

01;03;05;12

Кинетические особенности роста одионого дендрита при кристаллизации из раствора

© Е.Г. Аксельрод, Л.М. Мартюшев, Е.В. Лёвкина

Институт промышленной экологии РАН, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 13 апреля 1999 г.

Экспериментально исследована кинетика изменения скорости перехода при свободном квазидвумерном росте одионого дендрита из водного раствора NH_4Cl . Установлено, что интегральные кривые описываются распределением Вейбулла; обсуждена возможность применения теории Колмогорова–Аврами к описанию кинетики дендритной кристаллизации. Обнаружены малоамплитудные осцилляции массы растущего дендрита на фоне тренда, имеющие квазипериодический характер с частотой около 0.1 Hz. Природа данных осцилляций связывается со взаимодействием диффузионных полей существующих и вновь возникающих вторичных ветвей.

Кинетическим закономерностям развитого дендритного роста (с появлением вторичных ветвей) уделяется недостаточное внимание, при этом часто неявно предполагается, что они слабо отличаются от зависимостей, полученных для иглообразного кристалла [1]. Однако такая точка зрения верна лишь в первом приближении. В экспериментальной работе [2] и работах, использующих компьютерное моделирование и численный расчет [3,4], отмечается, что имеют место малоамплитудные осцилляции скорости роста первичной ветви дендрита, причем частота этих осцилляций связана с появлением вторичных ветвей (здесь и ниже всюду имеется в виду рост дендрита в направлении $\langle 100 \rangle$). В работах [2–4] предполагается, что эти осцилляции обусловлены воздействием диффузионного поля возникающей вторичной ветви на локальное пересыщение вблизи первичной ветви дендрита. Если предложенный механизм является верным, то следует ожидать, что диффузионное поле возникающей вторичной ветви, влияя на рост уже существующих вторичных ветвей, может приводить к особенностям в поведении массы всего растущего дендрита со временем. Однако экспериментальные

данные о кинетике изменения массы и наличии неслучайных осцилляций скорости кристаллизации при росте одиночного дендрита отсутствуют. В настоящей работе экспериментально изучены указанные кинетические особенности роста дендритной структуры.

В качестве дендритной ростовой системы был выбран водный раствор хлористого аммония (NH_4Cl), морфологические и кинетические параметры кристаллизации которого описаны в [2,5,6]. В настоящей работе использован поляризационно-интерференционный микроскоп с фотометрической насадкой. За счет различия в показателях преломления дендрита и раствора возникало отличие в интенсивности интерференционной окраски этих фаз. Поляризационная приставка усиливала интерференционный контраст. Совместное использование поляризационно-интерференционной схемы позволило существенно повысить чувствительность. Рост дендрита происходил в квазидвумерных условиях (использовался плоский капилляр, толщиной много меньше диффузионной длины $2D/v \approx 400 \mu\text{m}$, где v , D — скорость роста и коэффициент диффузии дендрита [6] соответственно), изменение массы растущего дендрита было прямо пропорциональным изменению его площади в плоскости ячейки. Интегральный световой поток, проходящий через образец и падающий на фотоприемник, оказывался пропорциональным отношению площадей, занятых раствором и кристаллом. Вследствие изменения площади, занятой кристаллической фазой, происходила модуляция светового потока, падающего на датчик — фотодиод (ФД-7К). Для уменьшения темнового тока до $0.1 \mu\text{A}$ фотодиод помещался в специальный термостатированный и электрически экранированный кожух. Существенное значение для повышения точности измерений имел тот факт, что фотодиод с окуляром располагался так, что на поверхность фотокатода (1.0 cm^2) проецировалось выходное изображение зрчка микроскопа. Это позволило отслеживать действительную площадь растущего кристалла, видимую в окуляр. Сигнал с фотоприемника ($\sim 20 \mu\text{A}$), работающего в фотодиодном режиме, поступал на вход электрометрического усилителя с коэффициентом усиления 10^8 . Выходной сигнал усилителя регистрировался в аналоговой и цифровой формах. Как показала дополнительная градуировка, люкс-амперная характеристика используемого фотодиода на рабочем участке линейна.

Приготовленный раствор NH_4Cl с концентрациями 43.6; 41.4; 40.1 (g/100 g H_2O), что соответствует температурам насыщения 35, 30, 27°C , помещался между двумя покровными стеклами на предметный столик

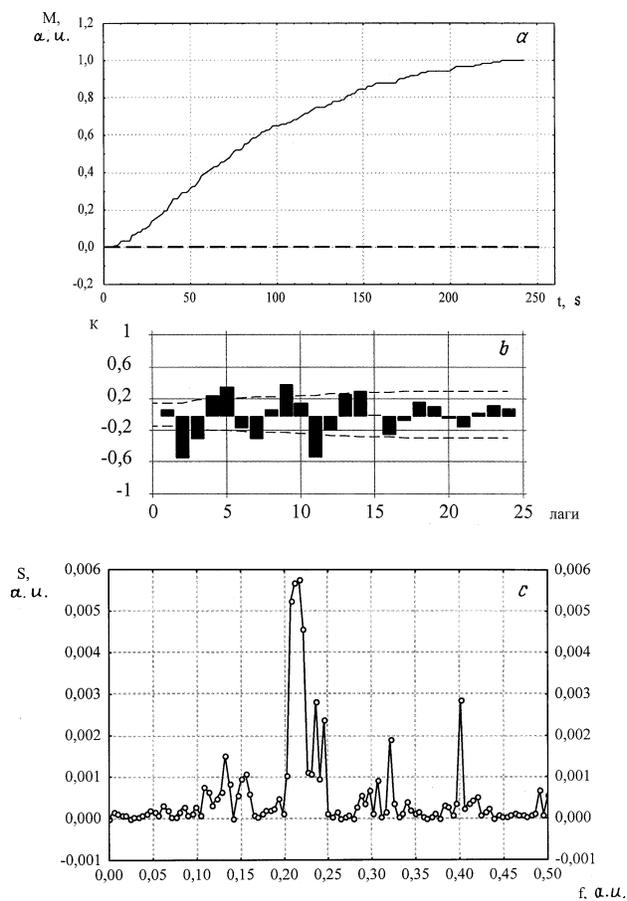
микроскопа BIOLAR PI. В экспериментах использовалась ячейка размером 1.0 cm^2 , ее толщина составляла $40\text{--}50 \text{ }\mu\text{m}$. Ячейка выдерживалась при температуре, на 2°C превышающей температуру насыщения, время выдержки составляло не менее 10 min . Далее плоский капилляр с образцом быстро охлаждался до температуры 20°C . Благодаря использованию тонких покровных стекол и малой толщине раствора между ними, ячейка принимала такую температуру в течении $2\text{--}3 \text{ s}$. Видимый рост дендрита начинался через $20\text{--}30 \text{ s}$ и, следовательно, происходил в однородных по концентрации и температуре условиях. Колебания температуры раствора на стадии активного роста дендрита не превышали 0.01°C . Выбранное увеличение ($110\times$) позволило вести наблюдение за одиночной первичной ветвью дендрита; в поле зрения находилось до $30\text{--}40$ вторичных ветвей. Измерение массы производилось на одиночном свободно растущем дендрите, находящемся на расстоянии не менее диффузионной длины от соседних дендритов.

При всех используемых в опытах температурах насыщения в системе наблюдался рост дендритов со вторичными ветвями, ориентированными в направлении $\langle 100 \rangle$. Третичные ветви при данных пересыщениях не образовывались, заметного укрупнения межветвевых промежутков при росте не происходило. Всего было проведено исследование 33 образцов. Достоверно установленным является: для всех используемых в работе пересыщений зависимость массы дендрита от времени имела S -образную форму; на всех экспериментальных кривых роста на фоне тренда были обнаружены характерные малоамплитудные осцилляциями скорости перехода. Типичная кривая скорости перехода представлена на рисунке, *a*.

С использованием пакета CurveExpert 1.3.1, показано, что экспериментальные кривые наилучшим образом аппроксимируются двухпараметрическим распределением Вейбулла:

$$q = 1 - \exp(-ct^d), \quad (1)$$

где q — объемная доля твердой фазы; t — время; c, d — константы. Усредненные значения параметров c и d , а также величины коэффициентов корреляции R и функции потерь F для использованного распределением приведены в табл. 1. Отметим, что регрессионные зависимости экспериментальных кривых (1) совпадают с уравнением, полученным в теории Колмогорова–Аврами для количества закристаллизовавшейся фазы при массовой кристаллизации [7]. Это позволяет



Типичная экспериментальная кривая изменения массы M растущего дендрита от времени t . Для данной кривой $c = 0.0016$, $d = 1.4$, $R = 0.999$, $F = 0.03$ (см. пояснение в тексте). Кривая шума в отсутствие роста изображена пунктирной линией (а). Автокорреляционная функция (b) и периодограмма (c) осцилляционной составляющей экспериментального ряда (а). Здесь K — нормированный коэффициент автокорреляции, S — спектральная плотность, f — частота.

Таблица 1. Усредненные параметры экспериментальных кривых при аппроксимации их двухпараметрическим распределением Вейбулла

Температура, °С	c	d	R	F
27	0.0030 ± 0.0030	1.6 ± 0.4	0.993 ± 0.006	0.25 ± 0.18
30	0.0008 ± 0.0007	1.8 ± 0.2	0.992 ± 0.004	0.22 ± 0.12
35	0.0031 ± 0.0021	1.5 ± 0.1	0.995 ± 0.003	0.15 ± 0.09

сформулировать гипотезу о применимости теории Колмогорова–Аврами к описанию кинетики роста единичного дендрита. Действительно, одним из возможных частных случаев, описываемых этой теорией, является однородность и постоянство зарождения во времени и пространстве зародышей новой фазы, причем рост каждого из этих зародышей контролируется диффузией (линейные размеры увеличиваются пропорционально квадратному корню из времени) [7]. При свободном росте дендрита такими развивающимися зародышами можно считать появляющиеся новые вторичные ветви. Эти ветви возникают примерно через одинаковые промежутки времени на растущей первичной ветви, далее их рост является диффузионно-контролируемым [5]. Форму этих ветвей можно считать иглообразной, соответственно эти ”зародыши” (вторичные ветви) являются одномерными. Согласно теории Колмогорова–Аврами, показатель степени при времени должен, при данных условиях, равняться 1.5. Отметим, что экспериментально найденный параметр d близок к этому значению (табл. 1). При рассмотрении полученных зависимостей, с точки зрения теории Колмогорова–Аврами, можно объяснить и наблюдающийся в эксперименте разброс по параметру c (табл. 1). Этот параметр отвечает за кинетику перехода (в отличие от параметра d , отвечающего за геометрию роста). Поскольку в каждой серии опытов зависимость массы дендрита от времени измерялась на различных стадиях его роста, то в значениях параметра c наблюдался большой разброс. Корректное определение параметра c требует проведения дополнительных экспериментов в условиях, отличных от используемых в данной работе.

С целью выяснения того, имеют ли наблюдаемые осцилляции скорости перехода неслучайный характер, был проведен статистический анализ: расчет автокорреляционных функций и периодограмм (исполь-

Таблица 2. Параметры осцилляций скорости перехода

Температура, °С	Среднее число лагов, превышающих 95%-ный доверительный интервал	Средний период осцилляций, s
27	6 ± 2	9.4 ± 0.6
30	4 ± 1	9.0 ± 0.5
35	4 ± 1	9.0 ± 0.4

зовали статистический пакет STATISTICA 5.0). Типичная автокорреляционная функция осцилляций скорости перехода временного ряда представлена на рисунке, *b*). Из графика видно, что восемь лагов превышают 95%-ную доверительную границу, что указывает на наличие регулярности во временном ряду. Усредненное число лагов по результатам опытов приведено в табл. 2. Превышение доверительной границы в среднем четырьмя лагами дает основание сделать вывод, что исследуемые временные ряды не являются случайными. Типичная периодограмма для осцилляционной компоненты экспериментальной кривой на рисунке, *a* приведена на рисунке, *c*. На периодограммах наблюдаются ярко выраженные одиночные пики, свидетельствующие о наличии детерминированной (осциллирующей) компоненты. Усредненные значения периодов осцилляций, отвечающих пикам с максимальными амплитудами, также приведены в табл. 2.

Представленные результаты указывают на наличие во временном ряду осцилляционной компоненты со средним периодом 9 s. Отметим, что время появления следующей вторичной ветви при росте дендрита варьировалось по результатам эксперимента от 6.0 до 7.5 s. Таким образом, период наблюдаемой осциллирующей составляющей в экспериментальном временном ряду близок к интервалу времени между появлением соседних вторичных ветвей. Подчеркнем, однако, что данные неслучайные осцилляции не связаны непосредственно с возникновением вторичных ветвей, так как они наблюдались и в условиях, когда кончик первичной ветви с появляющимися вторичными выходил за поле наблюдения. Наличие неслучайных осцилляций можно объяснить следующим образом. Как показано в работах [2–4], малоамплитудные осцилляции скорости первичной ветви связаны с возмущением пери-

одически появляющейся вторичной ветви диффузионного поля вблизи первичной ветви. Однако диффузионное поле возникающей вторичной ветви периодически воздействует и на уже существующие вторичные ветви. Покажем, что время появления следующей вторичной ветви t_1 на порядок больше характерного времени распространения диффузионного поля от уже возникшей вторичной ветви t_2 . По данным эксперимента, скорость роста дендрита составляет порядка $10 \mu\text{m/s}$, а расстояние между вторичными ветвями L — порядка $10 \mu\text{m}$, поэтому $t_1 \sim 1 \text{ s}$. Коэффициент диффузии хлористого аммония D около $1000 \mu\text{m}^2/\text{s}$ [2], и поэтому $t_2 \sim L^2/D = 0.1 \text{ s}$. Таким образом, распространение влияния диффузионного поля от возникшей вторичной ветви на уже существующие можно считать практически мгновенным по сравнению со временем появления следующей вторичной ветви. В результате сложного взаимодействия диффузионных полей вторичных ветвей между собой возникает периодичность в изменении массы растущего дендрита со временем. Приведенные соображения указывают на принципиальную возможность механизма инициирования малоамплитудных осцилляций массы растущего дендрита появляющейся вторичной ветвью.

Список литературы

- [1] Brener E.A., Melnikov V.I. // Adv. Phys. 1991. V. 40. № 1. P. 53–97.
- [2] Raz E., Lipson S., Polturak E. // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. N 2. P. 1088–1095.
- [3] Shochet O., Kassner K., Ben-Jacob E. et al. // Physica A. 1992. V. 187. P. 87–111.
- [4] Galenko P.K., Krivilyov M.D., Buzilov S.V. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. N 1. P. 611–619.
- [5] Chan S.-K., Reimer H.H., Kahlweit M. // J. Cryst. Growth. 1976. V. 32. P. 303–315.
- [6] Jan-Ming L., Zhi-Guo L., Zhuang-Chun W. // Scripta Metall. Mater. 1995. V. 32. N 3. P. 445–450.
- [7] Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966. 336 с.