1990 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 32, № 8
1990 SOLID STATE PHYSICS Vol. 32, N 8

УДК 538.91

ФРАКТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

М. М. Хворов, Р. Р. Нигматуллин

Рассмотрены фрактальные модели пространственной структуры высокодисперсных металлических ферромагнитных частиц (железо и его сплавы), полученных методом двухслойной электролитической ванны. Величины фрактальных размерностей дендритных частиц зависят от природы металла и изменяются в пределах от 1.25 до 1.89 в зависимости от типа предложенной модели.

Дендритные частицы в широком диапазоне размеров являются характерным примером фрактальных объектов, для которых в соответствии с классическим определением Мандельброта, хаусдорфова размерность строго больше топологической [1, 2]

$$D_{ф} > D_{т}. \qquad (1)$$

Для высокодисперсных дендритных металлических частиц, получаемых методом двухслойной электролитической ванны [3], возникает задача разработки конкретных фрактальных моделей пространственной структуры частиц, не только описывающих реальную нерегулярную форму получаемых объектов, но и приводящих к пониманию механизма роста таких частиц и формирования комплекса их физических (в частности, магнитных) свойств, весьма важных для разнообразных практических приложений высокодисперсных ферромагнетиков.

Распределение дендритных высокодисперсных металлических частиц, получаемых электролитически (железа, никеля, кобальта и их сплавов), по длинам центральных осей нулевого порядка, по данным электронной микроскопии, близко к логарифмически-нормальному, что позволяет найти параметры распределения — математическое ожидание длины центральной оси частицы $l_{о.д}$ и дисперсию распределения $\sigma_{д}$ (см. таблицу). Расчеты проводили по способу, изложенному в [4], путем построения логарифми-

Характеристики фрактальной структуры ($\tilde{p}$, $\tilde{k}$, $\tilde{D}$, $\tilde{D}_{э}$) и параметры гистограмм распределения по длинам центральных осей нулевого порядка для высокодисперсных дендритных частиц железа и его сплавов

Металл	j	ω	М	$\tilde{p}$	$\tilde{k}$	D	$D_{э}$	$l_{о.д}$, нм	$\sigma_{д}$
Fe	10	0.30	МК	27	16	1.20	1.25	180	1.82
Fe	10	2.00	МК	28	10	1.45	1.44	130	2.14
Fe	20	1.05	ОК	23	12	1.26	1.28	260	1.52
Fe—Co—Ni	20	1.03	ОК	26	8	1.57	1.50	480	1.47
Fe—Co	20	1.05	ОК	25	9	1.48	1.49	430	1.40

Примечание. j — плотность катодного тока (А/дм²), ω — скорость вращения дискового катода (с⁻¹), М — химический модификатор поверхности частиц, МК — миристиновая кислота, ОК — олеиновая кислота.

чески вероятностных графиков в координатах $\ln l - t$, где t — аргумент функции Лапласа.

Элементарная модель структуры разветвленного дендрита (рис. 1, *а*) представляет собой систему ветвей нулевого l_0, первого l_1 и далее порядков. Если для идеализированного случая регулярной структуры ввести параметры: p — число ветвей более высокого порядка на ветви предыдущего порядка, k — соотношение длин ветвей $k = l_n/l_{n+1}$, то суммарная длина ветвей дендрита равна соответственно: $L_0 = l_0$ на нулевом этапе,

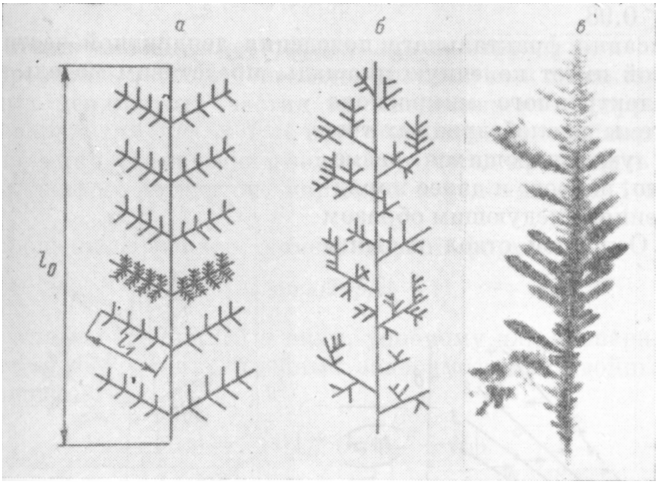

Рис. 1. Фрактальные модели высокодисперсных дендритных частиц железа с регулярной и нерегулярной структурой (*а*, *б*) и электронно-микроскопический снимок дендритной частицы железа (*в*). $\times 105\ 000$.

$L_1 = (p/k)\, l_0$ на первом этапе, $L_n = (p/k)^n l_0$ — на n-м этапе. Вводя масштаб $\eta = l_0/k^n$, $n = (1/\ln k) \ln (l_0/\eta)$, получим

$$L(\eta) = \eta\, (l_0/\eta)^{D_\Phi}, \tag{2}$$

где фрактальная размерность дендритной частицы

$$D_\Phi = \ln p / \ln k. \tag{3}$$

В общем случае на каждом этапе построения модели дендритной структуры параметры p и k непостоянны и принимают случайные значения. Соответствующая модель представлена на рис. 1, *б* и может быть описана в рамках теории обобщенных фракталов [5]. При этом суммарная длина ветвей дендрита на n-м этапе равна

$$L_n = p_1 p_2 \ldots p_n \frac{l_0}{k_1 k_2 \ldots k_n}. \tag{4}$$

Если ввести среднегеометрические значения параметров, определяющих структуру частиц $\tilde{p}$ и $\tilde{k}$ как $\tilde{p} = (p_1 p_2 \cdot \ldots \cdot p_n)^{1/n}$, $\tilde{k} = (k_1 k_2 \ldots k_n)^{1/n}$, то обобщенная фрактальная размерность $\tilde{D}_\Phi$ равна

$$\tilde{D}_\Phi = \ln \tilde{p} / \ln \tilde{k}, \tag{5}$$

обобщенный масштаб $\tilde{\eta} = l_0/k^n$ и

$$L(\tilde{\eta}) = \tilde{\eta}\, (l_0/\tilde{\eta})^{\tilde{D}_\Phi}. \tag{6}$$

Статистическая обработка электронно-микроскопических снимков дендритных частиц высокодисперсных металлов подгруппы железа и их сплавов (рис. 1, *в*) показывает, что значения параметров фрактальной структуры частиц $\tilde{p}$, $\tilde{k}$, $\tilde{D}_ф$ зависят от химической природы металла или сплава и ряда параметров электролиза (см. таблицу).

Экспериментально величину $\tilde{D}_э$ можно определить из угла наклона прямых в двойных логарифмических координатах $\ln(L(\tilde{\eta})/\eta)$—$\ln(l_0/\tilde{\eta})$. При этом подсчет суммарной длины ветвей дендрита для каждой экспериментальной точки (рис. 2) проведен на электронно-микроскопических снимках отдельных частиц, снятых при восьми фиксированных масштабах увеличения. Коэффициенты корреляции для прямолинейных зависимостей в двойных логарифмических координатах достаточно велики $0.92 < R < 0.98$.

Для описания фрактального поведения дендритной частицы, каждая ветвь которой имеет конечную площадь, представим модель ее проекции на экран электронного микроскопа в виде системы равнобедренных треугольников уменьшающихся размеров нулевого, первого и далее порядков, построенной следующим образом (рис. 3, *а*). Основной ствол частицы

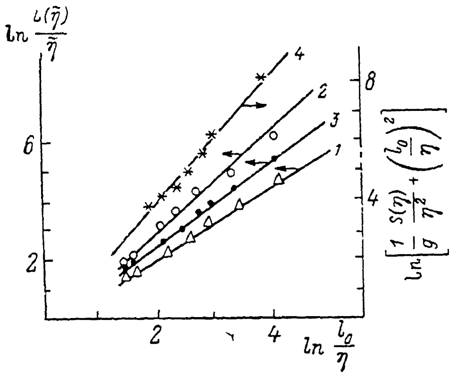

Рис. 2. Зависимости (6), (10) в двойных логарифмических координатах для высокодисперсных дендритов железа (*1—3*) и сплава Fe—Co—Ni (*4*).

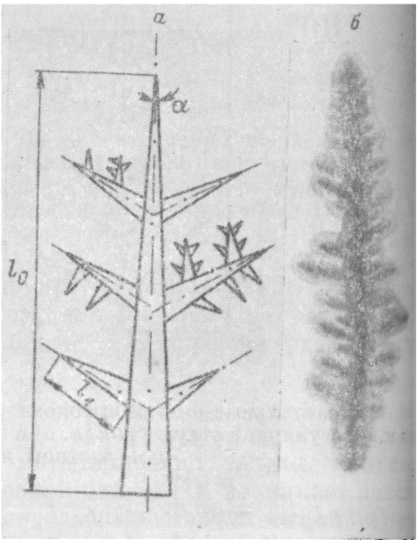

Рис. 3. Плоскостная модель дендритной структуры (*а*) и электронно-микроскопический снимок частицы высокодисперсного сплава Fe—Co—Ni (*б*). ×103 000.

нулевого порядка длиной l_0 и площадью $S_0 = {}^1/_2 \sin \alpha l_0^2$ разделим на некоторую совокупность более мелких масштабов и образуем серию из p_1 треугольных ветвей первого порядка длиной $l_1 = l_0/k_1$. Суммарная площадь частицы на этом этапе

$$S_1 = S_0 + {}^1/_2\, p_1 \cos \alpha\, (l_0/k_1)^2. \tag{7}$$

При условии регулярности структуры и подобия на каждом последующем масштабе деления общая площадь поверхности дендрита для рассматриваемой плоскостной модели определится выражением

$$S_n = \frac{1}{2} \sin \alpha l_0 \left[1 + \frac{p_1}{k_1^2} + \ldots + \left(\frac{p_1}{k_1^2}\right)^n\right] = \frac{1}{2} \sin \alpha l_0\, \frac{(p_1/k_1^2)^{n+1} - 1}{p_1/k_1^2 - 1} =$$

$$= g(\alpha) l_0\, \frac{(l_0/\eta)^{D_S - 2} - 1}{(l_0/\eta_2)^{D_S - 2} - 1}, \tag{8}$$

где введены величины масштаба η_n на n-м этапе деления, при этом $n = (1/\ln k_1) \ln (l_0/\eta_n)$, геометрический фактор формы элемента дендрита $g(\alpha) = {}^1/_2 \sin \alpha$, фрактальная размерность дендрита для плоскостной модели

$$D_S = \ln p_1 / \ln k_1. \tag{9}$$

Критерием фрактальности модели дендритной частицы является величина параметра $\tilde{p}/\tilde{k}^2 \gtrless 1$ по сравнению с единицей. При $\tilde{p}/\tilde{k}^2 < 1$, в пределе $n \gg 1$ суммарная площадь проекции поверхности частицы не зависит от масштаба η и

$$S_n = g(\alpha)\,[l_0^2/(1 - \tilde{p}/\tilde{k}^2)],$$

при этом частица не является фрактальным образованием. При $\tilde{p}/\tilde{k}^2 > 1$, в пределе $n \gg 1$ величина S_n зависит от выбранного масштаба η и

$$S_n(\eta) = g(\alpha)\, l_0^2\, (\tilde{p}/\tilde{k}^2)^n = g(\alpha)\, \eta_n^2\, (l_0/\eta_n)^{D_S},$$

тогда дендритная частица имеет фрактальную структуру.

Однако проверить экспериментально фрактальный характер структуры исследованных дендритных частиц высокодисперсных ферромагнетиков по величине параметра $\tilde{p}/\tilde{k}^2 \gtrless 1$ не представляется возможным, поскольку на электронно-микроскопических снимках удается проследить лишь ветви не более чем третьего-четвертого порядков и условие $n \gg 1$ не выполняется.

Вводя обобщенный фактор геометрической формы

$$\tilde{g}(\alpha) = \sin\alpha/2\,(\tilde{p}/\tilde{k}^2 - 1),$$

можно привести выражение (8) к виду, удобному для экспериментальной проверки путем построения линейных зависимостей в двойных логарифмических координатах

$$S(\eta) = \tilde{g}(\alpha)\left[\eta^2 (l_0/\eta)^{D_S} - l_0^2\right],$$

$$\ln\left[\frac{1}{\tilde{g}(\alpha)}\frac{S(\eta)}{\eta^2} + \left(\frac{l_0}{\eta}\right)^2\right] = D_S \ln\frac{l_0}{\eta}. \qquad (10)$$

На рис. 2 прямая *4* построена в соответствии с уравнением (10) для дендритной частицы высокодисперсного сплава Fe—Co—Ni. Найденное значение $D_S = 1.89$, коэффициент корреляции для прямой *4* равен 0.98.

Предложенные модели пространственной структуры частиц высокодисперсных ферромагнетиков позволяют получить количественные характеристики степени их разветвленности (дендритности) — параметры p, k и дробные фрактальные размерности. Эти характеристики могут служить основой для изучения зависимостей ряда физико-химических свойств таких частиц от степени их разветвленности и для построения моделей намагниченности систем дендритных частиц с фрактальной структурой.

Список литературы

[1] Mandelbrot B. B. The Fraktal Geometry of Nature. Freeman, San—Fransisco, 1983.
[2] Фракталы в физике. М., 1988. 670 с.
[3] Натансон Э. М. Коллоидные металлы. Киев, 1959. 334 с.
[4] Granqvist C. G., Buhram R. A. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 5. P. 2200—2219.
[5] Nigmatullin R. R. // Phys. St. Sol. (b). 1989. V. 153. N 1. P. 49—57.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского
АН УССР
Киев
Казанский государственный университет

Поступило в Редакцию
2 февраля 1990 г.