

УДК 521.312.1

Л.В. Прокопович, канд. техн. наук, доц., Одес.
нац. политехн. ун-т

ДЕНДРИТЫ: ПОЛЕМИКА ПРОДОЛЖАЕТСЯ

Л.В. Прокопович. Дендрити: полеміка триває. Аналізуються проблеми, пов'язані з дослідженням причин і умов зародження й росту дендритних кристалів у мінералах і металах. Ставиться питання про необхідність уточнення термінології.

L.V. Prokopovich. Dendrites: The Polemics go on. The problems linked with causes and conditions of crystals nucleation and growth in minerals and metals are analyzed. The question of necessity in terminology accurate definition is raised.

В металловедении и кристаллографии трудно найти проблемы более спорные, чем вопросы о дендритах. Наиболее полемичными считаются причины дендритной кристаллизации стали, самородных металлов и различных соединений. Мнения ученых — кристаллографов, минералогов, химиков и металлургов — настолько расходятся, что в 30-х годах XX столетия даже была составлена специальная международная “Анкета о дендритах”, на вопросы которой ученым предлагалось ответить [1].

Не вызывает разночтений лишь этимология слова “дендрит” от греч. *dendron* — дерево. Но единого мнения об условиях и причинах роста дендритов до сих пор нет. Более того, нет даже единого их определения.

Вот только некоторые определения дендритов.

1. *Дендриты* — минеральные агрегаты (иногда кристаллы) древовидной формы. Образуются в результате быстрой кристаллизации по тонким трещинам или в вязкой среде. Характерны для самородных элементов (Au, Ag, Cu), окислов марганца, льда и др. [2].

2. Основной единицей структуры первичной кристаллизации металла является зерно, характеризующееся единой системой ориентации атомно-кристаллической решетки и определенными границами, отделяющими его от соседних зерен. В простейших случаях такое зерно не имеет внутренней структуры и обладает округлыми границами. Однако часто в зерне при травлении выявляются системы осей, располагающиеся под определенными углами друг к другу. Такое зерно называется *дендритом*. В нем выделяются главные оси первого порядка, перекрещивающиеся с ними оси второго порядка и оси третьего порядка. Оси более высоких порядков не выявляются [3].

3. *Дендриты* — это двумерные кристаллы типа тонких ледяных узоров на стекле, которые отлагались в тончайших порах и трещинах камня в условиях “голодного питания” из медленно просачивающихся растворов [1].

4. *Дендрит* — скелетный кристалл или агрегат сросшихся скелетных кристаллов древовидной формы [4, 5].

Вероятно, причина столь разных определений кроется в том, что в них описываются явления, разные по сути и своей природе.

Об этом свидетельствует уже сама внешняя форма дендритов. Ведь дендриты, встречающиеся в минералах и самородках, очень не похожи на дендриты литых металлов. Именно поэтому непохожи, что образуются по-разному.

Так, растекаясь по трещинам в кварце или халцедоне, водные окислы железа или марганца кристаллизуются в причудливые “веточки” или “кораллы”, а раствор зеленого хлорита — в “заросли мха”, образуя удивительный минерал — моховый агат (рис. 1). Подобные дендриты встречаются не только в агатах, но и в родоните, яшмах, сланцах (рис. 2). Дендритные формы самородных металлов, очевидно, образуются также в результате растекания расплава по трещинам в земле или породе (рис. 3).

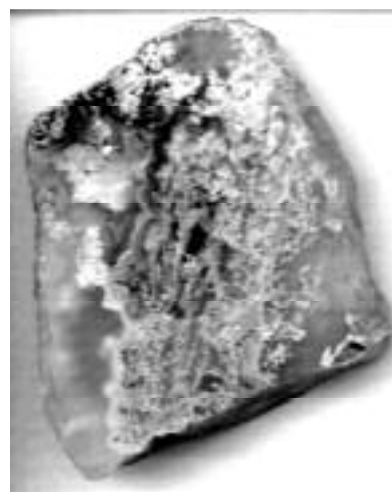


Рис. 1. Моховый агат (из личной коллекции автора)



Рис. 2. Забайкальский сланец с прожилками мanganита. Московский геологический музей им. В.И.Вернадского

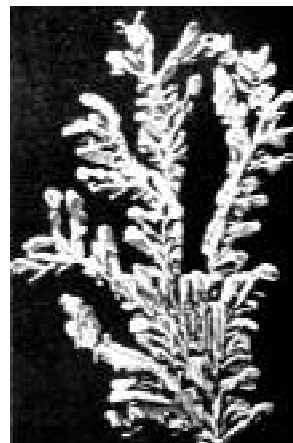


Рис. 3. Самородок золота

Другими словами, форма дендритов минералов и самородных металлов обусловлена формой трещин, которые они заполняют. А поскольку образование трещин (или других подобных каналов) имеет случайный, вероятностный характер, то и “ветвистость” данных дендритов имеет форму произвольную, если не сказать “фантазийную”.

Совсем иная картина наблюдается в строении дендритов литых металлов. Они имеют строго определенную форму (рис. 4). Из чего следует, что образуются они по строгим законам, которые, к тому же, гораздо сложнее, чем простое заполнение заранее заданного пространства трещин, газовых пор и других естественных каналов. Именно ввиду своей сложности эти законы остаются не до конца установленными и изученными.

Поэтому металловеды, в отличие от минералогов, более осторожны в определениях. В литературе (справочной, научной, учебной) по металловедению, металлургии, литейному производству трудно найти точное определение дендрита. Авторы, как правило, ограничиваются сведением о том, что это — древовидный кристалл [6]. Иногда, опуская подробные описания, приводят схематическое изображение дендрита, предложенное еще Д.К.Черновым (рис. 5) [7]. Рассуждения же об условиях, причинах и механизме роста дендритов выносятся за рамки определения и часто сопровождаются оговорками “повидимому”, “вероятно” и т.д.

Например, есть предположение, что “если на боковой поверхности растущего кристалла возникает бугорок, то кристалл приобретает способность расти и в боковом направлении. В результате образуется древовидный кристалл, так называемый дендрит... Дендриты состоят из многих тысяч или миллионов зерен... В объеме одного дендрита эти зерна имеют, повидимому, близкую ориентировку” [7].

По другой версии, дендриты зарождаются благодаря примесям, содержащимся в металле. Но и здесь мнения ученых расходятся. Одни считают, что роль зародышей играют нерастворимые примеси [8]. Другие столь же убедительно доказывают, что причиной роста дендритов являются растворимые примеси, снижающие термическое переохлаждение в результате ликвации их на межфазной границе [9]. Третьи осторожно замечают, что “дендритные оси, сравнительно чистые от растворенных элементов, нередко содержат окисные включения. Силикаты и алюмо-



Рис. 4. Дендриты на поверхности алюминия (из личной коллекции автора)

силикаты находятся либо в дендритах, либо в непосредственной близости от них. Однако неизвестно, служили ли эти включения зародышами при кристаллизации или были задержаны дендритными разветвлениями. В случае области столбчатых кристаллов приемлемой кажется последняя гипотеза” [10].

Некоторые ученые рассматривают дендриты как искаженную форму кубических и других кристаллов, характерных для металлов, и объясняют их образование высокой скоростью отвода теплоты от отливки и большого переохлаждения сплава [8]. Правда, образование дендритов в усадочных раковинах описывают так: “Особенность процесса формирования... последнего кристалла состоит в том, что он протекает в разреженной атмосфере усадочной раковины, газовое давление в которой определяется лишь количеством газа, выделившегося в раковину из металла. Последний кристалл растет, практически не испытывая сопротивления соседних с ним кристаллов. Впервые за весь период затвердевания отливки создаются условия для образования макрокристаллов, у которых наружные очертания дендритов — макрозерен имеют весьма развитую внешнюю поверхность” [8].

Здесь видится явное противоречие, требующее уточнений: если дендрит растет в столь благоприятных условиях, почему он вырастает искаженным? Или, все-таки, это не искаженный кристалл? И можно ли в таком случае дендриты в монолите металла называть искаженными кристаллами?

Эти вопросы, казалось бы, исчезают, если дендриты рассматривать как переходную форму, т.е. когда при малых скоростях охлаждения наблюдаются глобулярные или округлые кристаллы; с увеличением скорости форма кристаллов становится неправильной, крестообразной; при дальнейшем ускорении охлаждения возникают более четкие дендритные формы с более тонкими осями и меньшими расстояниями между ними; и, наконец, при самых больших скоростях оси второго и третьего порядка не образуются, а кристаллизуются игольчатые формы [3, 10, 11, 12].

Но в этом случае возникают другие вопросы. Например, почему, чем больше размеры отливок, тем больше и разветвленней в их усадочных раковинах вырастают дендриты? Ведь, по идее, чем больше отливка, тем медленнее она остывает, и тем меньше причин для роста таких “переходных” кристаллов. Только ли в лучшей подпитке здесь дело?

Кроме того, что считать моментом перехода от ячеистой структуры к дендритной? Судя по литературе, это зависит лишь от принятой терминологии, причем единого мнения и здесь не наблюдается. Одни авторы относят структуру к дендритной, когда рост происходит в определенном кристаллографическом направлении или близком к нему, другие считают структуру дендритной только в том случае, когда в ней можно различить вторичные ветви [11].

Как бы там ни было, но гораздо важнее понять, почему и как образуются вторичные ветви. Есть гипотеза, что они образуются потому, что близкая к параболической форма поверхности раздела у вершины ячейки становится неустойчивой из-за концентрационного переохлаждения. Эта ситуация может выражаться зависимостью от $G/R^{1/2}$, где G — градиент температуры вблизи вершины ячейки; R — скорость перемещения поверхности раздела [13]. В количественные оценки роста дендритов включались также капиллярный эффект, различные кинетические коэффициенты и даже предположение о том, что дендритный рост вообще не нуждается в стационарном режиме [11, 14]. Но весь этот математический аппарат плохо согласуется с экспериментальными данными, и поэтому любая теория рассматривается как приближенная.

Нет единого мнения и о причинах укрупнения дендритов. Существует, как минимум, три модели, описывающие это явление, каждая из которых время от времени то подтверждается, то опровергается [11].

Нет ответа и на вопрос, почему оси дендрита растут перпендикулярно друг другу.

Но если вопросы о причинах и механизме роста дендритов в литых металлах остаются спорными, то внешняя их форма не дает оснований для споров и разночтений. Эта форма известна, она всегда постоянна и не зависит ни от состава сплава, ни от температуры заливки и

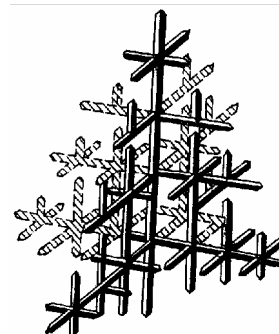


Рис. 5. Схема дендрита
Д.К. Чернова

кристаллизации, ни от других условий. Варьируются размеры дендритов, степень их “разветвленности”, расстояние между осями, но общая схема остается неизменной.

Другое дело, что сомнение вызывает само слово “дендрит” по отношению к этим кристаллам. Ведь, как уже отмечалось, их форма мало похожа на древовидную. Разве что на форму ели, как в немецком варианте этого термина — Tannenbaumkristalle — елочные кристаллы [15]. И уж конечно, они мало похожи на те кристаллы, которые называются дендритами в минералогии (см. рисунки 1, 2, 3, 6 и 4).

Так или иначе, но ситуация, когда одним термином обозначены разные явления, процессы или объекты, вряд ли идет на пользу науке. Говоря о дендритах, надо заметить, что этот термин существует и в медицине, где обозначает ветвящийся отросток нервной клетки. Но и в рамках одной только кристаллографии такая ситуация нередко приводит к путанице и ошибкам. Например, в довольно авторитетном издании толкование слова “дендрит” сопровождается фотографией, на которой изображен древовидный самородок золота, с подписью “Дендрит золота” [16]. Неточность этой подписи очевидна. А сколько еще таких неточностей (замеченных и незамеченных) “проскакивает” в научной литературе?

Кроме того, недостаточная проработка терминологии порождает целый ряд псевдотерминов, сопровождающихся оговоркой “так называемые”: так называемые небоскрежные кристаллы [9], мальтийский крест [11] и т.д. Можно даже встретить такие словосочетания, как “столбчатые дендриты” и “древовидные дендриты” [12].

Приметой последнего времени стало широкое использование термина “кластер”. И первичные кристаллы, образующиеся в затвердевающем металле, все чаще именуются кластерами [17], а не зародышами, флуктуациями, первичными дендритами и пр.

Вероятно, для решения этой проблемы необходимо терминологически отделить древовидные кристаллы в минералах от дендритов в литых металлах. Может быть, следует подыскать другие, более точные термины или более прочно закрепить уже используемые.

Возможно, что с более строгим разделением терминологии произойдет и более объективное разделение явлений, наблюдаемых в минералах, самородных металлах, кристаллах льда и литых металлах. А это, в свою очередь, позволит по-другому взглянуть и на механизмы их образования, исключить попытки объяснить эти процессы в литых металлах процессами, характерными для минералов в природе. А если и проводить какие-то аналогии (что довольно часто встречается в природе), то не смешивать их и не упрощать (как, например, пресловутая планетарная модель атома Резерфорда).

Итак, несмотря на то, что многие вопросы относительно механизмов зарождения и роста дендритов остаются открытыми, появляются новые. Например, нужно ли пересматривать “дендритную” терминологию и, следовательно, уточнять определение этого явления в металловедении? Если да, то как именно? Можно ли предположить, что разветвленные кристаллы в литых металлах — это не искаженные или недоразвитые, а, наоборот, совершенные (учитывая их свойства) кристаллы?

Вопросов, по-прежнему, больше, чем ответов. Полемика продолжается.

Литература

1. Супрычев В.А. Самоцветы. — К.: Наук. думка, 1980. — 215 с.
2. Советский энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. — М.: Сов. энциклопедия, 1984. — 1600 с.
3. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. — Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1976. — 216 с.

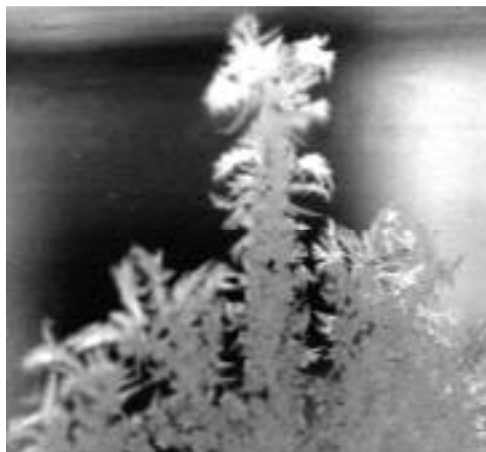


Рис. 6. Кристаллы льда в виде морозных узоров на стекле

4. Здорик Т.Б. Приоткрой малахитовую шкатулку. — М.: Просвещение, 1979. — 255 с.
5. Соболевский В.И. Замечательные минералы. — М.: Просвещение, 1983. — 191 с.
6. Иванов В.Н. Словарь-справочник по литейному производству. — М.: Машиностроение, 1990. — 384 с.
7. Гуляев А.П. Металловедение. — М.: Metallurgia, 1978. — 647 с.
8. Куманин И.Б. Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессе затвердевания и охлаждения сплава. — М.: Машиностроение, 1976. — 216 с.
9. Оно А. Затвердевание металлов: Пер. с англ. — М.: Metallurgia, 1980. — 152 с.
10. Металлография железа: Справ. изд. В 3-х тт. Т. 3. Кристаллизация и деформация сталей (с атласом микрофотографий): Пер. с англ. — М.: Metallurgia, 1972. — 236 с.
11. Флемингс М. Процессы затвердевания: Пер. с англ. — М.: Мир, 1977. — 423 с.
12. Теоретические основы литейной технологии / Руков. авт. кол. А. Ветишка. Пер. с чешск. — К.: Вища шк., 1981. — 320 с.
13. Langford G. Diffusion Solidification / Langford G., Apelian D. // Journal of metals. — 1980. — Vol. 9/ — P. 28 — 33.
14. Chalmers B. Principles of Solidification // J.Wiley. — New York, 1964. — P. 75 — 84/
15. Беккерт М. Мир металла: Пер. с нем. — М.: Мир, 1980. — 152 с.
16. Политехнический словарь / Редкол.: А.Ю. Ишлинский (гл. ред.) и др. — М.: Большая Рос. энцикл., 1998. — 656 с.
17. Скребцов А.М. Затвердевание и свойства литейных сплавов: Учеб. пособие. — Мариуполь: ПГТУ, 2004. — 204 с.

Поступила в редакцию 1 октября 2006 г.