

УДК 541.1

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ ЕВКЛИДОВЫМИ И ФРАКТАЛЬНЫМИ ФОРМАМИ РОСТА ЛЬДА В СИЛЬНО ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЕ

© А.А. Шибков, М.А. Желтов, А.Е. Золотов,  
А.А. Денисов, М.Ф. Гасанов, О.В. Гребеньков

*Ключевые слова:* лед; вода; неравновесный рост кристалла; морфологический переход; образование боковых ветвей; расщепление вершины; фрактал.

Методом видеосъемки в поляризованном свете исследовали морфологию неравновесного роста льда в бидистиллированной воде в области переохлаждений  $4 < \Delta T < 30$  °С, в которой рост льда контролируется преимущественно механизмом поверхностной кинетики. Описаны морфологические переходы между различными морфологическими фазами. Установлено, что основным механизмом ветвления иглообразных кристаллов льда являются повторяющиеся процессы расщепления вершины. Предполагается, что ветвление иглообразных кристаллов происходит в результате взаимодействия вершины иглы с зародышами кубического льда  $I_c$ .

### ВВЕДЕНИЕ

В [1, 2] экспериментально получена морфологическая диаграмма неравновесных мезоскопических (на уровне одного зерна) форм фазовой границы лед–вода в области переохлаждений  $0,1 < \Delta T < 30$  °С, которая соответствует гетерогенному механизму зарождения льда в бидистиллированной воде. 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. Результаты измерения средней скорости роста вершины кристалла  $\sigma_t(\Delta T)$  для первых пяти структур хорошо согласуются с многочисленными исследованиями [3–12], а кинетика и морфология последних трех структур, конкуренция и морфологические переходы между ними исследованы впервые.

Морфологический переход между евклидовыми формами, устойчивыми иглой и пластиной является кинетическим морфологическим переходом первого рода по классификации, предложенной в [13], т. к. сопровождается скачком скорости фронта кристаллизации, а морфологические переходы «устойчивая игла – фрактальная ветка» и «фрактальная ветка – компактная ветка» являются кинетическими морфологическими переходами типа вилкообразной бифуркации [2]. Такие переходы сопровождаются расщеплением функции  $\sigma_t(\Delta T)$  на две ветви: одна из ветвей представляет данные измерения скорости роста фрактальной формы, а другие – нефрактальной.

В отличие от морфологической диаграммы « $\sigma_t - \Delta T$ », в морфологической диаграмме « $\dot{V} - \Delta T$ » (где  $\dot{V}$  – скорость прироста объема кристалла льда) 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 фазового перехода [14].

В работах [15, 16] установлено, что с ростом переохлаждения в области от 0,4 до 4 °С происходит морфологический переход между дендритом и иглообразным кристаллом за счет перехода от молекулярно шероховатой к молекулярно гладкой фазовой границе лед–вода, соответствующей ограниченной форме кристалла (кинетическое выглаживание фазовой границы), за исключением области вблизи вершины кристалла, которая остается молекулярно шероховатой. В результате процесс образования боковых ветвей подавляется, и кристалл непрерывно трансформируется от разветвленного дендрита в длинную оптически гладкую ограниченную иглу из-за большой разницы скорости роста шероховатой и гладкой поверхности кристалла.

Таким образом, свободный рост льда в сильно переохлажденной воде в области переохлаждений  $4 < \Delta T < 30$  °С, в которой морфологическая диаграмма носит бифуркационный характер, определяется, в основном, механизмом поверхностной кинетики, что вызывает значительное отклонение зависимости  $\sigma_t(\Delta T)$  от предсказаний диффузионных теорий дендритного роста [1, 2, 16]. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей морфологических переходов между различными мезоскопическими структурами льда, растущих преимущественно в кинетическом режиме кристаллизации.

### МЕТОДИКА

Как и в работах [2, 14–17], использовались образцы в виде пленки воды, натянутой на проволочное кольцо. 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  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 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  $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Подробнее методика изложена в [2]. В работе [14] показано, что при переохлаждении  $\Delta T < 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  используемая пленка воды, толщиной 200 мкм, является двумерной (2D); при переохлаждениях  $\Delta T > 0,4\text{--}0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  пленка является трехмерным (3D) образцом, а в интервале переохлаждений от  $\sim 0,1$  до  $0,3\text{--}0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит переход 2D–3D.

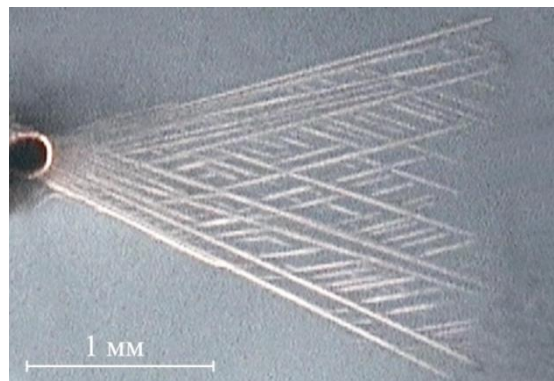
Таким образом, при  $\Delta T > 0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  плоские кристаллы льда растут в объемной воде. Плоская форма кристаллов обусловлена не плоской геометрией пленки воды, в которой они растут, а сильной анизотропией роста, т. е. тем обстоятельством, что скорость роста призматических граней значительно, на два-три порядка, превосходит скорость роста базисной грани [11, 12]. 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 [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Феноменология неравновесных структур льда, растущего в кинетическом режиме кристаллизации

**Игольчатые ветки.** Видеосъемка процесса роста льда показывает, что при переохлаждениях выше  $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  спонтанно формируется древовидная структура, состоящая из нескольких десятков (до сотен) игл (рис. 1). Такую структуру мы называем «*игольчатой веткой*». В интервале  $4,5 < \Delta T < 16\text{ }^{\circ}\text{C}$  могут возникать различные структуры в зависимости от уровня переохлаждения: устойчивая игла, фрактальная игольчатая ветка, компактная игольчатая ветка и пластина (см. рис. 1 в работе [2]).

Особенность этих наблюдений состоит в том, что обнаружены области переохлаждений, в которых могут сосуществовать две или три морфологические фазы. В частности, интервал  $4,5 < \Delta T < 7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответствует области «естественного отбора» между двумя неравновесными формами: устойчивой иглой и морфологически неустойчивой фрактальной игольчатой веткой. В интервале от  $7,5$  до  $12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  конкурируют три морфологические фазы: фрактальная и компактная игольчатые ветки, а также пластина. Область переохлаждений  $12,5 < \Delta T < 16\text{ }^{\circ}\text{C}$  является областью сосуществования двух форм: компактной игольчатой ветки и пластины. И, наконец, в интервале переохлаждений  $16 < \Delta T < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  единственной формой свободно растущего кристалла льда является тонкая пластина.



**Рис. 1.** Кристалл льда в виде «игольчатой ветки». Исходное переохлаждение  $\Delta T = 8,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Угол ветвления во всей структуре постоянный, равный  $34^{\circ}$

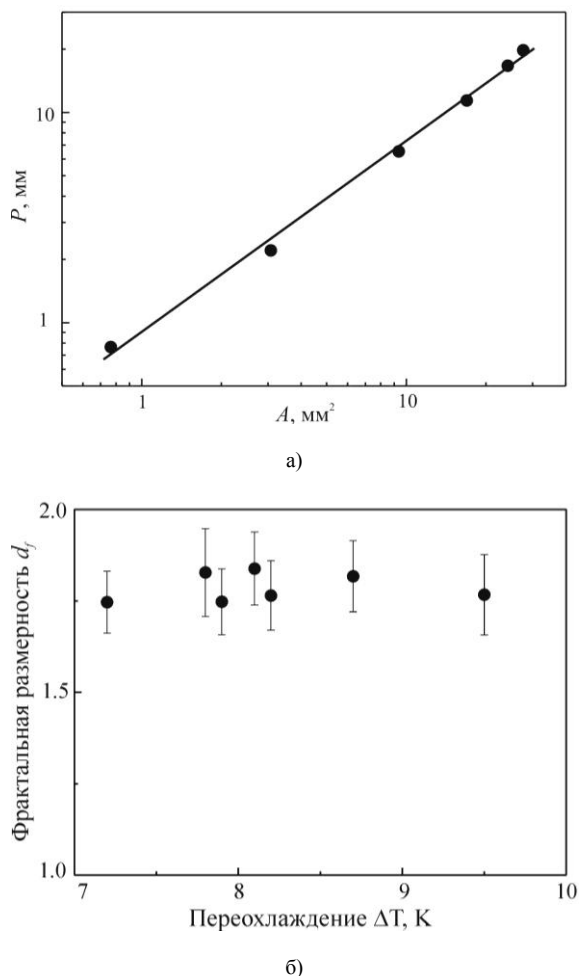
Фрактальную размерность контура проекции игольчатых веток вычисляли по формуле Мандельброта  $P \sim A^{d_f/2}$ , где  $P$  – периметр контура ветки,  $A$  – площадь, ограниченная этим контуром [19]. На рис. 2а показана зависимость  $P$  от  $A$  в двойных логарифмических координатах для игольчатой ветки, растущей при  $\Delta T = 8,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Видно, что эта зависимость может быть аппроксимирована прямой линией. Это означает, что контур ветки является фракталом со скейлингом около двух порядков по линейной шкале, а наклон линейной зависимости соответствует фрактальной размерности  $d_f = 1,795 \pm 0,004$  с коэффициентом корреляции  $0,994$ . Область скейлинга ограничена снизу средним расстоянием между соседними боковыми иглами в структуре фрактальной игольчатой ветки, а сверху – размером всей ветки.

Фрактальный анализ изображения ветки в различные моменты времени ее роста показал, что после непродолжительного переходного процесса в начале кристаллизации, связанного с развитием фрактальной ветки из первичного выступа на дисковом кристалле, фрактальная размерность ветки не изменяется со временем, т. е. величина  $d_f$  является «хорошим интегралом движения». На рис. 2б представлены результаты вычисления  $d_f$  при различных переохлаждениях.

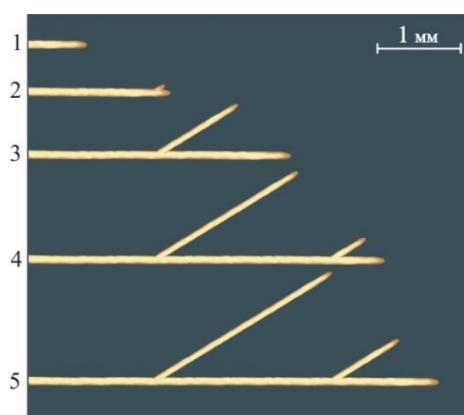
Видно, что фрактальная размерность игольчатых веток фактически не зависит от переохлаждения. Оценка фрактальной размерности компактных веток и пластины дает, очевидно,  $d_f = 2$  (нефрактальные формы).

Таким образом, морфологические переходы между фрактальной веткой и нефрактальными формами (компактной веткой или пластиной) сопровождается скачком фрактальной размерности.

Видеосъемка в поляризованном свете роста ветки не обнаруживает каких-либо следов цветовой мозаики, кроме того, при повороте плоскости поляризации изображение игольчатой ветки гаснет одновременно во всех точках. Поэтому такая структура, растущая из одного центра, является, по-видимому, одним монокристаллическим зерном [20]. По форме, механизму и режиму кристаллизации эта древовидная структура существенно отличается от дендрита. Основные различия между дендритом и игольчатой веткой состоят в следующем.



**Рис. 2.** (а) Зависимость  $P(A)$  для игольчатой ветки, растущей при переохлаждении  $\Delta T = 8,2$  °С; (б) Фрактальная размерность  $d_f$  фрактальных игольчатых веток при различных переохлаждениях



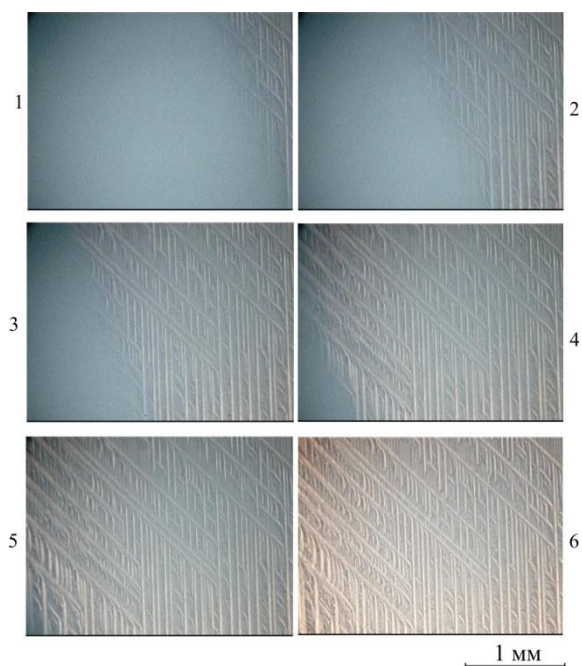
**Рис. 3.** Данные видеосъемки кинетики ветвления игольчатого кристалла льда при  $\Delta T = 7,5$  °С (время между кадрами 1...5 равно 0,04 с)

Дендрит, как известно, образуется при диффузионном режиме кристаллизации, т. е. в условиях, когда контролирующим механизмом роста является диффу-

зия скрытой теплоты кристаллизации от фронта кристаллизации в твердую и жидкую фазы [21–24]. Первое поколение боковых ветвей вырастает из почти синусоидальной деформации (обусловленной диффузионной неустойчивостью Маллинза-Секерки [25]) на некотором расстоянии от вершины, которое зависит от переохлаждения. Эволюция дальних боковых ветвей демонстрирует время-зависимое хаотическое поведение, характерное для системы, динамика которой определяется далекодействующими процессами переноса [23, 26, 27].

В отличие от дендрита игольчатая ветка образуется в кинетическом режиме кристаллизации, который характеризуется локальными процессами на фазовой границе, а не далекодействующими процессами переноса тепла. Локальность поверхностной кинетики проявляется, например, в локальном характере ветвления игл. Кроме того, механизм ветвления игл принципиально отличается от механизма образования боковых ветвей дендрита. Если в последнем случае, как показано в [27], источниками первичных возмущений являются осцилляции скорости вершины дендритов, то ветвление иглы происходит за счет дискретных динамических локальных процессов расщепления вершины иглы, в результате которых сохраняется направление роста исходной иглы (рис. 3). Видеосъемка процесса ветвления показывает, что расщепление вершины иглы сопровождается кратковременным торможением ее роста на время не более 80 мс.

Характерной особенностью структуры фрактальных веток является наличие замкнутых «клеток», состоящих из игл разных порядков ветвления. В синергетическом аспекте эти «клетки» аналогичны ячейкам Бенара и являются яркими свидетельствами спонтанной самоорганизации неравновесных структур на мезоскопическом структурном уровне. С ростом переохлаждения средний шаг первичного и вторичного ветвлений уменьшается, и, соответственно, размер ячейки

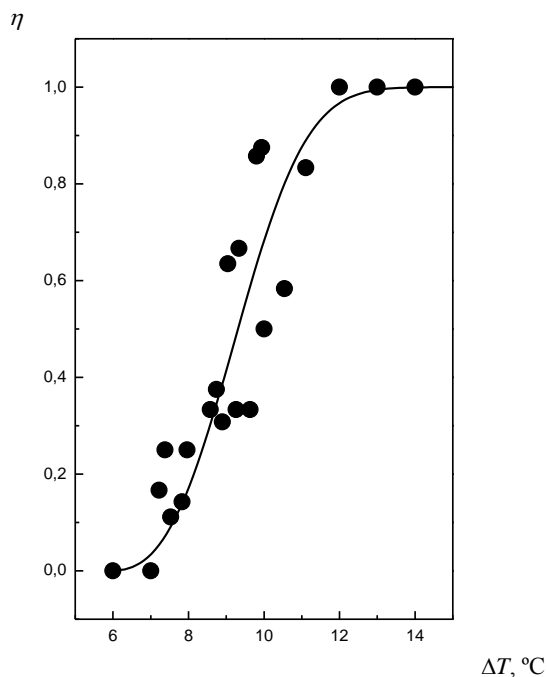


**Рис. 4.** Спонтанное формирование 45-градусной фрактальной игольчатой ветки,  $\Delta T = 11,5$  °С (время между кадрами 0,04 с)

падает, а угол ветвления стремится к  $45^\circ$  (рис. 4). Интересно также отметить, что количество игл, образующихся через одинаковые промежутки времени, образуют ряд чисел Фибоначчи: 2, 5, 7, 12, 19... (как и при росте деревьев), что является дополнительным свидетельством самоподобности процесса ветвления иглообразных кристаллов льда в сильно переохлажденной воде. Кинетика и геометрия описанных мезоструктур не зависят от способа зарождения первичных кристаллов льда.

**Температурные зависимости основных параметров неравновесных структур льда, растущих в кинетическом режиме.** В интервале переохлаждений  $7,5 < \Delta T < 12,5$  °C фрактальные ветки конкурируют с нефрактальными неравновесными формами: компактной веткой и пластиной. В этой области с ростом переохлаждения относительное число событий спонтанного формирования нефрактальных форм роста  $\eta = N_c / (N_c + N_f)$  возрастает от 0 до 1 (рис. 5), а относительное число событий формирования фрактальных веток, соответственно, падает от 1 до 0 (здесь  $N_c$  и  $N_f$  – количество опытов, в которых спонтанно образовались фрактальная ветка и компактная структура, соответственно).

На рис. 6 представлена температурная зависимость угла ветвления. Видно, что в области переохлаждения от  $7,5$  до  $12,5$  °C угол ветвления монотонно возрастает от  $30^\circ$  до  $45^\circ$  и сохраняется равным  $45^\circ$  до точки  $\Delta T = 16$  °C, соответствующей самой «холодной» компактной ветке. В этой области переохлаждений наблюдается монотонное уменьшение толщины первичной  $d_1$  и вторичной  $d_2$  игл, а также падает среднее расстояние



**Рис. 5.** Температурная зависимость статистической частоты  $\eta$  спонтанного образования нефрактальных форм роста (компактной ветки и пластины) в области их морфологической конкуренции  $7,5$  °C  $< \Delta T < 12,5$  °C ( $N = N_c + N_f = 250$ )

$\bar{\lambda}$  между соседними позициями ветвления. В результате при стремлении к точке  $\Delta T \approx 12,5$  °C значение  $\bar{\lambda}$  стремится к  $d_2$ , и в области  $12,5 < \Delta T < 16$  °C образуется только компактная игольчатая ветка, а зазор между вторичными иглами становится значительно меньше их толщины, и образуется структура, состоящая из близко расположенных параллельных, оптически гладких игл, напоминающая ячеистую структуру (рис. 4).

**Морфологический переход между компактной веткой и пластиной.** Отсутствие различий (в пределах точности измерений) функций  $\sigma_f(\Delta T)$  для компактной игольчатой ветки и пластины наводит на мысль о родственности этих структур. Можно предположить, что при определенных условиях в ходе роста компактная ветка трансформируется в монолитную пластину. Действительно, если расстояние между боковыми поверхностями соседних вторичных игл окажется сопоставимым с радиусом действия капиллярных сил, то возможен корсенинг – процесс укрупнения зерна за счет слияния соседних боковых отростков. Такие процессы подробно описаны в [22] для случая корсенинга боковых ветвей дендритов и в [28] в случае корсенинга ячеистой структуры, состоящей из «пакета» параллельных иглообразных кристаллов. В последнем случае образование мостиков между соседними иглообразными кристаллами в ячеистой структуре происходит на расстояниях, значительно превышающих капиллярную длину из-за развития диффузионно-капиллярной неустойчивости фазовой границы типа неустойчивости жидкой струи (the jet-type instability). Численное моделирование этой ситуации [28] показывает, что случайно образовавшиеся выступы на боковых поверхностях соседних игл трансформируются в твердые мостики путем пинчевания. В результате возникает цепочка почти периодически расположенных жидких капель (аналогично разбиванию струи на капли), а после их затвердевания образуется монолитный кристалл.

**2. Возможные механизмы ветвления игольчатых веток.** Полученные экспериментальные результаты ставят следующие вопросы. Какой механизм морфологической неустойчивости определяет формирование фрактальной игольчатой ветки, растущей из одного центра? Какова причина различия между скоростью вершины для различных неравновесных структур – фрактальных и нефрактальных – при заданном уровне переохлаждения в интервале морфологической конкуренции  $4,5 < \Delta T < 12,5$  °C? Какова природа вилокобразных бифуркаций на морфологической диаграмме  $\sigma_f - \Delta T$ ? Каково влияние шума на вероятность «заполнения» различных ветвей вилокобразной бифуркации? Ответы на эти вопросы возможно состоят в учете некоторых факторов, которые обычно не принимаются в расчет в проблеме свободной границы применительно к системе лед–вода:

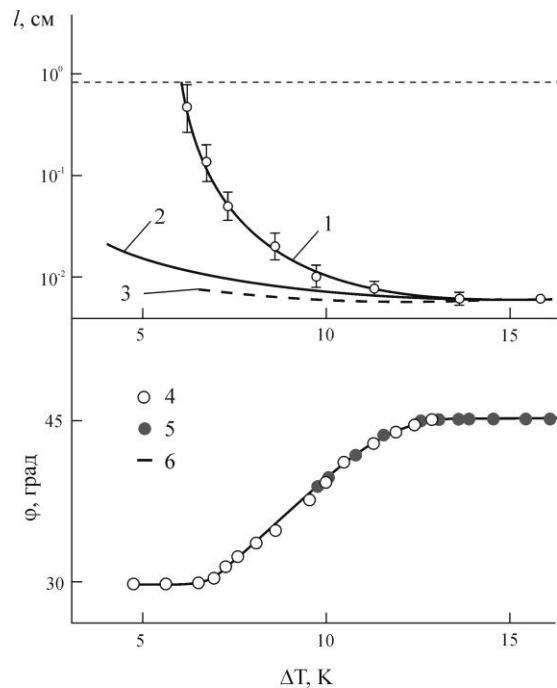
1) влияние на кинетику и морфологию растущего льда «встречного потока» воды в системе отсчета, связанного с вершиной растущего кристалла льда и обусловленного разностью плотностей воды и льда;

2) возникновение упругих напряжений в области вершины растущего кристалла, которые способны индуцировать морфологическую неустойчивость фазовой границы лед–вода, аналогичную АТГ-неустойчивости.

Как известно, Азеро и Тиллер [29], а затем Гринфельд [30, 31] высказали идею о том, что, когда твердая фаза подвержена одноосному напряжению, фазовая граница кристалл–расплав трансформируется в ячеистую структуру. Источниками упругих напряжений в вершине иглообразного кристалла льда, растущего в сильно переохлажденной воде, могут быть: а) температурный градиент в твердой фазе вблизи вершины иглы, связанный с появлением переохлаждения, обусловленного эффектом Гиббса–Томсона и кинетическим эффектом [32]; б) рост лобового сопротивления из-за разности плотностей фаз;

3) влияние на рост льда нелинейных тепловых свойств сильно переохлажденной воды. Как известно, температуропроводность  $D$  и теплоемкость  $C_1$  [33] воды сильно нелинейно зависят от температуры, особенно в области от  $-10$  до  $-38$  °С.

Перечисленные факторы, однако, не позволяют объяснить спонтанное образование игольчатых веток с углом ветвления  $45^\circ$ , а также нерациональные углы ветвления от  $30^\circ$  до  $45^\circ$  в интервале  $\Delta T$  от  $7,5$  до  $12,5$  °С. Для объяснения этих факторов необходимо учитывать роль возможных полиморфных фазовых переходов во льду на атомном уровне. Как известно, лед имеет двенадцать структурных модификаций, которые преобразуются за счет полиморфных превращений при изменении давления и температуры. При атмосферном давлении существует лед  $I$ , который имеет две кристаллографические модификации: устойчивую гексагональную  $I_h$  и метастабильную кубическую  $I_c$  [34].



**Рис. 6.** Зависимости от исходного переохлаждения воды  $\Delta T$  геометрических характеристик игольчатой ветки, растущей из одного центра: 1 – средний шаг ветвления  $\bar{\lambda}$ , 2 и 3 – толщина иглы вдали от вершины основной  $d_1$  и вторичной  $d_2$  игл, соответственно; 4–6 – угол ветвления  $\phi$ : 4 – фрактальной игольчатой ветки, 5 – компактной ветки, 6 – распределение Колмогорова–Вейбула (формула (1)). Штриховой линией отмечен размер образца.  $l$  – размер соответствующего элемента ветки

Авторы [35] применили теорию Ландау фазовых переходов применительно к процессу зарождения кристалла из расплава и аналитически показали, что если фактор Джексона  $\xi_D = \alpha_D L / k_B T_m < 1$  (где  $\alpha_D$  – отношение координационных чисел в поверхности и объеме кристалла;  $L$  – скрытая теплота кристаллизации;  $T_m$  – температура плавления;  $k_B$  – постоянная Больцмана), то высокотемпературной устойчивой фазой кристалла является кубическая фаза; если  $\xi_D > 1$ , то кубическая фаза является промежуточной. В этом случае расплав сначала кристаллизуется в кубическую фазу, которая затем переходит в более устойчивую кристаллическую решетку.

Для системы лед  $I_h$  – вода  $\xi_D = 2,0$ , поэтому можно ожидать существование короткоживущих состояний метастабильной фазы  $I_c$  в ходе кристаллизации переохлажденной воды. Это обстоятельство подтверждается результатами численного моделирования методом молекулярной динамики процесса кристаллизации воды [36], которое показывает, что жидкая вода кристаллизуется сначала в кубический лед, а также экспериментальной работой [37], в которой установлено, что жидкая вода, полученная путем расплавления аморфного льда и нагрева до  $150$  К (температура стеклования  $T_g = 136$  К), всегда кристаллизуется в лед  $I_c$ . Затем в течение  $10^5$ – $10^6$  с лед  $I_c$  трансформируется в термодинамически устойчивую структуру лед  $I_h$ .

На основании этих работ можно предположить следующий механизм ветвления игольчатых кристаллов, наблюдаемый нами. Самой холодной точкой растущей в воде иглы является ее вершина. Прикрепление зародыша льда  $I_c$  к вершине может вызвать деформацию поверхности и последующее ее расщепление из-за различия тепловых свойств и поверхностного натяжения двух модификаций льда  $I$ . С ростом переохлаждения растет вероятность образования зародышей с кубической симметрией и, следовательно, частота ветвления, а угол ветвления приближается к  $45^\circ$  вследствие роста объемной доли льда  $I_c$  в игле. Таким образом, можно предположить, что  $45^\circ$ -градусные ветки (см. рис. 4) «полностью состоят» из метастабильного кубического льда  $I_c$ ; ветки с углом ветвления  $30^\circ < \phi < 45^\circ$  состоят из двух модификаций льда  $I$ :  $I_c$  и  $I_h$ , а значение  $\phi$  пропорционально объемной доле  $\xi$  льда  $I_c$ . Это означает, что температурная зависимость угла ветвления  $\phi(\Delta T)$  должна отражать кинетическую кривую  $\xi(\Delta T)$  полиморфного превращения  $I_c \rightarrow I_h$ . Действительно, эмпирическая зависимость  $\phi(\Delta T)$  хорошо аппроксимируется распределением Колмогорова–Вейбула:

$$\xi(x) = 1 - \exp(-x^d), \quad (1)$$

которое, согласно теории [38–41], описывает кинетику массовой  $d$ -мерной кристаллизации. Обобщенной координатой  $x$  в данном случае следует считать величину  $(\Delta T - \Delta T_0) / \Delta T_0$ , где  $\Delta T_0$  – исходное переохлаждение, при котором начинается процесс ветвления игольчатых кристаллов льда,  $\xi$  – объемная доля метастабильной фазы  $I_c$ . Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных функцией (1) соответствует  $d = 1,7$ , что

близко к фрактальной размерности фрактальных веток  $d_f = 1,8$ . Для изучения этого механизма ветвления необходимы дальнейшие экспериментальные исследования процесса кристаллизации сильно переохлажденной воды на микроскопическом структурном уровне.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе экспериментально исследовались морфологические переходы между различными мезоскопическими структурами кристаллов льда, растущих в кинетическом режиме кристаллизации в области переохлаждений бидистиллированной воды  $\Delta T$  от 4,5 до 30 °С. В этой области переохлаждений конкурируют следующие морфологические фазы: иглообразный кристалл, фрактальная игольчатая ветка, компактная игольчатая ветка и пластина. Показано, что форма кристаллов льда определяется механизмом прикрепления молекул воды к фазовой границе лед–вода. Предложен механизм роста игольчатых веток с углом ветвления 45°, основанный на фазовом переходе из кубического в гексагональный лед I, происходящий, как предполагается, в области больших переохлаждений воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шибков А.А., Желтов М.А., Королев А.А., Леонов А.А. Кинетическая фазовая диаграмма фрактальных и евклидовых форм неравновесного роста льда  $I_h$  в переохлажденной воде // Доклады РАН. 2003. Т. 389. № 4. С. 497-500.
2. Shibkov A.A., Golovin Yu.L., Zheltov M.A., Korolev A.A., Leonov A.A. Morphology diagram of nonequilibrium patterns of ice crystals growing in supercooled water // Physica A. 2003. V. 319. P. 65-79.
3. Lindenmeyer C.S., Orrok G.T., Jackson K.A., Chalmers B. Rate of growth of ice crystals in supercooled water // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 822.
4. Hallet J. Experimental studies of the crystallization of supercooled water // J. Atmos. Sci. 1964. V. 21. P. 671-682.
5. Pruppacher H.R. On the growth of ice crystals in supercooled water and aqueous solution drops // Pure Appl. Geophys. 1967. V. 68. P. 186-195.
6. Macklin W.C., Ryan B.F. Growth velocities of ice in supercooled water and aqueous sucrose solutions // Phil. Mag. 1968. V. 17. P. 83-87.
7. Kallungal J.P., Barduhn A. Growth rate of an ice crystal in subcooled pure water // AIChE Journal. 1977. V. 23. № 3. P. 294-303.
8. Langer J.C., Sekerka R.F., Fujioka T. Evidence for a universal law of dendritic growth rates // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44. P. 414-418.
9. Tirmizi S.H., Gill W.N. Effect of natural convection on growth velocity and morphology of dendritic ice crystals // J. Cryst. Growth. 1987. V. 85. P. 488-502.
10. Tirmizi S.H., Gill W.N. Experimental investigation of the dynamics of spontaneous pattern formation during dendritic ice crystal growth // J. Cryst. Growth. 1989. V. 96. P. 277-292.
11. Koo K.K., Ananth R., Gill W.N. Tip splitting in dendritic growth of ice crystals // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. № 6. P. 3782-3790.
12. Furukawa Y., Shimada W. Three-dimensional pattern formation during growth of ice dendrites – its relation to universal law of dendritic growth // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 234-239.
13. Ben-Jacob E., Garik P. The formation of patterns in non-equilibrium growth // Nature. 1990. V. 343. № 8. P. 523-530.
14. Шибков А.А., Желтов М.А., Золотов А.Е. Морфологический отбор евклидовых и фрактальных форм неравновесного роста льда в переохлажденной воде // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 362-366.
15. Шибков А.А., Желтов М.А., Королев А.А., Казаков А.А., Леонов А.А. Влияние поверхностной кинетики на дендритный рост льда в переохлажденной воде // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 6. С. 1154-1162.
16. Shibkov A.A., Zheltov M.A., Korolev A.A., Kazakov A.A., Leonov A.A. Crossover from diffusion-limited to kinetics-limited growth of ice crystals // J. Cryst. Growth. 2005. V. 285. № 1-2. P. 215-227.
17. Шибков А.А., Головин Ю.И., Желтов М.А., Королев А.А., Власов А.А. Исследование кинетики и морфологии неравновесного роста льда в переохлажденной воде // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 549-555.
18. Nagashima K., Furukawa Y. Nonequilibrium effect of anisotropic interface kinetic on the directional growth of ice crystal // J. Cryst. Growth. 1997. V. 171. P. 577-585.
19. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 230 с.
20. Hobbs P.V. Ice physics. Oxford: Clarendon Press, 1974. 854 p.
21. Huang S.C., Glicksman M.E. Fundamentals of dendritic solidification – I // Acta metallurgica. 1981. V. 29. P. 701-715.
22. Huang S.C., Glicksman M.E. Fundamentals of dendritic solidification – II // Acta metallurgica. 1981. V. 29. P. 717-734.
23. Bisang U., Bilgram J.H. Shape of the tip and the formation of side-branches of xenon dendrites // Phys. Rev. 1996. V. 54. № 5. P. 5309-5326.
24. Langer J.S. Dendrites, viscous fingers, and the theory of pattern formation // Science. 1989. V. 243. № 3. P. 1150-1155.
25. Mullins W.W., Sekerka R.S. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 2. P. 323-329.
26. Glicksman M.E., Schaefer R.J., Ayres J.D. Dendritic growth – a test of theory // Metal. Transactions A. 1976. V. 7. № 11. P. 1747-1759.
27. Шибков А.А., Казаков А.А., Верченев А.А., Золотов А.Е. Возникновение хаоса при дендритном росте льда // Известия РАН. Серия физическая. 2007. Т. 71. № 12. С. 1699-1705.
28. Conti M., Marconi U. Groove instability in cellular solidification // Phys. Rev. E. 2001. V. 63. P. 011502.
29. Durand I., Kassner K., Misbah C., Muller-Krumbhaar H. Strong coupling between diffusive and elastic instabilities in directional solidification // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 16. P. 3013-3016.
30. Гринфельд М.А. Неустойчивость границы раздела между негидростатически напряженным упругим телом и расплавом // ДАН СССР. 1986. Т. 289. С. 1358-1363.
31. Spatschek R., Brener E. Fracture and Grinfeld instability // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. e307-e311.
32. Herlach D.M., Feuerbacher B. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts // Adv. Space Res. 1991. V. 11. № 7. P. 255-262.
33. Poole P.H., Sciortino F., Essmann U., Stanley H.E. Phase behavior of metastable water // Nature. 1992. V. 360. P. 324-328.
34. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. Oxford. Oxford University Press. 1999. 373 p.
35. Alexander S., McTague J. Should all crystals be bcc? Landau theory of solidification and crystal nucleation // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. № 10. P. 702-705.
36. Svishchev I.M., Kusalik P.G. Crystallization of liquid water in a molecular dynamics simulation // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. № 7. P. 975-978.
37. Hage W., Hallbrucker A., Mayer E., Johari G.P. Crystallization kinetics of water below 150 K // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 4. P. 2743-2748.
38. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Серия мат. 1937. № 3. С. 355-359.
39. Avrami M. Kinetics of phase change. Transformation-time relations for random distribution of nuclei // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. № 2. P. 212-224.
40. Johnson W.A., Mehl R.E. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth // Trans. Amer. Inst. Min. Met. 1939. V. 135. P. 416-452.
41. Christian J.V. Physical Metallurgy / ed. by R.W. Cahn. Amsterdam: North-Holland, 1965.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.0638.

Поступила в редакцию 5 июля 2013 г.

Shibkov A.A., Zheltov M.A., Zolotov A.E., Denisov A.A., Gasanov M.F., Grebenkov O.V. MORPHOLOGICAL TRANSITION BETWEEN EUCLIDEAN AND FRACTAL SHAPES OF ICE CRYSTAL GROWTH IN STRONG SUPERCOOLED WATER

Morphology of nonequilibrium ice crystal growth in bidistilled water is investigated by method of video tapping in polarized light in supercooled range  $4 < \Delta T < 30$  °C in which an ice crystal growth is limited by mechanism of surface kinetics. Transitions between different morphological phases are described. It is revealed that the main mechanism of branching of needle-like ice crystals is the repetitive processes of tip splitting. It is assumed that the tip splitting is a result of collision the needle tip with the nucleus of cubic ice  $I_c$ .

**Key words:** ice; water; nonequilibrium crystal growth; morphological transition; side-branching; tip splitting; fractal.