

УДК 541.1

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ ОТБОР ЕВКЛИДОВЫХ И ФРАКТАЛЬНЫХ ФОРМ НЕРАВНОВЕСНОГО РОСТА ЛЬДА В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЕ**

© 2011 г. А. А. Шибков, М. А. Желтов, А. Е. Золотов

Тамбовский государственный университет

E-mail: shibkov@tsu.tmb.ru

Поступила в редакцию 25.01.2010 г.

На основе экспериментального исследования зависимости скорости роста объема кристаллов льда различной формы от исходного переохлаждения воды построена морфологическая диаграмма евклидовых и фрактальных форм неравновесного роста льда в воде. Из диаграммы следует эмпирический принцип отбора формы кристалла льда из семейства конкурирующих морфологических фаз: с ростом переохлаждения воды отбирается фаза, реализующая наибольшую объемную скорость роста кристалла льда.

**ВВЕДЕНИЕ**

Проблема свободной границы — одна из фундаментальных проблем современной физики конденсированного состояния. Исторически она связана с задачей о росте кристалла из расплава (задачей Стефана) и сводится к решению уравнения параболического типа (уравнения диффузии) с граничными условиями на движущейся фазовой границе кристалл–расплав и на границах системы [1–5]. Особенностью этой проблемы является множественность решений [1, 2]. В то же время эксперимент показывает, что в диффузионно-контролируемых условиях при заданном переохлаждении расплава реализуется только одно решение [6]. Поэтому задача Стефана связана с проблемой отбора формы и скорости растущего кристалла [1, 7–10].

Важной составляющей последней является морфологический отбор евклидовых и фрактальных форм неравновесного роста кристалла из расплава. Удобным модельным объектом для такого исследования является система лед–вода, которая также важна и для практического применения. В [11, 12] экспериментально получена морфологическая диаграмма на фазовой плоскости “ $v_l - \Delta T$ ” неравновесных форм межфазовой границы лед–вода в области переохлаждений  $0.1 < \Delta T < 30$  К, которая соответствует гетерогенному механизму зарождения льда в бидистиллированной воде (здесь  $v_l$  — скорость роста вершины кристалла,  $\Delta T = T - T_m$  — исходное переохлаждение воды,  $T_m$  — температура плавления льда).

Обнаружено, что с ростом переохлаждения в этом температурном интервале различные структуры возникают в следующей последовательности: диск, диск с выступами, густая ветвистая структура, дендрит, иглообразный кристалл, фрактальная

иглообразная ветка, компактная иглообразная ветка и пластина. Установлено, что морфологический переход между евклидовыми формами, устойчивыми иглой и пластиной имеет признаки кинетического морфологического перехода первого рода, так как сопровождается скачком скорости роста вершины кристалла  $v_l$ , а морфологические переходы “устойчивая игла — фрактальная ветка” и “фрактальная ветка — компактная ветка” являются кинетическими морфологическими переходами типа вилокобразной бифуркации. Такие переходы сопровождаются расщеплением функции  $v_l(\Delta T)$  на две ветви. Обнаруженное различие скоростей роста фрактальной и нефрактальной формы роста при заданном уровне исходного переохлаждения воды представляется важным в контексте проблемы отбора глобальных геометрий неравновесного роста.

В дискуссии по критериям отбора неравновесных структур, развернувшейся в литературе в последние два десятилетия доминируют две основные гипотезы: максимальной средней скорости роста фазовой границы [2–4] и максимальной скорости производства энтропии, развитой в [7–10] применительно к неравновесной кристаллизации. Так как рост кристалла в сильно переохлажденном расплаве есть рост термодинамически равновесной фазы (твердой) в термодинамически неравновесной фазе (метастабильной жидкости), то принцип максимального производства энтропии эквивалентен принципу максимальной скорости производства твердой фазы, реализующий максимальную скорость приближения к глобальному равновесию системы.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном исследовании зависимости скорости прироста объема кристаллов льда различной формы от исходного переохлаждения воды и установлении

принципа морфологического отбора евклидовых и фрактальных форм неравновесного роста льда.

МЕТОДИКА

Вследствие высокой анизотропии дендритные кристаллы льда плоские. Их вершины имеют форму, близкую к эллиптическому параболоиду с соотношением радиусов кривизны  $R_2/R_1 = 30-100$  [13–16], где  $R_2$  и  $R_1$  – радиусы кривизны вершины кристалла льда в базисной плоскости и в плоскости, перпендикулярной базисной соответственно. Учитывая этот факт, в работе использовали образцы в виде пленки воды, натянутой на проволочное кольцо. Для термического контроля фазового перехода кольцо выполнялось из двух различных проводников (меди и манганина), образующих термопару. Соотношение между толщиной пленки 200–300 мкм и площадью петли 30 мм<sup>2</sup> выбиралась таким образом, чтобы пленка не разрывалась в ходе кристаллизации.

Сначала пленку бидистиллированной воды охлаждали до заданной температуры  $T < T_m$ . Затем поверхность переохлажденной воды подвергалась “уколу” затравочной ледяной иглой (микрососулькой), который провоцировал рост плоского кристалла льда в виде диска. С течением времени контур диска искажался и на нем развивались первичные выступы, которые затем вырастали в кристаллы различной формы в зависимости от исходного переохлаждения воды. Такая методика позволила охлаждать пленку воды до  $-30^\circ\text{C}$ , что перекрывает почти всю область гетерогенного зарождения твердой фазы, и исследовать кинетику кристаллизации с временным разрешением 40 мс в режиме использования цифровой видеокамеры, а также форму кристаллов льда с пространственным разрешением 2 мкм/пиксель. Точность измерения температуры составляла 0.05 К. Подробнее методика изложена в [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение *in situ* объема растущих кристаллов льда особенно кристаллов с разветвленной фрактальной формой представляет значительные трудности. Использование, например, дилатационных методов, основанных на разнице плотностей фаз, осложняется релятивистскими эффектами, поскольку характерные скорости роста кристаллов льда в сильно переохлажденной воде 1–60 см/с [11, 12] сопоставимы со скоростью поверхностных волн на свободной поверхности воды. Однако из-за сильной анизотропии поверхностной кинетики (скорость роста базисной плоскости на два-три порядка ниже скорости роста призматических плоскостей [17]), кристаллы льда, растущие в переохлажденной воде, как правило, плоские [13–16] (рис. 1). За время роста в

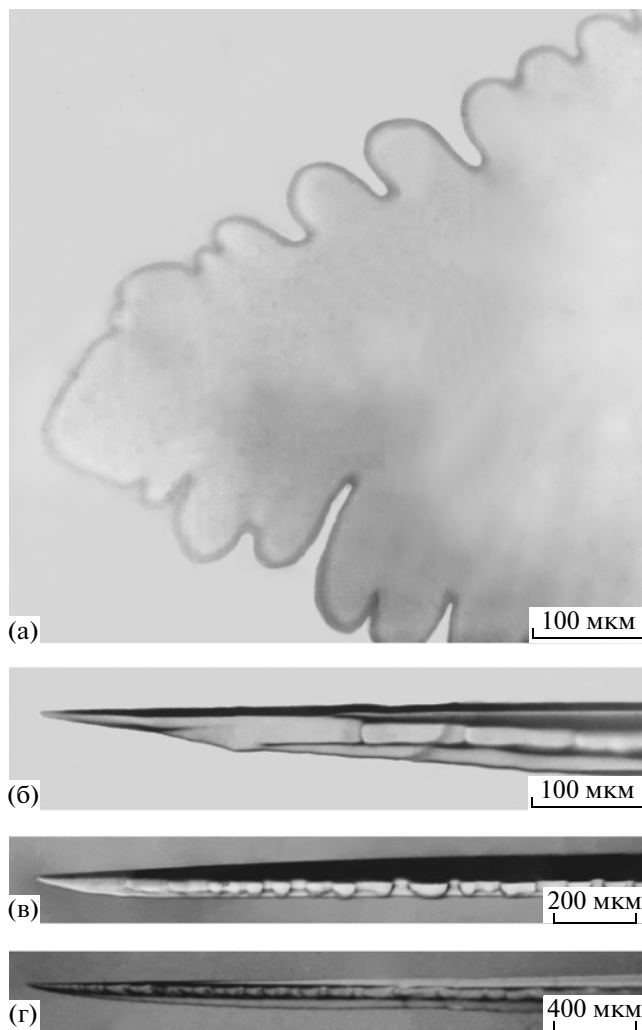


Рис. 1. Кристаллы льда при различных переохлаждениях: вид в базисной плоскости при  $\Delta T = 0.5$  К (а); вид в плоскости, перпендикулярной базисной при  $\Delta T = 0.5$  (б), 0.8 (в), 1.2 К (г).

пленке, натянутой на проволочное кольцо диаметром 6 мм, в области переохлаждений  $\Delta T = 1-30$  К толщина кристаллов льда достигает порядка 30–10 мкм, что значительно меньше толщины используемой пленки воды. В области  $\Delta T < 0.1$  К толщина кристалла достигает величины порядка 100 мкм, сравнимой с толщиной пленки. Поэтому прежде, чем перейти к измерению объема растущих кристаллов льда, рассмотрим более подробно вопрос о размерности системы лед–вода в данных экспериментальных условиях.

Размерность системы кристалл–расплав определяется соотношением между диффузионной длиной и масштабом системы. Для определения размерности системы лед–вода необходимо сравнить диффузионную длину  $l_D$  вблизи вершины кристалла и толщину пленки воды  $d_w$ . Согласно [18]:

$$l_D = \ln(2D/v_t R_t)^{1/2} (R_t), \tag{1}$$

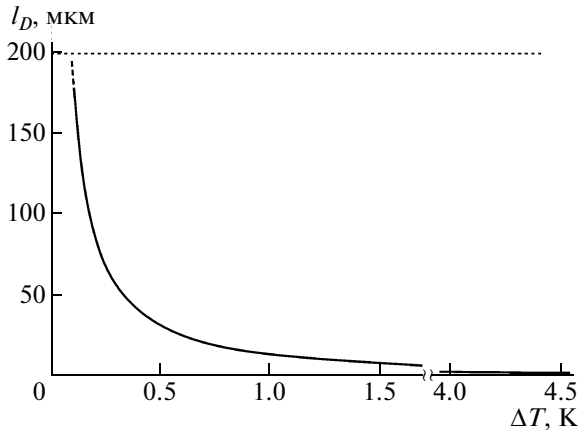


Рис. 2. Зависимость диффузионной длины  $l_D$  от исходного переохлаждения  $\Delta T$  в соответствии с формулой (6): пунктирная линия – толщина пленки  $d_w = 200$  мкм.

где  $D$  – коэффициент диффузии для кристалла в форме параболоида вращения, растущего с постоянной скоростью  $v_t$  и радиусом вершины  $R_t$ . Отметим, что диффузионная длина дается выражением  $l_D \approx 2D/v$  для плоского фронта кристаллизации, перемещающегося со скоростью  $v$ .

Особенность растущего кристалла льда состоит в том, что форма в области вершины есть эллиптический параболоид, который характеризуется двумя различными радиусами:  $R_1$  и  $R_2$ . Хорошо известно, что параболоид вращения и эллиптический параболоид являются стационарными решениями проблемы Стефана [19]. В то же время теория Лангера и Мюллера–Крюмбхара [5] основана на предположении, что форма вершины есть параболоид вращения с радиусом кривизны  $R_t$ . Переход от цилиндрически симметричного к несимметричному решению может быть выполнен заменой  $R_t^2 = R_1 \times R_2$ , соответствующей сохранению объема при “деформировании” параболоида вращения в эллиптический параболоид. Тогда для эллиптического параболоида критерий стабильности  $\sigma_{ell}$  может быть записан в виде

$$\sigma_{ell} = \frac{2Dd_0}{v_t(R_{gm})^2}, \quad (2)$$

а диффузионная длина вблизи вершины:

$$l_D = R_{gm} \ln \left( \frac{2D}{v_t R_{gm}} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $R_{gm} = (R_1 R_2)^{1/2} = R_1 A^{1/2}$  – среднее геометрическое значение радиуса вершины, а  $A = R_2/R_1$ . Согласно [13], температурная зависимость радиуса кривизны вершины  $R_1$  в плоскости, перпендикулярной базисной, дается формулой

$$R_1 = 0.88 \times 10^{-4} (\Delta T)^{-1} \text{ см}, \quad (4)$$

а скорость вершины:

$$v_t = 1.87 \times 10^{-2} (\Delta T)^{2.09} \text{ см/с} \quad (5)$$

в области переохлаждений 0.2–1.0 К. Учитывая, что  $A \approx 30$  в интервале переохлаждений от 0.2 до 1.0 К [15], получим из (2)  $\sigma_{ell} \approx 0.02$ . Подставляя (4) и (5) в (3), имеем

$$l_D = R_1 \sqrt{A} \ln \left( \frac{2D}{v_t R_1 \sqrt{A}} \right)^{1/2} = \frac{4.82}{\Delta T} \ln \left( \frac{300}{\Delta T} \right)^{1/2} \text{ мкм}. \quad (6)$$

На рис. 2 представлена зависимость  $l_D$  от  $\Delta T$ . Из (6) следует, что диффузионная длина равна толщине пленки  $l_D = d_w = 200$  мкм при  $\Delta T = 0.1$  К. Это означает, что при исходном переохлаждении воды  $\Delta T < 0.1$  К в ходе кристаллизации пленка воды равномерно по толщине прогревается теплом, выделяемым растущим кристаллом льда и тепловое поле будет двумерным, т.е. независимым от направления, перпендикулярного к поверхности пленки. При переохлаждении  $\Delta T = 0.4$ – $0.5$  К диффузионная длина составит 0.15–0.25 толщины пленки и тепловое поле растущего кристалла будет неоднородным в трех измерениях. Поэтому при  $\Delta T < 0.1$  К используемая пленка воды является двумерной ( $2D$ ); при переохлаждениях  $\Delta T > 0.4$ – $0.5$  К пленка является трехмерным ( $3D$ ) образцом, а в интервале переохлаждений от  $\sim 0.1$  до  $0.3$ – $0.4$  К происходит переход  $2D$ – $3D$  ( $l_D \leq d_w$ ). Следует подчеркнуть, что критерий стабильности, рассчитанный по формуле (2)  $\sigma_{ell} \approx 0.02$ , почти совпадает с теоретическим значением  $\sigma^* = 0.025$  [5].

Таким образом, при  $\Delta T > 0.4$  К плоские кристаллы льда растут в объемной воде. Как отмечалось, их плоская форма обусловлена не плоской геометрией пленки воды, в которой они растут, а сильной анизотропией роста, т.е. тем обстоятельством, что скорость роста призматических граней значительно, на два–три порядка, превосходит скорость роста базисной грани. К тому же хорошо известно, что рост в плоскостях, перпендикулярных базисной, морфологически устойчив из-за сильной анизотропии поверхностной энергии фазовой поверхности лед–вода, а рост в базисной плоскости морфологически неустойчив из-за слабой анизотропии [15]. Поэтому основную информацию об объеме растущего плоского разветвленного кристалла льда несет площадь поверхности  $S$ , ограниченной контуром проекции кристалла в базисной плоскости.

Для измерения величины  $S$  цифровые изображения обрабатывались в программе Photoshop для выделения контуров растущих кристаллов льда, подсчитывалось количество пикселей в области, ограниченной контуром проекции кристалла и с учетом пространственного разрешения метода (2 мкм/пиксель) рассчитывалась площадь  $S$

в момент времени  $t$ . Затем путем компьютерной обработки всех кадров видеофильма растущего кристалла строили временную зависимость площади контура растущего кристалла  $S(t)$ . В условиях свободного роста кристалла (отсутствие контакта с другими кристаллами и границами системы) зависимость  $S(t)$  линейная и характеризуется постоянной скоростью роста площади  $\dot{S}$  при заданном исходном переохлаждении воды  $\Delta T$ .

На рис. 3 представлены результаты измерения скорости роста площади  $\dot{S}$  растущих структур при различных исходных переохлаждениях  $\Delta T$ . Видно, что морфологический переход между дендритом и иглой сопровождается резким уменьшением производной функции  $\dot{S}(\Delta T)$ , поэтому может быть классифицирован, согласно [2], как кинетический морфологический переход второго рода. В то же время морфологические переходы между остальными, более холодными структурами, носят характер переходов типа вилкообразной бифуркации. В области переохлаждений  $4 < \Delta T < 16$  К все морфологические фазы расщеплены по скорости роста площади  $\dot{S}$ , включая компактную ветку и пластину, которые в пределах точности эксперимента вырождены по линейной скорости роста  $v_i(\Delta T)$  [11, 12], а в интервале  $16 < \Delta T < 30$  К единственной формой льда является тонкая пластина. Так как по данным видеофильмирования толщина кристаллов льда не изменяется скачкообразно при морфологических переходах, а является плавной и медленно меняющейся функцией переохлаждения, то экспериментально полученная в работе фазовая диаграмма  $\dot{S} - \Delta T$  качественно отражает характер диаграммы  $\dot{V} - \Delta T$ , где  $V$  — объем растущего кристалла льда, а  $\dot{V}$  — скорость прироста объема кристалла льда.

Как видно, в отличие от морфологической диаграммы “ $v_i - \Delta T$ ” [11, 12], в построенной диаграмме “ $\dot{S} - \Delta T$ ” каждая морфологическая фаза представлена отдельной ветвью. С ростом переохлаждения из семейства конкурирующих морфологических фаз отбирается та фаза, которая растет с наибольшей скоростью прироста объема льда. Отсюда следует общий принцип морфологического отбора неравновесных форм роста кристаллов льда: с ростом степени неравновесности системы (переохлаждения воды) отбирается морфологическая фаза, реализующая наибольшую объемную скорость  $\dot{V}$  фазового перехода.

Открытым вопросом остается наличие интервалов переохлаждения, в котором одновременно сосуществуют фрактальные и евклидовы морфологические фазы. Этот вопрос требует дальнейших исследований, в частности, изучения влияния внутренних шумов, а также внешних воздействий

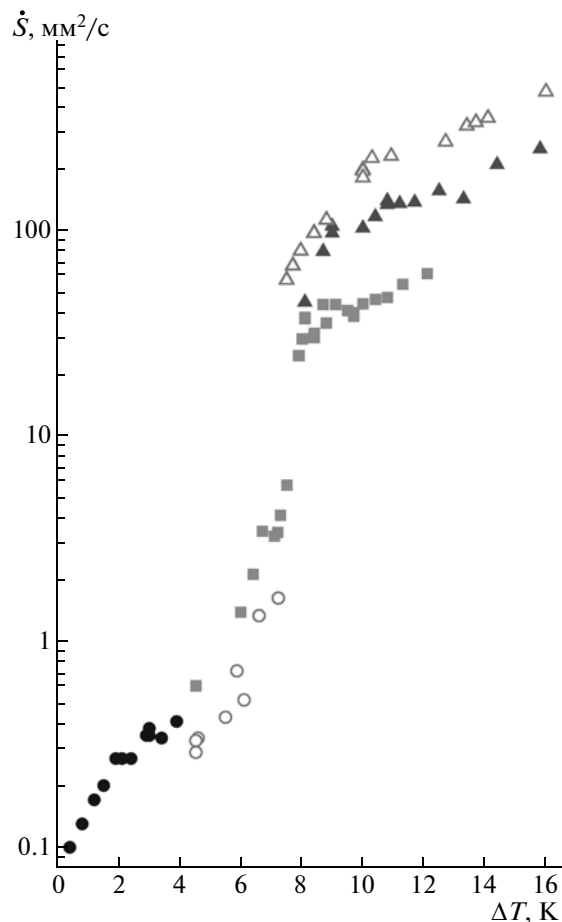


Рис. 3. Зависимость скорости роста площади  $\dot{S}$ , ограниченной контуром проекции растущего кристалла, от исходного переохлаждения  $\Delta T$ . Формы роста: ● — дендрит, ○ — игла, ■ — фрактальная игольчатая ветка, ▲ — компактная игольчатая ветка, △ — пластина.

на ростовое поведение в окрестности точек бифуркации на диаграммах “ $v_i - \Delta T$ ” и “ $\dot{V} - \Delta T$ ”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-97540-р\_центр\_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kessler D.A., Koplik J., Levine A. // Adv. Phys. 1988. V. 37. № 3. P. 255.
2. Ben-Jacob E., Garik P. // Nature. 1990. V. 343. № 8. P. 523.
3. Ben-Jacob E., Garik P. // Physica D. 1989. V. 38. P. 16.
4. Ben-Jacob E., Garik P., Mueller T. et al. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 3. P. 1370.
5. Langer J.S., Müller-Krumbhaar H. // Acta Metallurgica. 1978. V. 26. P. 1681.
6. Glicksman M.E., Schaefer R.J., Ayres J.D. // Metal. Trans. A. 1976. V. 7. № 11. P. 1747.
7. Hill A. // Nature. 1990. V. 348. № 11. P. 426.
8. Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 446.

9. Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Кузнецова И.Е. // ЖЭТФ. 2002. Т. 118. № 1(7). С. 149.
10. Мартюшев Л.М. // ЖЭТФ. 2007. Т. 131. № 4. С. 738.
11. Шибков А.А., Желтов М.А., Королев А.А. и др. // Докл. РАН. 2003. Т. 389. № 4. С. 497.
12. Shibkov A.A., Golovin Yu.L, Zheltov M.A. et al. // Physica A. 2003. V. 319. P. 65.
13. Tirmizi S.H., Gill W.N. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 85. P. 488.
14. Tirmizi S.H., Gill W.N. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 96. P. 277.
15. Koo K.K., Ananth R., Gill W.N. // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. № 6. P. 3782.
16. Furukawa Y., Shimada W. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 234.
17. Nagashima K., Furukawa Y. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 171. P. 577.
18. Rubinstein E.R., Glicksman M.E. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 112. P. 84.
19. Laxmanan V. // Acta Metallurgica. 1985. V. 33. № 6. P. 1023.