

PACS: 61.43.Dq, 64.0.70.Pf, 71.55.Jv

Л.И. Стефанович, Ю.В. Терехова, В.М. Юрченко

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОДВИЖНОСТИ НА СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД СТЕКОЛ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 18 февраля 2010 года

В рамках феноменологического подхода теоретически исследована кинетика спинодального распада бинарных стекол. Обобщено уравнение Кана–Хиллиарда с целью учета влияния концентрационной зависимости подвижности на характер эволюции крупномасштабных неоднородностей состава металлических стекол. С учетом случайного характера начальных закаленных неоднородностей состава был проведен корреляционный анализ полученного уравнения. Рассмотрено влияние случайных начальных неоднородностей состава, сформировавшихся на стадии закалки, на характер их последующей эволюции со временем. Показано, что в зависимости от начальной амплитуды закаленных неоднородностей в результате восходящей диффузии формируются концентрационные неоднородности различного масштаба и амплитуды.

Ключевые слова: кинетика, спинодальный распад, бинарные металлические стекла, концентрационная неоднородность, подвижность, корреляционный радиус

Введение

Среди различных кинетических механизмов фазовых превращений в твердых растворах, а также в жидких и стеклообразных смесях важное место принадлежит спинодальному распаду. Этот механизм распада представляет собой процесс спонтанного зарождения неоднородностей одновременно по всему объему образца и отличается, скажем, от флуктуационного механизма появления зародышей новой фазы тем, что не требует энергии активации. Спинодальный распад реализуется в тех случаях, когда систему удастся тем или иным способом быстро перевести в область абсолютной термодинамической неустойчивости однородного состояния, т.е. под спинодаль (рис. 1). В этом случае релаксация системы сопровождается усилением случайных неоднородностей концентрации, в результате чего возможно появление модулированных релаксационных структур. Перевод системы в область абсолютной неустойчивости должен осуществляться достаточно быстро, так чтобы фазовое расслоение не произошло раньше, чем система окажется в

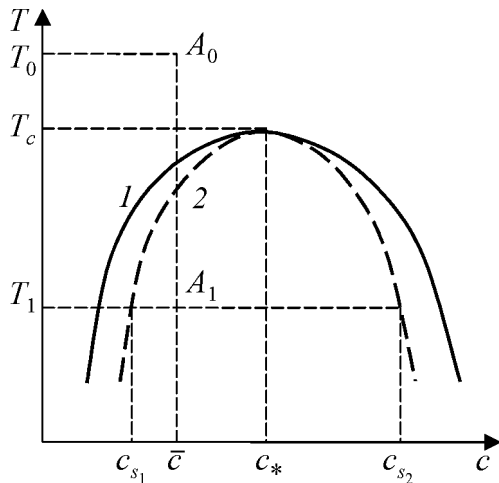


Рис. 1. T - c -диаграмма двухкомпонентного стекла с ограниченной растворимостью одного из компонентов: 1 – бинадаль, 2 – спинодаль, \bar{c} – средний состав, T_0 – начальная температура стекла, T_1 – температура закалки, c_{s_1} , c_{s_2} – спинодальные концентрации, (c_*, T_c) – координаты вершины купола спинодали

лабильной области. Отсюда следует, что спинодальный распад актуален в первую очередь для металлических стекол, формирование которых происходит за время $\sim 10^{-9}$ – 10^{-3} с.

Первые работы по феноменологической теории спинодального распада относятся к началу 60-х годов [1–3]. В них было получено обобщенное нелинейное уравнение диффузии для двухкомпонентной системы, допускающее, при определенных условиях, в области ограниченной растворимости одного из компонентов отрицательное значение коэффициента диффузии ($D < 0$). Линеаризация этого уравнения позволила Дж. Кану [2] найти его аналитические решения, имеющие характер концентрационных волн с экспоненциально-нарастающей амплитудой. Так, для спинодального распада было введено понятие восходящей диффузии, которая отвечает ситуации, когда случайно образовавшиеся неоднородности состава в результате релаксации системы к термодинамическому равновесию имеют склонность к росту.

Однако первоначальный вариант линеаризованной теории Кана, базирующийся на диффузионном уравнении с отрицательным коэффициентом диффузии, давал возможность в какой-то мере описать только начальные стадии спинодального распада, когда отклонения состава от среднего значения малы, и был непригоден для изучения промежуточных, а тем более поздних, стадий фазового расслоения. Если отклонения состава от среднего значения перестают быть малыми, то в обобщенном уравнении диффузии Кана уже нельзя ограничиться только линейными по концентрации членами.

Первая попытка рассмотреть более поздние стадии спинодального распада была предпринята самим Каном [4] путем учета концентрационной зависимости коэффициента диффузии, которая фактически сводилась к разложению последнего в степенной ряд вида

$$D_i(c) = D_i^0 + (c - \bar{c})D_0'|_{c=\bar{c}} + \frac{1}{2!}(c - \bar{c})^2 D_0''|_{c=\bar{c}} + \dots, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии одного из компонентов твердого раствора, \bar{c} – средний состав металлического стекла (аморфного сплава). Однако при этом удалось описать только начальные стадии огрубления частиц новой фазы за счет искажения формы синусоидальных волн концентрации, но не

ограничение роста их амплитуды. Позже появились и другие попытки учесть концентрационную зависимость коэффициента диффузии. Так, например, в работе [5] для случая глубокой закалки использовалось выражение

$$\Gamma(c) = \Gamma_0(c_0^2 - c^2), \quad (2)$$

где $\Gamma(c)$ – зависимость коэффициента диффузии от неравновесной концентрации, Γ_0 – постоянная, c_0 – равновесное значение концентрации при температуре $T = 0$.

Целью настоящей работы было изучить кинетику спиnodального распада стекол при использовании концентрационной зависимости коэффициента диффузии, которая была предложена в работе Хачатуряна [6] для бинарных твердых растворов замещения. Она применима и для двухкомпонентных металлических стекол, являющихся твердыми растворами замещения, и в этом случае имеет вид

$$D(c) = M(c)T = bc(1-c)T. \quad (3)$$

Здесь T – температура в энергетических единицах, а b – не зависящая от концентрации часть подвижности атомов твердого раствора (стекла).

Постановка задачи

Для упрощения описания будем полагать, что наша система является некоторым бинарным твердым раствором замещения AB с ограниченной растворимостью одного из компонентов, например B , в твердом состоянии. В этом случае наряду с метастабильной областью, ограниченной кривой I двухфазного равновесия (рис. 1), имеется область абсолютной потери устойчивости системы, даже относительно бесконечно малых вариаций концентрации, ограниченная спиnodальной кривой 2 .

Если систему тем или иным способом быстро перевести из области высоких температур, где однородное состояние устойчиво (точка A_0 на рис. 1), в область низких температур, где оно неустойчиво (точка A_1 на рис. 1), то, оказавшись в лабильном состоянии, вещество теряет свою пространственную однородность и приобретает со временем особую зернисто-ячеичную структуру, но без резких фазовых границ.

Однако в действительности при низкой температуре однородное начальное состояние, характеризуемое средней концентрацией \bar{c} , практически никогда не реализуется, поскольку при быстрой закалке металлических расплавов из жидкого состояния, как правило, формируются случайные вариации состава и флуктуации плотности. Это происходит отчасти по технологическим причинам, например из-за пространственной неоднородности условий охлаждения, турбулентности потока и т.п. Кроме того, несмотря на короткие времена закалки на пути от точки A_0 к точке A_1 , в системе успевает произойти частичное концентрационное расслоение.

Следовательно, при теоретическом описании кинетики спиnodального распада стекол в качестве параметров следует задавать не только температу-

ру и средний состав \bar{c} , но также и некоторые вероятностные характеристики случайного начального распределения концентрации, например его дисперсию и начальный корреляционный радиус.

Вывод эволюционного уравнения

Для исследования кинетики установления равновесия необходимо определить химические потенциалы компонентов для неоднородной системы. При этом исходным для записи динамического уравнения, определяющего концентрацию $c(r, t)$, является стандартное выражение для плотности диффузионного потока через функциональную производную от свободной энергии по концентрации

$$j = M(c) \nabla \frac{\delta F}{\delta c}, \quad (4)$$

где выражение для обобщенной подвижности $M(c)$ следует из формулы (3). Параметром порядка в рассматриваемой теории является концентрация одного из сортов частиц, например B . Особенность этого параметра порядка – то, что он удовлетворяет локальному закону сохранения числа частиц, который может быть записан в виде уравнения непрерывности

$$(\partial c / \partial t) + \text{div} j = 0, \quad (5)$$

где j определяется выражением (4). Для изотропного твердого раствора, каковым является металлическое стекло, свободную энергию можно представить в виде функционала Гинзбурга–Ландау [7]:

$$F = \int_V \left[f(c(r, t)) + \gamma (\nabla c(r, t))^2 \right] n dv, \quad (6)$$

где n – число атомов в единице объема. Плотность свободной энергии $f(c)$ будет использована, как и ранее, в форме, предложенной Ландау [8]:

$$f(c) = \varepsilon_0 \left[- (c_{s_2} - c_{s_1})^2 (c - c_*)^2 + \frac{2}{3} (c - c_*)^4 \right], \quad (7)$$

где c_* – состав, отвечающий положению вершины купола спинодали, причем

$$c_* = \frac{1}{2} (c_{s_1} + c_{s_2}). \quad (8)$$

Здесь c_{s_1} , c_{s_2} – спинопальные концентрации, при которых вторая производная от плотности энергии по концентрации обращается в нуль. Константа ε_0 по порядку величины совпадает с T_c . Поскольку вблизи критической точки температурные зависимости спинопальных концентраций c_{s_1} и c_{s_2} имеют вид

$$c_{s_1} = c_* - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}, \quad c_{s_2} = c_* + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}},$$

коэффициент при квадратичном члене разложения в (7) также зависит от температуры [8], а именно:

$$(c_{s_2} - c_{s_1})^2 = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) = \alpha. \quad (9)$$

Подставляя (4), (6)–(9) в (5), получим следующее обобщенное нелинейное уравнение диффузии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + 2\varepsilon_0 b \left((1-2c)(\alpha - 4(c-c_*)^2) + 8c(1-c)(c-c_*) \right) (\nabla c)^2 + 2\gamma\varepsilon_0 b c(1-c)\Delta^2 c + \\ + 2\varepsilon_0 b c(1-c) \left(\alpha - 4(c-c_*)^2 \right) \Delta c + 2\gamma\varepsilon_0 b(1-2c)(\nabla c, \nabla(\Delta c)) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

В случае плавных крупномасштабных пространственных неоднородностей в уравнении (10) можно пренебречь слагаемыми, содержащими квадраты градиентов концентрации. Произведем также в полученном уравнении безразмеривание времени и пространственных координат с помощью характерных пространственных масштабов:

$$\xi = r/r_0, \quad \tau = t/t_*,$$

где r_0 – характерный радиус взаимодействия атомов, $r_0 = \sqrt{\gamma/\varepsilon_0}$ (γ – константа, которую можно оценить величиной $\varepsilon_0 r_0^2$); $t_* = r_0^2/D_0$, $D_0 = u\varepsilon_0$. Заметим, что в изотропной среде, каковой является стекло, можно ограничиться одномерным случаем, т.е. считать, что концентрация зависит только от одной из пространственных координат. Тогда с учетом сделанных выше допущений получим эволюционное уравнение вида

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + 2c(1-c) \left(\alpha - 4(c-c_*)^2 \right) \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + 2(1-2c) \frac{\partial^3 c}{\partial \xi^3} \frac{\partial c}{\partial \xi} + 2c(1-c) \frac{\partial^4 c}{\partial \xi^4} = 0. \quad (11)$$

Проведем его качественный анализ. Благодаря учету концентрационной зависимости подвижности в этом уравнении, в отличие от полученного в [8], во втором и четвертом слагаемых возникают множители вида $c(1-c)$. Последующий анализ посвящен изучению их влияния на спиноподобный распад металлических стекол, т.е. на характер эволюции концентрационных неоднородностей стекла как по размеру, так и по амплитуде.

Корреляционный анализ полученного уравнения

Рассмотрим обобщенное нелинейное уравнение диффузии (11) с учетом зависимости подвижности от концентрации, но в пренебрежении градиентными слагаемыми. Введем отклонение $v(\xi, \tau)$ концентрации от ее среднего значения и будем предполагать, что эти отклонения малы ($v \ll 1$):

$$v(\xi, \tau) = c(\xi, \tau) - \bar{c}. \quad (12)$$

Рассмотрим случай вблизи вершины купола спинодали, а именно, когда $\bar{c} \rightarrow c_* = 1/2$. Тогда с учетом высказанных выше предположений уравнение (11) упрощается и принимает вид

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \left(-\frac{\alpha}{2} + 2(\alpha + 1)v^2 - 8v^4 \right) \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2}. \quad (13)$$

К этому уравнению необходимо добавить начальное условие, состоящее в задании флуктуаций концентрации в момент времени, принимаемый за начальный, т.е. в момент, когда после закалки фиксируется температура образца:

$$v(\xi, \tau)|_{\tau=0} = v_0(\xi). \quad (14)$$

Поскольку фигурирующая в начальном условии (14) функция $v_0(\xi)$ является случайной функцией координат, речь идет о решении детерминированного уравнения со случайным начальным условием. Отсюда возникает необходимость описывать решение уравнения (13) в вероятностных терминах.

Конструктивное решение поставленной задачи состоит в отыскании основных корреляционных характеристик случайной функции $v(\xi, \tau)$. Для начала введем следующее обозначение для корреляторов второго порядка:

$$K(\xi, \xi', \tau) = \langle v(\xi, \tau)v(\xi', \tau) \rangle. \quad (15)$$

Мы будем здесь предполагать статистическую однородность и изотропию системы, так что парный коррелятор зависит лишь от модуля разности пространственных координат $s = |\xi' - \xi|$. Необходимо также учитывать, что по определению среднее значение

$$\langle v(\xi, \tau) \rangle = 0,$$

где под угловыми скобками здесь и в дальнейшем понимается усреднение по ансамблю реализаций случайного поля при фиксированном времени.

Для того чтобы записать уравнение (13) через корреляторы, умножим левую и правую части уравнения на $v(\xi', \tau)$ и усредним. Тогда получим

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial v(\xi, \tau)}{\partial \tau} v(\xi', \tau) \right\rangle &= -\frac{\alpha}{2} \left\langle \frac{\partial^2 v(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} v(\xi', \tau) \right\rangle + \\ &+ 2(\alpha + 1) \left\langle \frac{\partial^2 v^3(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} v(\xi', \tau) \right\rangle - 8 \left\langle \frac{\partial^2 v^5(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} v(\xi', \tau) \right\rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

В силу свойств симметрии корреляционной функции левая часть равенства представляет собой, с точностью до множителя 1/2, производную по времени от коррелятора второго порядка. В правой части равенства вторую производную можно вынести из-под знака усреднения. Тогда уравнение (16) можно записать в виде

$$\frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} = -\alpha \frac{\partial^2 K(s, \tau)}{\partial s^2} + 4(\alpha + 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \langle v^3(\xi, \tau) v(\xi', \tau) \rangle - 16 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \langle v^5(\xi, \tau) v(\xi', \tau) \rangle. \quad (17)$$

Для расщепления корреляторов воспользуемся стандартным способом [8], заменяя корреляторы четвертого и шестого порядков на произведения парных:

$$\begin{aligned} \langle v^3(\xi, \tau) v(\xi', \tau) \rangle &\Rightarrow 3K(0, \tau)K(s, \tau), \\ \langle v^5(\xi, \tau) v(\xi', \tau) \rangle &\Rightarrow 5K^2(0, \tau)K(s, \tau). \end{aligned} \quad (18)$$

Тогда с учетом расщеплений (18) уравнение (17) принимает вид

$$\frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} = \left(-\alpha + 12(\alpha + 1)K(0, \tau) - 80K^2(0, \tau) \right) \frac{\partial^2 K(s, \tau)}{\partial s^2}. \quad (19)$$

Можно проверить непосредственно, что уравнению (19) удовлетворяет автомодельное решение гауссова вида

$$K(s, \tau) = \frac{K_0 R_0}{R(\tau)} \exp\left(-\frac{s^2}{2R(\tau)}\right). \quad (20)$$

Тогда в результате подстановки выражения (20) в уравнение (19) получим уравнение для корреляционного радиуса:

$$\frac{dR}{d\tau} = -\frac{\alpha}{R} + \frac{12(\alpha + 1)K_0 R_0}{R^2} - \frac{80K_0^2 R_0^2}{R^3}, \quad (21)$$

где K_0 – начальная дисперсия случайных неоднородностей состава, а R_0 – их начальный корреляционный радиус. Проводя обезразмеривание уравнения (21) на начальный корреляционный радиус, т.е. полагая $r(\tau) = R(\tau)/R_0$, получаем окончательное уравнение вида

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\alpha}{r} + \frac{12(\alpha + 1)K_0}{r^2} - \frac{80K_0^2}{r^3} \quad (22)$$

с начальным условием

$$r(0) = 1. \quad (23)$$

Результаты и их обсуждение

Ввиду нелинейного характера уравнения (22) оно не может быть решено аналитически. В связи с этим проводилось его численное решение с учетом условия (23). В результате были получены эволюционные кривые для корреляционного радиуса $r = r(\tau)$, производной $dr/d\tau$, а также для среднеквадратичного отклонения состава от среднего значения $\sigma = \sigma(\tau)$ (рис. 2). Анализ кривых, приведенных на этих рисунках, показывает, что в зависимости от начальной дисперсии неоднородностей состава K_0 в результате спиноподобного распада формируются неоднородности, средний размер которых либо

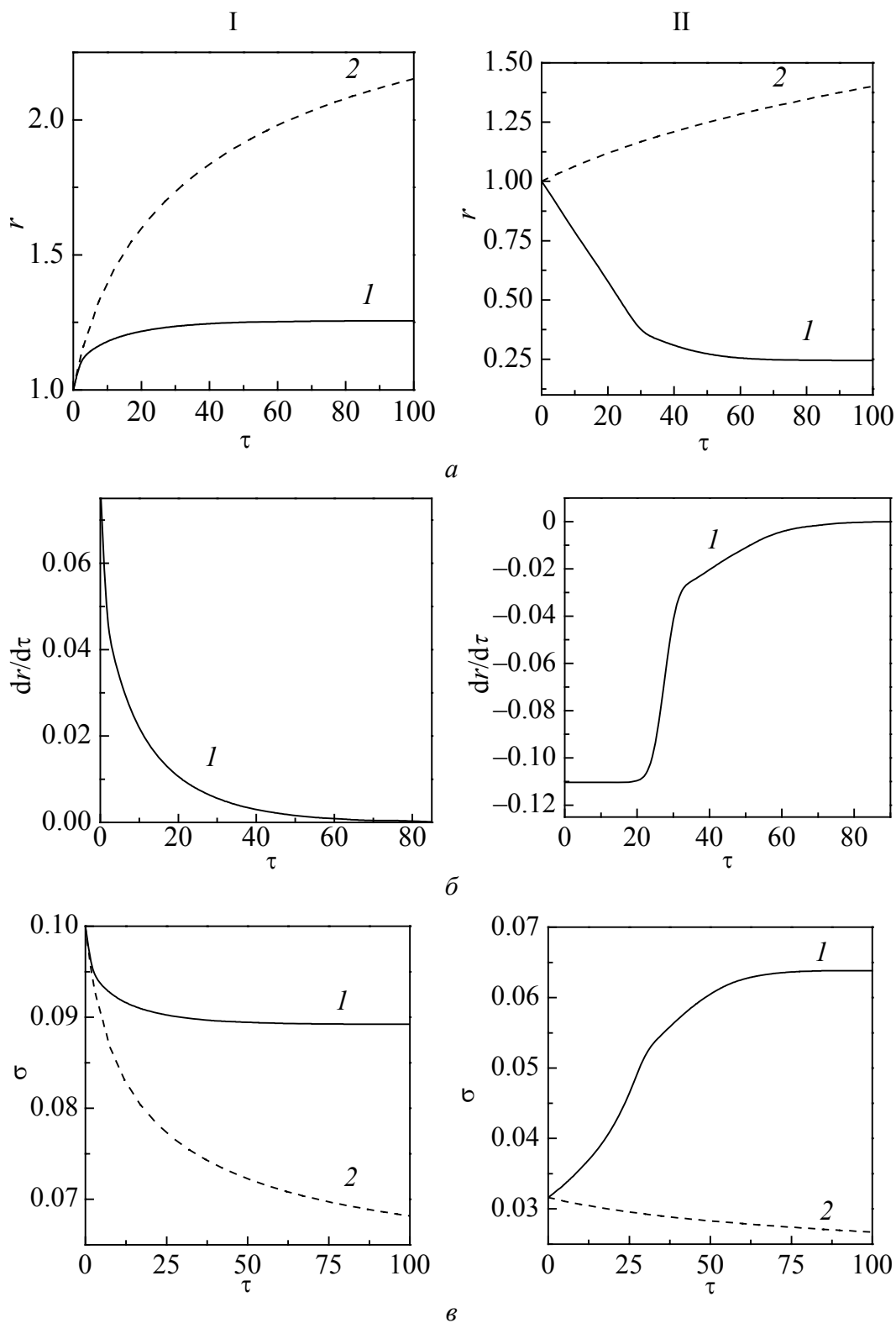


Рис. 2. Эволюционные кривые: *a* – среднего размера $r(\tau)$, *б* – производной по времени от кривой $r(\tau)$, *в* – средней амплитуды неоднородностей при начальном значении $K_0 \sim 0.01$ (I), $K_0 \sim 0.001$ (II). Кривая *1* соответствует температуре закалки 655 К, кривая *2* – 610 К. Критическая температура $T_c \approx 700$ К

больше (кривая 1 на рис. 2, I, a), либо меньше (кривая 1 на рис. 2, II, a) среднего начального размера неоднородностей после закалки. Масштаб формирующихся неоднородностей зависит также от глубины закалки (кривая 1 на рис. 2, I, a), поскольку при неглубокой закалке твердого раствора будет наблюдаться размытие начальных закаленных неоднородностей (кривая 2 на рис. 2, I, a). Для числовых оценок мы брали данные, относящиеся к спинодальному расслоению сплава системы Fe–Al из экспериментальной работы [9].

Для выявления особенностей эволюции среднего размера неоднородностей кривые 1 на рис. 2, I, a и II, a были продифференцированы, т.е. построены зависимости dr/dt от времени (кривые рис. 2, I, б и II, б). Из рис. 2, I, б видно, что величина dr/dt плавно убывает со временем. Такой характер убывания обусловлен тем, что на малых временах основным слагаемым в правой части в эволюционном уравнении (22) является слагаемое, пропорциональное $1/r^2$ (которое связано с зависимостью подвижности от концентрации (3)) и приводящее к неограниченному росту. Однако на поздних временах основным в уравнении является слагаемое, пропорциональное $1/r$, которое связано с отрицательным коэффициентом диффузии, тормозящим рост неоднородностей. В результате конкуренции этих механизмов формируются выделения определенного масштаба (кривая 1 на рис. 2, I, a).

При рассмотрении рис. 2, II, б видно, что изменение величины dr/dt со временем носит пороговый характер. Такое поведение обусловлено тем, что на ранних временах в уравнении (22) основной вклад в эволюцию $r(\tau)$ дает слагаемое, пропорциональное $1/r$, которое обеспечивает процесс восходящей диффузии. Это и приводит к быстрому уменьшению масштаба и формированию концентрационных неоднородностей с четкими границами. На больших временах существенным становится второе слагаемое в уравнении (22), пропорциональное $1/r^2$, которое связано с обеднением матрицы твердого раствора, окружающей неоднородность. Это приводит к уменьшению скорости изменения $r = r(\tau)$, т.е. наступает стадия плавного созревания уже сформировавшихся неоднородностей состава.

Кривые на рис. 2, I, в и II, в, где отображена эволюция среднеквадратичного отклонения состава от среднего значения, показывают, что в результате спинодального распада формируются неоднородности не только определенного размера, но и определенной амплитуды. А именно при сравнительно большой начальной дисперсии концентрационных неоднородностей ($K_0 = 0.01$) формируются неоднородности более крупного масштаба, однако малые по амплитуде (кривая 1 на рис. 2, I, в). И наоборот, при малой начальной дисперсии ($K_0 = 0.001$) формируются мелкомасштабные неоднородности состава, амплитуда которых достаточно велика (кривая 1 на рис. 2, II, в).

Висновки

1. Показано, що урахування залежності рухливості від концентрації призводить до додаткових нелінійних членів в рівнянні Кана–Хілліарда, які змінюють характер еволюції середнього розміру просторових неоднорідностей при спінодальному розпаді.

2. Встановлено, що при великій початковій амплітуді неоднорідностей в результаті спінодального розпаду формуються неоднорідності більшого розміру, ніж початкові.

3. Для концентраційних неоднорідностей з малою величиною початкової дисперсії виявлено, що середній розмір виділившихся неоднорідностей зменшується. При цьому їх амплітуда суттєво зростає порівняно з початковою.

1. *M. Hillert*, Acta Met. **9**, 525 (1961).
2. *J.W. Cahn*, Acta Met. **9**, 795 (1961).
3. *J.W. Cahn*, Trans. AIME **242**, 166 (1968).
4. *J.W. Cahn*, Acta Met. **14**, 1685 (1966).
5. *A.M. Lacasta, A. Hernández-Machado, J.M. Sancho, R. Toral*, Phys. Rev. **B45**, 5276 (1992).
6. *А.Г. Хачатурян*, ФТТ **9**, 2595 (1965).
7. *J.W. Cahn, J.E. Hilliard*, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
8. *Э.П. Фельдман, Л.И. Стефанович*, ЖЭТФ **98**, 1695 (1990).
9. *S.M. Allen, J.W. Cahn*, Acta Met. **5**, 425 (1976).

Л.И. Стефанович, Ю.В. Терехова, В.М. Юрченко

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ РУХЛИВОСТІ НА СПІНОДАЛЬНИЙ РОЗПАД СТЕКОЛ

У рамках феноменологічного підходу теоретично досліджено кінетику спінодального розпаду бінарних стекел. Узагальнено рівняння Кана–Хілліарда з метою урахування впливу концентраційної залежності рухливості на характер еволюції великомасштабних неоднорідностей складу металевих стекел. З урахуванням випадкового характеру початкових неоднорідностей складу, що є наслідком загартовування, було проведено кореляційний аналіз отриманого рівняння. Розглянуто вплив випадкових неоднорідностей складу, що сформувалися під час стадії загартовування, на характер їх подальшої еволюції з часом. Показано, що в залежності від початкової амплітуди загартованих неоднорідностей як наслідок висхідної дифузії формуються концентраційні неоднорідності різного масштабу та амплітуди.

Ключові слова: кінетика, спінодальний розпад, бінарні металеві стекла, концентраційна неоднорідність, рухливість, кореляційний радіус

L.I. Stefanovich, J.V. Terekhova, V.M. Yurchenko

THE INFLUENCE OF CONCENTRATION DEPENDENCE OF MOBILITY ON THE SPINODAL DECOMPOSITION OF GLASSES

In the framework of phenomenological approach the kinetics of spinodal decomposition of binary glasses is studied. Cahn-Hilliard equation is generalized with the aim of accounting the influence of concentration dependence of mobility on the evolution of large-scale inhomogeneities for metallic glasses. Taking into consideration the random character of the initial composition inhomogeneities the correlation analysis of equation obtained was carried out. The influence of the random initial composition inhomogeneities formed at the stage of its hardening on the character of their time evolution is analyzed. It is shown that depending on initial amplitude of hardening nonuniformities, as a result of «uphill» diffusion, the concentration inhomogeneities of different scale and amplitude are formed.

Keywords: kinetics, spinodal decomposition, binary metallic glasses, concentration inhomogeneity, mobility, correlation radius

Fig. 1. T - c -diagram of two-component glass with miscibility gap: 1 – binodal, 2 – spinodal, \bar{c} – average composition, T_0 – initial temperature of glass, T_1 – temperature of hardening, c_{s_1} , c_{s_2} – spinodal concentrations, (c^*, T_c) – coordinates of the spinodal top

Fig. 2. Evolution curves: a – average size $r(\tau)$, b – derivative of time with respect to curve $r(\tau)$, ϵ – average amplitude of inhomogeneities for initial value of $K_0 \sim 0.01$ (I), $K_0 \sim 0.001$ (II). Curve 1 corresponds the hardening temperature of 655 K, curve 2 – 610 K. Critical temperature $T_c \approx 700$ K