выводы по работе.

Контрольные вопросы

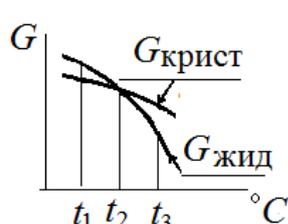
1. Что называется кристаллизацией?
2. Что называется свободной энергией и как она определяется?
3. Как изменяется свободная энергия твёрдого и жидкого состояний металлов?
4. Что называется теоретической температурой кристаллизации?

5. Что называется степенью переохлаждения?
 6. Какие два процесса сопровождают процесс кристаллизации?
 7. Какой зародыш имеет критический размер?
 8. Как влияет степень переохлаждения на скорость образования зародышей и скорость их роста?
 9. Когда образуется аморфное состояние в металлах?
 10. При каких условиях кристаллы растут, сохраняя правильную форму, и когда прекращается такой рост?
 11. Как получить при кристаллизации мелкозернистую структуру?
 12. Что называется модифицированием?
 13. Какие три зоны различают в структуре слитков и чем обусловлены их образование?
 14. Каков механизм образования усадочной раковины?
 15. В чём особенность дендритной кристаллизации?
 16. Что называется ликвацией?
 17. В чём заключается направленная кристаллизация?
 18. Когда применяется направленная кристаллизация?
 19. Какие изменения структуры в металлах при кристаллизации происходят при воздействии ультразвуком?
 20. Почему при изучении кристаллизации металлов прибегают к наблюдению процесса кристаллизации солей?
 21. В чём разница между кристаллизации солей NaCl и NH₄Cl? В чем особенность их кристаллизации?
 22. Как устроен биологический микроскоп?
- В **приложении** приведены тесты для самоконтроля.

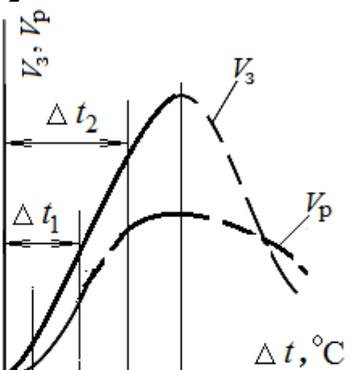
Список литературы

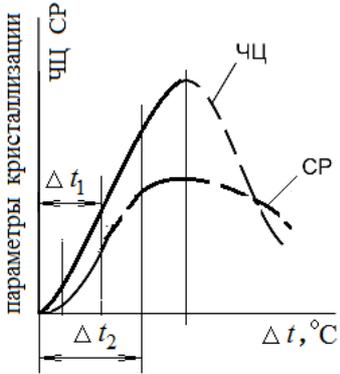
1. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И. Материаловедение: Учебник для вузов. Изд. 4-е, перераб. и доп.—СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. —784 с.
2. Гуляев А. П., Гуляев А. А. Металловедение: Учебник для вузов. 7-е изд., перераб. и доп. ИД Альянс, 2011. — 644 с.
3. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение: Учебник для вузов. —5-е изд. стереотип. —М.: ИД Альянс, 2009.—528 с.
4. Материаловедение: Учебник для вузов /Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин и др.; Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. 4-е изд. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 648 с.

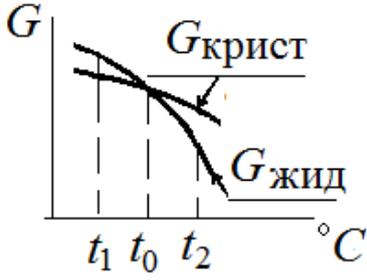
Контрольные тесты

| Вопросы | Ответы |
|---|---|
| 1 | 2 |
| 2.1. Дендрит – от греческого слова «дендрон»: | 1) корень; 2) дерево; 3) зерно; 4) затвердевание; 5) плавление. |
| 2.2. Процесс измельчения зерен металла при кристаллизации получил название: | 1) легирования; 2) микролегирования; 3) модифицирования; 4) ликвации; 5) упрочнения |
| 2.3. Разность между теоретической и фактической температурой кристаллизации называют: | 1) степенью нагрева; 2) степенью переохлаждения; 3) рекристаллизацией; 4) возвратом; 5) интервалом кристаллизации. |
| 2.4. Какие ответы правильные? Металлы и сплавы могут иметь строение: | 1) аморфное; 2) кристаллическое; 3) волокнистое; 4) дендритное; 5) все ответы правильны. |
| 2.5. Ликвацией называется | 1) разнотернистость структуры; 2) химическая неоднородность; 3) многокомпонентность; 4) анизотропия свойств. |
| 2.6. Что называется критическим зародышем? | 1) группировка атомов малого размера; 2) группировка атомов большого размера; 3) способный к дальнейшему росту; 4) исчезающий при кристаллизации. |
| 2.7. Что называется флуктуацией? | 1) образование зёрненной структуры; 2) изменение внутренней энергии системы; 3) развитие кристаллизации; 4) периодически возникающая группировка атомов в жидком расплаве с их упорядоченным расположением. |
| 2.8. При какой (каких) температуре (ах) возможен процесс кристаллизации? |  <p>1) t_2 и t_3; 2) t_1 и t_2; 3) t_1; 4) t_3.</p> |

| 1 | 2 |
|---|--|
| <p>2.9. Как называется структура, схема которой представлена на рис.?</p>  | <p>1) дендрит; 2) блок мозаичной структуры; 3) сложная кристаллическая решетка; 4) ледебурит.</p> |
| <p>2.10. Размер критического зародыша при кристаллизации уменьшается:</p> | <p>1) с увеличением степени переохлаждения; 2) с уменьшением скорости переохлаждения; 3) при модифицировании расплава; 4) при перегреве расплава.</p> |
| <p>2.11. При каком способе кристаллизации формируется наиболее мелкозернистая микроструктура?</p> | <p>1) при ультразвуковой обработке; 2) при кристаллизации в водоохлаждаемом контейнере; 3) при кристаллизации в земляных формах; 4) при гомогенной кристаллизации.</p> |
| <p>2.12. Как называется величина $\Delta t = t_T - t_D$?</p> | <p>1) степень охлаждения; 2) разность температур; 3) скорость охлаждения; 4) переохлаждением.</p> |
| <p>2.13. Какой признак на кривой охлаждения определяет температуру кристаллизации чистых металлов?</p> | <p>1) перегиб; 2) наличие температурного участка горизонтальной площадки; 3) перегиб и температурный уровень горизонтальной площадки; 4) изменение наклона.</p> |
| <p>2.14. В чем сущность модифицирования?</p> | <p>1) ускорение процесса кристаллизации; 2) увеличение числа центров кристаллизации; 3) уменьшение скорости роста кристаллов; 4) увеличение степени переохлаждения расплава.</p> |
| <p>2.15. Каким образом можно получить при кристаллизации мелкодисперсную структуру?</p> | <p>1) легированием; 2) литьём в нетеплопроводные формы; 3) модифицированием; 4) замедляя охлаждение.</p> |

| 1 | 2 |
|---|--|
| 2.16. Дендритная ликвация – это: | 1) неоднородность размера зерен в пределах слитка; 2) неоднородность химического состава в пределах слитка; 3) неоднородность химического состава в пределах зерен (дендритов); 4) неоднородность плотности металла в пределах слитка. |
| 2.17. Формирование равноосных кристаллов в центре отливки при обычной кристаллизации связано: | 1) наличием готовых центров кристаллизации; 2) одинаковой скоростью роста кристаллов в направлениях с одинаковой плотностью атомов в гранях; 3) с выравниванием термодинамических потенциалов жидкой и твердой фазы; 4) выравниванием температуры расплава за счет выделения скрытой теплоты плавления. |
| 2.18. Какими параметрами определяется кристаллизация? | 1) числом частиц нерастворимых примесей и наличием конвективных потоков; 2) числом центров кристаллизации и скоростью роста кристаллов из этих центров; 3) степенью переохлаждения сплава; 4) скоростью отвода тепла. |
| 2.19. Какую структуру можно ожидать, если при кристаллизации достигнута степень переохлаждения Δt_2 ?  | 1) любую. Характер структуры мало зависит от степени переохлаждения; 2) аморфную; 3) крупнозернистую; 4) мелкозернистую. |

| 1 | 2 |
|--|---|
| <p>2.20. Чем определяется форма зёрен металла?</p> | <p>1) условиями столкновения растущих зародышей правильной формы; 2) формой частиц нерастворимых примесей, на которых протекает кристаллизация; 3) интенсивностью тепловых потоков; 4) формой кристаллических зародышей.</p> |
| <p>2.21. Как зависит размер зерен металла от степени его переохлаждения при кристаллизации?</p> | <p>1) чем больше степень переохлаждения, тем крупнее зерно; 2) размер зерна не зависит от степени переохлаждения; 3) чем больше степень переохлаждения, тем мельче зерно; 4) зависимость неоднозначна: с увеличением переохлаждения зерно одних металлов растет, других – уменьшается.</p> |
| <p>2.22. Какую структуру можно ожидать, если при кристаллизации достигнута степень переохлаждения Δt_1?</p>  | <p>1) любую. Характер структуры мало зависит от степени переохлаждения; 2) аморфную; 3) крупнокристаллическую; 4) мелкокристаллическую.</p> |
| <p>2.23. Образование осей I-го порядка при дендритной кристаллизации происходит (несколько правильных ответов):</p> | <p>1) в направлении граней кристаллической решётки затвердеваемого металла; 2) вдоль стенок литейной формы; 3) в направлениях решётки, имеющих наибольшую плотность упаковки атомов; 4) в направлении отвода тепла; 5) правильные ответы: <i>a) 1,2; б) 2,3; в) 1,3; г) 3,4.</i></p> |

| 1 | 2 |
|--|--|
| <p>2.24. Какой физический смысл температуры t_0 ?</p>  | <ol style="list-style-type: none"> 1) при t_0 совершается процесс плавления; 2) при t_0 совершается процесс кристаллизации; 3) t_0 – равновесная температура, при которой возможно существование жидкой и твердой фаз; 4) температура, при которой существует только жидкая фаза. |
| <p>2.25. Какие условия необходимы для получения крупного глобулярного зерна?</p> | <ol style="list-style-type: none"> 1) слабый перегрев и направленное охлаждение; 2) слабый перегрев и равномерное охлаждение; 3) сильный перегрев и равномерное охлаждение; 4) все ответы правильны. |
| <p>2.26. Структурные изменения, происходящие при кристаллизации отливок под воздействием ультразвуковой обработки обусловлены:</p> | <ol style="list-style-type: none"> 1) возникшим сильным магнитным полем; 2) за счёт образования чередующихся зон давления и разрежения в объёме жидкого металла; 3) воздействием на расплав частоты порядка 100...100 Гц; 4) все ответы правильны. |
| <p>2.27. Для кристаллического состояния вещества характерны (несклько правильных ответов):</p> | <ol style="list-style-type: none"> 1) ковкость; 2) наличие дальнего порядка в расположении частиц; 3) анизотропия свойств; 4) высокая электропроводность; 5) наличие только ближнего порядка в расположении частиц. |