

УДК 548.5

А. П. Шпак, О. П. Федоров, Є. Л. Живолуб,  
Є. Й. Берсудський, О. В. Шулешова

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України, Київ

**Пряме спостереження фазової границі кристал—розплав під час спрямованого твердіння сукцинонітрилу та півалевої кислоти (наземні дослідження та підготовка польотного експерименту «Морфос»)**

---

Безпосередньо досліджується розвиток поверхні кристал-розплав в об'ємних (тривимірних) зразках при спрямованому твердінні у різних кристалографічних напрямках в наземних умовах та в умовах мікрогравітації. Розробляється польотна експериментальна установка «Морфос», призначена для вивчення спрямованого твердіння прозорих модельних речовин. Наводяться результати тестових наземних експериментів з три- та двовимірними зразками.

---

## ВСТУП

Експериментальне вивчення процесу кристалізації в умовах мікрогравітації є одним з пріоритетних питань космічного матеріалознавства і відіграє значну роль у дослідницьких програмах. Використання прозорих речовин для вивчення процесу спрямованого твердіння є багатообіцяючим експериментальним підходом для кращого розуміння процесів формування кристалічної структури в космосі.

Використання тривимірних циліндричних зразків дає можливість у реальному часі безпосередньо відслідковувати як динаміку формування структури поверхні, так і конвективні течії в розплаві. Попередні дослідження [2—6], зокрема польотні експерименти, дають нове розуміння особливостей розвитку коміркової поверхні розділу, впливу на них потоків в розплаві, а також границь зерен. Серед інших спостерігались характерні динамічні ефекти, відсутність відбору певної довжини хвилі та наявність подовжених комірок тощо.

Прецизійний аналіз розвитку міжфазної границі в умовах мікрогравітації вимагає суттєвого розвитку методів прямого спостереження. Дана робота

присвячена тривалому спостереженню мікроструктури фронту кристалізації для різних кристалографічних орієнтацій. Двовимірні та тривимірні зразки використовувались для дослідження росту монокристалів сукцинонітрилу (SCN) та півалевої кислоти (РА).

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Метою наземного тестування установки «Морфос» була підготовка до польотного експерименту та отримання послідовності морфологічних даних для монокристалів різних кристалографічних орієнтацій в широкому діапазоні швидкостей росту.

Експериментальна методика вирощування монокристалів за методом Бріджмена застосовувалась як для тривимірних так і для двовимірних зразків сукцинонітрилу. Установка «Морфос» для об'ємних зразків складається з блоків, зображених на рис. 1.

Електричний резистивний нагрівач та напівпровідниковий холодильний циліндричної форми розташовані на одній осі зі зразком. Цей блок забезпечує лінійний температурний градієнт до 5 К/мм;

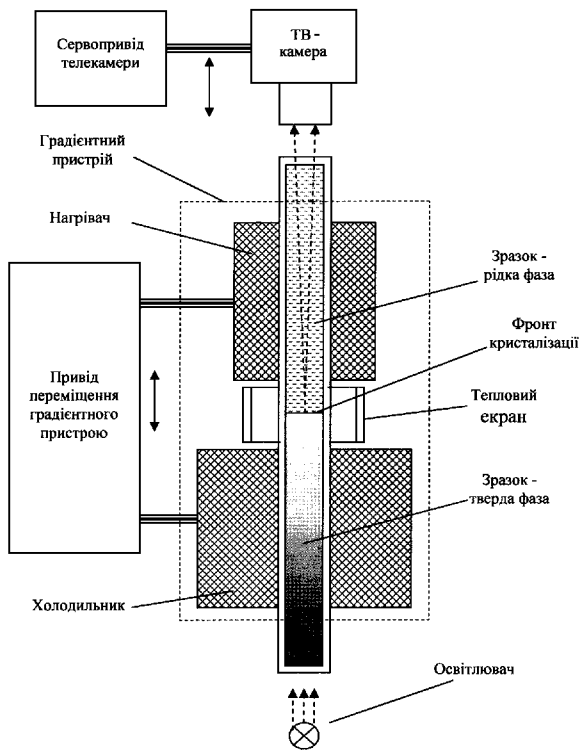


Рис. 1. Схематичне зображення установки для кристалізації об'ємних зразків

підтримання температур нагрівача та холодильника не гірше за 0.05 К. Зразок являє собою скляний циліндр довжиною 200 мм та 14 мм в діаметрі. Установка забезпечує інтервал швидкостей в робочому режимі від 0.1 до 30 мкм/с, який підтримується з точністю 5 %.

Застосована методика дозволяє спостерігати та фіксувати фронт кристалізації та прилеглих до нього ділянок кристалу безпосередньо у процесі росту через розплавлену зону. Оптичний блок складається з TV-камери, системи фокусування зображення та освітлювання. Він забезпечує різкість зображення, тобто коригує вплив оптичного шляху, що змінюється у процесі пересування фронту кристалізації вздовж зразка протягом експерименту.

Особлива увага надавалась розробці методики отримання монокристалів. Орієнтація прозорих монокристалів може бути визначена на дендритній стадії росту по симетрії розташування бокових гілок відносно дендритного стволу. Методика заснована на використанні профільованого пристрою, котрий дозволяє змінювати напрямок росту початкового кристалу на заданий кут. Були отримані кристалічні затравки орієнтацій <100>, <110> та <111>. Для експерименту використовували сукцинонітрил промислової чистоти (до 99.84 %). На

фазовій границі підтримували постійний температурний градієнт 2.2 К/мм.

Передбачається декілька етапів створення та подальшої модернізації установки «Морфос». На першому етапі створюється польотна установка «Морфос-1» для спостереження морфології фронту в прозорих речовинах. Наступний варіант установки має дозволити відслідковувати та фіксувати також потоки розплаву поблизу фронту кристалізації та вивчати вплив вібраційної дії на процес формування кристалічної структури.

#### РЕЗУЛЬТАТИ СПОСТЕРЕЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

**Сукцинонітрил.** У діапазоні швидкостей вирощування 0.4—2.5 мкм/с спостерігали плоский фронт, нодну, коміркову та дендритну структури. Еволюція поверхні кристал-розплав фіксувалася протягом тривалого часу для монокристалів трьох кристаліграфічних орієнтацій. Формування нодної (або вузлової) структури спостерігалася для всіх зразків сукцинонітрилу різних кристаліграфічних орієнтацій як початкова стадія втрати стійкості. Картина оплавлення (при переміщенні кристалу у напрямку, протилежному напрямку росту) показала, що ноди збагачені домішками. Подібна структура спостерігалася також для двовимірних зразків.

Нодна та наступна коміркова структури характеризуються певною асиметрією (нестійкі структурні елементи виникають з одного боку зразка та поступово покривають всю поверхню фазової границі протягом вирощування). Якісні спостереження потоків перед фронтом (за допомогою чужорідних частинок, що пересуваються у розплаві) показують, що ця асиметрія зумовлена конвективним перемішуванням розплаву. Такі потоки, вірогідно, є результатом дії радіального градієнту температури, котрий зумовлює конвекцію навіть якщо гравітаційний вектор та градієнт температури антипаралельні.

Рис. 2 ілюструє залежність часу очікування  $\tau$  (або, що те ж саме, зсув зразка,  $d$ ) від швидкості вирощування. Час очікування — це час, потрібний для виникнення певної кількості нод (комірок) від початку вирощування. Як видно, нижче швидкості 0.5 мкм/с комірки не виникають, тоді як ноди з'являються при всіх використаних швидкостях.

Залежність  $\tau(d)$  для нод та комірок виглядає по-різному: показник залежності  $1/x^n$  для нод становить  $n = 1.3 \pm 0.2$ , для комірок —  $n = 2.8 \pm 0.2$ .

Застосування методу побудови мінімального зв'язуючого дерева (MST-метод [1]) дає кількісні дані щодо впорядкованості нодної і коміркової

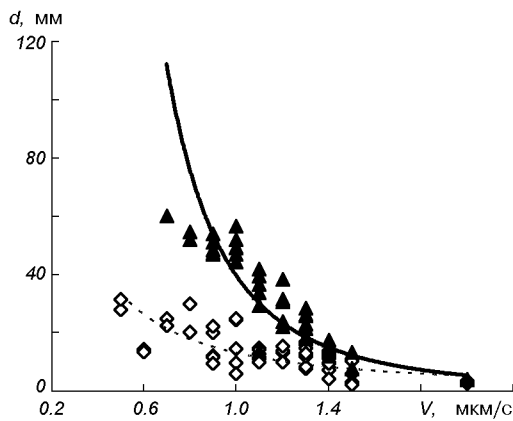


Рис. 2. Діаграма виникнення нод (ромбики) та комірок (трикутники); сукцинонітрил,  $\langle 100 \rangle$ ,  $V = 0.5 \dots 2.0$  мкм/с

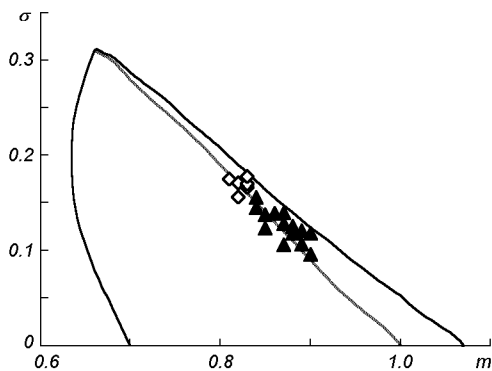


Рис. 3. MST діаграма для нод (ромбики) та комірок (трикутники) (характеристика симетрії розташування структурних елементів); сукцинонітрил,  $\langle 100 \rangle$ ,  $V = 1.1$  мкм/с, об'ємний зразок

структур (рис. 3). MST-дерево сполучає кожну ноду (центр комірок) таким чином, щоб мінімізувати довжину дерева. При цьому відслідковуються два параметри: середня довжина  $m$  ребра (елемента дерева), та стандартне відхилення  $\sigma$  довжини ребра від середнього значення. Згідно з процедурою [1] значення  $m = 0.662$  і  $\sigma = 0.311$  відповідають випадковому розподілу; значення  $\sigma = 0$  — впорядкованій структурі (при  $m = 1$  для квадратів,  $m = 1.075$  для гексагонів).

Як видно з рис. 3, для монокристалів орієнтації  $\langle 100 \rangle$  впорядкованість нод змінюється з часом та наприкінці процесу вирощування наближується до такої, що характерна для комірок. Змін параметрів  $m$  та  $\sigma$  для комірок не виявлено, їхня симетрія відповідає симетрії слабоспотоворених гексагонів.

Міжкоміркова відстань  $\lambda$  аналізується шляхом визначення середньої відстані між центрами комірок. Рис. 4 показує розвиток  $\lambda$  з часом для однакових зразків з однаковими умовами росту в різних експериментах. Для всього діапазону швид-

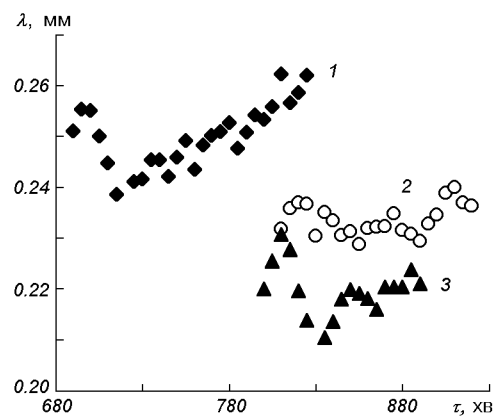


Рис. 4. Залежність міжкоміркової відстані  $\lambda$  від часу  $\tau$ ; сукцинонітрил,  $\langle 100 \rangle$ ,  $V = 1.0$  мкм/с, об'ємний зразок

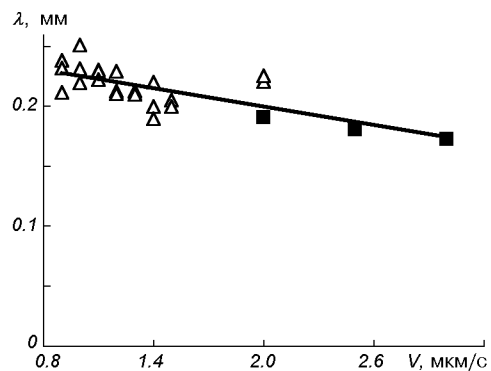


Рис. 5. Залежність міжкоміркової відстані  $\lambda$  від швидкості  $V$ : трикутники — оригінальні дані, квадратики — дані роботи [4]; сукцинонітрил,  $\langle 100 \rangle$ ,  $V = 0.8 \dots 3.0$  мкм/с

костей спостерігався такий характер еволюції структури фронту:

1) осциляції міжкоміркової відстані спостерігались протягом всього періоду розвитку поверхні. Амплітуда і частота осциляцій змінювались від експерименту до експерименту. Максимум осциляцій відповідає збільшенню кількості комірок приблизно на 1 %;

2) при тривалому періоді спостереження здійснюється подальше збільшення значень  $\lambda$  з часом;

3) залежність середніх значень  $\lambda$  від  $V$  (рис. 5) близька до отриманих в [3]. Спостереження двовимірних зразків з орієнтаціями що лежать поміж  $\langle 100 \rangle$  та  $\langle 110 \rangle$  дає додаткову інформацію про розвиток масиву нод і комірок:

- нодна структура повторюється на поверхні в усіх експериментах для кожної кристалграфічної орієнтації монокристалів сукцинонітрилу;
- неперервне збільшення міжкоміркової відстані  $\lambda$  має такий же характер як і в експериментах на тривимірних зразках.

Монокристали сукцинонітрилу з орієнтаціями  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$  використовувались для безпосереднього вивчення розвитку поверхні з однаковими умовами росту.

**Монокристали  $\langle 100 \rangle$ .** В більшості випадків збурення зароджується в нодах та розвивається як гребні, що зв'язують сусідні ноди. На кінцевому етапі гребні перетворюються в рівновісні комірки, які розподілені приблизно рівномірно по всій поверхні. В окремих випадках спостерігалось утворення гребенів у вільних від нод ділянках. Але незалежно від способу утворення результуюча коміркова структура була ідентичною. Не було помічено ніяких ознак подовжених комірок. Спостерігалось порушення деяких ділянок рівновісної коміркової структури субграницями: комірки, які ініційовані субграницями, повторюють їх форму; цей ефект може викликати враження, що в монокристалах  $\langle 100 \rangle$  утворюються подовжені комірки.

**Монокристали  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$ .** Головною відмінністю від орієнтації  $\langle 100 \rangle$  є поява ознак подовжених комірок. Потрібно відмітити, що ці комірки виражені не так явно, як в монокристалах металів або півалевої кислоти; вони присутні досить короткий період часу та швидко трансформуються в рівновісні комірки. Мають місце деякі відмінності в діаграмах  $m-\sigma$  та залежностях  $\lambda(t)$  для рівновісних комірок монокристалів з орієнтаціями  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  та  $\langle 111 \rangle$ .

**Півалева кислота.** Монокристали півалевої кислоти з орієнтаціями  $\langle 100 \rangle$  та  $\langle 110 \rangle$  використовувались для вивчення кристалографічних ефектів при структуроутворенні (півалевій кислоті притаманна більша кристалографічна анізотропія, ніж для сукцинонітрилу). Були знайдені такі характеристики:

- відсутність ознак нодної структури;
- залежності  $\lambda(t)$  і  $m(\sigma)$  такі ж, як і для сукцинонітрилу;
- встановлена певна відмінність в експериментальних кривих  $d(t)$  для монокристалів півалевої кислоти орієнтацій  $\langle 100 \rangle$  та  $\langle 110 \rangle$ ;
- у монокристалах півалевої кислоти орієнтації  $[110]$  подовжені комірки витягуються у напрямку  $[110]$ , тоді як для орієнтації  $\langle 100 \rangle$  виявляється рівновісна коміркова структура.

## ВИСНОВКИ

1. Застосовані експериментальні методики довели ефективність розробленого підходу для дослідження особливостей кристалізації в космічних умовах.

2. Неперервне спостереження у реальному часі за розвитком фазової границі протягом спрямованого

твердіння в земних умовах дає інформацію про суттєві динамічні ефекти при структуроутворенні:

- поява збурень (гребенів) на плоскій поверхні виглядає як процес зародкоутворення. Зовнішні джерела (межі та субмежі зерен, чужорідні включення) провокують появу таких гребенів. Однак спостерігається виникнення гребенів без видимого джерела; цей процес потребує певного часу очікування, який змінюється від експерименту до експерименту;
- ноди є першою стадією втрати стабільності; їхня густина та розташування суттєвим чином залежать від часу процесу кристалізації;
- міжкоміркова відстань осцилює з часом і поступово збільшується.

3. Кристалографічна анізотропія впливає на структуроутворення як на нодній, так і на комірковій стадіях розвитку поверхні.

1. Dussert C., Rasigni G., Rasigni M., et al. Minimal spanning tree: A new approach for studying order and disorder // *Phys. Rev. B.*—1986.—34, N 5.—P. 3528—3531.
2. Kauerauf B., Zimmermann G., Murmann L., et al. Planar to cellular transition in the system succinonitrile-acetone during directional solidification of bulk sample // *J. Crystal Growth.*—1998.—193.—P. 701—711.
3. Kauerauf B., Zimmermann G., Rex S., et al. Directional cellular growth of succinonitrile-0.075 wt % acetone bulk samples. Part 1. Results of space experiments // *J. Crystal Growth.*—2001.—223.—P. 265—276.
4. Kauerauf B., Zimmermann G., Rex S. et al. Directional cellular growth of succinonitrile-0.075 wt % acetone bulk samples. Part 2. Analysis of cellular pattern // *J. Crystal Growth.*—2001.—223.—P. 277—284.
5. Noel N., Jamgotchian H., Billia B. In situ and real-time observation of the formation and dynamics of a cellular interface in a succinonitrile-0.5 wt % acetone alloy directionally solidified in a cylinder // *J. Crystal Growth.*—1997.—181.—P. 117—132.
6. Noel N., Jamgotchian H., Billia B. Influence of grain boundaries and natural convection on microstructure formation in cellular directional solidification of dilute succinonitrile alloys in a cylinder // *J. Crystal Growth.*—1998.—187.—P. 516—526.

## IN-SITU OBSERVATION OF SOLID-LIQUID INTERFACE DURING DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF SUCCINONITRILE AND PIVALIC ACID (GROUND-BASED INVESTIGATIONS AND THE PREPARATION OF FLIGHT EXPERIMENT "MORPHOS")

A. P. Shpak, O. P. Fedorov, E. L. Zhivolub,  
Y. J. Bersudskyy, O. V. Shuleshova

We present some results of the direct study of the solid-liquid interface development in three-dimensional samples under directional solidification in different crystallographic directions in ground and microgravity conditions. The flight experimental set-up "MORPHOS" intended for the investigation of directional solidification of transparent substances is under development. The results of ground-based experiments with three-dimensional and quasi two-dimensional samples are presented.