1989 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 31, в. 5
1989 SOLID STATE PHYSICS Vol. 31, № 5

УДК 548.4 : 539.1.04

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ЭВОЛЮЦИИ ВКЛЮЧЕНИЙ НОВОЙ ФАЗЫ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

А. С. Абызов, В. В. Слезов, Л. В. Танатаров

Исследовано изменение формы включения новой фазы в пересыщенном твердом растворе с произвольным распределением поля внешней концентрации (в частности, поля от соседних включений). Показано, что включение сферической формы достаточно больших размеров (когда поверхностное натяжение и поверхностная диффузия несущественны) неустойчиво: оно стремится максимально развить свою поверхность за счет генерации высших сферических гармоник и сплющивания.

В работе [1] исследовалась эволюция формы включения в том случае, когда концентрация примесных атомов не является пространственно-однородной. Там же было введено понятие о «внешней» концентрации по отношению к рассматриваемому включению (это та концентрация, которая была бы в месте нахождения включения в его отсутствие). В этой работе «внешнее» поле полагалось одномерным, а включение — аксиально-симметричным. Если же рассматривается ансамбль включений, то внешним является поле, обусловленное включениями, соседними по отношению к рассматриваемому. В этом случае нельзя считать это поле одномерным, а включение — аксиально-симметричным. Возникает задача об эволюции включения произвольной формы в произвольном «внешнем» поле концентрации, в частности в поле, создаваемом упорядоченной структурой включений (решеткой).

Пусть $\mathbf{r}_s$ — радиус-вектор некоторой точки поверхности включения (поры), $\mathbf{r}_c$ — радиус-вектор ее (его) центра тяжести. Можно записать $\dot{\mathbf{r}}_s = v_s\mathbf{n}$, $\dot{\mathbf{r}}_c = \mathbf{v}_c$, $\mathbf{n}$ — орт нормали к поверхности. Обозначим $|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c| \equiv r(\vartheta, \varphi)$, тогда $\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c = r(\vartheta, \varphi)\mathbf{m}$, где $\mathbf{m} = (\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c)/|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c|$. Имеем, с одной стороны, $\dot{\mathbf{r}}_s - \dot{\mathbf{r}}_c = v_s\mathbf{n} - \mathbf{v}_c$, с другой стороны, $\dot{\mathbf{r}}_s - \dot{\mathbf{r}}_c = \dot{r}(\vartheta, \varphi) \times \mathbf{m} + r\dot{\mathbf{m}}$, т. е. $\dot{r}(\vartheta, \varphi)\mathbf{m} + r\dot{\mathbf{m}} = v_s\mathbf{n} - \mathbf{v}_c$. Умножая обе части на $\mathbf{m}$, получаем $\dot{r}(\vartheta, \varphi) = v_s(\mathbf{mn}) - (\mathbf{v}_c\mathbf{m})$, ибо $\mathbf{m} \perp \dot{\mathbf{m}}$. По определению нормали

$$n = [\partial(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c)/\partial\vartheta,\ \partial(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c)/\partial\varphi]\,|\,[\partial(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c)/\partial\vartheta,\ \partial(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c)/\partial\varphi]\,|^{-1}.$$

Легко показать, что

$$\partial(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c)/\partial\varphi = \mathbf{I}_r(\partial r/\partial\varphi) + \mathbf{I}_\varphi r\sin\vartheta,\quad \partial(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_c)/\partial\vartheta = \mathbf{I}_r(\partial r/\partial\vartheta) + \mathbf{I}_\vartheta r.$$

Отсюда получаем для $\dot{r}(\vartheta, \varphi)$

$$\dot{r}(\vartheta, \varphi) = v_s[1 + (1/r^2)(\partial r/\partial\vartheta)^2 + (1/r\sin\vartheta)^2(\partial r/\partial\varphi)^2]^{-1/2} - (\mathbf{v}_c\mathbf{m}). \tag{1}$$

Форма включения задается в виде

$$r(\vartheta, \varphi)/R = 1 + \sum_{\substack{n=2\\ |p|\leqslant n}} \zeta_{n,p}Y_n^p,$$

где Y_n^p — действительные сферические функции; $Y_n^p \sim \cos p\varphi$ при $p > 0$ и $Y_n^p \sim \sin|p|\varphi$ при $p < 0$. Решение уравнения диффузии вне включения ищется в виде разложения по сферическим функциям

$$c = \sum_{|s| \leqslant n} [a_{ns} (r/R)^n + b_{ns} (R/r)^{n+1}] Y_n^s.$$

Концентрация c удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$c|_{r=R_0} = \tilde{c}|_{r=r_0}, \qquad (2)$$

где $\tilde{c}$ — «внешняя» концентрация, которая считается известной [1]; R_0 — радиус влияния данного включения, который фигурирует только в промежуточных формулах. Второе граничное условие должно выполняться на границе включения

$$c|_s = c_R. \qquad (3)$$

Здесь c_R — равновесная концентрация, зависящая от кривизны $\mathcal{K}$ поверхности включения в точке: $c_R = c_\infty \exp\{(a^3\sigma/kT)\mathcal{K}\}$, где a — постоянная решетки (матрицы), σ — коэффициент поверхностного натяжения. Кривизна $\mathcal{K}$ зависит от вида функции $r(\vartheta, \varphi)$

$$\mathcal{K} = (1/r)[1 + (1/r)^2 (\partial r/\partial\vartheta)^2 + (1/r \sin\vartheta)^2 (\partial r/\partial\varphi)^2]^{-3/2} \times$$
$$\times \{2 + 3[(1/r)^2 (\partial r/\partial\vartheta)^2 + (1/r \sin\vartheta)^2 (\partial r/\partial\varphi)^2] - (1/r)\hat{\Lambda} r\}.$$

Оператор $\hat{\Lambda}$ — угловая часть оператора Лапласа, действующая на сферические функции; $\hat{\Lambda} Y_n^s = -n(n+1) Y_n^s$. Скорость $v_s = D\,dc/dn$, где dc/dn — нормальная производная концентрации на поверхности включения

$$\partial c/\partial n = [1 + (1/r)^2 (\partial r/\partial\vartheta)^2 + (1/r \sin\vartheta)^2 (\partial r/\partial\varphi)^2]^{-1/2} \times$$
$$\times \{\partial c/\partial r - (1/r)^2 (\partial r/\partial\vartheta)(\partial c/\partial\vartheta) - (1/r \sin\vartheta)^2 (\partial r/\partial\varphi)(\partial c/\partial\varphi)\}.$$

Необходимо определить эволюцию формы включения. Схема решения задачи такова: с помощью граничных условий (2) и (3) определяем коэффициенты a_{ns} и b_{ns}, после чего полученное выражение для c подставляем в уравнение (1), из которого получается цепочка уравнений для $\zeta_{n,s}$. Величины $\zeta_{n,s}$ считаются малыми, поэтому ограничиваемся квадратичным приближением по этим параметрам. Для $\zeta_{n,s}$ получаем следующие уравнения:

$$\rho^2 \Delta \dot{\zeta}_{n,s} = \tilde{c}_{ns} \varepsilon^n (2n+1) - c_\sigma (n+2)(n^2-1) \zeta_{n,s} + (n-2) \tilde{c}_0^* Y_0 \zeta_{n,s} + (n-1) \times$$
$$\times \sum_{\substack{m=1 \\ |l| \leqslant m}} \sum_{\substack{p=2 \\ |k| \leqslant p}} (2m+1) \tilde{c}_{ml} \varepsilon^m \zeta_{p,k} \left(\begin{matrix} lk \\ mp \end{matrix} \middle| \begin{matrix} s \\ n \end{matrix} \right) + O(\zeta^2). \qquad (4)$$

Для компактности записи квадратичные слагаемые обозначены через $O(\zeta^2)$. Дифференцирование проводится по безразмерному времени $\tau = t/(R_\text{к}^2/D\Delta)$, где $R_\text{к}$ — критический радиус включения; Δ — пересыщенность, определяемая как $\tilde{c}_0 - c_\infty$; $\tilde{c}_0$ — значение $\tilde{c}$, усредненное по сфере $r = R_0$; $\tilde{c}_0^* = \sqrt{4\pi}(\tilde{c}_0 - c_R^0)$; c_R^0 — значение c_R, усредненное по поверхности включения; $\varepsilon = R/R_0$; $c_\sigma = \Delta(R_k/2R) = \Delta/2\rho$; $\rho = R/R_\text{к}$; символы $\left(\begin{matrix} lk \\ mp \end{matrix} \middle| \begin{matrix} s \\ n \end{matrix} \right)$ — коэффициенты разложения произведения $Y_m^l Y_p^k$ по функциям Y_n^s. Отметим, что они выражаются через коэффициенты Клебша—Гордона. $\tilde{c}_{ns}$ — коэффициенты разложения $\tilde{c}$ по Y_n^s при $r = R_0$.

Если поле «внешней» концентрации $\tilde{c}$ однородно в пространстве, то система (4) однородна и имеет тривиальное решение $\zeta_{n,s} = 0$. Возникает вопрос об его устойчивости. Он был исследован в работе [1] для включения, имеющего форму тела вращения. Положим теперь, что в начальный момент оно имеет форму эллипсоида с неравными осями

$$[x/(1+\alpha)]^2 + [y/(1+\beta)]^2 + [z/(1-\alpha-\beta)]^2 = R^2 \qquad (5)$$

объема, равного объему сферы радиуса R.

Очевидно, что в однородном «внешнем» поле мы всегда можем выбрать координатные оси по осям эллипсоида так, чтобы малая ось совпадала с осью oz, средняя — с осью oY и большая — с осью oX. Начало координат находится в его центре. Величины α и β следует считать малыми (малое отклонение от сферичности). В сферической системе координат для радиуса вектора $r(\psi, \varphi)$ получаем

$$(r/R) = 1 - 2\sqrt{\pi/5}\,(\alpha+\beta)\,Y_2^0 + 2\sqrt{\pi/15}\,(\alpha-\beta)\,Y_2^2,$$

откуда $\zeta_{2,0} = -2\sqrt{\pi/5}\,(\alpha+\beta)$, $\zeta_{2,2} = 2\sqrt{\pi/15}\,(\alpha-\beta)$. Оставляя в уравнениях (4) только линейные и квадратичные слагаемые по $\zeta_{2,0}$ и $\zeta_{2,2}$, получаем систему дифференциальных уравнений для них. Удобно, однако, переписать ее через величины α и β. При больших ρ

$$\dot\alpha = (3/7\rho^2)\,[2(\alpha+\beta)^2 + (1/3)(\alpha-\beta)(5\beta+7\alpha)] - (6\alpha/\rho^3),$$
$$\dot\beta = (3/7\rho^2)\,[2(\alpha+\beta)^2 - (1/3)(\alpha-\beta)(5\alpha+7\beta)] - (6\beta/\rho^3).$$

В этих уравнениях квадратичные слагаемые играют существенную роль, ибо они пропорциональны $1/\rho^2$, в то время как линейные — $1/\rho^3$. Выражения в квадратных скобках положительны, поэтому $\dot\alpha > 0$ и $\dot\beta > 0$, причем $\dot\beta < \dot\alpha$, т. е. малая ось уменьшается, остальные растут, причем большая ось растет быстрее средней.

Рассмотрим ситуацию, когда «внешнее» поле неоднородно. В этом случае его градиент приводит к перемещению включения как целого, а более высокие гармоники в разложении «внешнего» поля по сферическим функциям — к изменению его формы. Если это поле порождено системой включений, образующих пространственную структуру (упорядоченную или неупорядоченную), то, как правило, в разложении можно выделить основную гармонику. Когда соответствующая этой гармонике величина $\zeta_{n,s}$ находится в области устойчивости, то из (4) легко находим ее квазистационарное значение

$$\zeta_{n,s} = \tilde c_{ns}\varepsilon^n (2n+1)\,[c_s(n+2)(n^2-1) - (n-2)\,Y_0\tilde c_0^*]^{-1}.$$

Видим, что при учете только основной гармоники форма включения повторяет геометрию поля «внешней» концентрации. Если мода неустойчива, то включение все равно растет быстрее в направлении, где концентрация выше, т. е. также воспроизводит геометрию «внешнего» поля, усиливая неоднородности рельефа концентрации.

Если включения образуют простую кубическую решетку, то ближайшими к рассматриваемому являются шесть включений, расположенных на координатных осях. Поле, создаваемое ими на расстоянии r от начала координат, имеет вид

$$\tilde c = -6R\Delta/d - (Rr^4\Delta/3d^5)\sqrt{\pi}\,(\sqrt{35}\,Y_4^4 + 7Y_4^0),$$

где d — постоянная решетки включений. Отметим, что в этом выражении отсутствуют функции Y_2^s, что является проявлением кубической симметрии решетки. В линейном приближении получаем для четвертой моды систему уравнений

$$\dot\zeta_{4,0} = -(R_k/d)^5\rho^3\cdot 21\sqrt{\pi} + (\zeta_{4,0}/\rho^2)(2 - 47/\rho). \tag{6}$$

Уравнения для $s\neq 0$ и 4 не приводим, поскольку для них вынуждающая сила равна нулю. Из уравнений (6) видно, что для больших ρ $\dot\zeta_{4,0} < 0$ и $\dot\zeta_{4,4} < 0$, следовательно, $\zeta_{4,0} < 0$ и $\zeta_{4,4} < 0$. Критический радиус равен 23.5 [1, 2]. Форма включения с такими $\zeta_{4,s}$ близка к кубу со сглаженными ребрами. Иными словами, включению выгодно расти в направлении, обеспечивающем максимальное удаление его поверхности от соседних включений.

Аналогия между формой включения и «внешним» полем нарушается при учете слагаемых, пропорциональных произведениям $\tilde c_{ml}\zeta_{p,k}$ в правой части уравнения (4), а также членов, не линейных по ζ. В качестве примера рассмотрим влияние четвертой гармоники «внешнего» поля на эволюцию второй моды формы включения. Получаем для $\zeta_{2,s}$ систему уравнений

$$\dot{\zeta}_{2,-2} = -\sqrt{5/\pi}\,(6/7\rho^2)\,(\zeta_{2,0}\zeta_{2,-2} + \sqrt{3}\,\zeta_{2,1}\zeta_{2,-1}) - 6\zeta_{2,-2}/\rho^3 + 6\rho^3\zeta_{2,-2}\,(R_{\text{к}}/d)^5,$$

$$\dot{\zeta}_{2,-1} = -\sqrt{5/\pi}\,(3/7\rho^2)\,[6\zeta_{2,0}\zeta_{2,-1} + (5/\sqrt{3})\,(\zeta_{2,1}\zeta_{2,-2} - \zeta_{2,-1}\zeta_{2,2})] - $$
$$- 6\zeta_{2,-1}/\rho^3 + 6\rho^3\zeta_{2,-1}\,(R_{\text{к}}/d)^5,$$

$$\dot{\zeta}_{2,0} = -\sqrt{5/\pi}\,(3/7\rho^2)\,[\zeta_{2,-2}^2 + \zeta_{2,-1}^2 + 2\zeta_{2,0}^2 + \zeta_{2,1}^2 + \zeta_{2,2}^2] - 6\zeta_{2,0}/\rho^3 - 9\rho^3\zeta_{2,0}\,(R_{\text{к}}/d)^5,$$

$$\dot{\zeta}_{2,1} = -\sqrt{5/\pi}\,(3/7\rho^2)\,[6\zeta_{2,0}\zeta_{2,1} + (5/\sqrt{3})\,(\zeta_{2,1}\zeta_{2,2} + \zeta_{2,-1}\zeta_{2,-2})] - 6\zeta_{2,1}/\rho^3 + 6\rho^3\zeta_{2,1}\,(R_{\text{к}}/d)^5,$$

$$\dot{\zeta}_{2,2} = -\sqrt{5/\pi}\,(3/7\rho^2)\,[2\zeta_{2,0}\zeta_{2,2} + \sqrt{3}\,(\zeta_{2,1}\zeta_{2,1} - \zeta_{2,-1}\zeta_{2,-1})] - $$
$$- 6\zeta_{2,2}/\rho^3 - 9\rho^3\zeta_{2,2}\,(R_{\text{к}}/d)^5. \qquad (7)$$

Совокупность величин $\zeta_{2,s}$ определяет в отличие от случая однородного «внешнего» поля, кроме формы, еще и ориентацию включения, поэтому удобно перейти к величинам α, β, введенным выше (соотношение (5)), и углам Эйлера χ, θ, ψ, характеризующим ориентацию системы координат, связанной с главными осями эллипсоида, относительно системы координат, связанной с кубической решеткой

$$\zeta_{2,-2} = -\sqrt{\pi/15}\,\{3\,(\alpha+\beta)\sin^2\theta\sin 2\chi' + (\alpha-\beta)\,[2\cos\theta\cos 2\psi\cos 2\chi' - $$
$$- (2 - \sin^2\theta)\sin 2\psi\sin 2\chi']\},$$

$$\zeta_{2,-1} = -\sqrt{\pi/15}\,\{3\,(\alpha+\beta)\sin 2\theta\cos\chi' + (\alpha-\beta)\,\times$$
$$\times\,[\sin 2\theta\sin 2\psi\cos\chi' + 2\sin\theta\cos 2\psi\sin\chi']\},$$

$$\zeta_{2,0} = -\sqrt{\pi/15}\,\{\sqrt{3}\,(\alpha+\beta)\,(3\cos^2\theta - 1) + (\alpha-\beta)\sin^2\theta\sin 2\psi\},$$

$$\zeta_{2,-1} = -\sqrt{\pi/15}\,\{3\,(\alpha+\beta)\sin 2\theta\sin\chi' + (\alpha-\beta)\,\times$$
$$\times\,[-2\sin\theta\cos 2\psi\cos\chi' + \sin 2\theta\sin 2\psi\sin\chi']\},$$

$$\zeta_{2,2} = -\sqrt{\pi/15}\,\{-3\,(\alpha+\beta)\sin^2\theta\cos 2\chi' + (\alpha-\beta)\,\times$$
$$\times\,[(2 - \sin^2\theta)\sin 2\psi\cos 2\chi' + 2\cos\theta\cos 2\psi\sin 2\chi']\}.$$

Подставляя $\chi' = \chi - \pi/4$ в уравнения (7), получаем систему для определения α, β и углов Эйлера. Ориентация включений определяется геометрией решетки, т. е. «внешним» полем, а изменение формы — нелинейностью системы (7). Анализ показывает, что эта система не обладает устойчивыми неподвижными точками, соответствующими какой-либо симметрии включения. Главные оси эллипсоида растут с различными скоростями, как и в случае однородного «внешнего» поля. Большая ось растет быстрее, поэтому аксиальная симметрия включения оказывается неустойчивой. Вместе с формой меняется и ориентация осей эллипсоида.

Рассмотренный случай кубической решетки является в какой-то мере вырожденным, поскольку в разложении «внешнего» поля по сферическим функциям отсутствует вторая мода (функции Y_2^s). В общем случае уже в линейном приближении наличие этих слагаемых приводит к образованию включений эллиптической формы, не обладающих аксиальной симметрией. Поскольку на поверхности включения концентрация ниже, чем в окружающей матрице, поле «внешней» концентрации всегда убывает в направлении включения, ближайшего данному, что приводит к сжатию включения в этом направлении и преимущественному росту в направлении максимального удаления от соседей. Так, например, в ромбической решетке отличные от нуля коэффициенты разложения по сферическим функциям поля «внешней» концентрации, порожденного ближайшими соседями, имеют вид

$$\varepsilon^2\bar{c}_{2,0} = \Delta R_{\text{к}}^3\rho^3 4\sqrt{\pi/5}\,[d_x^{-3} + d_y^{-3} - 2d_z^{-3}],\quad \varepsilon^2\bar{c}_{2,2} = \Delta R_{\text{к}}^3\rho^3 4\sqrt{3\pi/5}\,[d_y^{-3} - d_x^{-3}],$$

где d_x, d_y, d_z — соответствующие постоянные решетки. Подставляя эти выражения в уравнения (7) и удерживая линейные по $\zeta_{2,s}$ слагаемые, получаем

$$\dot{\zeta}_{2,0} = -6\zeta_{2,0}/\rho^3 + 12R_{\text{к}}^3\rho\sqrt{\pi/5}\,(d_x^{-3} + d_y^{-3} - 2d_z^{-3}),$$
$$\dot{\zeta}_{2,2} = -6\zeta_{2,2}/\rho^3 + 12R_{\text{к}}^3\rho\sqrt{3\pi/5}\,(d_y^{-3} - d_x^{-3}),$$

откуда находим квазиравновесные значения $\zeta_{2,0}$ и $\zeta_{2,2}$

$$\zeta_{2,0} = 2R_{\text{к}}^3\rho^4\sqrt{\pi/5}\,(d_x^{-3} + d_y^{-3} - 2d_z^{-3}),\quad \zeta_{2,2} = 6R_{\text{к}}^3\rho^4\sqrt{\pi/15}\,(d_y^{-3} - d_x^{-3}).$$

Переходя от $\zeta_{2,s}$ к величинам α, β и $\gamma = -\alpha - \beta$, определенным выше, получаем

$$\alpha = R_{\text{к}}^3\rho^4(d_z^{-3} + d_y^{-3} - 2d_x^{-3}),\quad \beta = R_{\text{к}}^3\rho^4(d_x^{-3} + d_z^{-3} - 2d_y^{-3}),\quad \gamma = R_{\text{к}}^3\rho^4(d_x^{-3} + d_y^{-3} - 2d_z^{-3}).$$

Если $d_x > d_y > d_z$, то $\alpha > \beta > \gamma$, т. е. форма включения повторяет геометрию решетки.

Роль поверхностного натяжения ослабевает по мере роста включения, и оно стремится максимально развить свою поверхность, поскольку приращение количества новой фазы пропорционально площади этой поверхности. Конечно, это лишь начальная стадия эволюции включений, предшествующая интенсивному росту новой фазы. На этой стадии включения растут, разветвляясь и проникая в свободное пространство между соседями, не сливаясь с ними (они как бы отталкиваются друг от друга).

Поверхностная диффузия, как и поверхностное натяжение, стремится сократить поверхность включения, однако критерии, определяющие минимальные его размеры, при которых каждый из этих факторов становится несущественным, различны. Так, поверхностное натяжение становится несущественным при $R \gg R_{\text{к}}$, а поверхностная диффузия — при $R/a \gg \gg (\tau_s/\tau_j)z^{-1}\alpha^*$, где α^* — коэффициент отражения атома новой фазы в матрицу от границы включения, $\tau_j = a^2/D_s$, D_s — коэффициент поверхностной диффузии, τ_s — время нахождения атома в адсорбированном состоянии на поверхности включения, z — координационное число решетки матрицы. Фактически отношение τ_s/τ_j — это среднее число скачков адсорбированного атома по поверхности включения перед его уходом внутрь последнего. Оценки показывают, что поверхностные диффузия и поверхностное натяжение несущественны при $R > 10\ldots100$ межатомных расстояний.

Локальная кривизна поверхности включения определяется наивысшей модой, соответствующей данному значению R. В линейном приближении эта кривизна определяется выражением

$$\mathscr{K} \approx (\zeta/R)(n+2)(n-1). \tag{8}$$

Номер моды n определяется неравенством

$$R_{\text{к}}(n) < R < R_{\text{к}}(n+1), \tag{9}$$

где $R_{\text{к}}(n)$ — критический радиус гармоники n

$$R_{\text{к}}(n) \approx R_{\text{к}}(n^2-1)(n+2)/2(n-2)\quad (n \geq 3) \tag{10}$$

(см. (4) или соответствующую формулу в [2]).

Учитывая (9) и (10), из (7) получаем для локальной кривизны выражение

$$\mathscr{K} \approx 2(\zeta/R_k)(n-2)(n+1)^{-1}.$$

Видим, что при больших n локальная кривизна от n не зависит. Она ограничена сверху значением $2/R_{\text{к}}$, соответствующим кривизне сферического включения радиуса $R = R_{\text{к}}$.

Сферическая гармоника порядка n в общем случае имеет n^2 «горбов». Длина одного горба $l \sim \sqrt{RR_{\text{к}}}$, т. е. с ростом R минимальная «длина волны» возмущения формы растет как $\sqrt{R}$, в то время как локальная кривизна остается постоянной.

Резюмируя можно сказать, что наличие новой фазы в пересыщенном твердом растворе с произвольным распределением «внешней» концентрации (не обладающим в отличие от случая, рассмотренного в работе [1], аксиальной симметрией) теряет первоначальную симметрию, превращаясь в трехосный эллипсоид. Включение стремится максимально развить свою поверхность за счет генерации высших сферических гармоник (образования гофров) и сплющивания. Роль внешнего поля, в частности поля от соседних включений, проявляется в ориентации включения таким образом, чтобы оно прорастало между соседями, находясь на максимальном удалении от них.

Следует подчеркнуть, что мы не рассматривали вопроса устойчивости решетки включений. Строго говоря, при учете стационарной диффузии устойчивая решетка невозможна. Это следует из аналогии рассматриваемой задачи и электростатики. Известно (теорема Ирншоу), что статическая конфигурация электрических зарядов неустойчива — одноименные заряды разбегаются. Роль потенциала играет концентрация, роль поля — диффузионный поток. Если по каким-то причинам концентрация не является гармонической функцией (при учете упругих напряжений, облучения), то возможны ситуации, когда такая система (решетка) устойчива [3, 4]. Одной из причин негармоничности концентрации «внешнего» поля может быть его нестационарность, поэтому обсудим возможность формирования решетки включений при нестационарной диффузии. Решетка устойчива, если в точке нахождения включения «внешнее» поле, создаваемое включениями, окружающими рассматриваемое, имеет локальный максимум. Сферически-симметричное решение нестационарного уравнения диффузии в окрестности одного сферического включения при малой пересыщенности (центр включения находится в начале координат) имеет вид

$$c-\bar{c}_0=\frac{R}{r}\left(\bar{c}_0-c_R\right)\left[\Phi\left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}}\right)-\Phi\left(\frac{R_0}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]\left[\Phi\left(\frac{R_0}{2\sqrt{Dt}}\right)-\Phi\left(\frac{R_0}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]^{-1}.$$

При больших t для решетки включений получаем

$$c-\bar{c}_0=\frac{R}{R_0}\left(\bar{c}_0-c_R\right)\sum_{\alpha}\left[1-\frac{R_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{d}_\alpha|}\left(1-\frac{R_0^2}{12Dt}\right)-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{d}_\alpha)^2}{12Dt}\right]. \qquad (11)$$

Видим, что кроме слагаемого, пропорционального $|\mathbf{r}-\mathbf{d}_\alpha|^{-1}$, присутствует еще член $(\mathbf{r}-\mathbf{d}_\alpha)^2$, убывающий со временем. Последнее слагаемое в (10) обеспечивает существование локального максимума (он исчезает при $t\to\infty$). Ширина его пропорциональна $d^2/\sqrt{Dt}$. Кроме того, следует отметить, что эта ширина увеличивается с ростом конфигурационного числа $\bar{z}$, поэтому можно ожидать, что наиболее вероятной окажется гексагональная или гранецентрированная кубическая конфигурация решетки включений.

Список литературы

[1] Слезов В. В., Танатаров Л. В. // ФММ. 1987. Т. 64. № 4. С. 692—703.
[2] Mullins W. W., Sekerka R. F. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. N 2. P. 323—329.
[3] Dubinko V. I., Slezov V. V., Tur A. V., Yanovsky V. V. // Rad. Effects. 1986. V. 100. N 1. P. 85—104.
[4] Дубинко В. И., Тур А. В., Туркин А. А., Яновский В. В. // ВАНТ. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1987. В. 1 (39). С. 40—47

Харьковский физико-технический институт АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
16 ноября 1988 г.