

## Диффузионная кинетика и спинодальный распад квазиравновесных твердых растворов

© М.А. Захаров

Новгородский государственный университет,  
173003 Новгород, Россия

E-mail: theorphy@info.novsu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 1999 г.)

Развивается феноменологическая теория перестройки многокомпонентных твердых растворов с иерархией атомных подвижностей компонентов в приближении локального равновесия. Гидродинамическая стадия эволюции таких растворов рассматривается как последовательность квазиравновесных состояний, характеризующихся выполнением только части условий полного равновесия. С помощью выделения "быстрых" и "медленных" составляющих диффузии и метода сокращенных описаний получены уравнения эволюции распределений "быстрых" компонентов в квазиравновесных твердых растворах на произвольных этапах перестройки в рамках обобщенной решеточной модели, учитывающей собственные объемы компонентов. Найдены условия устойчивости квазиравновесных растворов к спинодальному распаду, получены уравнения границ метастабильности таких систем.

Практически на любых масштабах времен реальные твердые растворы являются неравновесными системами, что обусловлено медленностью процессов перестройки, протекающих в них. При этом из возможных форм неравновесности — механической, тепловой и химической — для конденсированных систем наиболее существенной, как правило, является химическая, как самая медленная. Другим свойством, присущим подавляющему большинству многокомпонентных твердых растворов, является существование иерархии атомных подвижностей компонентов [1,2], а как следствие, и существование иерархии времен релаксации различных компонентов.

Среди экспериментальных данных по атомным подвижностям компонентов твердых растворов ярким примером существования иерархии подвижностей является диффузия атомов благородных металлов (Au, Ag, Cu) в матрице легкоплавких металлов (Sn, Pb, In, Tl), где скорость диффузии первых на 8–12 порядков превосходит скорость самодиффузии [3]. Следствием существенных различий в атомных подвижностях компонентов является и такое хорошо известное явление, как задержка распада мартенсита карбидообразующими элементами [4].

Существование иерархии атомных подвижностей компонентов позволяет рассматривать переход неравновесного раствора к полному равновесию как последовательность квазиравновесных состояний [5,6], характеризующихся выполнением на соответствующем масштабе времен только части условий полного равновесия. Произвольное квазиравновесное состояние описывается равновесными распределениями более быстрых по подвижности компонентов и фиксированными распределениями малоподвижных (на данном масштабе времен) компонентов, последние играют роль неравновесной "среды". Другими словами, для многокомпонентных систем с иерархией атомных подвижностей возможно описание квазиравновесных (промежуточных) состояний путем выделения "быстрых" и "медленных" составляющих перестройки (выделение быстрых и ме-

дленных переменных в кинетических уравнениях см., например, [7–11]). Так, в работах [5,6] были рассмотрены квазиравновесные состояния твердых растворов в приближении локального равновесия и исследованы вопросы устойчивости растворов, находящихся в таких состояниях, на основе обобщенной решеточной модели [12,13] (см. также [14]). При этом описание квазиравновесных растворов носило сугубо термостатический характер, что не позволяло исследовать эволюцию раствора от одного квазиравновесного состояния к другому.

Настоящая работа является развитием теории квазиравновесных состояний многокомпонентных твердых растворов; ее цель — вывод эволюционных уравнений, описывающих диффузионную кинетику квазиравновесных растворов на различных масштабах времен, и исследование устойчивости таких систем к спинодальному распаду.

В первой части работы излагается термодинамический формализм предлагаемого подхода и дается общая феноменологическая схема вывода замкнутых систем уравнений, описывающих эволюцию твердого раствора от одного квазиравновесного состояния к последующему. В основе подхода лежит идея сокращенных описаний неравновесных систем с иерархией времен релаксации (см., например, [15,16]), восходящая к работам Боголюбова [17].

Во второй части работы для иллюстрации метода используется обобщенная решеточная модель, позволяющая, в частности, учитывать объемные эффекты путем введения "собственных" (удельных) объемов атомов компонентов и дальнедействующую часть межатомных взаимодействий в приближении эффективного поля.

Учет межатомных взаимодействий в эволюционных уравнениях дает принципиальную возможность описывать не только процессы гомогенизации в системе, но и кинетику выделения новых фаз в квазиравновесных растворах. В связи с этим в третьей части работы

в рамках обобщенной решеточной модели исследуется устойчивость квазиравновесного твердого раствора к спинодальному распаду с помощью метода концентрационных волн, предложенного Кривоглазов [18] и Хачатуряном [19] и развитого Олемским [20–22], а также находится уравнение границ квазиравновесной метастабильности такой системы.

## 1. Метод

Гидродинамическая стадия эволюции  $m$ -компонентного твердого раствора может быть описана системой уравнений вида

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (i = 1 - m), \quad (1)$$

где  $n_i(\mathbf{r}, t)$  и  $\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)$  — локальные плотность числа частиц и поток  $i$ -го компонента раствора; пространственная переменная  $\mathbf{r}$  понимается в "гидродинамическом" смысле. Если известна связь между распределениями плотностей и потоками компонентов, то совокупность уравнений непрерывности (1) с учетом начальных и некоторых граничных условий, отвечающих специфике конкретной задачи, однозначно описывает перестройку раствора в диффузионном приближении. Возникновение потоков вещества в химически неравновесном растворе обусловлено отличными от нуля градиентами локальных химических потенциалов; в линейной теории необратимых процессов указанная связь имеет вид

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = - \sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left( \frac{\mu_j(\mathbf{r}, t)}{T} \right), \quad (2)$$

здесь  $L_{ij}$  — коэффициенты Онзагера;  $\mu_j(\mathbf{r}, t)$  — локальный химический потенциал  $j$ -го компонента, зависящий от локальных плотностей всех компонентов;  $T$  — температура в энергетических единицах. Таким образом, распределения компонентов химически неравновесного раствора могут быть найдены как решения следующей системы уравнений

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \text{div} \left\{ \sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left( \frac{\mu_j(n_1(\mathbf{r}, t), \dots, n_m(\mathbf{r}, t))}{T} \right) \right\}, \quad (i = 1 - m). \quad (3)$$

Для однозначности решений системы (3) дополним ее начальными условиями

$$n_i(\mathbf{r}, t) = f_i(\mathbf{r}), \quad (4)$$

сформулировав тем самым задачу Коши.

Учет иерархии атомных подвижностей компонентов раствора, основанных на выделении "быстрых" и "медленных" составляющих диффузии, приводит к тому, что эволюция раствора на различных масштабах времен будет описываться иным образом, существенно отличным от системы (3).

Пронумеруем компоненты  $m$ -компонентного раствора в порядке убывания их атомных подвижностей. Введем совокупность характерных времен  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{m-1}$ , играющих роль времен релаксации и связанных системой неравенств вида  $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \dots \ll \tau_{m-1}$ . Эволюция раствора к первому квазиравновесному состоянию сопровождается возникновением диффузионных потоков двух наиболее подвижных на масштабе времен  $\tau_1$  компонентов в неравновесной среде остальных малоподвижных компонентов. При этом распределения медленных компонентов раствора не успевают существенно образом измениться по сравнению с начальными. В этой связи медленные на временном масштабе  $\tau_1$  переменные  $n_3(\mathbf{r}, t), \dots, n_m(\mathbf{r}, t)$  являются псевдоинтегралами движения по отношению к быстрым переменным  $n_1(\mathbf{r}, t)$  и  $n_2(\mathbf{r}, t)$ . Это позволяет рассматривать медленные переменные, входящие в эволюционные уравнения (3) для быстрых переменных, как фиксированные параметры, определяемые начальными условиями (4), т. е.

$$n_i(\mathbf{r}, t) \approx n_i(\mathbf{r}, 0) \equiv f_i(\mathbf{r}), \quad (i = 3 - m). \quad (5)$$

В результате эволюция локальных плотностей быстрых компонентов данного раствора на первом этапе перестройки описывается следующей замкнутой системой уравнений:

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \text{div} \left\{ \sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \times \left( \frac{\mu_j(n_1(\mathbf{r}, t), n_2(\mathbf{r}, t), f_3(\mathbf{r}), \dots, f_m(\mathbf{r}))}{T} \right) \right\}, \quad (i = 1, 2) \quad (6)$$

при  $0 \leq t \leq \tau_1$ . Решения системы (6) с учетом начальных условий (4) являются однозначными и полностью определяют не только эволюцию быстрых компонентов, но и позволяют неявным образом описывать эволюцию медленных компонентов. Действительно, используя (3) и учитывая (5), получим замкнутую относительно медленных переменных систему  $(m - 2)$  уравнений, описывающих эволюцию локальных плотностей медленных компонентов на первом этапе перестройки раствора

$$\sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left( \frac{\mu_j(n_1(\mathbf{r}, t), \dots, n_m(\mathbf{r}, t))}{T} \right) = C_i, \quad (i = 3 - m), \quad (7)$$

где  $C_i$  суть константы, определяемые из начальных условий (4), а  $n_1(\mathbf{r}, t)$  и  $n_2(\mathbf{r}, t)$  — известные решения системы (6). По аналогии с терминологией Хаке-на [15] будем называть редуцированные уравнения системы (7) "подчиненными" уравнениями. Подчеркнем, что временная зависимость решений системы подчиненных уравнений (7) определяется решениями системы (6), описывающей диффузионную кинетику раствора по быстрым переменным.

Таким образом, на первом характерном масштабе времен гидродинамической стадии перестройки эволюция быстрых компонентов раствора описывается решениями системы (6), а временная зависимость плотностей медленных компонентов — решениями подчиненных уравнений (7).

Первый этап перестройки раствора завершается исчезновением потоков быстрых компонентов, что, согласно (6), дает

$$\sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left( \frac{\mu_j(n_1(\mathbf{r}, \tau_1), n_2(\mathbf{r}, \tau_1), f_3(\mathbf{r}), \dots, f_m(\mathbf{r}))}{T} \right) = 0, \quad (i = 1, 2). \quad (8)$$

Отметим, что в диагональном приближении соотношения (8) переходят в обычные условия химического равновесия по быстрым переменным (постоянство соответствующих химических потенциалов), что согласуется с определением квазиравновесных (промежуточных) состояний твердого раствора, введенным ранее при термостатическом описании локально равновесных систем [5,6]. В общем недиагональном случае, приводящем к учету "перекрестных эффектов", установление квазиравновесного состояния, согласно (8), не сводится к постоянству соответствующих химических потенциалов, а определяется линейной зависимостью между градиентами локальных химических потенциалов (равенством нулю "равнодействующей" обобщенных термодинамических сил). Впрочем, в силу известной малости недиагональных элементов матрицы кинетических коэффициентов определяющий вклад в соотношения (8) вносят диагональные элементы.

Второй этап перестройки квазиравновесного раствора, связанный с новым огрублением временной шкалы, имеет ряд особенностей по сравнению с первым. Так, на масштабе времен  $\tau_2$  в дополнение к двум быстрым компонентам следует учесть третий по подвижности компонент и его поток  $\mathbf{J}_3(\mathbf{r}, t)$ . Менее подвижные компоненты продолжают играть роль неравновесной среды. Таким образом, эволюция плотностей быстрых компонентов раствора на втором этапе перестройки описывается системой трех уравнений типа (6). При этом число медленных переменных и количество управляющих уравнений (7) уменьшается на единицу, что согласуется с гипотезой Боголюбова о сокращенных описаниях неравновесных систем с иерархией времен релаксации. Следует иметь в виду, что начальные условия на втором этапе перестройки изменяются по сравнению с начальными условиями первого этапа (4). Так, начальные распределения первых двух компонентов на новом временном масштабе  $\tau_2$  находятся как предельные значения  $\lim_{t \rightarrow \tau_1} n_i(\mathbf{r}, t)$  решения системы (6), описывающей первую стадию эволюции раствора, а начальные условия для плотностей остальных компонентов определяются из асимптотики решения системы управляющих уравнений (7). В результате перестройка раствора от одного

квазиравновесного состояния к последующему является типичным "немарковским" процессом, поскольку поведение рассматриваемой неравновесной системы, вообще говоря, оказывается зависящим от предыстории, что характерно для гидродинамического режима в целом.

Описание последующих стадий перестройки в рамках изложенного термодинамического формализма строится аналогичным образом: дальнейшее огрубление временной шкалы приводит, с одной стороны, к увеличению числа быстрых переменных и росту количества эволюционных уравнений типа (6), с другой — к уменьшению (сокращению) числа управляющих уравнений (7). При этом начальные условия для каждой стадии определяются асимптотическими распределениями состава раствора на предыдущей стадии.

Данное рассмотрение носит общий характер для локально равновесных систем, поскольку явная зависимость химических потенциалов от локальных плотностей компонентов не конкретизируется. В качестве иллюстрации развиваемого подхода воспользуемся обобщенной решеточной моделью.

## 2. Уравнения эволюции квазиравновесных растворов в обобщенной решеточной модели

В рамках обобщенной решеточной модели связь между постоянными химическими потенциалами и пространственными распределениями компонентов химически равновесного раствора определяется соотношениями [6]

$$\mu_i = \sum_{j=1}^m \int v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') dV' T \ln \left( \frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}), \quad (9)$$

где первое слагаемое есть вариационная производная по локальной плотности  $i$ -го компонента от конфигурационной части функционала свободной энергии Гельмгольца, записанного в приближении самосогласованного поля с учетом только парных взаимодействий,  $v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  — дальнедействующая часть парных межатомных потенциалов; второе слагаемое — вариационная производная от энтропийной части функционала свободной энергии Гельмгольца в приближении регулярных растворов,  $n(\mathbf{r})$  — суммарная локальная плотность частиц; интегрирование ведется по всему объему раствора  $V$ ;  $\omega_i$  — "собственный" (удельный) объем  $i$ -го компонента,  $\Psi(\mathbf{r})$  — неопределенный множитель Лагранжа. Появление в системе (9) неопределенного множителя связано с минимизацией функционала свободной энергии Гельмгольца при дополнительном соотношении между локальными плотностями

$$\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) = 1, \quad (10)$$

называемом в дальнейшем условием плотной упаковки.

На гидродинамической стадии перестройки раствора градиенты химических потенциалов, вообще говоря, еще отличны от нуля, но связи между  $\{\mu_i\}$  и  $\{n_i\}$  типа (9) уже установились. При этом  $\mu_i$  и  $n_i$  являются функциями координат и времени. Используя соотношения (9) применительно к локально равновесной системе, можно получить систему эволюционных уравнений, описывающих перестройку твердого раствора на произвольном характерном масштабе времен  $\tau_s$  от  $(s-1)$  квазиравновесного состояния к последующему в рамках данной решеточной модели.

На характерном масштабе времен  $\tau_s$  эволюции  $m$ -компонентного раствора имеется  $(s+1)$  быстрых и  $(m-s-1)$  медленных переменных. Из (6) и (9) найдем систему уравнений, описывающих эволюцию быстрых компонентов раствора в приближении обобщенной решеточной модели

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \text{div} \left\{ \sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left( \frac{1}{T} \varphi_j(\mathbf{r}, t) + \ln \left( \frac{n_j(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) - \frac{1}{T} \omega_j \Psi(\mathbf{r}, t) \right) \right\}, \quad (i = 1 - (s+1)), \quad (11)$$

где

$$\varphi_j(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=1}^m \int v_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_k(\mathbf{r}', t) dV'. \quad (12)$$

Отметим, что в системе (11) только  $s$  уравнений являются линейно независимыми. Действительно, из условия плотной упаковки (10) и уравнений непрерывности (1) получим связь между потоками

$$\sum_{i=1}^{s+1} \omega_i \frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( \sum_{i=1}^{s+1} \omega_i \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) \right) = 0. \quad (13)$$

Отсутствие потоков на бесконечности позволяет упростить соотношение (13)

$$\sum_{i=1}^{s+1} \omega_i \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (14)$$

Используя (1), (11) и (14), получим систему  $(s+1)$  эволюционных уравнений для быстрых переменных данной стадии перестройки раствора

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \text{div} & \left\{ \sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left[ \frac{\varphi_j(\mathbf{r}, t)}{T} + \ln \left( \frac{n_j(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) \right] \right. \\ & - \frac{\sum_{j=1}^m L_{ij} \omega_j}{\sum_{k=1}^{s+1} \sum_{k'=1}^m \omega_k L_{kk'} \omega_{k'}} \sum_{k=1}^{s+1} \sum_{k'=1}^m \omega_k L_{kk'} \\ & \left. \times \nabla \left[ \frac{\varphi_{k'}(\mathbf{r}, t)}{T} + \ln \left( \frac{n_{k'}(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) \right] \right\}, \quad (15) \end{aligned}$$

причем локальные плотности медленных компонентов в системе (15) (как, впрочем, и в (11), (12) и (14)) являются не зависящими от времени параметрами, определяемыми, согласно (5), из начальных условий.

Система нелинейных интегродифференциальных уравнений (15) является замкнутой и однозначно описывает при заданных начальных условиях (4) эволюцию быстрых компонентов твердого раствора на данном временном интервале.

Полученные уравнения в отличие от обычных диффузионных уравнений являются нелокальными (см. (12)). Отметим также, что кинетические коэффициенты Онзагера, входящие в уравнения системы (15), являются функциями температуры и локальных плотностей всех компонентов

$$L_{ij} = L_{ij}(T, n_1(\mathbf{r}, t), \dots, n_{s+1}(\mathbf{r}, t), f_{s+2}(\mathbf{r}), \dots, f_m(\mathbf{r})), \quad (16)$$

причем характер зависимости от указанных аргументов в рамках данного полумикроскопического подхода не может быть установлен.

Наличие в системе эволюционных уравнений (15) межатомных потенциалов (см. (12)) позволяет исследовать как гомогенизацию квазиравновесного раствора, так и его расслоение на произвольных масштабах времен.

### 3. Условия устойчивости и границы метастабильности квазиравновесного раствора

Для исследования устойчивости твердого раствора, находящегося в произвольном квазиравновесном состоянии, к спиноподальному распаду, воспользуемся системой (15). При этом следует ожидать, что неравновесная среда из малоподвижных компонентов будет существенно влиять на устойчивость раствора, а рассматриваемые явления будут носить неравновесный характер.

Имея в виду исследование устойчивости раствора к малым флуктуациям подвижных компонентов, рассмотрим переход от однородного к неоднородному распределению компонентов. Представим локальные плотности  $(s+1)$  быстрых компонентов в начальный момент времени данной стадии перестройки в виде

$$n_i(\mathbf{r}, 0) = n_i^0 + \delta n_i(\mathbf{r}, 0), \quad |\delta n_i(\mathbf{r}, t)| \ll n_i^0, \quad (17)$$

где  $\delta n_i(\mathbf{r}, 0)$  есть бесконечно малое отклонение локальной плотности  $i$ -го компонента от равновесного значения  $n_i^0$ . Кроме того, будем полагать, что все неравновесные малоподвижные компоненты также распределены в системе квазиравномерно, флуктуируя вблизи значений  $n_i^0$ . Вследствие данного предположения локальные плотности всех компонентов, как подвижных так и малоподвижных, допускают представление (17). Линеаризуя систему (15) по флуктуациям быстрых компонентов  $\delta n_i(\mathbf{r}, t) = n_i(\mathbf{r}, t) - n_i^0$  ( $i = 1 - (s+1)$ ) и по флуктуациям быстрых компонентов  $\delta f_i(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r}) - n_i^0$

( $i = (s + 2) - m$ ;  $\delta f_i(\mathbf{r})$  не зависят от времени в силу условий (5)), получим линейную относительно  $\delta n_i(\mathbf{r}, t)$  неоднородную систему интегродифференциальных уравнений

$$\frac{\partial \delta n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \Delta \left( A_i(\mathbf{r}, t) + B_i(\mathbf{r}) - \frac{\sum_{j=s+1}^m L_{ij}^0 \omega_j}{\sum_{k=1}^{s+1} \sum_{k'=s+1}^m \omega_k L_{kk'}^0 \omega_{k'}} \sum_{k=1}^{s+1} \omega_k (A_k(\mathbf{r}, t) + B_k(\mathbf{r})) \right), \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} L_{ij}^0 &= L_{ij}(T, n_1^0, \dots, n_m^0), \\ A_i(\mathbf{r}, t) &= \sum_{j=s+1}^m \sum_{k=1}^{s+1} L_{ij}^0 \left[ \frac{1}{T} \int v_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta n_k(\mathbf{r}', t) dV' - \frac{\delta n_k(\mathbf{r}, t)}{n^0} \right] + \sum_{j=1}^{s+1} L_{ij}^0 \frac{\delta n_j(\mathbf{r}, t)}{n^0}, \\ B_i(\mathbf{r}) &= \sum_{j=s+1}^m \sum_{k=s+2}^m L_{ij}^0 \left[ \frac{1}{T} \int v_{jk}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta f_k(\mathbf{r}') dV' - \frac{\delta f_k(\mathbf{r})}{n^0} \right] + \sum_{j=s+2}^m L_{ij}^0 \frac{\delta f_j(\mathbf{r})}{n^0}. \end{aligned} \quad (19)$$

Отметим, что при отсутствии флуктуаций малоподвижных компонентов система (18) становится однородной.

Осуществляя интегральное преобразование Фурье по пространственным переменным системы (18), получим линейную относительно  $\delta \tilde{n}_i(\mathbf{p}, t)$  неоднородную систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial \delta \tilde{n}_i(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = -p^2 \left( \tilde{A}_i(\mathbf{p}, t) + \tilde{B}_i(\mathbf{p}) - \frac{\sum_{j=s+1}^m L_{ij}^0 \omega_j}{\sum_{k=1}^{s+1} \sum_{k'=s+1}^m \omega_k L_{kk'}^0 \omega_{k'}} \sum_{k=1}^{s+1} \omega_k (\tilde{A}_k(\mathbf{p}, t) + \tilde{B}_k(\mathbf{p})) \right), \quad (20)$$

где, согласно (19),

$$\begin{aligned} \tilde{A}_i(\mathbf{p}, t) &= \sum_{j=s+1}^m \sum_{k=1}^{s+1} L_{ij}^0 \left[ \frac{1}{T} \tilde{v}_{jk}(\mathbf{p}) - \frac{1}{n^0} \right] \times \delta \tilde{n}_k(\mathbf{p}, t) + \sum_{j=1}^{s+1} L_{ij}^0 \frac{\delta \tilde{n}_j(\mathbf{p}, t)}{n^0}, \\ \tilde{B}_i(\mathbf{p}) &= \sum_{j=s+1}^m \sum_{k=s+2}^m L_{ij}^0 \left[ \frac{1}{T} \tilde{v}_{jk}(\mathbf{p}) - \frac{1}{n^0} \right] \times \delta \tilde{f}_k(\mathbf{p}) + \sum_{j=s+2}^m L_{ij}^0 \frac{\delta \tilde{f}_j(\mathbf{p})}{n^0}. \end{aligned} \quad (21)$$

( $\tilde{v}_{ij}(\mathbf{p})$  — Фурье-трансформаторы дальнедействующих частей парных межатомных потенциалов).

Заметим, что величины  $\tilde{B}_i(\mathbf{p})$ , приводящие к неоднородности системы (20), от времени не зависят; вследствие этого существует частное решение неоднородности системы (20), не зависящее от времени (оно, впрочем, зависит от параметра  $\mathbf{p}$ ). Это частное решение неоднородной системы приводит к смещению общего решения системы (20) на не зависящую от времени функцию  $\mathbf{p}$  и не оказывает влияние на условия устойчивости квазиравновесного раствора. Однако это не означает, что малоподвижные компоненты не оказывают влияние на устойчивость раствора, поскольку кинетические коэффициенты  $L_{ij}^0$ , содержащиеся в системе (20), зависят, согласно (19), от распределения всех компонентов, включая малоподвижные.

Решения соответствующей (20) однородной системы имеют вид

$$\delta \tilde{n}_i(\mathbf{p}, t) = \delta \tilde{n}_i(\mathbf{p}, 0) \exp(\alpha p^2 t). \quad (22)$$

Подстановка решений (22) в систему (20) при  $\tilde{B}_i(\mathbf{p}) \equiv 0$  приводит к линейной относительно  $\delta \tilde{n}_i(\mathbf{p}, 0)$  однородной системе ( $s + 1$ ) алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} \alpha \delta \tilde{n}_i(\mathbf{p}, 0) &= -\tilde{A}_i(\mathbf{p}, 0) + \frac{\sum_{j=s+1}^m L_{ij}^0 \omega_j}{\sum_{k=1}^{s+1} \sum_{k'=s+1}^m \omega_k L_{kk'}^0 \omega_{k'}} \sum_{k=1}^{s+1} \omega_k \tilde{A}_k(\mathbf{p}, 0), \end{aligned} \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{A}_i(\mathbf{p}, 0) &= \sum_{j=s+1}^m \sum_{k=1}^{s+1} L_{ij}^0 \left[ \frac{1}{T} \tilde{v}_{jk}(\mathbf{p}) - \frac{1}{n^0} \right] \delta \tilde{n}_k(\mathbf{p}, 0) + \sum_{j=1}^{s+1} L_{ij}^0 \frac{\delta \tilde{n}_j(\mathbf{p}, 0)}{n^0}. \end{aligned} \quad (24)$$

Характеристическое уравнение относительно  $\alpha$  находится из условия равенства нулю определителя линейной системы (23)

$$\det A(\alpha) = 0. \quad (25)$$

Решениями данного характеристического уравнения является совокупность ( $s + 1$ ) корней  $\{\alpha_j(\mathbf{p}, T)\}$ .

Однородное распределение компонентов квазиравновесного раствора становится неустойчивым "в малом" тогда, когда реальная часть хотя бы одного из корней характеристического уравнения (25) станет положительной при каком-либо  $\mathbf{p}$ . Другими словами, пока

$$\max_{\{j\}, \{\mathbf{p}\}} \Re \alpha_j(\mathbf{p}, T) < 0, \quad (26)$$

флуктуации локальных плотностей (22) имеют тенденцию к исчезновению, в противном случае квазиравновесный раствор оказывается неустойчивым к спинопальному распаду.

Переход раствора к последней стадии перестройки, когда в эволюционные процессы оказываются вовлеченными все без исключения компоненты системы, приводит к качественному изменению условия, определяющего уравнение границы метастабильности. Поэтому сначала рассмотрим последнюю стадию как весьма специальный случай, а далее перейдем к общему рассмотрению.

На последней стадии перестройки раствора  $\alpha = 0$  всегда является одним из  $m$  корней характеристического уравнения, поскольку из условия плотной упаковки (10) следует линейная зависимость флуктуаций плотностей  $\{\delta\tilde{n}_i(\mathbf{p}, t)\}$

$$\sum_{i=1}^m \omega_i \delta\tilde{n}_i(\mathbf{p}, t) = 0. \quad (27)$$

В этом случае определитель Вронского системы (23) с непрерывными коэффициентами равен нулю и на границе устойчивости  $\max_{\{j\}, \{\mathbf{p}\}} \alpha_j(\mathbf{p}, T) = 0$  является двукратным корнем. Уравнение границы метастабильности раствора на последней стадии перестройки имеет вид [13]

$$\min_{\{j\}, \{\mathbf{p}\}} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_j} [\det A(\mathbf{p}, T, \alpha_j, n_1^0, \dots, n_m^0)] \right)_{\alpha_j=0} = 0. \quad (28)$$

На произвольной стадии перестройки  $s$  быстрых компонентов раствора линейной зависимости между флуктуациями плотностей быстрых компонентов еще нет, так как

$$\sum_{i=1}^{s+1} \omega_i \delta\tilde{n}_i(\mathbf{p}, t) = - \sum_{i=s+2}^m \omega_i \delta\tilde{f}_i(\mathbf{p}) \neq 0 \quad (29)$$

и вронскиан системы (23) отличен от нуля. В этой связи  $\alpha = 0$  не является одним из корней характеристического уравнения (25) и на границе устойчивости  $\max_{\{j\}, \{\mathbf{p}\}} \alpha_j(\mathbf{p}, T) = 0$  оказывается простым корнем. Тогда уравнение границы квазиравновесной метастабильности с учетом (26) есть

$$\max_{\{j\}, \{\mathbf{p}\}} \Re \alpha_j(\mathbf{p}, T) = 0. \quad (30)$$

Таким образом, уравнение границы метастабильности твердого раствора существенным образом зависит от этапа перестройки и вплоть до последней стадии эволюции определяется условием (30), вырождаясь на последнем этапе в условие (28).

Уравнение границы метастабильности типа (30) может иметь место только на промежуточных этапах перестройки многокомпонентных конденсированных систем, обладающих иерархией атомных подвижностей компонентов, пока полное химическое равновесие квазиравновесной системы еще не достигнуто. Истинная (равновесная) граница метастабильности описывается уравнением (28).

В заключение перечислим основные результаты данной работы.

1) Выведены эволюционные уравнения, описывающие перестройку квазиравновесных твердых растворов

в диффузионном приближении без учета подвижности неравновесных малоподвижных компонентов.

2) В рамках обобщенной решеточной модели описан произвольный этап гидродинамической стадии перестройки квазиравновесного твердого раствора с учетом объемных эффектов.

3) Исследована устойчивость квазиравновесных растворов к спиноподальному распаду, получены уравнения границ метастабильности таких систем на различных стадиях диффузионной кинетики.

## Список литературы

- [1] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Металлургия, М. (1974). 280 с.
- [2] Б.Я. Любов. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. Мир, М. (1981). 296 с.
- [3] В.В. Брик. Диффузионные фазовые превращения в металлах и сплавах. Наук. думка, Киев (1985). 232 с.
- [4] Ю.И. Устиновщиков. Выделение второй фазы в твердых растворах. Наука, М. (1988). 172 с.
- [5] М.А. Захаров. ФТТ **41**, 1, 60 (1999).
- [6] М.А. Захаров. ФТТ **41**, 9, 1609 (1999).
- [7] N.G. van Kampen. Phys. Rep. **124**, 2, 69 (1985).
- [8] J.A.M. Janssen. Physica **137A**, 477 (1986).
- [9] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. УФН **151**, 1, 67 (1987).
- [10] E.P. Feldman, L.I. Stefanovich. Phys. Sol. (b) **195**, 137 (1996).
- [11] W.-M. Ni. Notices of the AMS **45**, 1, 9 (1998).
- [12] А.Ю. Захаров, С.В. Терехов. В кн.: Математические задачи химической термодинамики. Наука, Новосибирск (1985). С. 173.
- [13] А.Ю. Захаров, С.В. Терехов. ФММ **59**, 2, 261 (1985).
- [14] М.А. Захаров. ЖФХ **74**, 1, 54 (2000).
- [15] Г. Хакен. Синергетика. Иерархии неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах. Мир, М. (1985). 423 с.
- [16] Дж. Кайзер. Статистическая термодинамика необратимых процессов. Мир, М. (1990). 608 с.
- [17] Н.Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. Гостехиздат, М.-Л. (1946). 119 с.
- [18] М.А. Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Наука, М. (1967). 336 с.
- [19] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.
- [20] А.И. Олемской. Изв. вузов. Физика **24**, 9, 48 (1980).
- [21] А.И. Олемской. ФММ **51**, 5, 917 (1981).
- [22] А.А. Кацнельсон, А.И. Олемской. Микроскопическая теория неоднородных структур. МГУ, М. (1987). 336 с.