

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«Сибирский государственный индустриальный
университет»**

Кафедра геологии и геодезии

ЗАРОЖДЕНИЕ, РОСТ И ФОРМА КРИСТАЛЛОВ

Методические указания к лабораторным работам по
дисциплине

«Основы кристаллографии и минералогии».

Специальности: «Металлургия чёрных металлов» (110100),

«Металлургия цветных металлов» (110200),

«Литейное производство черных и цветных металлов»
(110400),

«Химическая технология неорганических веществ» (250200)

Новокузнецк

2007

УДК. 548.1:515.6 (07)

Рецензент:

Профессор СибГИУ, зав. кафедрой металлургии чугуна,
кандидат технических наук
В.А. Долинский

ЗАРОЖДЕНИЕ, РОСТ И ФОРМА КРИСТАЛЛОВ: Метод.
указ. / Сост.: А.А. Пермяков: СибГИУ. - Новокузнецк, 2004. -
40с., ил.15.

Цикл лабораторных работ позволяет смоделировать процессы кристаллизации, характерные для металлургии. В микроскопе непосредственно можно видеть процессы плавления, растворения, зарождения, роста и полиморфного превращения кристаллов неорганических и органических веществ. В практикуме описаны методы приготовления препаратов, последовательность проведения экспериментов и требования к отчету по работе. Эксперименты довольно просты, но чрезвычайно информативны. Руководство иллюстрировано фотографиями кристаллов в процессе их образования.

Предназначены для студентов специальностей «Металлургия чёрных металлов» (110100), «Металлургия цветных металлов» (110200), «Литейное производство черных и цветных металлов» (110400), «Химическая технология неорганических веществ» (250200)

ВВЕДЕНИЕ

Все кристаллы в благоприятных условиях способны расти, покрываясь гранями с максимально плотной атомной упаковкой.

Это свойство обусловлено закономерной укладкой атомов в структуре кристалла. Изменяется атомная упаковка - изменяется внешняя форма кристаллов. С этой точки зрения металлургические процессы (агломерационного, доменного, сталеплавильного, литейного, прокатного и термического производств) представляют собой цепь изменений форм кристаллов. Процессы затвердевания металлических расплавов - это процессы кристаллизации, т. е. процессы роста кристаллов определенной геометрической формы и размеров в зависимости от химического состава расплава и скорости его охлаждения. Процессы окисления, восстановления и плавления изменяют первичную форму кристалла вплоть до полного ее разрушения. Термическая обработка металлов сопровождается изменениями формы и размеров кристаллов путем их перекристаллизации, эксклюзии изоморфных смесей и полиморфных превращений.

Форма кристаллов несет огромную информацию о протекающих процессах. При исследованиях по форме кристаллов можно восстановить направление и кинетику протекания металлургических процессов. Это пока единственный способ получить достоверную информацию о протекании металлургических процессов на уровне отдельного кристаллического индивида. Даже физическая химия, с ее мощным аналитическим аппаратом, может рассматривать металлургические процессы только на статистически усредненном уровне.

Форма кристаллов отражает кристаллическую структуру металлов, агломератов, руд, шлаков и прочих материалов, следовательно, их прочностные и другие физические свойства. Форма кристаллов определяет закономерность расположения и ориентацию физических свойств в его объеме. Так,

гексаэдрические грани алмаза в 1,5 раза тверже октаэдрических граней, вследствие этого сверхтвердый алмаз можно шлифовать и полировать алмазным порошком. Форма кристаллов определяет оптические, пьезоэлектрические, электромагнитные и прочие свойства кристаллов. Форма иногда приобретает главную роль в практических потребностях человека. Это проявляется в огранке драгоценных камней, в кристаллооптике, в электронике и т.п.

Главная особенность металлургических процессов кристаллизации по сравнению с природными геологическими процессами - это их скоротечность. В результате скоротечности металлургических процессов многие кристаллы не успевают приобрести нормальную полиэдрическую форму и вырастают в форме скелетных кристаллов наподобие геометрически правильного скелетно-ребристого кристалла (снежинки). Агрегат таких скелетных кристаллов, причудливо переплетающихся своими ветвями, имеет специфическое название "дендрит". Дендриты (ветвистые морозные узоры) мы наблюдаем зимой на стеклах окон. В объеме литых металлов, агломератов, шлаков содержание таких скелетно-дендритных структур достигает более 30-40 %. В связи с этим в металлургии актуально не только описание гранной формы кристалла, но и описание всех его реберных и вершинных скелетных форм.

Работы моделируют определенные металлургические процессы. А так как они скоротечны, а выросшие кристаллы малы, возникает острая необходимость рассматривать их под микроскопом. Тем более, что под микроскопом видны многие явления, сопровождающие рост кристаллов.

УСТРОЙСТВО ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО МИКРОСКОПА

Наиболее точным методом диагностики природных и искусственных кристаллов является метод изучения их оптических свойств и формы кристаллов при помощи поляризационного микроскопа.

Многие металлы, горные породы и искусственно полученные

неорганические материалы часто обладают микрозернистой структурой. Микроскоп позволяет наблюдать кристаллы размерами до 1—2 мкм.

Основные части микроскопа (рисунок 1): штатив, тубус, увеличительная система (окуляр и объектив), линза Бертрана, предметный столик, поляризационная система (поляризатор и анализатор) и осветительная система с конденсорной линзой Лазо.

Штатив является наиболее массивной частью микроскопа и придает ему устойчивость. Он состоит из двух частей: нижней — в виде раздвоенного устойчивого основания и верхней — тубусодержателя. Нижняя и верхняя части штатива скреплены подвижно с помощью шарнира, снабженного зажимающим винтом. Это дает возможность устанавливать микроскоп в вертикальном и наклонном положении.

Тубус - полая цилиндрическая труба, где монтируется увеличительная система микроскопа. Часть штатива, в которой закрепляется тубус, снабжена нарезкой, что позволяет при помощи макрометренного и микрометренного винтов поднимать и опускать тубус для фокусирования.

Микрометренный винт служит для точной фокусировки при работе с большими увеличениями. Он снабжен делениями, каждое из которых соответствует 1 или 2 мкм. Деления позволяют определить, на сколько был поднят или опущен тубус при повороте винта. Отсчеты производятся относительно специальной риски на штативе.

Увеличительная система состоит из объективов и окуляров. Обычно к микроскопам прилагаются объективы, дающие увеличение 3^{\times} , 8^{\times} , 20^{\times} , 40^{\times} и 60^{\times} , и окуляры — 5^{\times} , 6^{\times} , 8^{\times} , $12,5^{\times}$, 17^{\times} . Общее увеличение микроскопа $V = V_1 \cdot V_2$, где V_1 — увеличение, даваемое объективом; V_2 — увеличение, даваемое окуляром. Комбинируя объективы и окуляры, можно получать различные увеличения от 15 до 1020^{\times} .

При увеличении 1020^{\times} возможно наблюдать частицы размерами 1—2 мкм. Обычно исследования проводятся при значительно меньших увеличениях 320 — 500^{\times} , при которых полностью могут быть определены оптические свойства кристаллов величиной (0,01—0,02 мм). Для наблюдения процессов роста кристаллов достаточно увеличения 50 - 100^{\times} .

Окуляр представляет собой систему двух линз, вставленных в цилиндрическую трубку. На расстоянии ясного видения от верхней линзы окуляра находятся две тонкие паутиновые нити, перекрещивающиеся под прямым углом в центре линзы. Это так называемый крест нитей. Нити в окуляре указывают направление колебаний лучей, пропускаемых поляризационной системой микроскопа — поляризатором и анализатором. Они служат для привязки и ориентировки изучаемых предметов в поле зрения микроскопа. Вставлять окуляр в верхний конец тубуса необходимо так, чтобы одна нить креста была направлена сверху вниз, а другая — слева направо.

Объектив представляет собой сложную оптическую систему. Объективы отличаются фокусным расстоянием, следовательно, увеличением. Кратность увеличения объектива указана на его оправе (3^{\times} , 8^{\times} , 20^{\times} , 40^{\times} , 60^{\times}).

Объектив закрепляется на нижнем конце тубуса при помощи пружинных зажимов. При этом концы зажимов сжимают левой рукой, а правой надвигают отверстие обоймы объектива на выступ тубуса. Затем поворачивают объектив против часовой стрелки, пока штифт обоймы объектива не войдет в прорезь зажимающих щипцов. Объектив вставлен правильно, если центрировочные винты на обойме объектива установятся симметрично относительно конца пружинных зажимов.

Линза Бертрана расположена под окуляром в тубусе микроскопа и служит слабым объективом с большим полем зрения. Она заключена в специальную оправу и может выдвигаться из тубуса, а также перемещаться вдоль него при помощи кремальеры, что необходимо при более точной фокусировке. Оправа линзы Бертрана снабжена ирисовой диафрагмой, позволяющей суживать и расширять поле зрения. Линза Бертрана обычно применяется при исследованиях кристаллов в сходящемся (коноскопическом) свете.

Между линзой Бертрана и объективом в тубус микроскопа вставляется анализатор или верхний николь. Аналогично линзе Бертрана он вмонтирован в оправу и может выдвигаться из тубуса, т. е. выводиться из оптической системы микроскопа.

Над объективом в нижнем конце тубуса имеется сквозной прорез, в который вставляются компенсаторы. Щель расположена под углом 45° к кресту нитей окуляра. Для защиты

микроскопа от пыли щель закрывается специальной кольцевой задвижкой.

Столик микроскопа располагается под тубусом и может вращаться. На нем имеется лимб с делениями (360°). Отсчеты углов поворота столика производятся по нониусам, располагающимся слева и справа от штатива. На нониус нанесен (в масштабе) один градус, разбитый на десять частей, т. е. одно деление нониуса равно шести минутам. Точность отсчетов составляет 6 минут. Столик можно закрепить в неподвижном положении стопорным винтом. В центре столика имеется отверстие, которое можно расширять, вынув вставное кольцо.

Исследуемый препарат помещается на столик над отверстием и закрепляется с помощью пружинящих клемм или «лапок». При изучении процессов роста кристаллов из расплава или раствора столик должен находиться в горизонтальном положении.

Осветительная система микроскопа расположена под столиком. Она состоит из подвижного зеркала, конденсора и главной ирисовой диафрагмы. Зеркало двустороннее, одна его сторона плоская, другая вогнутая. При работе с искусственными источниками света (осветителями) пользуются вогнутым зеркалом, плоское зеркало применяют при дневном свете.

Конденсор служит для фокусирования света на исследуемый объект. Обычно он состоит из двух или трех линз. Нижняя линза конденсора постоянная. Она превращает отраженный от зеркала свет в слабо сходящийся пучок, что усиливает освещенность объекта. Верхняя линза (дополнительный конденсор) — линза Лазо, служит для получения сходящегося света и применяется обычно при больших увеличениях. При помощи специального рычага линза Лазо легко откидывается в сторону, т. е. выводится из оптической системы микроскопа.

Над конденсором расположена главная ирисовая диафрагма, снабженная рукояткой, позволяющей раздвигать и сдвигать диафрагму. Суживая диафрагму, можно сделать пучок лучей параллельным. Этому же можно добиться и опустив при помощи специальной кремальеры осветительный аппарат микроскопа.

Между зеркалом и конденсором осветительной системы помещается вторая поляризационная призма — поляризатор, или нижний николю. Он установлен в оправе, в которой может свободно вращаться. Оправа поляризатора снабжена градусными

делениями, а на оправе конденсора имеется риска, относительно которой и учитываются углы поворота поляризатора. При правильном положении поляризатора нулевое деление оправы поляризатора должно быть совмещено с риской.

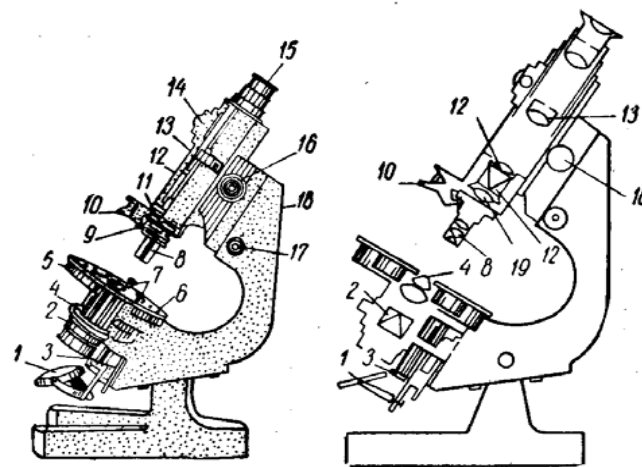


Рисунок 1 - Поляризационный микроскоп МП-3:

1 - осветительное зеркало; 2 - конденсор с поляризатором; 3 - рычаг для выведения конденсора; 4 - рычаг для выведения линзы Лазо; 5 - вращающийся столик; 6 - нониус; 7 - держатель шлифов; 8 - объектив; 9 - центрировочный винт; 10 - щипцы крепления объектива; 11 - прорезь для компенсатора; 12 - анализатор; 13 - линза Бертрана; 14 - винт для фокусировки линзы Бертрана; 15 - окуляр; 16 - макрометренный винт для грубой наводки; 17 - микрометрический винт для точной наводки; 18 - нониус для отсчета микрометрического движения; 19 - коррекционные линзы.

УСТАНОВКА И ПРОВЕРКА МИКРОСКОПА

Освещение. При использовании дневного света следует выбирать свет, отраженный от плотного облака, так как свет от ясного неба, являясь поляризованным, дает слабое освещение.

Фокусировка. Для того, чтобы сфокусировать микроскоп на объект, сначала осторожно опускают тубус макрометренным винтом до предела, смотря на тубус сбоку. При этом при малых увеличениях (объектив 3^x , 8^x) между объективом и препаратом остается какое-то расстояние. Затем, наблюдая в микроскоп, медленно поднимают тубус макрометренным винтом (при малых и средних увеличениях) и микрометренным (при больших увеличениях) до появления в поле зрения изображения. Получив изображение, добиваются его четкости микрометренным винтом. Важно помнить, что тубус микроскопа поднимается поворотом винтов к себе и опускается поворотом винтов от себя. При работе с микроскопом следует держать оба глаза открытыми, т. е. не зажимать тот глаз, который не смотрит в микроскоп

Центрировка. Необходимо, чтобы ось вращения предметного столика совпадала с оптической осью тубуса, фиксируемой в поле зрения точкой пересечения креста нитей окуляра. В этом случае объект, помещенный на крест нитей при вращении столика, остается на месте, не смещается.

Если ось вращения столика не совпадает с оптической осью микроскопа, то помещенный на крест нитей объект при вращении столика не останется на месте, а будет описывать окружность, центр которой смещен на то или иное расстояние от креста нитей окуляра. В таком случае микроскоп необходимо центрировать. Центрировка производится при помощи специальных центрировочных винтов, монтируемых на обойме объектива, где они расположены под 120° друг к другу. Ключи к этим винтам хранятся отдельно и вставляются во время центрировки. При каждой смене объектива центрировка производится заново.

Установка николей в скрещенное положение. Многие наблюдения под микроскопом производятся при скрещенных николях, поэтому перед началом работы следует проверить их скрещенность. Для этого, удалив из тубуса окуляр и объектив,

выдвигают анализатор и освещают поле зрения так, чтобы изображение источника света находилось в центре поля зрения. Затем включают анализатор. При скрещенном положении николей в поле зрения появляется темный крест, ветви которого располагаются параллельно направлениям колебаний в анализаторе и поляризаторе. Если же поле зрения остается светлым, то осторожно вращают поляризатор в оправе (предварительно открыв закрепляющий его винт) до появления креста. Даже при незначительном отклонении от скрещенного положения крест исчезнет. Можно произвести установку николей в скрещенное положение и проще. Для этого при малом увеличении (окуляр 8^x , объектив 8^x) равномерно освещают поле зрения и включают анализатор. При скрещенном положении николей поле должно стать темным. В противном случае поворачивают поляризатор в оправе до максимального затемнения поля зрения.

ПРАВИЛА ПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОСКОПОМ

1. Переносить микроскоп следует двумя руками, поддерживая его снизу.
2. Установить микроскоп так, чтобы удобно было смотреть в тубус стоя. Эксперименты по росту кристалла выполнять при горизонтальном положении столика.
3. Выключить линзу Бертрана и анализатор, полностью открыть главную диафрагму и вывести линзу Лазо.
4. Вставить окуляр и объектив.
5. Добиться равномерного освещения поля зрения.
6. Проверить скрещенность николей.
7. Установить крест нитей окуляра на ясное зрение.
8. Установить на столике микроскопа шлиф или препарат.
9. Фокусировать микроскоп по пылинкам на предметном стекле. При вращении столика сфокусированные пылинки должны вращаться.
10. При включении анализатора поле зрения затемняется.

ИЗУЧЕНИЕ ПЛОСКОГРАННОГО СТУПЕНЧАТО-СЛОИСТОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Цель работы. Смоделировать плоскогранный послойный рост кристалла в субравновесных условиях.

Кристаллы обладают способностью самоограняться в процессе роста. В метастабильных условиях кристаллы самопроизвольно зарождаться не могут, поэтому необходимо внести готовые центры кристаллизации. Лучшими центрами кристаллизации являются кристаллы того же вещества.

В субравновесных условиях кристаллы растут послойно, путем нарастания новых слоев на поверхности существующих граней (фото 1). Скорость роста кристалла определяется скоростью зарождения новых слоев и скоростью их тангенциального разрастания по поверхности грани. На поверхности грани вначале образуется двумерный зародыш нового слоя. Этот новый слой будет отстоять дальше от центра кристалла в направлении, перпендикулярном (нормальном) к поверхности существующей грани. Поэтому направление зарождения или нарастания новых слоев называют нормальным направлением роста грани кристалла. Скорость зарождения новых слоев роста является нормальной скоростью роста грани. Так как зарождение новых слоев возможно только в условиях переохлаждения расплава или пересыщения раствора, то нормальная скорость роста в субравновесных условиях очень мала, т. к. лимитируется скоростью диффузии частиц к растущей грани и скоростью охлаждения или отвода скрытой теплоты кристаллизации, выделившейся при росте предыдущего слоя. Поверхности зародившихся новых слоев не бывают идеально гладкими, а представляют собою совокупность выступов и ступенек, иногда видимых простым глазом или в микроскоп.

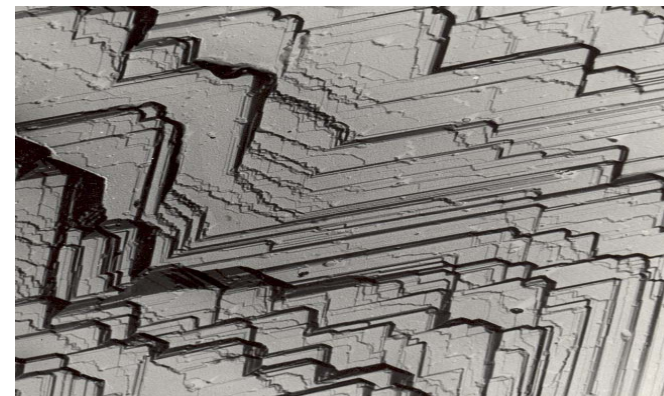


Фото 1 - Ступенчато-слоистая структура поверхности грани магнетита за счет нарастания октаэдрических слоев.

Электронный микроскоп. Угольная реплика. Увел. 5000^x.

Наблюдаемое в микроскопе медленное параллельное перемещение грани кристалла во время его роста в действительности сопровождается весьма оживленным движением ступенек слоев вдоль грани. Скорость движения ступенек по поверхности грани, так называемая тангенциальная скорость, во много раз превышает нормальную. На рисунке 2 представлены элементы ступенчато-слоистого микрорельефа.

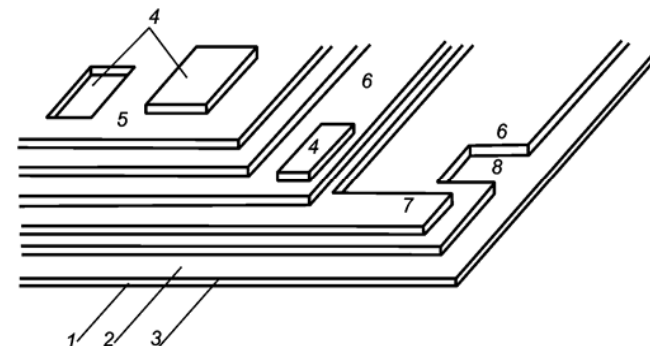


Рисунок 2 - Элементы ступенчато-слоистого рельефа грани:

1 - ступень; 2 - поверхность грани (слоя); 3 - торец ступени слоя; 4 - площадка выступа или углублений; 5 - плато; 6 - терраса; 7 - полузамкнутый плоский выступ; 8 - полузамкнутое углубление.

Слои лучше всего обнаруживаются в процессе роста. Форма расположения слоевых краев создает характерный ступенчатый гранный микрорельеф, в проекции на грань дающий картину слоевых линий. В типичном ступенчатом микрорельефе граней выделяются следующие элементы микрорельефа (рисунок 2).

1) **ступени** - участки слоев, образованные верхней и торцевой гранью (торцевые грани обычно узкие и крутые);

2) **терраса** – площадка, расположенная между верхней и нижней группами ступеней;

3) **плато** - верхняя грань ступени большой площади, ограниченная ступенчатостью только сверху или только снизу;

4) **площадки** - замкнутые плоские выступы или углубления на плато или террасе;

5) **полузамкнутые выступы или углубления**, расположенные на плато или террасе.

Эта система описания морфологии ступенчатого микрорельефа одинаково применима для описания положительных и отрицательных форм, так как все элементы ступенчатого микрорельефа сопряжены. Положительность и отрицательность его форм зависит от уровня нулевой плоскости, за которую обычно берётся положение габитусной грани. Тангенциальное движение ступенек можно наблюдать под микроскопом на кристаллах тиосульфата натрия (гипосульфита) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или тимола $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Кристаллы этих веществ относятся к низшей категории симметрии, поэтому явление послойного роста интереснее наблюдать в поляризованном свете.

Положите небольшой кусочек одного из этих веществ на предметное стекло. Легким нагреванием стекла на спиртовке расплавьте вещество (температура плавления тиосульфата натрия 48° , тимола - $51,5^\circ$). Наблюдайте и опишите процесс плавления. Не доводите до кипения, иначе газовые пузыри будут препятствовать росту кристаллов. На полученную каплю положите покровное стекло, это необходимо для получения тонкого сечения кристалла. В сечении вашего кристалла слои

будут выглядеть линиями. После остывания препарата ниже температуры плавления на $15-20^\circ$ в выступающую из-под покровного стекла переохлажденную жидкость введите иглой зародыши того же вещества. Возникающие при этом кристаллы быстро прорастут под покровное стекло (фото 2). Как правило, ступеньки появляются возле вершин кристаллов, но могут возникнуть и где-либо в середине грани. Этому часто способствуют посторонние частицы, встречаемые гранями во время их роста. Процесс возникновения и зарастания ступенек часто носит явно ритмический характер.

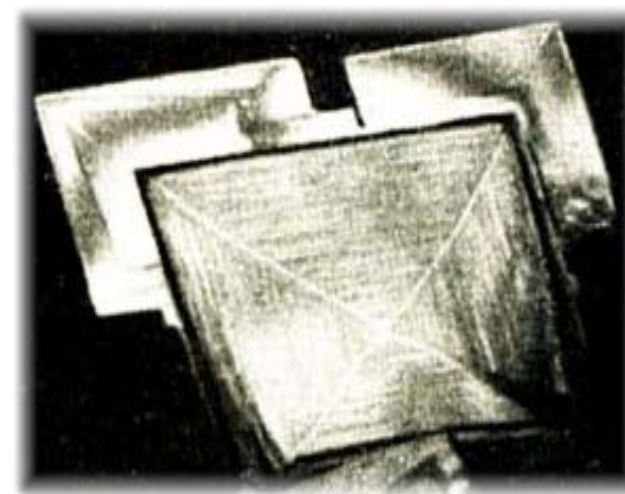


Фото 2 - Ступенчато-слоистый рост кристаллов тимола.

РЕГЕНЕРАЦИЯ КРИСТАЛЛА

В металлургии широко распространен процесс перекристаллизации металлов. При перекристаллизации происходит частичное оплавление и регенерация кристаллов.

Регенерацию можно рассматривать как частное проявление способности кристалла самоограняться. Обломок кристалла, в силу тех или иных причин потерявший естественную форму многогранника, или оплавленный со всех

сторон кристалл, в пересыщенном растворе или переохлажденном расплаве быстро восстанавливает свою естественную форму. Особенно хорошо это явление можно наблюдать на кристаллах тиосульфата натрия.

В пробирку положите немного кристаллов тиосульфата натрия, добавьте очень малое количество воды и слегка нагрейте пробирку. Затем, закрыв пробирку, охладите ее до комнатной температуры в струе воды при сильном встряхивании пробирки. Небольшую часть мокрой кристаллической кашицы положите ложечкой на предметное стекло. Затем, слегка нагрев стекло, поместите его под микроскоп.

Отдельные кристаллы, нагреваемые теплом от предметного стекла, сначала оплавятся по вершинам и ребрам, затем уменьшатся. Наиболее мелкие кристаллы совсем исчезнут. Далее вы увидите, как другие, более крупные кристаллы, не успевшие раствориться до конца при нагревании раствора, начнут расти при его охлаждении. Закругленные кусочки кристаллов будут одеваться плоскими гранями. Число плоских граней будет уменьшаться по мере того, как быстро растущие грани станут исчезать за счет увеличения площади медленно растущих граней.

Можно несколько раз повторять опыт по регенерации кристаллов тиосульфата натрия с одной и той же каплей раствора и заставить расти и растворяться одни и те же кристаллы много раз. Эти повторные опыты обыкновенно удаются лучше, чем описанный выше первый опыт с кристаллической кашицей, так как в повторных опытах приходится иметь дело не со многими мелкими кристаллами, а с небольшим количеством более крупных кристаллов, выросших за счет мелких. В процессе роста кристаллы будут принимать постепенно свойственную им многогранную форму.

Требования к отчету

После наблюдения за плавлением и ростом кристаллов необходимо зарисовать типичные формы растущих ступенчато-слоистых кристаллов в начале роста и в момент наибольшего их развития. На рисунке стрелками показать направления нормального и тангенциального роста слоев. Зарисовки с указанием исполнителей, даты и названием работы следует показать преподавателю. Ответьте на следующие вопросы:

1. Укажите, какие факторы влияют на зарождение и рост кристаллов.
2. Укажите и объясните место зарождения новых слоев на кристалле (на вершине, ребре или в центре грани).
3. Объясните, почему кристаллы в поляризованном свете имеют интерференционную окраску.
4. Определите облик растущих кристаллов.
5. Укажите, как отражается послойный механизм роста в анатомии кристаллов.
6. Определите видимую симметрию и вершинно-реберные формы выросших кристаллов.
7. Что такое регенерация кристаллов?
8. Возможна ли регенерация кристаллов в металлах, и в каких металлургических процессах?
9. Может ли слоисто-ступенчатый рост формировать блоковую структуру монокристалла?
10. Может ли слоисто-ступенчатый рост формировать зональную структуру монокристалла?
11. Как формируется секторальное строение кристаллов?
12. Могут ли при слоисто-ступенчатом росте образовываться дефекты в кристалле, и каким образом?

СКЕЛЕТНО-ДЕНДРИТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ.

Цель работы:

1. Смоделировать и изучить механизм образования скелетно-дендритных структур в слитках стали.
2. Изучить механизм самопроизвольного зарождения кристаллов из пересыщенного раствора.
3. Изучить механизм зарождения кристаллов под действием электрического или магнитного поля.
4. Изучить механизм распада скелетных кристаллов и их перекристаллизацию с укрупнением кристаллического индивида.

Металлургические процессы отличаются от геологических скоротечностью. Поэтому в металлах, шлаках, агломератах многие кристаллы не успевают образовать полногранные совершенные формы и вырастают в форме реберных пучков, напоминающих скелеты (фото 3) или кустистые древовидные формы. Содержание таких несовершенных кристаллов в структуре литых металлов составляет 30-40 %.

В металлургической практике древовидные "недоразвитые" кристаллы и кристаллические агрегаты обычно называют дендритами. В кристалломорфологии понятия "скелетный кристалл" и "дендрит" обозначают морфологически различные кристаллические тела.



Фото 3 - Сечение скелетных кристаллов магнетита в форме комбинации тетрагонального реберной пучка с тетрагональной реберной рамки на фоне. Отраженный свет. Увел. 750^x.

Скелет [от греч. σκελετοξ высохшее тело, остов] представляет остов монокристалла, образованный реберными и вершинными формами при полном или частичном отсутствии гранных форм. Реберные формы представлены параллельно ориентированными, многократно транслируемыми реберными пучками и каркасами. Они имеют одну кристаллическую структуру в пределах однородности реального кристалла. В скелетном кристалле следует определить симметрию и описать его реберные и вершинные формы. При зарастании промежутков между ребрами скелета может возникнуть обычный многогранный кристалл. Типичным скелетом являются звездообразные снежинки. Процесс образования скелетного кристалла называется скелетным ростом.

Дендрит [от греч. δένδρον дерево] – это скопление множества скелетных кристаллов, беспорядочно ориентированных и ветвящихся в разные стороны (фото 4). Возникающие при такой кристаллизации тонкие ребра изгибаются и ветвятся в каждом индивиде по неопределенным кристаллографическим законам, так что в совокупном агрегате

это ветвление беспорядочное. В результате кристаллическая структура дендрита характеризуется беспорядочной ориентировкой. Определять симметрию и вершинно-реберные формы в дендрите бессмысленно.

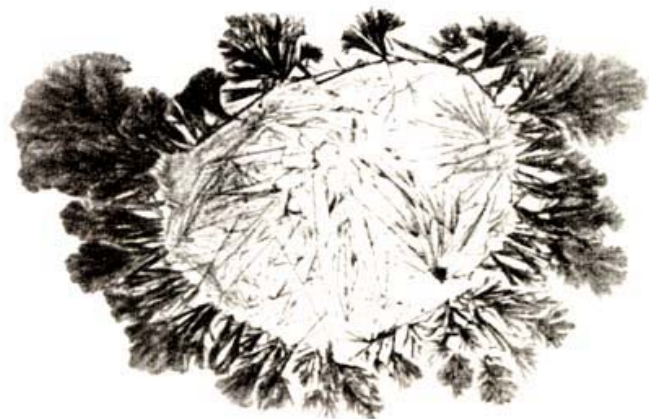


Фото 4 - Дендриты вокруг исходной капли раствора
Проходящий свет. Увел. 10.

Примерами дендритов могут быть причудливо ветвистые ледяные узоры на морозных стеклах. Процесс образования дендрита называется дендритным ростом. Скелетно-дендритные агрегаты характерны для усадочных раковин в любом металлическом слитке. Содержание скелетно-дендритных структур в слитках иногда достигает 40%. Они отчетливо видны в срезах слитков, не подвергшихся термической обработке. При зарастании промежутков между ветвями дендрита может возникнуть агрегат беспорядочно ориентированных зернистых кристаллов. В металлургии этот процесс совершается при термической обработке.

Чтобы моделирование было адекватным скелетно-дендритному росту феррита α -Fe, имеющего объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку, в работе предложен нашатырь NH_4Cl с такой же кристаллической решеткой и внешней формой кристаллов.

Для того чтобы наблюдать рост скелетных кристаллов, следует поместить на предметное стекло каплю насыщенного

раствора NH_4Cl . Стекло положить вместе с каплей раствора на столик микроскопа. Через небольшой промежуток времени (около 1 мин.) на краю капли, где она высыхает быстрее, и раствор становится пересыщенным, начинается кристаллизация. Только что возникшие небольшие кристаллики образуют по краям капли сплошную непрозрачную корку, которая в проходящем свете кажется темной. На самом деле в этой корке происходит массовое зарождение беспорядочно ориентированных кристаллов. Постепенно из этой массы кристаллов в процессе геометрического отбора начнут выступать направленные внутрь капли, отдельные острые вершины индивидуальных кристаллов, которые, разрастаясь, образуют скелетные кристаллы (фото 5).



Фото 5 - Скелетный кристалл хлористого аммония
Проходящий свет. Увел. 80.

Обратите внимание, новые центры кристаллизации в свободном от скелетов пространстве внутри капли, как правило, самопроизвольно не возникают. Через некоторое время все поле зрения заполняется скелетными кристаллами хлористого аммония, и кристаллизация практически заканчивается. На самом деле процесс роста не заканчивается, но картина его изменяется. Происходит перераспределение кристаллического вещества по элементам формы и даже распад скелетных кристаллов, причем выживают и укрупняются более толстые ветви, а более тонкие распадаются (фото 6).

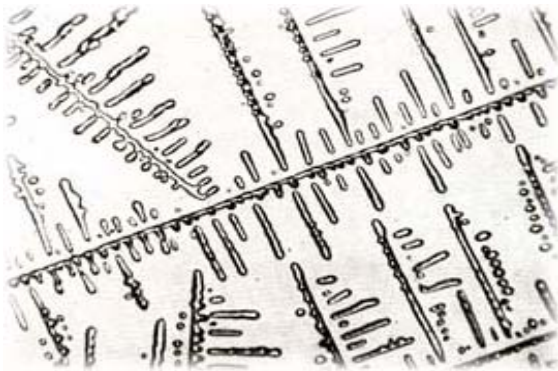


Фото 6. Распад скелетных кристаллов.
Проходящий свет. Увел. 80.

Зарисуйте три стадии формирования кристаллов:

1. В момент зарождения, пока они еще малы.
2. В процессе максимального развития скелетного кристалла, когда от ствола скелета отрастают ветви 1-го порядка, расположенные перпендикулярно стволу, а от них - ветви 2-го порядка;
3. В заключительную стадию, зафиксируйте утолщение и срастание ветвей, а также их распад.

Действие магнитного или электрического поля на зарождение кристалла

Цель. Смоделировать возможность управления структурой слитка стали на стадии зарождения кристаллов.

Как в предыдущем опыте, возьмите каплю насыщенного раствора нашатыря, поместите ее на предметное стекло и снова наблюдайте самопроизвольно зарождающиеся скелетные кристаллы на краю капли. Если теперь поднести к капле подковообразный магнит или наэлектризованную о волосы расческу, то на середине поверхности капли возникают новые скелетные кристаллы в форме крестиков.

Поднесите к препарату через некоторое время магнит или заряженную расческу второй раз, вы увидите, что появляется вторая генерация таких кристаллов в форме крестиков (фото 7).

Зарождению кристаллов способствует упорядоченное расположение частиц в растворе по магнитным или электрическим силовым линиям, а также зародышей кристаллов, находящихся в атмосфере или в растворе.

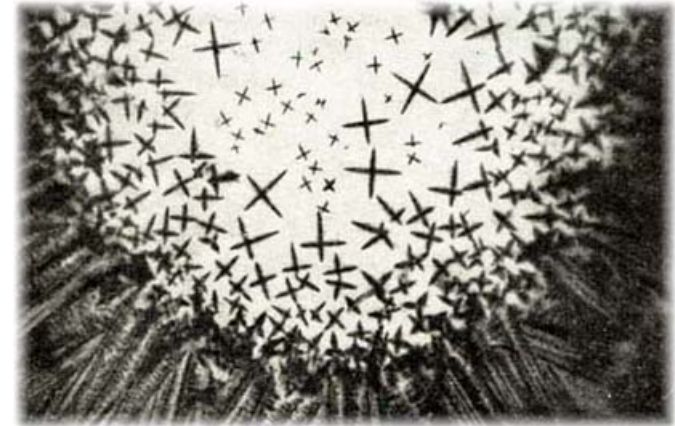


Фото 7 - Три генерации зарождения и роста кристаллов:

1-я по периферии капли за счет пересыщения раствора образует удлиненные скелеты; 2-я в середине капли за счет магнитного поля образует крупные изометричные тетрагональные реберные пучки; 3-я в центре капли под действием электрического поля образует такие же скелеты только меньшего размера. Проходящий свет. Увел. 100.

Зародышевые крестики возникают не только при приближении к раствору стеклянной палочки, заряженной положительно. Если заряженное тело поместить над каплей раствора в самом начале опыта, появление крестиков начинается только после образования кристаллического ободка вокруг высыхающей капли, т. е. когда возникает пересыщение раствора. Поверхность капли покрывается микроскопическими крестиками. Обратите внимание, что симметрия кристаллов зародившихся в центре капли выше, чем кристаллов, зародившихся на ее периферии. Постарайтесь определить причину этого явления.

Для лучшего протекания опыта можно “заразить” воздух комнаты возгонкой хлористого аммония путем нагревания крупинки этого вещества в пламени спиртовки.

Зарисуйте и опишите образующиеся кристаллы на трех

стадиях их развития. На основании наблюдений и полученных рисунков докажите, что скелетные кристаллы принадлежат кубической сингонии.

Распад и перекристаллизация скелетных кристаллов в собственном водном растворе

Цель. Смоделировать процесс перекристаллизации скелетно-дендритного кристаллического агрегата в слитке стали в процессе его термической обработки. Процесс распада и перекристаллизации скелетного кристалла может аналогично совершаться как под действием повышенных температур, так и под действием растворителя.

На агрегат скелетных кристаллов, полученных в предыдущем опыте, поместите каплю насыщенного при комнатной температуре раствора хлористого аммония NH_4Cl . Каплю накройте покровным стеклом. Выступающую при этом за пределы покровного стекла часть жидкости уберите фильтровальной бумагой, а находящуюся под стеклом жидкость герметически заклеивают пластилином по периферии покровного стекла. Во время всей этой процедуры из находящегося под покровным стеклом агрегата происходит частичное растворение существующих скелетов, а затем кристаллизация новых скелетных кристаллов. Этот препарат со скелетно-дендритным агрегатом следует слегка подогреть. От скелетных кристаллов сначала будут отделяться тонкие, а затем все более и более толстые ветви, причем тонкие куски ветвей будут «пожираться» толстыми (см. фото 6).

Вы можете зафиксировать четыре и более стадии видоизменения скелетных кристаллов нашатыря в собственном водном растворе:

1. ветви скелетных кристаллов удлиняются, число ветвей увеличивается;
2. пересыщение раствора уменьшается, раствор становится насыщенным, и рост скелетных кристаллов прекращается;

3. ветви скелетных кристаллов отделяются друг от друга (перекристаллизация с уменьшением кристалла);
4. отделившиеся ветви скелетных кристаллов утолщаются, и их число уменьшается (перекристаллизация с укрупнением).

Процесс «пожирания» более мелких кристаллов более крупными в дальнейшем все более и более замедляется. Можно предположить, что этот процесс может завершиться тем, что останутся всего единицы крупных кристаллов.

Требования к отчету

Необходимо зарисовать типичные формы растущих кристаллов в начале роста и в момент наибольшего их развития. На рисунке стрелками показать направления нормального и тангенциального роста слоев. Ответьте на следующие вопросы:

1. Укажите факторы, влияющие на зарождение и рост кристаллов.
2. Объясните, почему в поляризованном свете исследуемые кристаллы не имеют интерференционную окраску.
3. Определите облик растущих кристаллов.
4. Как отражается механизм роста в анатомии кристаллов?
5. Определите видимую симметрию и плоские вершинные и реберные формы выросших кристаллов.
6. Как влияет электрическое и магнитное поле на зарождение кристаллов?
7. Как осуществляется перекристаллизация кристаллов?
8. Может ли скелетный рост формировать блоковое, зональное, секторальное строение монокристалла?
9. Могут ли при скелетном росте образовываться дефекты в монокристалле?
10. Опишите конфигурацию теплового поля растущего скелетного кристалла.
11. Как осуществляется теплообмен при кристаллизации?
12. Как формируются дендритные агрегаты?
13. Чем отличается скелет от дендрита?

ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛИТКА СТАЛИ (на примере кристаллизации салола)

Сущность проблемы кристаллизации слитка заключается в выявлении условий, при которых можно получить слиток без усадочных раковин, пузырей и пор с равномерным распределением примесей по всему объему и однородной кристаллической структурой и текстурой слитка.

Цель: смоделировать явления, происходящие при кристаллизации слитка и объяснить их с позиции теории роста кристаллов. Изучить динамику изменения формы кристаллов во времени и в зависимости от условий кристаллизации.

Рост правильных ромбовидных кристаллов из слабо переохлажденного расплава

Возьмите немного салола ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$) и поместите его на предметное стекло. Порошок салола имеет белый цвет, но под микроскопом он кажется черным благодаря своей непрозрачности. Предметное стекло с салолом подогрейте на спиртовке. Вещество начнет плавиться, образуя каплю жидкости (температура плавления салола равна 42°C). Готовый препарат положите на столик микроскопа. Заразите салолом иглу, коснувшись ею нагретой капли расплава или его порошка. Когда салол, находящийся на кончике иглы, закристаллизуется на воздухе, начните слегка беспокоить иглой каплю слабо переохлажденного расплава, касаясь только поверхности капли. Кристаллизация должна начаться при охлаждении капли ниже $+42^\circ$. Прежде чем вносить зародыши в каплю расплава “зараженной” иглой, надо предварительно слегка провести ее кончиком по какому-либо шероховатому предмету, например, по мелкозернистому камню или по наждачной бумаге, чтобы разрушить корку.

В момент начала кристаллизации на поверхности капли должно появиться много кристаллов, имеющих форму ромба

(фото 8) и блестящих всеми цветами радуги в поляризованном свете при скрещенных николях. В обыкновенном свете кристаллы салола совершенно прозрачны и бесцветны. Зарисуйте образующиеся кристаллы, опишите их симметрию и форму. Обратите внимание на характер их движения в процессе зарождения и роста. Зарисуйте траекторию их движения и объясните причину этого движения.



Фото 8 - Ромбовидные кристаллы салола
Проходящий поляризованный свет. Увел. 80.

Кристаллизация блоковых кристаллов салола в форме лодочек из сильно переохлажденного расплава

Для того, чтобы показать как одно и то же вещество может кристаллизоваться в разных формах даже при одинаковом внутреннем строении данного вещества, следует повторить тот же опыт кристаллизации в несколько измененных условиях. Нагрейте только что закристаллизовавшуюся каплю салола. Поместите препарат на холодный предмет или холодную часть столика микроскопа, предоставляя капле расплава охладиться градусов на двадцать ниже точки плавления салола.

Когда капля сильно переохладится, следует включить поляризованный свет при скрещенных николях. Если затем прикоснуться к поверхности капли иглой, зараженной твердым

салолом, немедленно начнут образовываться кристаллы, которые отталкиваются друг от друга, разбегаются по поверхности жидкости. Образующиеся при этом кристаллы должны иметь не форму ромбов, а форму лодочек (фото 9).



Фото 9 - Массивно-скелетные кристаллы салолом в форме кристаллических воронок или лодочек

Проходящий поляризованный свет. Увел. 80.

К концу опыта лодочки превращаются в радиально-блоковые или зонально-блоковые кристаллы. Внутренняя структура и все физические свойства получаемых кристаллов салолом, независимо от их формы, остаются неизменными. Тенденция к превращению ромбов (полногранных кристаллов) в лодочки (скелетные кристаллы) вызывается выделением в процессе кристаллизации тепла, повышающего температуру расплава. Каждой температуре (степени переохлаждения) расплава свойственна своя форма выделяющихся из него кристаллов. Кроме того, когда кристалл становится большим, он распадается на радиально-секториальные блоки. Зарисуйте и опишите эти кристаллы.

Геометрический отбор и ортотропизм при формировании слитка

Рост кристаллов в одном направлении, перпендикулярном к поверхности, на которой они зарождаются, называется ортотропизмом. Явление это широко

распространено как в природных условиях при образовании минералов в жеодах и жилах, так и в технике: при приготовлении льда в контейнерах квадратного сечения, кристаллизации металла в изложницах, зарастании труб слоями в химических производствах и т.д.

Явление ортотропизма можно продемонстрировать на примере кристаллизации салолом. Небольшое количество этого вещества поместите на предметное стекло и расплавьте на пламени спиртовки. Каплю расплава закройте покровным стеклом прямоугольной формы. При этом часть расплавленного вещества выступит за пределы покровного стекла. После того, как препарат охладится до комнатной температуры, следует быстро обвести все стороны покровного стекла иглой, зараженной твердым салолом. Зарождающиеся при этом беспорядочно ориентированные кристаллы салолом растут далее под стекло внутрь препарата. Зародыши, возникшие на краях покровного стекла, могут расти в стороны только до тех пор, пока разрастающиеся кристаллы не придут в соприкосновение друг с другом. Объясняется это явление геометрическим отбором в процессе роста. В процессе геометрического отбора выживают кристаллы, ориентированные перпендикулярно к сторонам прямоугольного периметра покровного стекла и субпараллельно друг к другу. Каждый кристалл при параллельном стесненном росте принимает столбчатую или, лучше сказать, иглообразную форму. Дальнейший их рост будет возможен только вперед, т. е. перпендикулярно краям покровного стекла. Располагаясь параллельно друг другу и перпендикулярно сторонам покровного стекла, эти иглы образуют своеобразную текстуру, по форме напоминающую конверт (фото 10).



Фото 10 - Конвертообразная текстура слитка.
Поляризованный свет. Увел. 4.

При неаккуратном зарождении структура кристаллического агрегата в форме конверта может быть искажена, в ней могут образоваться усадочные раковины. Для слитков стали эти текстуры типичны.

В поляризованном свете при скрещенных николях каждый кристалл иглообразной формы имеет, так называемое, прямое погасание, поэтому образовавшийся конверт при вращении столика микроскопа четыре раза темнеет и четыре раза светлеет при полном обороте. Рассматривая препарат при косом освещении в естественном свете, можно увидеть, что два противоположно расположенных квадранта препарата кажутся светлыми, два другие - темными.

Эта работа моделирует механизм формирования структуры слитка и способ получения поляроидных пленок.

Следует зарисовать весь препарат макроскопически, зону геометрического отбора и зону срастания разноориентированных секторов под микроскопом.

Ритмичная кристаллизация

Многочисленные факторы свидетельствуют о том, что кристаллизация является процессом ритмическим. Вещество

при росте, как одиночных кристаллов, так и сферолитов, откладывается на их поверхности слоями. Слои эти могут быть очень тонкими, недоступными для непосредственного наблюдения, и достаточно толстыми, видимыми в микроскоп и даже невооруженным глазом. С ритмичностью образования радиально-лучистых структур можно познакомиться в опыте с кристаллизацией салолла.

Если каплю расплавленного салолла нанести тонким слоем на поверхность матового стекла и возбудить в нем иглой кристаллизацию, то затвердевание расплава будет происходить ритмически. В результате получится кристаллический агрегат, состоящий из множества маленьких кристалликов, образующих ряд concentрических валов, как бы замороженных волн (фото 11). Зарисуйте полученный агрегат. Измерьте ширину полученных валов. Измерения обычно показывают, что толщина этих валов значительно превосходит толщину взятого слоя жидкости, а толщина слоя во впадинах волн значительно меньше толщины слоя жидкости. Это свидетельствует о том, что при росте кристаллов питающая их жидкость поднимается по кристаллам. Ритмичная кристаллизация может вызываться другими причинами, в частности так называемыми винтовыми дислокациями.

Опыт, иллюстрирующий ритмическую кристаллизацию салолла, может быть повторен в следующей форме. По поверхности тонко матированного и слегка подогретого стекла проводят рейсфедером, предварительно набрав в него немного расплавленного салолла, две пересекающиеся линии. Подогрев стекло еще раз во избежание произвольной кристаллизации салолла, дают ему охладиться до комнатной температуры. Опыт начинается с того, что в одном из четырех концов пересекающихся линий возбуждают кристаллизацию иглой. Как и в предыдущем опыте, рост кристаллов салолла происходит ритмически. Фронт волн в месте пересечения линий изгибается и оказывается расположенным нормально во всех четырех ветвях этих линий.

СФЕРОЛИТЫ И ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОВКОГО ЧУГУНА



Фото 11 - Ритмичная кристаллизация сала.
Проходящий свет. Увел.40.

Требования к отчету

После наблюдения за ростом кристаллов необходимо зарисовать типичные формы растущих кристаллов в начале роста и в момент наибольшего их развития. Ответьте на следующие вопросы:

1. Укажите механизм зарождения кристаллов.
2. Объясните причину интерференционной окраски исследуемых кристаллов в поляризованном свете.
3. Опишите механизм формирования секторов в кристалле.
4. Опишите видимую симметрию и формы кристаллов.
5. Каков механизм геометрического отбора кристаллов?
6. Как формируется блоковая структура монокристалла?
7. Образование дефектов в кристалле при блоковом росте?
8. Объясните причину ритмичной кристаллизации.
9. Возможна ли ритмичная структура в текстуре слитка?

Сферолиты представляют собой радиально-лучистый или концентрически-зональный агрегат кристаллов с шарообразной, сферической внешней формой.

Кристаллы не всегда образуются в форме правильных многогранников. В результате кристаллизации веществ с высокой энтропией плавления возникают сферолиты – радиально-лучистые поликристаллические образования, состоящие из весьма тонких иглообразных кристаллов, расположенных по радиусам сферы (фото 12).

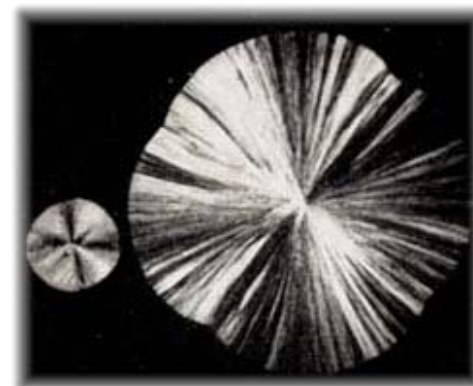


Фото 12 - Радиально-лучистые сферолиты графита в ковком чугуна. Отраженный поляризованный свет. Увел. 900^x

Примером веществ, образующих при кристаллизации сферолиты, может служить ментол $C_{10}H_{19}OH$. Расплавьте (температура плавления $+42,5^{\circ}$) небольшое количество этого вещества между предметным и покровным стеклами. Препарат охладите до комнатной температуры. Поместите его на столик микроскопа. Через некоторое время в поляризованном свете можно увидеть появление сферолитов. В зависимости от своей толщины последние могут в этих условиях принимать различную интерференционную окраску. Черные кресты, которые видны внутри каждого сферолита, появляются по

чисто оптическим причинам. Это следует из того, что ветви крестов в разных сферолитах расположены параллельно друг другу и при вращении столика эта параллельность сохраняется.

Сферолиты бывают нескольких типов. Обыкновенный сферолит состоит из отдельных удлиненных кристаллов или хорошо различимых монокристалльных волокон, расположенных радиально вокруг одного центра. Одиночный сферолит не выглядит под микроскопом точным кругом: периферия его состоит из зубцов, являющихся гранями удлиненных кристаллов, составляющих сферолит. Сферолит, состоящий из очень тонких волокон, отдельно невидимых в микроскоп, принято называть «сферокристаллом», который под микроскопом выглядит идеальным кругом. Однако всегда следует помнить, что и этот «сферокристалл» является поликристаллическим агрегатом.

Сферолиты могут быть образованы из оптически одноосных или оптически двуосных кристаллов, что может быть установлено кристаллооптическими исследованиями. Волокна сферолитов могут быть закручены. Если оптическая ось кристаллов не совпадает с направлением волокон, то в поляризованном свете при скрещенных николях в сферолите можно видеть интерференционные кольца. В двуосных сферолитах интерференционные кольца сдвоены в том случае, если ни одна из оптических осей не совпадает с направлением волокон. Вопрос о возможности образования сферолитов кубических кристаллов до настоящего времени остается открытым.

Подобно азотнокислоте аммоний ментол обладает свойством полиморфизма. У ментола и у железа известны 4 полиморфные модификации. Наиболее устойчивая из них имеет равновесную температуру $+42,5^{\circ}$. Три другие метастабильные полиморфные превращения происходят при температуре $+35,5$, $+33,5$, $+31,5^{\circ}$. Со временем все неустойчивые модификации ментола переходят в устойчивую модификацию. Можно получить устойчивую модификацию, минуя неустойчивую, следующим образом. Надо взять закристаллизовавшийся препарат ментола, нагреть его с одного

края таким образом, чтобы с другого края часть вещества осталась нерасплавленной, и затем положить препарат на столик микроскопа. Нерасплавленные кристаллы при охлаждении начнут расти, образуя перистые сферолиты явно другой природы.

Двулистники дифениламина

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ в начальной стадии кристаллизации образует с примесью смолы радиально-лучистые кристаллические образования явно несферической формы, которые в дальнейшем растут как типичные сферолиты (фото 13). Причина несферичности этих образований заключается в том, что они возникают в результате ветвления столбчатых монокристалльных зародышей с появлением так называемых двулистников.

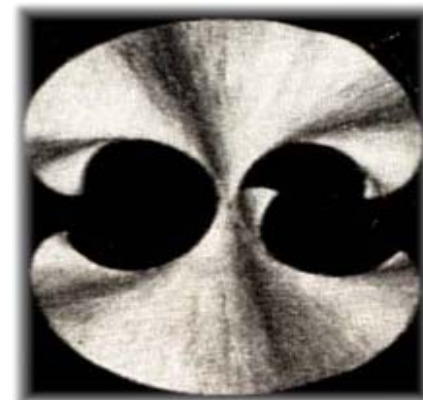


Фото13 - Двулистник дифениламина

Проходящий поляризованный свет. Увел. 40.

Техника получения двулистников очень проста. Надо взять раствор дифениламина в бензоле, куда подмешано небольшое количество растворимой в бензоле смолы, и поместить на предметное стекло небольшую каплю этого раствора. Стекло предварительно следует протереть тряпочкой, смоченной чистым бензолом, для того чтобы капля дифениламина могла распределиться по стеклу тончайшим слоем. Бензол быстро испарится, и кристаллизация начнется

ЭПИТАКСИЯ

через 10-60 секунд в зависимости от количества добавленной смолы, которая замедляет кристаллизацию. Появляются зародыши одиночных кристаллов столбчатой формы, которые, разветвляясь веерообразно, образуют двулистник и далее растут как обыкновенные сферолиты.

Очевидно, что при росте такого кристаллического индивида его несферичность должна постепенно уменьшаться. Достаточно большой индивид должен иметь форму, практически являющуюся сферической. Только такие кристаллические индивиды следует именовать простыми сферолитами, которые образуются из многих кристаллических зародышей, расположенных близко друг к другу.

Характерной особенностью двулистников дифениламина является то, что в них часто можно наблюдать своеобразные спирали. Возникновение этих спиралей, очевидно, связано не с дислокациями, а с расщеплением кристаллов.

Требования к отчету.

После наблюдения за процессом образования сферолитов необходимо зарисовать и описать их типичные формы, описать последовательность полиморфных превращений по изменению интерференционной окраски субиндивидов сферолита в процессе остывания препарата.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Укажите факторы зарождения и роста кристаллов в сферолите.
2. Определите облик растущих кристаллов.
3. Что такое сферолит? Монокристалл или поликристаллический агрегат?
4. Опишите механизм образования сферолитов.
5. Как формируется радиально-лучистая структура сферолита?
6. Как влияет образование сфероидального графита на ковкость чугуна?
7. Объясните причину и механизм образования ритмичной концентрической зональности сферолитов.
8. Возможна ли ритмическая структура в текстуре слитка чугуна?

Исходя из теоретических предпосылок, рост кристаллов должен осуществляться главным образом путем присоединения молекул к активным местам поверхности кристалла. Такими местами должны быть входящие углы, образованные ступеньками, неровностями и другими дефектами поверхности кристалла. Часто кристаллы одного вещества продолжают расти в растворе другого вещества, как в своем собственном растворе, но, конечно, за счет отложения слоев другого вещества. Происходит это в силу сходства внешней формы и структуры обоих веществ. Такие два вещества называются изоморфными, причем степень совершенства изоморфизма зависит от величины этого сходства.

Приведем несколько случаев изоморфизма, начиная с почти идеального и кончая такими случаями, когда существование изоморфизма может оспариваться и его можно назвать другим термином.

Поместим фиолетовый кристалл хромовых квасцов ($K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) в раствор алюминиевых квасцов ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$). Через некоторое время мы заметим, что на фиолетовом кристалле начинает откладываться бесцветное вещество алюминиевых квасцов так же, как оно откладывалось бы на кристалле алюминиевых квасцов. Рассматривая такой двойной кристалл, мы сразу увидим, что грани находящегося внутри фиолетового кристалла практически параллельны внешним граням покрывающей его прозрачной коры. Это пример совершенного изоморфизма. Изучая внутреннюю структуру обоих веществ, составляющих двойной кристалл, можно убедиться, что параметры их решеток немного отличаются друг от друга.

Примером менее совершенного изоморфизма может служить срастание кристаллов двух солей: $ZnK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $NiK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Кристалл одного вещества опять растет в растворе другого, грани же обоих кристаллов сохраняют взаимную параллельность только приблизительно, так как

соответственные углы их не вполне равны друг другу. Так, один из углов призмы первого вещества равен $71^{\circ}14'$, а второго - $70^{\circ}58'$.

В обоих приведенных выше примерах изоморфизма вещества похожи друг на друга не только по форме кристаллов, но и по кристаллохимической структуре.

Бывают, однако, и такие случаи, когда близость по химическому составу выражена менее сильно или даже полностью отсутствует, а кристаллохимические структуры подобны. Такие кристаллические вещества называются изоструктурными. Например, кристалл азотнокислого натрия (NaNO_3) так называемой чилийской селитры может расти на кристалле кальцита CaCO_3 . Закономерное срастание азотнокислого натрия и кальцита очень легко продемонстрировать следующим образом. На свежевыбитую по спайности грань кальцита надо поместить каплю насыщенного раствора азотнокислого натрия. При испарении капли мелкие кристаллики азотнокислого натрия, выделяющиеся из раствора, расположатся на кальците в параллельном положении.

Этот вид менее совершенного изоморфизма в настоящее время носит название эпитаксии. Наиболее типичным примером эпитаксии является закономерное срастание йодистого калия (KI) и слюды. У этих двух веществ лишь некоторые параметры кристаллической решетки являются близкими по величине.

Опыт производится следующим образом: на только что отделенную по спайности пластинку слюды помещают каплю насыщенного раствора йодистого калия. Через некоторое время, рассматривая препарат в микроскоп, можно увидеть, что из раствора выделились кристаллы. Одни из них имеют форму квадратиков и в эпитаксии не участвуют, т.е. не срастаются со слюдой, другие выглядят в проекции треугольниками и шестиугольниками. И треугольники, и шестиугольники являются гранями октаэдра кристаллов йодистого калия. В отсутствие слюды грани октаэдра вообще при кристаллизации йодистого калия не возникают. На поверхности слюды эти

грани образуются и срастаются со слюдой в параллельном и антипараллельном положении.

Требования к отчету

После наблюдения за процессом эпитаксии необходимо зарисовать и описать типичные формы и описать последовательность эпитаксиальных нарастаний. Ответьте на следующие вопросы:

1. Укажите факторы, влияющие на эпитаксиальное зарождение и рост кристаллов.
2. Какие минералы называются изоструктурными?
3. Укажите механизм зарождения кристаллов.
4. Определите облик и огранку растущих кристаллов.
5. Опишите механизм эпитаксиальных срастаний.

Работа 6

ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ ПОЛИМОРФИЗМА

Способность одного и того же вещества кристаллизоваться в разных структурных модификациях или изменять свое кристаллическое строение при изменении термодинамических условий называется полиморфизмом.

Это широко распространенное явление наблюдается у простых и сложных веществ. Среди простых веществ полиморфными являются: железо, углерод, кремний, фосфор, олово, кобальт, сера, селен и др. Разные модификации одного и того же вещества обладают различными оптическими и механическими свойствами.

Углерод встречается в двух полиморфных модификациях: алмаз и графит. Свойства алмаза и графита резко отличаются. Алмаз принадлежит к наиболее твердым кристаллам, графит же обладает весьма малой твердостью. Графит имеет черную окраску, алмаз бесцветен.

Любая полиморфная модификация одного и того же вещества может находиться в устойчивом и неустойчивом состоянии. Каждому из этих состояний соответствует определенная область температур и давлений. Обычно

большинство кристаллов стремится находиться в устойчивом состоянии и, как правило, переходит в устойчивое состояние самопроизвольно. Однако существуют поразительные исключения из этого правила. Алмаз, например, при комнатной температуре и обычном давлении находится в неустойчивом состоянии и может оставаться в этом состоянии в течение неограниченного времени. Однако при нагревании алмаза до $+80^{\circ}\text{C}$ он постепенно переходит в устойчивое состояние, т.е. превращается в графит. При более сильном нагревании алмаз сгорает на воздухе, образуя углекислоту, из которой в свою очередь легко можно получить углерод в форме графита (сажи).

Олово, так же, как и алмаз, имеет две модификации: белое олово и серое. Белое олово находится в устойчивом состоянии при температуре выше $-13,2^{\circ}\text{C}$ и нормальном давлении. При небольшом понижении температуры белое олово переходит в неустойчивое состояние и в этом состоянии может находиться длительное время. При дальнейшем понижении температуры белое олово начинает переходить в другую модификацию - серое олово - с разной скоростью в зависимости от степени переохлаждения. Особенно быстро такой переход наступает при заражении, т.е. при соприкосновении частиц серого олова с белым. Полиморфное превращение белого олова в серое приводит к разрушению оловянных изделий (оловянной чуме).

Лёд (H_2O) имеет не менее семи полиморфных модификаций, отличающихся друг от друга плотностью и кристаллической структурой.

Полиморфные превращения хорошо наблюдать в азотнокислом аммонии. Возьмите несколько крупинок этого вещества и поместите их между предметным и покровным стеклами. Осторожным нагреванием расплавьте вещество, и приготовленный таким образом препарат положите на столик микроскопа, подложив предварительно под предметное стекло две спички во избежание растрескивания его от соприкосновения с холодным металлом столика. Тогда в естественном белом свете можно увидеть между стеклами

тонкий слой жидкости, содержащий в себе некоторое количество воздушных пузырьков.

После понижения температуры препарата до $+169,6^{\circ}\text{C}$ или немного ниже, жидкость закристаллизуется, и в поляризованном свете при скрещенных николях поле зрения затемнится. Это свидетельствует о том, что образовавшиеся кристаллы принадлежат кубической сингонии.

Через некоторое время, когда температура препарата снизится до $+125^{\circ}\text{C}$, произойдет полиморфное превращение кубической модификации азотнокислого аммония в гексагональную. Новые кристаллы в поляризованном свете при скрещенных николях будут окрашены в яркие интерференционные цвета. Кристаллы новой модификации обладают другими физическими свойствами, чем кристаллы кубической модификации.

При температуре $+85^{\circ}\text{C}$ или немного ниже кристаллы гексагональной модификации перейдут в ромбическую. Чтобы ускорить охлаждение препарата и появление новой модификации, можно охладить препарат воздухом с помощью резиновой груши. При дальнейшем охлаждении препарата до $+35^{\circ}\text{C}$ и ниже можно получить ещё одну модификацию кристаллического азотнокислого аммония.

Требования к отчету.

После наблюдения за процессом полиморфных превращений необходимо зарисовать и описать типичные формы и описать последовательность полиморфных превращений. Ответьте на следующие вопросы:

1. Что такое полиморфизм?
2. Укажите факторы, влияющие на полиморфные превращения.
3. Укажите, по какому механизму происходит зарождение новой полиморфной модификации.
4. Роль полиморфизма в металлургии.
5. По какому признаку можно определить процесс полиморфных превращений?

Пермяков Арнольд Аркадьевич

ЗАРОЖДЕНИЕ, РОСТ И ФОРМА КРИСТАЛЛОВ

Методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Основы кристаллографии и минералогии». Специальности «Металлургия чёрных металлов» (110100), «Металлургия цветных металлов» (110200), «Литейное производство черных и цветных металлов» (110400), «Химическая технология неорганических веществ» (250200)

Редактор Н.П. Лавренюк

Изд. лиц. №01439 от 05.04.2000 г. Подписано в печать
Формат бумаги 60x84 1/16. Бумага писчая. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,50. Уч.-изд. л. 2,81. Тираж 100 экз. Заказ

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.
Издательский центр СибГИУ.