

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра прикладної математики та моделювання складних систем

Допущено до захисту
Завідувач кафедри ПМ та МСС
_____ Коплик І.В.
(підпис)

« _____ » « _____ » 2023 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»

спеціальність 113 «Прикладна математика»

освітньо-професійна програма «Прикладна математика»

тема роботи «**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВИПАДІННЯ**

ВТОРИННОЇ ФАЗИ ПРИ РОЗШАРУВАННІ

ТРИКОМПОНЕНТНИХ СПЛАВІВ Fe-Cr-Al»

Виконавець

студентка факультету ЕЛІТ

Харченко Марія Дмитрівна _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник

кандидат фіз.-мат. наук, доцент
_____ (науковий ступінь, вчене звання)

Дворниченко Аліна Василівна _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет	електроніки та інформаційних технологій
Кафедра	прикладної математики та моделювання складних систем
Рівень вищої освіти	бакалавр (перший (бакалавр), другий (магістр))
Галузь знань	11 Математика та статистика
Спеціальність	113 Прикладна математика
Освітня програма	освітньо-професійна “Прикладна математика”

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Харченко Марія Дмитрівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Моделювання процесів випадіння вторинної фази при розшаруванні трикомпонентних сплавів Fe-Cr-Al

Кафедра прикладної математики та моделювання складних систем

Керівник роботи Дворниченко Аліна Василівна, доцент, старший викладач
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада)

затверджено наказом по факультету ЕлІТ від «01» червня 2023 р. 0605-VI

2. Термін подання студентом «12» червня 2023 р.

3. Вихідні дані до роботи: датасет термодинамічних потенціалів CALPHAD, теорія фазового розшарування, рівняння Кана-Хільярда.

4. Зміст пояснювально-розрахункової записки (перелік питань, що їх належить розробити): розроблення математичної моделі фазового розшарування для трикомпонентної системи, отримання та аналіз діаграм стійкості, застосування перетворення Фур'є для проведення моделювання випадіння преципітатів хрому, створення програмного коду, моделювання та аналіз процесів фазового розшарування, статистичний аналіз преципітатів хрому.

5. Перелік графічного матеріалу: фазові діаграми, візуалізація процесу фазового розшарування, графічне подання еволюції дисперсій концентрацій

елементів сплаву, графічне подання динаміки росту розміру та кількості
преципітатів хрому.

6. Консультації до проекту (роботи), із зазначенням розділів проекту, що стосується їх

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв

7. Дата видачі завдання «10» березня 2023 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ п/п	Найменування роботи, заходи	Термін виконання роботи	Примітка
1	Ознайомлення з теоретичними основами методу аналізу Фур'є та вивчення способів дослідження фазового розширення.	17.04-23.04.2023	
2	Створення програмного коду для моделювання випадіння преципітатів хрому	24.04-14.05.2023	
3	Проведення числового експерименту з випадіння преципітатів хрому. Статистичний аналіз результатів.	15.05-28.05.2023	
4	Оформлення кваліфікаційної роботи.	29.05-11.06.2023	

Здобувач вищої освіти

(підпис) (прізвище, ім'я, по батькові)

Керівник роботи

(підпис) (прізвище, ім'я, по батькові)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота: 65 ст., 15 рис., 13 джерел.

Мета роботи: моделювання та дослідження процесів випадіння преципітатів хрому у потрійному сплаві Fe-Cr-Al при термічній обробці.

Об'єкт дослідження: процес фазового розшарування з випадінням вторинної фази хрому.

Предмет дослідження: фізико-математична модель Кана-Хільярда для потрійних систем зі збереженою динамікою.

У рамках використання моделі Кана-Хільярда розроблено математичну модель фазового розшарування потрійної системи. При аналізі на стійкість однорідних станів а системі Fe-Cr-Al встановлено відповідні фазові діаграми. Числовим моделюванням у двовимірному просторі досліджено випадіння преципітатів хрому при фіксованій температурі з однорідного твердого розчину в рамках використання перетворення Фур'є. Встановлено закон росту розмірів преципітатів, виявлено спадання їх кількості на стадії огрублення та показано універсальність розподілу преципітатів за розмірами.

Ключові слова: ТРИКОМПОНЕНТНИЙ СПЛАВ, ФАЗОВЕ РОЗШАРУВАННЯ, ПРЕЦИПІТАТИ.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОТРІЙНОГО СПЛАВУ FE-CR-AL	8
РОЗДІЛ 2. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ	11
2.1. Способи моделювання процесів фазового розшарування та випадіння преципітатів	11
2.2. Термодинамічний потенціал та діаграми стійкості для двокомпонентних систем	13
2.3. Термодинамічний потенціал потрійної системи Fe-Cr-Al	18
2.4. Рівняння Кана-Хільярда для потрійної системи	20
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ СТІЙКОСТІ СИСТЕМИ ДО ПРОСТОРОВИХ ЗБУРЕНЬ	23
3.1. Отримання власних значень матриці стійкості	23
3.2. Встановлення залежностей власних значень матриці стійкості	24
3.3. Аналіз фазових діаграм та проходження процесів розшарування	25
РОЗДІЛ 4. СТВОРЕННЯ РОЗРАХУНКОВОЇ ПРОГРАМИ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ	29
4.1. Числовий розв'язувач рівнянь Кана-Хільярда методом Фур'є	29
4.2. Алгоритм моделювання	33
4.3. Умови моделювання	34
4.4. Опис під-програм для моделювання	35
4.5. Опис алгоритму роботи основної програми моделювання	40

РОЗДІЛ 5. РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ВИПАДІННЯ ПРЕЦИПІТАТІВ	45
5.1. Динаміка випадіння преципітатів α' -фази хрому	45
5.2. Статистичний аналіз преципітатів	47
ВИСНОВКИ	53
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	54
ДОДАТОК А	56

ВСТУП

Сплави FeCrAl (*фехраль*) — це клас сплавів, які викликають підвищений інтерес в атомній енергетиці у якості альтернативи до сплавів на основі цирконію, що використовуються як оболонки для розміщення уранового палива та як покриття конструкції для реакторів. Сплави FeCrAl мають задовільну корозійну стійкість, стійкості до корозійного розтріскування і стійкість до високотемпературного окислення.

Залізо-хром-алюмінієві (FeCrAl) сплави є класом сплавів, які зазвичай застосовуються в промисловості, де необхідною є стійкість до високотемпературного окислення. В основному використовувалися сплави FeCrAl як нагрівальні елементи та компоненти в високотемпературних печах. Сплави FeCrAl в основному складаються із заліза (Fe), хрому (Cr) та алюмінію (Al) разом із незначними легуючими добавками. Серія різних сплавів FeCrAl має різний вміст хрому (зазвичай концентрація Cr до 30%) та вміст алюмінію до 6% (зазвичай концентрація Al складає 3-6%). Сплави FeCrAl в даний час розглядаються як покриття, стійке до аварій, структурні компоненти для конструкцій реакторів, включаючи швидкі реактори. В таких сплавах в матричній фазі, збагаченій на залізо (α -фаза) випадають виділення фази збагаченої на хром (α' -фаза). Ці виділення мають здебільшого сферичний характер і називаються преципітатами. Їхній розмір складає величину від декількох нанометрів (10^{-9} м) до декількох десятків нанометрів залежно від вмісту хрому та алюмінію, а також від температури. На сьогодні такі сплави розглядаються, як перспективні у широкому колі їх застосувань, тому їх дослідження є актуальною задачею на сьогодні.

Мета кваліфікаційної роботи полягала у моделювання та дослідження процесів випадіння преципітатів хрому у потрійному сплаві Fe-Cr-Al при термічній обробці. До мети входило освоєння методів моделювання процесів фазового розшарування у потрійних системах та проведенні моделювання випадіння преципітатів хрому при фіксованій температурі з однорідного твердого розчину з використанням термодинамічного підходу CALPHAD.

Об'єкт дослідження: процес фазового розшарування з випадінням вторинної фази хрому

Предмет дослідження: фізико-математична модель Кана-Хільярда для потрійних систем зі збереженою динамікою.

При дослідженні обрано потрійний сплав Fe-Cr-Al, як одного з перспективних матеріалів з високим потенціалом використання в різних галузях промисловості.

Для досягання мети необхідно було розв'язати такі **задачі роботи**.

- 1 Розробити математичну модель фазового розшарування для трикомпонентної системи із застосуванням перетворення Фур'є.
- 2 Отримати та проаналізувати діаграми стійкості.
- 3 Створити програмний код та моделювання випадіння преципітатів хрому.
- 4 Провести моделювання та аналіз процесів фазового розшарування.
- 5 Провести статистичний аналіз преципітатів хрому.

Для вирішення цих задач необхідно було:

- опанувати використання методів числового моделювання на основі перетворення Фур'є та вивчення способів дослідження випадіння утворень хрому з однорідного твердого розчину;
- створити бібліотеки функцій для досліджуваного сплаву в пакеті MATLAB з включення у пакет програм для моделювання фазового розшарування трикомпонентної системи;
- отримати та проаналізувати відповідні часові залежності дисперсій концентрацій з визначенням лінійних розмірів преципітатів хрому, їх кількості, та отримання функції розподілу преципітатів хрому за розмірами.

Відповідно до поставлених задач кваліфікаційна робота складається із таких частин. У розділі 2 наводяться загальні характеристики сплавів типу Fe-Cr-Al, тут наводяться приклади їх використання та основні закони щодо статистичного аналізу преципітатів хрому. У розділі 3 описуються способи дослідження процесів фазового розшарування, подається термодинамічний

потенціал та описуються рівняння Кана-Хільярда. Аналіз стійкості однорідного стану до просторових збурень проводиться у розділі 4. Опис алгоритмів моделювання фазового розшарування проводиться у розділі 5. Основні результати моделювання та їх аналіз представлено у розділі 6. Висновки кваліфікаційної роботи зібрано у останньому розділі.

РОЗДІЛ 1

ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОТРІЙНОГО СПЛАВУ FE-CR-AL

Сплав Fe-Cr-Al (*фехраль*) є важливим матеріалом у багатьох відносинах, включаючи високотемпературні застосування. Він має властивості, які роблять його вигідним для використання в енергетичних установках, авіації, космічній промисловості та інших галузях. Сплав Fe-Cr-Al містить залізо, хром та алюміній, які відповідальні за його властивості. Залізо і хром надають стійкість сплаву до окислення, а алюміній забезпечує високу міцність та теплостійкість. Також у сплаві можуть бути додані інші елементи, такі як цирконій, нікель, кремній та інші, для покращення певних властивостей [1].

Однією з основних переваг сплаву Fe-Cr-Al є його висока термічна стійкість. Він може витримувати температури до 1300°C без погіршення механічних властивостей. Ця властивість робить його ідеальним матеріалом для використання в енергетичних установках, де потрібна висока термостійкість. Крім того, сплав Fe-Cr-Al має високу міцність та добрі крихкість і зносостійкість. Він також має добру стійкість до корозії, що робить його вигідним для використання в умовах високої вологості або корозійних середовищ. Одним із основних застосувань сплаву Fe-Cr-Al є виготовлення опорних елементів для печей і камер згоряння. Це пов'язано з тим, що Fe-Cr-Al має високу температурну стійкість і здатність протистояти окисленню при високих температурах, що робить його ідеальним матеріалом для роботи в екстремальних умовах. Також, сплав Fe-Cr-Al може використовуватися в якості матеріалу для виготовлення деталей, що використовуються в хімічному виробництві, зокрема в обробці кислот та лужних розчинів. Його висока корозійна стійкість дозволяє використовувати сплав для контакту з агресивними середовищами.

Таким чином, сплав Fe-Cr-Al є важливим матеріалом з високим потенціалом використання в різних галузях промисловості завдяки своїм унікальним фізико-механічним властивостям, включаючи високу термічну стійкість, високу корозійну стійкість, високу міцність, стійкість до розтріскування та високу радіаційну стійкість.

Потрійні сплави Fe-Cr-Al мають складну структуру, що включає кілька фаз і може приводити до різноманітних фазових розшарувань. Деякі фази можуть мати високу міцність і стійкість до окислення, але низьку корозійну стійкість. Інші можуть мати високу твердість і міцність, але меншу стійкість до окислення. Узагалі, фазове розшарування в потрійних сплавах Fe-Cr-Al є складним і залежить від багатьох чинників, таких як склад сплаву, температура, швидкість охолодження, час термообробки і т.д. Дослідження фазового розшарування в потрійних сплавах Fe-Cr-Al є актуальним напрямом досліджень у матеріалознавстві і важливим для розуміння механічних властивостей цих сплавів.

Характер випадіння преципітатів хрому у потрійних сплавах залежить від складу та термічної обробки сплаву. У потрійних сплавах Fe-Cr-Al, хромові преципітати можуть виникати при додаванні хрому до сплаву. Відповідно, вміст хрому можуть впливати на розмір та кількість утворених преципітатів у потрійних сплавах Fe-Cr-Al. Загалом, випадіння преципітатів хрому у потрійних сплавах Fe-Cr-Al може значно впливати на їх фізичні та механічні властивості та поведінку при впливі різних факторів.

Як показав аналіз експериментальних даних щодо випадіння преципітатів хрому, то при температурах від 500К до 900К розмір преципітатів змінюється в інтервалі від декількох до десятка нанометрів залежно від вмісту хрому [3].

Теоретичні роботи з моделювання випадіння преципітатів хрому (наприклад, [4]) показують, що середній розмір преципітатів $\langle Rp \rangle$ зростає із часом за степеневим (універсальним) законом $\langle Rp \rangle \propto t^z$, де показник росту лежить в інтервалі $z \in [1/3, 1/2]$ залежно від умов (температури та вмісту елементів в сплаві). При цьому розподіл преципітатів за розмірами добре описується законом Ліфшиця-Сльозова-Вагнера [5]:

$$f(u) = \begin{cases} \frac{4}{9} u^2 \left(\frac{3}{3+u} \right)^{7/3} \left(\frac{3/2}{3/2-u} \right)^{11/3} \exp \left(\frac{u}{u-3/2} \right), & u < 3/2 \\ 0, & u \geq 3/2 \end{cases} \quad (1.1)$$

Цей розподіл є універсальним і характеризується відсутністю будь-яких параметрів апроксимації.

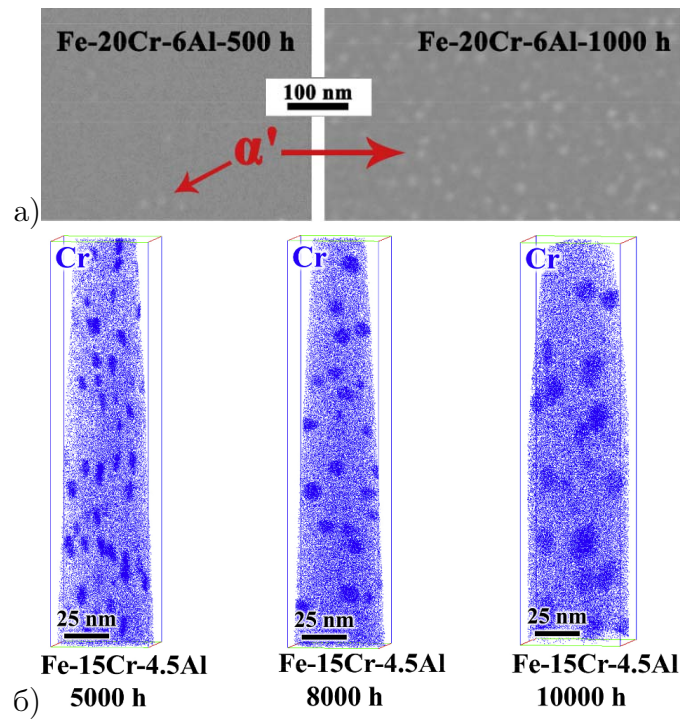


Рис. 1.1 – Експериментальні дані випадіння преципітатів хрому (α' -фази) у потрійному сплаві при витримці 500 годин та 10000 годин (а) та карти розташування хрому при різних інтервалах витримки (знімки електронної та атомно-силової мікроскопії). Дані взяті з роботи [3]

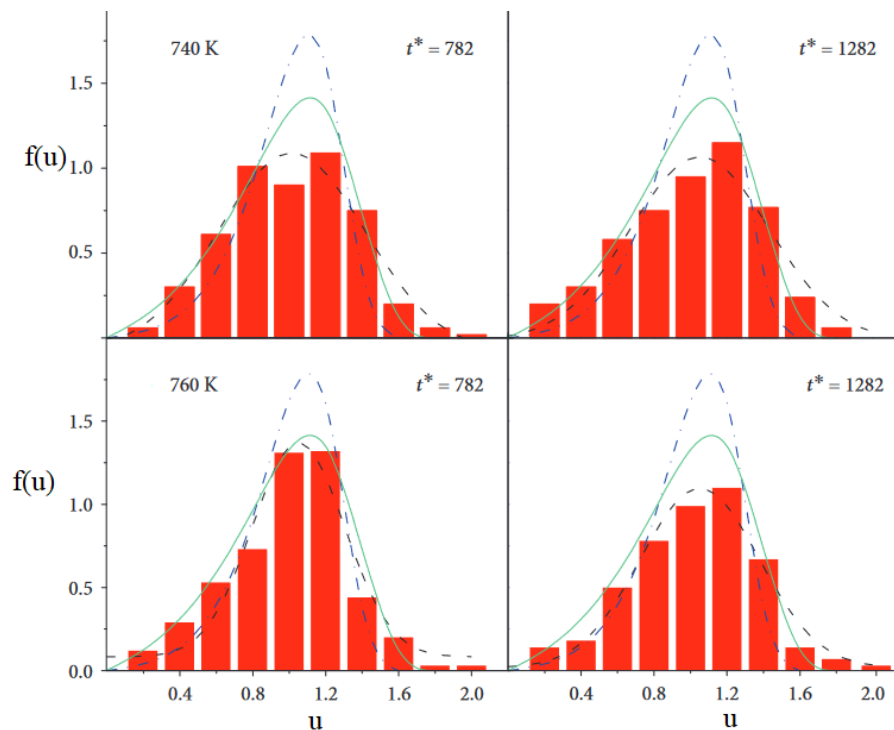


Рис. 1.2 – Розподіл преципітатів за розмірами $u = R_p / \langle R_p \rangle$ при різних температурах в різні моменти часу: гістограми – результати дослідження, штрих-пунктирна лінія – розподіл Ліфшиця-Сльозова-Вагнера. Дані взяті з роботи [4]

РОЗДІЛ 2

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО РОЗШАРУВАННЯ

2.1. Способи моделювання процесів фазового розшарування

Моделювання випадіння преципітатів хрому в потрійних сплавах Fe-Cr-Al можна виконувати з використанням термодинамічного підходу CALPHAD [2, 7]. Цей підхід базується на зведенні великої кількості експериментальних даних з різних джерел до систематичного набору термодинамічних даних. Такі дані можуть використовуватися для моделювання фазового складу, мікроструктури та кінетики випадіння преципітатів в складних сплавах.

Моделювання випадіння преципітатів хрому зазвичай здійснюється з використанням фактичного термодинамічного підходу CALPHAD, який включає в себе стандартні термодинамічні функції формування для кожної фази в сплаві: термодинамічні потенціали чистих елементів, як складових сплаву та енергії обмінної взаємодії [2, 6, 7]. Крім того, моделювання включає кінетичні рівняння для опису зміни концентрації преципітатів в часі. При цьому використовуються рівняння Кана-Хільярда, як рівняння для системи зі збереженою динамікою, коли маса кожного зі складових сплаву зберігається при фазовому розшаруванні [8, 9].

У рамках підходу CALPHAD для кожної фази в сплаві встановлюється термодинамічний потенціал, який дозволяє прогнозувати стабільність фази та її концентрацію в різних частинах сплаву. Крім того, моделювання дозволяє визначити розмір та форму преципітатів в залежності від умов термічної обробки та концентрації легуючих елементів, якими у нашому випадку виступають хром та алюміній. У загальному, комбінація термодинамічного підходу CALPHAD та кінетичних моделей типу Кана-Хільярда може бути дуже корисною для дослідження випадіння преципітатів хрому в потрійному сплаві Fe-Cr-Al. Ці методи дозволяють не тільки досліджувати фазові розшарування та випадіння преципітатів, але і прогнозувати властивості сплаву для розробки нових матеріалів з бажаними властивостями.

Підхід типу Кана-Хільярда є одним з популярних методів моделювання фазових перетворень та випадіння преципітатів у металічних сплавах. Він базується на теорії кінетики. Застосування підходу Кана-Хільярда для моделювання випадіння преципітатів у потрійних сплавах Fe-Cr-Al зазвичай включає розв'язання системи диференційних рівнянь, що описують зміни концентрації хрому, алюмінію та інших елементів у твердому розчині, а також у преципітатах. Основна перевага підходу Кана-Хільярда полягає у його здатності передбачати часову залежність концентрації елементів у твердому розчині та преципітатах при різних температурах та складах сплаву. Проте, для досягнення точних результатів моделювання, необхідні великі об'єми обчислень та точні дані термодинамічних функцій сплаву. Застосування підходів типу Кана-Хільярда в моделюванні випадіння преципітатів у потрійних сплавах Fe-Cr-Al дозволяє з урахуванням кінетичних процесів вивчити процес випадіння преципітатів на різних стадіях термообробки матеріалу. Для використання підходів типу Кана-Хільярда необхідно ввести значення деяких експериментальних параметрів, швидкість дифузії розчинуваних елементів, температуру та тиск. Для цього використовуються експериментальні дані та термодинамічні дані, отримані з бази даних CALPHAD. Застосування підходів Кана-Хільярда дозволяє прогнозувати властивості матеріалів з урахуванням їх мікроструктури та динаміки її еволюції під час термообробки.

Основними перевагами підходу Кана-Хільярда є можливість врахування неоднорідностей в розподілі температури та концентрації елементів матеріалу, а також урахування різних механізмів фазових перетворень, включаючи зростання та перетворення різних фаз [9]. Крім того, підхід Кана-Хільярда може використовуватися для моделювання фазового розшарування в багатоконпонентних сплавах, де відбувається взаємодія між декількома елементами. У випадку моделювання випадіння преципітатів у потрійних сплавах Fe-Cr-Al, цей підхід можна використовувати для розрахунку кінетики випадіння преципітатів, ураховуючи різні енергетичні бар'єри та термодинамічні фактори. Такий підхід дозволяє врахувати не тільки кінетику випадіння преципітатів, але й їх розмір та форму, що є важливими параметрами для опису структури матеріалу.

2.2. Термодинамічний потенціал та діаграми стійкості для двокомпонентних систем

Із загальних положень припускається, що будь-яке фізичне середовище (рідина, рідкий або твердий сплав/розчин) знаходиться в одній єдиній фазі. Фаза розуміється як певний фізичний стан зі своїми фізико-хімічними та механічними властивостями.

Для більшості фізичних систем при пониженні температури за фіксованих об'ємі та тиску у такій системі відбувається фазовий перехід. Наприклад, виникнення нового стану (фази), або декількох станів (фаз). Розглядаючи фізичні системи, коли поведінка системи задається лише зміною концентрації певних компонентів і враховується, що концентрації цих компонентів не змінюються в системі протягом такого фазового переходу, випадуючі фази характеризуватимуться різним вмістом концентрацій. При цьому повна сума концентрацій всіх компонентів по системі лишатиметься незмінною величиною. Наприклад, якщо розглядається двокомпонентна система $A - B$ (сплав) із двома компонентами A (атомів сорту A) та B (атомів сорту B), що задаються концентраціями $x_A = N_A/N$, $x_B = N_B/N$, де N_A та N_B , $N = N_A + N_B$ повна кількість атомів в системі, то умова збереження маси по системі має вигляд $x_A + x_B = const$, $const = 1$. У разі коли вміст компонента A складає 30%, то вміст компоненту B буде 70%. Для концентрацій двох компонент маємо: $x_A = 0.3$, $x_B = 0.7$. Закон збереження маси по всій буде давати $x_A + x_B = 1$. У такому разі при описі такої системи достатньо обмежитися описом поведінки системи однією концентрацією, наприклад, x_A , де $x_B = 1 - x_A$. Альтернативний підхід полягає у розгляді не концентрації окремого елемента, а використати різницю концентрацій $c = x_A - x_B$.

Явище фазового розшарування полягає у тому, що коли розчин є пересичений (за певних умов зміни температури, тиску або об'єму), то така система загалом стає нестабільною і відповідно до законів термодинаміки має перейти в певний рівноважний стан із меншою енергією. Такий перехід відбувається виникненням нових фаз. Для розглянутого подвійного однорідного (гомогенного) твердого/рідкого розчину (суміші двох компонент) цей перехід супрово-

джується виникненням фази збагаченої на атоми A -типу та фази збагаченої на атоми B -типу. У такому разі такий фазовий перехід називається фазовим розшаруванням. Типовим прикладом фазового розшарування є виникнення фази води і олії при їх змішуванні. Важливо зазначити, що такі фази утворюються при розшаруванні інших рідин та твердих розчинів при пониженні температури. При цьому випадуючі фази займають певний об'єм в системі. Слід зазначити, що коли такі об'єми однієї фази розподілені в іншій фазі, то доцільно вважати, що концентрації зазначених компонентів суміші залежать від положення $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$, тобто стають локальними. При цьому проходження фазового переходу у часі означає, що ці концентрації також залежать від часу. Тому, у загальному випадку концентрації є фізичними полями, що змінюються у часі та просторі, тобто $x_A = x_A(\mathbf{r}, t)$, $x_B = x_B(\mathbf{r}, t)$.

Важливою особливістю фазового розшарування є те, що воно може проходити за двома різними механізмами: *спінодальному* та *бінодальному*. Розшарування за *спінодальним* механізмом полягає у тому, що воно не потребує формування критичних зародків нової фази і відбувається по всьому об'єму системи. Тут будь-яка мала локальна флуктуація концентрації будь-якого компоненту суміші (малого локального відхилення від наперед заданого значення) в області спінодалі на фазовій діаграмі здатна приводити до поділу всієї системи на дві фази (для подвійного розчину). У випадку розшарування за *бінодальним* механізмом процес відбувається в області метастабільних станів. Такий процес проходить лише якщо флуктуація концентрації перевищує критичний певне критичне значення в *бінодальній* області фазової діаграми.

Для визначення фазової діаграми, а також спінодальної і бінодальної її областей скористаємося густиною вільної енергії, яка конструюється у стандартний спосіб для розбавлених розчинів за теорією Брега-Вільямса. Густина вільної енергії для кожної з підсистем A та B має стандартний вигляд $G_\alpha = E_\alpha - TS_\alpha$, $\alpha = \{A, B\}$:

$$G_A = G_0^A x_A + RT x_A \ln x_A, \quad G_B = G_0^B x_B + RT x_B \ln x_B. \quad (2.1)$$

Тут G_0^A , G_0^B – власні енергії, виміряні в одиницях Дж/моль, R – універсальна газова стала, T температура в Кельвінах. Перші складові описують

внутрішню енергію $E_\alpha = G_0^\alpha x_\alpha$, другі складові задають ентропійну частину $S_\alpha = -R x_\alpha \ln x_\alpha$. Повна енергія двокомпонентної системи враховує енергії двох підсистем та взаємодію між ними. Остання описується внеском $G_{ex} = L x_A x_B$, де параметр взаємодії $L = W_{AB} - (W_{AA} + W_{BB})/2$, де W_{AA} , W_{BB} — енергії взаємодії атомів одного сорту, W_{AB} — енергія взаємодії атомів різного сорту. У такому разі для повної системи маємо густину вільної енергії

$$G_{AB}(x_A, x_B) = G_0^A x_A + G_0^B x_B + L x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (2.2)$$

У випадку $x_B = 1 - c$, $c = x_A$ маємо

$$G_{AB}(c) = G_0^A c + G_0^B (1 - c) + Lc(1 - c) + RT(c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)). \quad (2.3)$$

За певних умов можна увести у розгляд різницю вільної енергії ΔG , відраховуючи G_{AB} від власних значень енергій. Тоді можна скористатися виразом

$$\begin{aligned} \Delta G(c) &= G_{AB}(c) - G_0^A c - G_0^B (1 - c); \\ \Delta G(c) &= Lc(1 - c) + RT(c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)). \end{aligned} \quad (2.4)$$

З нього випливає, що у випадку $L < 0$ (коли напівсума енергій взаємодії атомів одного сорту перевищує енергію взаємодії атомів різного сорту) атомам одного сорту вигідніше триматися один одного (фазове розшарування), натомість у протилежному випадку, маємо повне перемішування, коли атомам різного сорту триматися енергетично вигідніше (гомогенна суміш). Таким чином можна ввести критичну температуру $T_c = -L/2R$, при $T > T_c$ (високотемпературний стан) система має єдиний можливий стан — однорідну суміш атомів, при $T < T_c$ (низькотемпературний стан) реалізуються дві фази, збагачені на атоми різного сорту, тобто відбувається фазове розшарування.

Характерно, що у випадку $c \approx c_0 = 1/2$, $T \approx T_c$ наведену густину вільної енергії можна розкласти в ряд за c , що дає вільну енергію у формі потенціалу Ландау:

$$\frac{\Delta G}{RT} \approx \frac{A}{2} \phi^2 + \frac{B}{4} \phi^4 + O(\phi^6), \quad \phi = c - 1/2, \quad (2.5)$$

де $A = 4(T - T_c)/T$, $B = 16/3$ — коефіцієнти розкладання, α — знерозмірений параметр. Екстремуми вільної енергії діють стани з відповідними концентра-

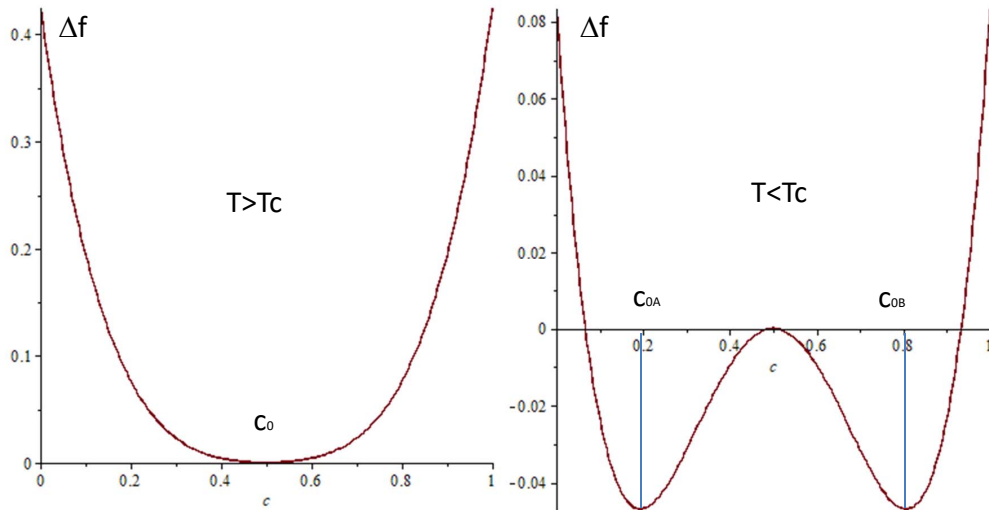


Рис. 2.1 – Вигляд вільної енергії $\Delta G(c)$ при різних температурах із положенням мінімумів, що відповідають стійким фазам

ціями, як розв'язки рівняння екстремуму густини вільної енергії

$$\frac{d\Delta G}{dc} = 0. \quad (2.6)$$

При $T > T_c$ реалізується єдиний стан $c_0 = 1/2$ гомогенного розчину з рівномірним розподілом атомів різного сорту по системі. При $T < T_c$ маємо два стани з відповідними концентраціями

$$c_{0A} = \frac{\sqrt{3/2}\sqrt{T_c/T - 1} + 1}{2}, \quad c_{0B} = -\frac{\sqrt{3/2}\sqrt{T_c/T - 1} - 1}{2}. \quad (2.7)$$

Відповідні графіки $\Delta G(c)$ при різних температурах наведено на рис.2.1

Із отриманих виразів $x_{0A,B}(T/T_c)$ можна виразити залежність $T(c)$, яка буде давати так звану лінію бінодалі на фазовій діаграмі $T(c)$. Таким чином бінодаль задає положення мінімумів потенціалу $\Delta G(c)$. Тоді температура, що визначатиме бінодаль матиме вигляд

$$\frac{T_b}{T_c} = \frac{3}{8c^2 - 8c + 5}. \quad (2.8)$$

Відповідна крива $T_b(c)$ називається *кривою розпаду* і є границею розчинності, вона також є кривою існування двох фаз. Для визначення спінодалі необхідно

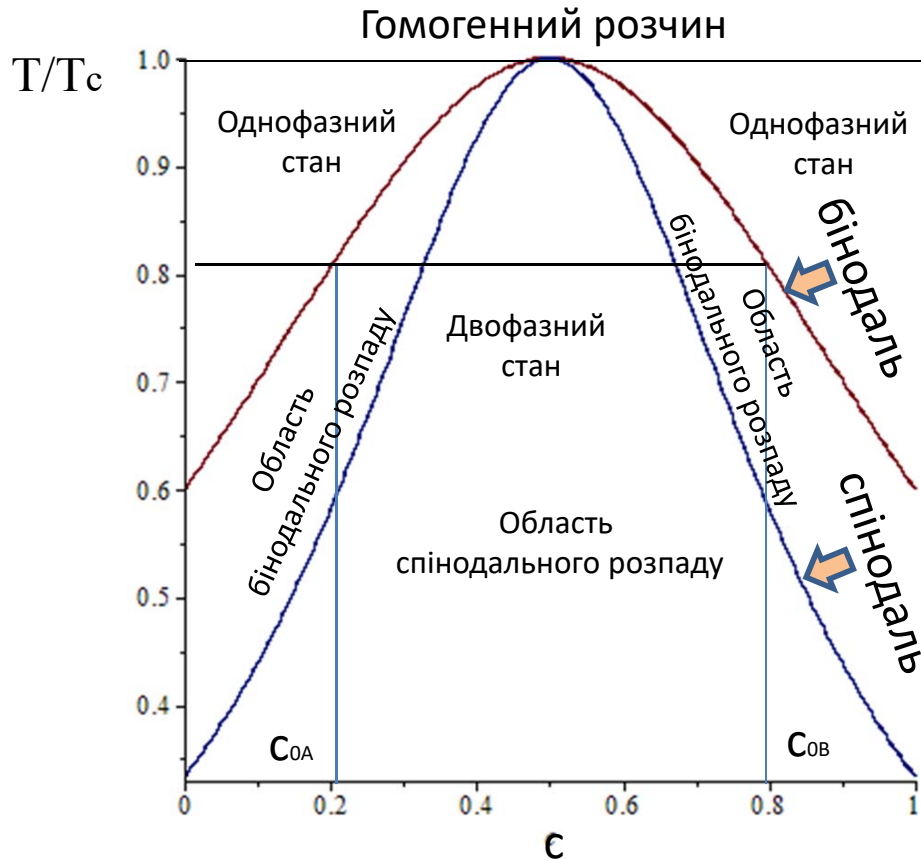


Рис. 2.2 – Діаграма фазового розшарування двокомпонентної системи відповідно до потенціалу $\Delta G(c)$. Верхня крива – бінодаль, нижня крива – спінодаль

знайти відповідні розв'язки рівняння

$$\frac{d^2\Delta G}{dc^2} = 0. \quad (2.9)$$

Відповідний розв'язок задаватиме межу нестійкості на фазовій діаграмі $T(c)$, тобто визначатиме температуру спінодалі T_s . Для неї отримуємо:

$$\frac{T_s}{T_c} = \frac{1}{8c^2 - 8c + 3}. \quad (2.10)$$

Відповідні лінії на фазовій діаграмі відповідають точками перегину потенціалу $\Delta G(c)$. Тобто спінодальний розпад відбувається в області де $d^2\Delta G/dc^2 < 0$.

Відповідна фазова діаграма з бінодаллю та спінодаллю має вигляд, зображений на рис.2.2а. Із нього випливає, що при температурах нижче T_c фазове розшарування можливе лише при концентраціях, що попадають в область

нижче лінії бінодалі. В області обмеженою бінодаллю і спінодаллю реалізується бінодальний розпад, тобто ініційований лише критичною флуктуацією в обмежених областях системи де такі флуктуації можливі. Тут реалізуються метастабільні стани. В області під спінодаллю проходитиме спінодальний розпад, тобто без критичних флуктуацій і одночасно по всій системі. Тобто спінодаль подає границю термодинамічної стійкості фази по відношенню до неперервних змін термодинамічних параметрів. В однофазному стані розпаду взагалі не буде: тут можливими будуть збагачена на один компонент так звана матрична фаза, у якій розчинено інший компонент.

2.3. Термодинамічний потенціал потрійної системи Fe-Cr-Al

При розгляді трикомпонентної системи $Fe - Cr - Al$ з компонентами заліза Fe , хрому Cr та алюмінію Al , які характеризуються концентраціями $x_{Fe} = N_{Fe}/N$, $x_{Cr} = N_{Cr}/N$ та $x_{Al} = N_{Al}/N$, де N_{Fe} , N_{Cr} та N_{Al} – кількість атомів заліза, хрому та алюмінію відповідно, а N - загальна кількість атомів у системі, умова збереження маси має вигляд $x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Al} = const$, де $const = 1$. У цьому випадку ми можемо використовувати концентрацію двох компонентів, наприклад x_{Cr} та x_{Al} як основну, а концентрацію компонента Fe можна визначити як $x_{Fe} = 1 - x_{Cr} - x_{Al}$.

Термодинамічний потенціал для трикомпонентного сплаву FeCrAl, вимірюваний в одиницях Джоуль/моль відповідно до методології CALPHAD має вигляд [6]:

$$G = x_{Cr}G_0^{Cr} + x_{Fe}G_0^{Fe} + x_{Al}G_0^{Al} + RT [x_{Cr} \ln x_{Cr} + x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_{Al} \ln x_{Al}] + G_{ex}^{bcc} + G_m^{bcc}. \quad (2.11)$$

Тут x_{Fe} , x_{Cr} , x_{Al} мольні концентрації компонентів сплаву, які співпадають з атомними концентраціями. Перші три доданки описують чисті матеріали, четвертий відповідає за ентропійний внесок, передостанній характеризує обмінну взаємодію, останній відповідає за магнітну підсистему. Температура вимірюється в Кельвінах (K), термодинамічний потенціали вимірюються в

Джоуль/моль, $R = 8.31$ Дж/моль/К – газова стала.

Обмінна взаємодія у загальному випадку задається рядами

$$\begin{aligned}
 G_{ex} = & x_{Fe}x_{Cr} \sum_{s=0}^n L_{Cr,Fe}^{(s)} (x_{Cr} - x_{Fe})^s \\
 & + x_{Fe}x_{Al} \sum_{s=0}^n L_{Fe,Al}^{(s)} (x_{Al} - x_{Fe})^s \\
 & + x_{Cr}x_{Al} \sum_{s=0}^n L_{Cr,Al}^{(s)} (x_{Al} - x_{Cr})^s.
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Далі доцільно обмежитися лише першими складовими рядів.

Термодинамічні потенціали для чистих елементів є такими [2]

$$\begin{aligned}
 G_{Fe}^0 = & + 1225.7 + 124.134T - 23.5143T \ln T - 0.00439752T^2 \\
 & - 5.89269 \cdot 10^{-8}T^3 + \frac{77358.5}{T}; \\
 G_{Cr}^0 = & - 8856.94 + 157.48T - 26.908T \ln T + 0.00189435T^2 \\
 & - 1.47721 \cdot 10^{-6}T^3 + \frac{139250}{T}; \\
 G_{Al}^0 = & - 1193.24 + 218.235446T - 38.5844296T \ln T + 0.018531982T^2 \\
 & - 5.764227 \cdot 10^{-6}T^3 + \frac{74092}{T}.
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

Для коефіцієнтів взаємодії маємо наступні температурні залежності [2]:

$$\begin{aligned}
 L_{Fe,Cr}^0 = & +20.500 - 9.68T; \\
 L_{Fe,Al}^0 = & -12.2452.9 + 31.6455T; \\
 L_{Cr,Al}^0 = & -54.900 + 10.0T.
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

При високих температурах цей потенціал має один мінімум, що відповідає фазі твердого розчину, а при низьких температурах у ньому присутні два мінімуми по концентрації хрому. Тобто при низьких температурах відбувається фазове розшарування з утворенням двох фаз: одна фаза збіднена на хром, а інша – збагачена на хром. Збіднена на хром фаза містить більше заліза як базового елементу для сплаву, ніж збагачена. Тому фаза збіднена на хром фаза утворює основну матрицю і є матричною, натомість збагачена на хром фаза утворює виділення (преципітати) хрому.

2.4. Рівняння Кана-Хільярда для потрійної системи

В загальних положеннях припускається, що фазове розшарування можна описати за допомогою співвідношення між концентраціями компонентів та температурою. Фазові переходи можуть спричинювати утворення випадючих фаз, які займають певний об'єм у системі. Якщо ці фази розподілені в іншій фазі, то можна вважати, що концентрації компонентів суміші залежать від положення $\mathbf{r} = x, y$, тобто є локальними. При проходженні фазового переходу у часі концентрації також змінюються від часу. Отже, у загальному випадку концентрації можна розглядати як фізичні поля, що змінюються у часі та просторі, тобто $x_{Cr} = x_{Cr}(\mathbf{r}, t)$, $x_{Al} = x_{Al}(\mathbf{r}, t)$.

Еволюція концентрацій має задовольняти рівняння неперервності, які є відображенням закону збереження маси. Вони мають вигляд [10]

$$\begin{aligned}\partial_t x_{Cr} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_{Cr}; \\ \partial_t x_{Al} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_{Al}.\end{aligned}\tag{2.15}$$

Тут уведено позначення для оператора дивергенції $\nabla \cdot \equiv \text{div}$. Дифузійні потоки \mathbf{J}_{Cr} \mathbf{J}_{Al} визначаються термодинамічним функціоналом відповідно до співвідношення Онзагера [10] і мають такий вигляд

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_{Cr} &= - \left(M_{Cr,Cr} \nabla \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{Cr}} + M_{Cr,Al} \nabla \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{Al}} \right); \\ \mathbf{J}_{Al} &= - \left(M_{Al,Al} \nabla \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{Al}} + M_{Al,Cr} \nabla \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{Cr}} \right).\end{aligned}\tag{2.16}$$

Тут уведено позначення для оператора градієнта $\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$. Коефіцієнти $M_{Cr,Cr}$, $M_{Al,Al}$, $M_{Al,Cr} = M_{Cr,Al}$ задають кінетичні коефіцієнти. У загальному випадку вони є функціями концентрацій.

Записані рівняння складають повну систему рівнянь моделі Кана-Хільярда для трикомпонентної системи, коли розглядається кінетика концентрацій двох складових, концентрація третьої компоненти обчислюється відповідно до закону збереження маси у будь який момент часу: $x_{Fe}(\mathbf{r}, t) = 1 - x_{Cr}(\mathbf{r}, t) - x_{Al}(\mathbf{r}, t)$.

Функціонал термодинамічного потенціалу $\mathcal{G} = \mathcal{G}[x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Al}]$ має вигляд

$$\mathcal{G} = \frac{1}{V_m} \int_V dV \left\{ G(x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Al}) + \frac{1}{2} \kappa_{Fe} (\nabla x_{Fe})^2 + \frac{1}{2} \kappa_{Cr} (\nabla x_{Cr})^2 + \frac{1}{2} \kappa_{Al} (\nabla x_{Al})^2 \right\}, \quad (2.17)$$

де $G = G(x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Al})$ густина вільної енергії, що визначено раніше та κ_α задає градієнтні коефіцієнти для відповідних елементів сплаву, який прийmemo однаковим для всіх компонент і визначимо у стандартний спосіб:

$$\kappa_\alpha = \frac{L_{Fe,Cr}^0}{6} a^2. \quad (2.18)$$

Середнє значення параметра ґратки a визначимо через концентрації елементів у сплавi:

$$a = a_0^{Fe} \bar{x}_{Fe} + a_0^{Cr} \bar{x}_{Cr} + a_0^{Al} \bar{x}_{Al},$$

де a_0^α – відповідне значення параметра ґратки чистого елемента, \bar{x}_α – усереднена концентрація, V_m виміряний в одиницях м³/моль позначає молярний об'єм. Інтегрування проводиться по всьому об'єму системи V .

Параметри ґратки для кожного елемента обиралися такими

$$a_0^{Al} = 4.05 \times 10^{-10} \text{ м}; \quad a_0^{Cr} = 2.91 \times 10^{-10} \text{ м}; \quad a_0^{Fe} = 2.86 \times 10^{-10} \text{ м}.$$

Згідно із варіаційним обчисленням для хімічного потенціалу з урахуванням градієнтних енергій маємо

$$\frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_\alpha} = \frac{\partial G(\{x_\alpha\})}{\partial x_\alpha} - \kappa_\alpha \nabla^2 x_\alpha. \quad (2.19)$$

Кінетичні коефіцієнти $M_{\alpha,\beta}$ вважаються залежними від концентрацій.

З урахуванням закону збереження маси, визначаючи концентрацію базового елемента (заліза) як $x_{Fe} = 1 - x_{Cr} - x_{Al}$ динаміка всієї системи подається наступною системою рівнянь:

$$\begin{aligned} \partial_t x_{Cr} &= \nabla \cdot \left[M_{CrCr} \nabla \left(\frac{\partial G}{\partial x_{Cr}} - \kappa_{Cr} \nabla^2 x_{Cr} \right) + M_{CrAl} \nabla \left(\frac{\partial G}{\partial x_{Al}} - \kappa_{Al} \nabla^2 x_{Al} \right) \right], \\ \partial_t x_{Al} &= \nabla \cdot \left[M_{AlAl} \nabla \left(\frac{\partial G}{\partial x_{Al}} - \kappa_{Al} \nabla^2 x_{Al} \right) + M_{CrAl} \nabla \left(\frac{\partial G}{\partial x_{Cr}} - \kappa_{Cr} \nabla^2 x_{Cr} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.20)$$

Кінетичні коефіцієнти $M_{\alpha,\beta}$ визначаються у такий спосіб

$$\begin{aligned} M_{Cr,Cr}(x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Al}) &= x_{Cr} [(1 - x_{Cr})^2 M_{Cr} + x_{Cr} x_{Al} M_{Al} + x_{Cr} x_{Fe} M_{Fe}], \\ M_{Al,Al}(x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Al}) &= x_{Al} [(1 - x_{Al})^2 M_{Al} + x_{Al} x_{Fe} M_{Fe} + x_{Al} x_{Cr} M_{Cr}], \\ M_{Cr,Al}(x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Al}) &= x_{Cr} x_{Al} [x_{Fe} M_{Fe} - (1 - x_{Cr}) M_{Cr} - (1 - x_{Al}) M_{Al}], \end{aligned} \quad (2.21)$$

де M_{Fe} , M_{Al} та M_{Cr} задають відповідні мобільності чистих елементів які визначаються у стандартний спосіб: $M_{\alpha} = V_m D_{\alpha} / RT$, де $V_m = a^3 N_A$ – молярний об'єм, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ (1/моль) – число Авогадро, коефіцієнти дифузії атомів кожного сорту мають вигляд [11]

$$\begin{aligned} D_{Fe} &= 2.8 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{251000}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}; \\ D_{Cr} &= 3.7 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{267000}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}; \\ D_{Al} &= 5.2 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{246000}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

У подальшому розглядається моделювання потрійної системи у двовимірному просторі (на площині) так, що використовуються такі визначення:

Радіус-вектор, що задає локальні значення в просторі: $\mathbf{r} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y$;

Вектор дифузійних потоків: $\mathbf{J}_{\alpha} = \{J_{\alpha}^x(x_{Cr}, x_{Al}), J_{\alpha}^y(x_{Cr}, x_{Al})\}$; $\alpha = \{Cr, Al\}$

Дивергенція від потоку: $\text{div} \mathbf{J}_{\alpha} \equiv \nabla \cdot \mathbf{J}_{\alpha} = \frac{\partial J_{\alpha}^x}{\partial x} + \frac{\partial J_{\alpha}^y}{\partial y}$;

Гradient від похідної потенціалу: $\nabla \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{\alpha}} \equiv \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{\alpha}} = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{\alpha}} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{\alpha}}$;

Варіаційна похідна від потенціалу: $\frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{\alpha}} = \frac{\partial G(\{x_{\alpha}\})}{\partial x_{\alpha}} - \kappa_{\alpha} \left[\frac{\partial^2 x_{\alpha}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 x_{\alpha}}{\partial y^2} \right]$;

Друга похідна у просторі: $\nabla^2 x_{\alpha} = \frac{\partial^2 x_{\alpha}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 x_{\alpha}}{\partial y^2}$.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ СТІЙКОСТІ СИСТЕМИ ДО ПРОСТОРОВИХ ЗБУРЕНЬ

3.1. Отримання власних значень матриці стійкості

З метою розрахунку фазових діаграм, що ілюструють область керуючих параметрів системи, а саме, концентрацій хрому, алюмінію та температури, проведемо аналіз на стійкість системи (2.20). Для цього будемо шукати розв'язок у стаціонарному випадку у вигляді $x_\alpha(r, t) = \exp(\lambda t) \exp(ikr)$. Тоді отримуємо лінеаризовану систему рівнянь для концентрацій у вигляді

$$\begin{aligned}\partial_t x_{Cr} &= f_{Cr}, \\ \partial_t x_{Al} &= f_{Al},\end{aligned}\tag{3.1}$$

де уведено позначення лінеаризованої правої частини еволюційних рівнянь:

$$\begin{aligned}f_{Cr} &= -k^2 \left(M_{CrCr}|_0 \left[\frac{\partial^2 G}{\partial x_{Cr}^2} \Big|_0 x_{Cr} + \frac{\partial^2 G}{\partial x_{Cr} \partial x_{Al}} \Big|_0 x_{Al} + \kappa k^2 (2x_{Cr} + x_{Al}) \right] \right. \\ &\quad \left. + M_{CrAl}|_0 \left[\frac{\partial^2 G}{\partial x_{Cr} \partial x_{Al}} \Big|_0 x_{Cr} + \frac{\partial^2 G}{\partial x_{Al}^2} \Big|_0 x_{Al} + \kappa k^2 (2x_{Al} + x_{Cr}) \right] \right); \\ f_{Al} &= -k^2 \left(M_{AlAl}|_0 \left[\frac{\partial^2 G}{\partial x_{Al} \partial x_{Cr}} \Big|_0 x_{Cr} + \frac{\partial^2 G}{\partial x_{Al}^2} \Big|_0 x_{Al} + \kappa k^2 (2x_{Al} + x_{Cr}) \right] \right. \\ &\quad \left. + M_{CrAl}|_0 \left[\frac{\partial^2 G}{\partial x_{Cr}^2} \Big|_0 x_{Cr} + \frac{\partial^2 G}{\partial x_{Cr} \partial x_{Al}} \Big|_0 x_{Al} + \kappa k^2 (2x_{Al} + x_{Cr}) \right] \right).\end{aligned}\tag{3.2}$$

Тут $|\cdot|_0$ означає, що похідна береться в точці, що відповідає середнім значенням концентрацій всіх елементів сплаву.

Діючи у стандартний спосіб далі будуємо матрицю Якобі

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_{Cr}}{\partial x_{Cr}} - \lambda & \frac{\partial f_{Cr}}{\partial x_{Al}} \\ \frac{\partial f_{Al}}{\partial x_{Cr}} & \frac{\partial f_{Al}}{\partial x_{Al}} - \lambda \end{pmatrix}\tag{3.3}$$

та розв'язуємо рівняння

$$\det M = 0$$

з якого отримуємо залежності показників стійкості $\lambda_{1,2}(k)$ від хвильового числа k . У нашому випадку завжди маємо $\lambda_{1,2}(0) = 0$. У випадку, коли

$\lambda_{1,2}(k) < 0$ для всіх $k \in (0, \pi]$, маємо однорідний розподіл обох концентрацій в сплаві і випадіння преципітатів, як результат процесу фазового розшарування, є не можливим. У випадку, коли $\lambda_1(k) > 0$ або $\lambda_2(k) > 0$ при $k \in (0, k_c]$ просторові збурення будуть залишатися стійкими і в системі будуть реалізуватися процеси фазового розшарування (випадіння преципітатів – виділень фази хрому).

3.2. Встановлення залежностей власних значень матриці стійкості

Задача пошуку власних значень матриці стійкості аналітичним шляхом є доволі громіздкою задачею. Тому для встановлення залежностей показників стійкості було розроблено код в середовищі MAPLE. Відповідний код наведено у Додатку.

Оскільки рівняння для показників стійкості є алгебраїчним рівнянням другої степені, то воно має два корені λ_1, λ_2 . Загалом ці показники залежать від хвильового числа $k \in [-\pi, \pi]$, а відповідні залежності $\lambda_1(k), \lambda_2(k)$ є дисперсійними кривими. Ці корені загалом можуть бути комплексними, де уявні частина характеризуватиме осциляторну поведінку. У разі дійсних значень цих коренів (показників стійкості) в системі будуть відсутні коливання. Від’ємні значення показників стійкості на всьому інтервалі хвильового числа свідчать про стійкий характер динаміки, натомість наявність хоча б одного позитивного значення такого показника навіть на певному інтервалі хвильового числа свідчатиме про просторову нестійкість.

Із отриманих дисперсійних залежностей на рис.3.1 випливає, що один із показників є від’ємним ($\lambda_2(k) < 0$), тоді як інший зростає від $k = 0$ до певного критичного значення $k = k_c$, яке обмежує кількість нестійких мод з періодом $L = 2\pi/k$, що можуть виникати в системі. Максимальна нестійка мода, задаватиметься максимумом на дисперсійній залежності. Той факт, що нестійкість в системі виникає при $k = 0$ означає, що фазове розшарування проходить по всьому об’ємі системі, тобто перша нестійка мода матиме період $L \rightarrow \infty$, що властиве саме спінодальному розпаду. Як видно із отриманих

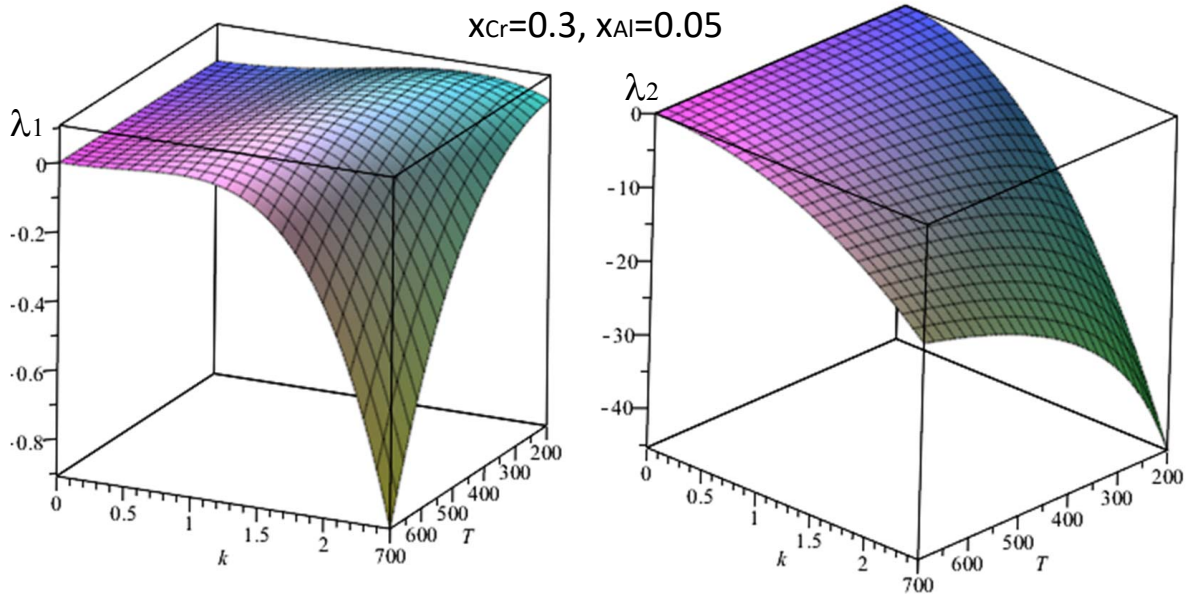


Рис. 3.1 – Типові залежності показників стійкості $\lambda_{1,2}(k, T)$

залежностей для $\lambda_1(k, T)$ на рис.3.1 з пониженням температури нестійкість лише зростає, тобто початковий гомогенний розчин є нестійким при пониженні температури і буде розділятися на фази (випадіння з матриці преципітатів – виділень фази збагаченої на хром).

3.3. Аналіз фазових діаграм та проходження процесів розшарування

Аналіз залежностей $\lambda(k)$ при різних значеннях концентрації хрому та алюмінію та температури дозволяє встановити області параметрів системи, коли можливим буде процес фазового розшарування, який означатиме випадіння преципітатів.

Для отримання фазових діаграм у вигляді спінодалей, як залежностей температури спінодалі від концентрації домішок було розроблено програмні коди на мові C++.

Фазову діаграму для сплаву $Fe-Cr-Al$ при різних значеннях концентрації олова наведено на рис.3.3. Типові залежності показників стійкості $\lambda_{1,2}(k)$ в області однорідного розподілу концентрацій (твердого розчину) та фазового розшарування наведено на рис.3.2а та рис.3.2б, відповідно.

На рис.3.3 наведено фазову діаграму реалізації процесів вазового розша-

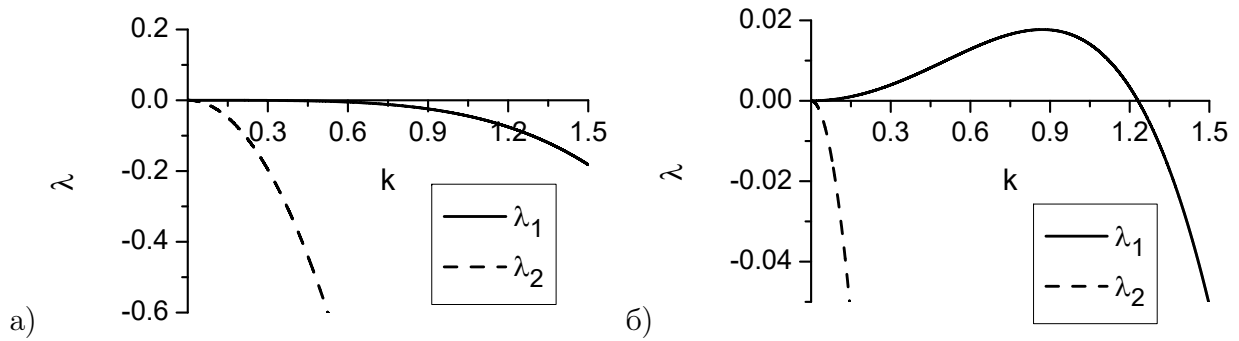


Рис. 3.2 – Показники стійкості $\lambda_{1,2}(k)$ в області а) твердого розчину (зовні обмеженої області на рис.3.3) та б) фазового розшарування (всередині обмеженої області на рис.3.3)

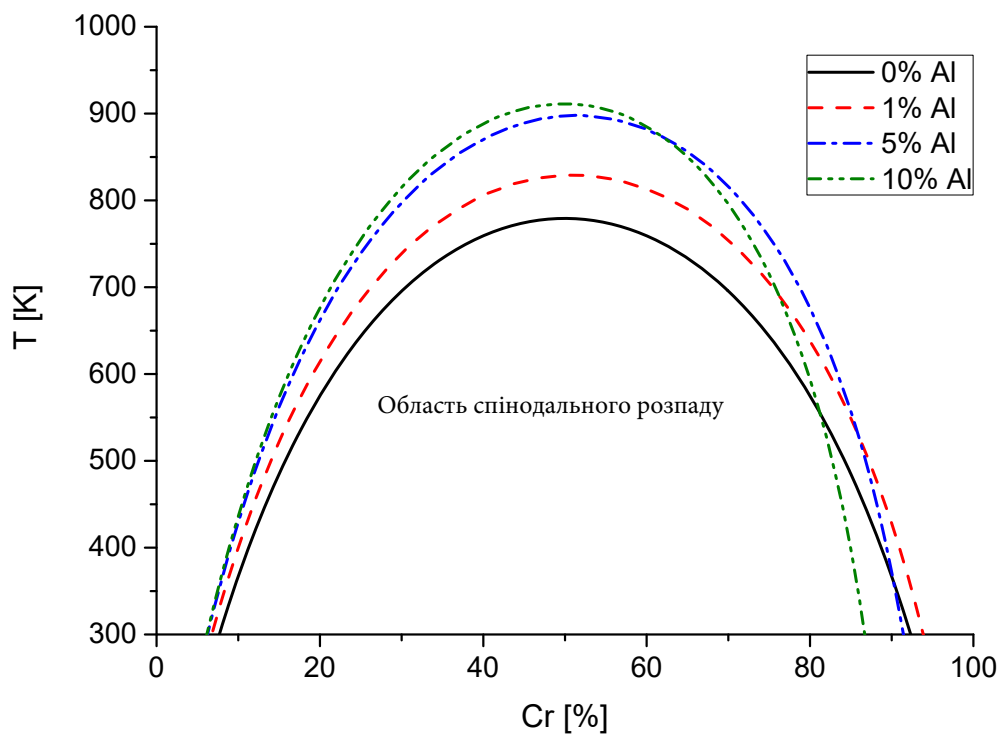


Рис. 3.3 – Фазова діаграма для сплаву $Fe - Cr - Al$ при різних значеннях концентрації олова

рування (всередині обмеженої області) як залежність температури від концентрації хрому при різних значеннях концентрації алюмінію в сплаві. Із отриманої діаграми випливає, що збільшення концентрації алюмінію розширює область фазового розшарування на малих значеннях концентрації хрому, тим самим індукує випадіння преципітатів хрому в сплавах $Fe - Cr - Al$, коли в сплаві $Fe - Cr$ при фіксованій температурі преципітати не випадають. Разом з цим, завдяки закону збереження маси $x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Al} = 1$ збільшення концентрації алюмінію звужує область фазового розшарування при великих

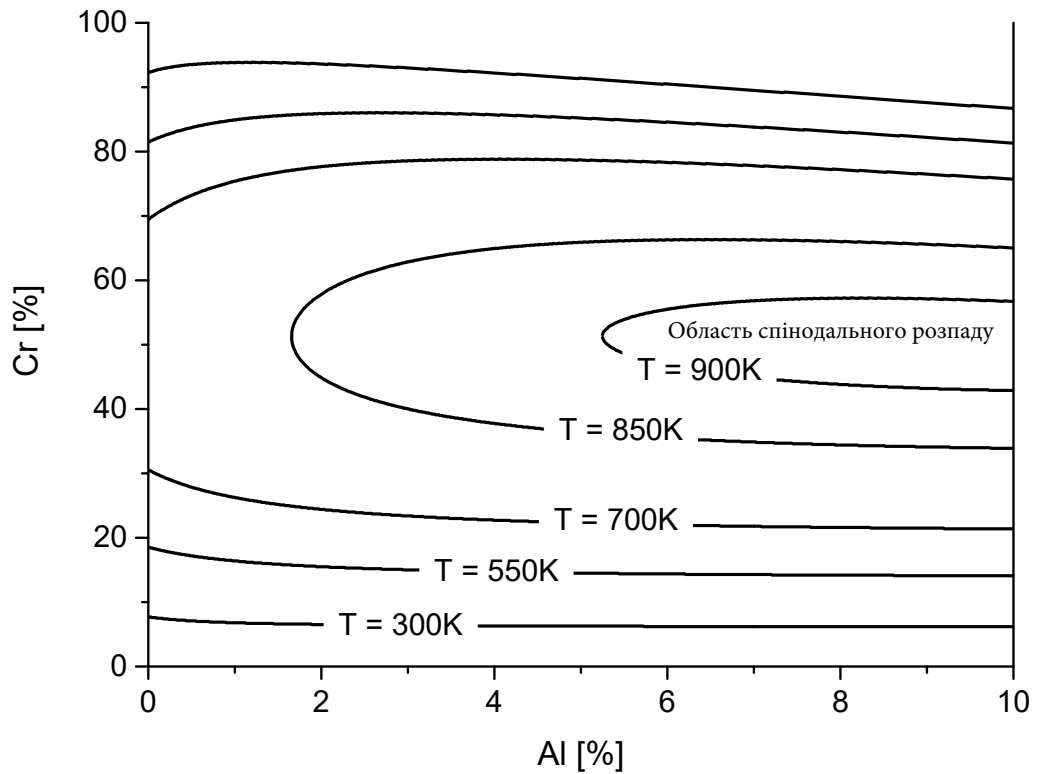


Рис. 3.4 – Фазова діаграма для сплаву $Fe - Cr - Al$ при різних значеннях температури відпалу

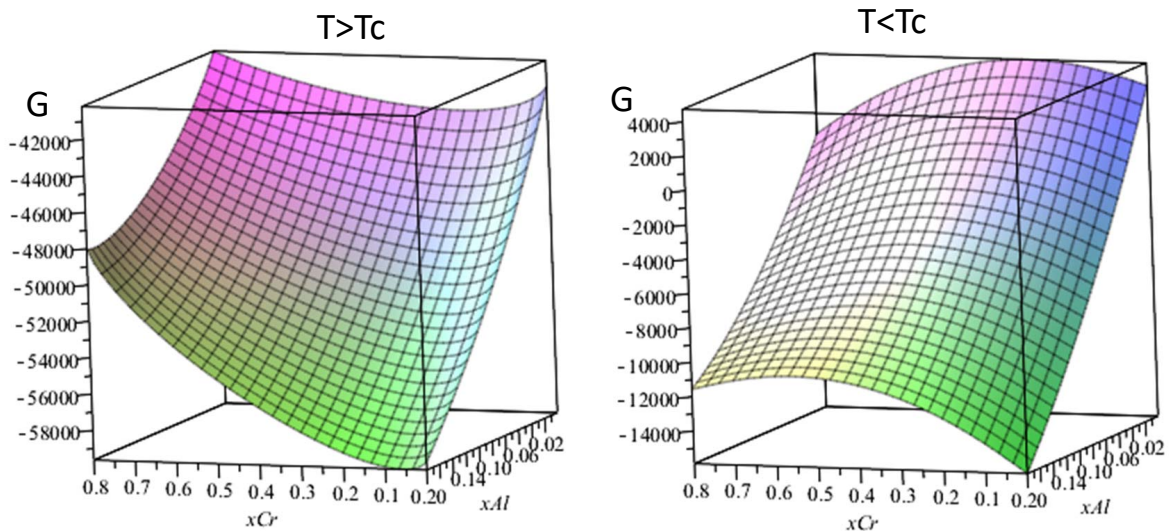


Рис. 3.5 – Вигляд термодинамічного потенціалу $G(x_{Cr}, x_{Al})$ при високих (в області однорідних станів) та низьких температурах (в області двофазних станів) з урахуванням $x_{Fe} = 1 - x_{Cr} - x_{Al}$

значеннях концентрації хрому.

З рис.3.2 видно, що всередині обмеженої області на діаграмі рис.3.3 маємо $\lambda_1(k) > 0$ при $k \in (0, k_c]$ та $\lambda_2(k) < 0$ для всіх $k \in (0, \pi]$, а отже будуть

реалізовуватися процеси фазового розшарування.

На рис.3.4 наведено фазову діаграму реалізації процесів фазового розшарування (всередині обмеженої області) як залежність концентрації хрому від концентрації алюмінію в сплаві при різних значеннях температури відпалу твердого розчину. З цієї діаграми добре видно, що у випадку завищених значень температури відпалу (див., наприклад, криву при $T = 850 \text{ K}$), коли в сплаві $Fe - Cr$ не можливе випадіння преципітатів, додавання алюмінію з концентрацією більше 2% індукує такі процеси.

Загальний вигляд потенціалу вільної енергії зображено на рис.3.5 при різних температурах, де враховано закон збереження та виражено концентрацію заліза через концентрацію домішок $x_{Fe} = 1 - x_{Cr} - x_{Al}$. При високих температурах в області однорідних станів цей потенціал має один мінімум, що відповідає фазі твердого розчину, а при низьких температурах у ньому присутні два мінімуми по концентрації хрому. Тобто при низьких температурах відбувається фазове розшарування з утворенням двох фаз: одна фаза збіднена на хром, а інша – збагачена на хром. Збіднена на хром фаза містить більше заліза як базового елементу для сплаву, ніж збагачена. Тому фаза збіднена на хром фаза утворює основну матрицю і є матричною, натомість збагачена на хром фаза утворює виділення (преципітати) хрому.

РОЗДІЛ 4

СТВОРЕННЯ РОЗРАХУНКОВОЇ ПРОГРАМИ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ

4.1. Числовий розв'язувач рівнянь Кана-Хільярда методом Фур'є

Моделювання виконується за допомогою напівнеявного Фур'є-спектрального методу для розв'язування часовозалежних рівнянь типу Гінзбурга-Ландау [12]. Існує багато переваг при маніпулюванні рівнянь фазового поля в просторі Фур'є. Однією з привабливих особливостей є те, що неявне рішення диференціального рівняння можна спростити в просторі Фур'є як операцію ділення замість інверсії матриці в реальному просторі. Існує багато кодів швидкого перетворення Фур'є, наприклад, пакет FFTW, розроблений в МІТ (Массачусетський технологічний інститут). Ці методи існують у стандартному наборі для пакету MATLAB.

Використання методу Фур'є ґрунтується на застосуванні перетворенні Фур'є для поля концентрації та похідної від термодинамічного потенціалу. Оскільки система розглядається у двовимірному просторі з $\mathbf{r} = \{x, y\}$, то у просторі Фур'є, використовується вектор хвильових чисел \mathbf{k} . Тоді маємо такі визначення:

Хвильовий вектор: $\mathbf{k} = \{k_x, k_y\}$,

Модуль хвильового числа: $k \equiv \sqrt{|\mathbf{k}^2|} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$

Набір значень хвильових векторів:

$$\{k_{x,y}^n\}_{n=0}^N = -\frac{\pi}{N}n, \dots, +\frac{\pi}{N}n, \quad n = 0, \dots, N = 2^m, \quad m \geq 8.$$

Тут N – кількість хвильових векторів у кожному напрямку x , або y , які приймаються однаковими. Особливість вибору значень N у вигляді $N = 2^m$ пов'язується із особливостями використання процедури швидкого перетворення Фур'є FFTW. Ця кількість відповідає кількості комірок на які розбивається двовимірний простір.

У загальному випадку для поля концентрації $x_\alpha(\mathbf{r}, t)$ у реальному \mathbf{r} -просторі маємо пряме $\mathbb{F}[x_\alpha(\mathbf{r}, t)] \equiv \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}$ та зворотне $x_\alpha(\mathbf{r}, t) = \mathbb{F}^{-1}[\{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}]$ пере-

творення Фур'є :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbb{F}[x_\alpha(\mathbf{r}, t)] \equiv \{x(t)\}_{\mathbf{k}} = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \\ \quad = \iint_{-\infty}^{+\infty} x(\{x, y\}, t) e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy \\ \mathbb{F}^{-1}[\{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}] \equiv x_\alpha(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k} = \\ \quad = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \iint_{-\infty}^{+\infty} x(\{k_x, k_y\}, t) e^{i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y \end{array} \right. \quad (4.1)$$

Аналогічним чином використовується Фур'є-перетворення для похідних від термодинамічного потенціалу

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbb{F}\left[\frac{\partial G}{\partial x_\alpha}\right] \equiv \left\{\frac{\partial G}{\partial x_\alpha}\right\}_{\mathbf{k}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial G}{\partial x_\alpha} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \\ \quad = \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial G}{\partial x_\alpha} e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy \\ \mathbb{F}^{-1}\left[\left\{\frac{\partial G}{\partial x_\alpha}\right\}_{\mathbf{k}}\right] \equiv \frac{\partial G}{\partial x_\alpha} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{\frac{\partial G}{\partial x_\alpha}\right\}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k} = \\ \quad = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial G}{\partial x_\alpha} e^{i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y \end{array} \right. \quad (4.2)$$

При розгляді похідної від будь-якої функції $f(x)$ в одновимірному просторі Фур'є вона може бути оброблена так:

$$f'(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} (f(k) e^{ikx}) \frac{dk}{2\pi} = \int_{-\infty}^{+\infty} ik f(k) e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} = \mathbb{F}^{-1}(ik\{f\}_k) \quad (4.3)$$

Для двовимірного простору, у загальному випадку отримуємо такі похідні:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial x_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}}{\partial t} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} = \mathbb{F}^{-1} \left(\frac{\partial \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}}{\partial t} \right); \\
\nabla x_\alpha(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int_{-\infty}^{+\infty} \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} i\mathbf{k} \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} = \mathbb{F}^{-1} (i\mathbf{k} \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}); \\
\nabla^2 x_\alpha(\mathbf{r}, t) &= \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} = - \int_{-\infty}^{+\infty} k^2 \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} = \mathbb{F}^{-1} (-k^2 \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}); \\
\nabla \frac{\partial G}{\partial x_\alpha} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\partial G}{\partial x_\alpha} \right\}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} i\mathbf{k} \left\{ \frac{\partial G}{\partial x_\alpha} \right\}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} = \mathbb{F}^{-1} \left(i\mathbf{k} \left\{ \frac{\partial G}{\partial x_\alpha} \right\}_{\mathbf{k}} \right)
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Таким чином Фур'є образ від варіаційної похідної термодинамічного потенціалу буде таким

$$\frac{\delta \mathcal{G}(\{x_\alpha\})}{\delta x_\alpha} - \kappa_\alpha \nabla^2 x_\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left\{ \frac{\partial G}{\partial x_\alpha} \right\}_{\mathbf{k}} + k^2 \kappa_\alpha \{x\}_{\mathbf{k}} \right] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2}. \tag{4.5}$$

Розглянемо далі найпростіший випадок застосування таких перетворень коли рухливості $M_{\alpha,\beta}$ є сталими величинами, тобто таким, визначаються через середні (початкові) концентрації елементів $x_{Cr}(\mathbf{r}, 0) = \bar{x}_{Cr}$, $x_{Al}(\mathbf{r}, 0) = \bar{x}_{Al}$, $x_{Fe}(\mathbf{r}, 0) \equiv \bar{x}_{Fe} = 1 - \bar{x}_{Cr} - \bar{x}_{Al}$. Тоді замість функцій $M_{Cr,Cr}(x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Al})$, $M_{Al,Al}(x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Al})$, $M_{Cr,Al}(x_{Fe}, x_{Cr}, x_{Al})$ використовуємо константи

$$\begin{aligned}
\bar{M}_{Cr,Cr} &= \bar{x}_{Cr} \left[(1 - \bar{x}_{Cr})^2 M_{Cr} + \bar{x}_{Cr} \bar{x}_{Al} M_{Al} + \bar{x}_{Cr} \bar{x}_{Fe} M_{Fe} \right], \\
\bar{M}_{Al,Al} &= \bar{x}_{Al} \left[(1 - \bar{x}_{Al})^2 M_{Al} + \bar{x}_{Al} \bar{x}_{Fe} M_{Fe} + \bar{x}_{Al} \bar{x}_{Cr} M_{Cr} \right], \\
\bar{M}_{Cr,Al} &= \bar{x}_{Cr} \bar{x}_{Al} \left[\bar{x}_{Fe} M_{Fe} - (1 - \bar{x}_{Cr}) M_{Cr} - (1 - \bar{x}_{Al}) M_{Al} \right].
\end{aligned} \tag{4.6}$$

У такому разі, рівняння Кана-Хільярда у прямому просторі матимуть

спрощений вигляд

$$\begin{aligned}\partial_t x_{Cr} &= \nabla^2 \left[\overline{M}_{Cr,Cr} \left(\frac{\partial G}{\partial x_{Cr}} - \kappa_{Cr} \nabla^2 x_{Cr} \right) + \overline{M}_{CrAl} \left(\frac{\partial G}{\partial x_{Al}} - \kappa_{Al} \nabla^2 x_{Al} \right) \right], \\ \partial_t x_{Al} &= \nabla^2 \left[\overline{M}_{AlAl} \left(\frac{\partial G}{\partial x_{Al}} - \kappa_{Al} \nabla^2 x_{Al} \right) + \overline{M}_{CrAl} \left(\frac{\partial G}{\partial x_{Cr}} - \kappa_{Cr} \nabla^2 x_{Cr} \right) \right]\end{aligned}\quad (4.7)$$

Підставляючи в ці рівняння визначення (4.4) замість (4.7) приходимо до еволюційних рівнянь у оберненому просторі Фур'є у вигляді:

$$\begin{aligned}\partial_t \{x_{Cr}\}_{\mathbf{k}} &= -k^2 \left[\overline{M}_{Cr,Cr} \left(\left\{ \frac{\partial G}{\partial x_{Cr}} \right\}_{\mathbf{k}} + k^2 \kappa_{Cr} \{x_{Cr}\}_{\mathbf{k}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \overline{M}_{CrAl} \left(\left\{ \frac{\partial G}{\partial x_{Al}} \right\}_{\mathbf{k}} + k^2 \kappa_{Al} \{x_{Al}\}_{\mathbf{k}} \right) \right], \\ \partial_t \{x_{Al}\}_{\mathbf{k}} &= -k^2 \left[\overline{M}_{AlAl} \left(\left\{ \frac{\partial G}{\partial x_{Al}} \right\}_{\mathbf{k}} + k^2 \kappa_{Al} \{x_{Al}\}_{\mathbf{k}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \overline{M}_{CrAl} \left(\left\{ \frac{\partial G}{\partial x_{Cr}} \right\}_{\mathbf{k}} + k^2 \kappa_{Cr} \{x_{Cr}\}_{\mathbf{k}} \right) \right].\end{aligned}\quad (4.8)$$

Оскільки для досліджуваної далі трикомпонентної системи рухливість є залежною від концентрацій, то метод Фур'є має включати цю особливість. У такому разі Фур'є-форма еволюційних рівнянь для нашої системи може бути подана у вигляді:

$$\begin{aligned}\partial_t \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}} &= i\mathbf{k} \cdot \left\{ M_{\alpha,\alpha}|_{\mathbf{r}} \left[i\mathbf{k} \left(\left\{ \frac{\partial G(\{x_\alpha\})}{\partial x_\alpha} \right\}_{\mathbf{k}} + \kappa_A k^2 \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}} \right) \right]_{\mathbf{r}} \right. \\ &\quad \left. + M_{\alpha,\beta}|_{\mathbf{r}} \left[i\mathbf{k} \left(\left\{ \frac{\partial G(\{x_\alpha\})}{\partial x_\beta} \right\}_{\mathbf{k}} + \kappa_B k^2 \{x_\beta(t)\}_{\mathbf{k}} \right) \right]_{\mathbf{r}} \right\}_{\mathbf{k}}.\end{aligned}\quad (4.9)$$

Тут $[\]_{\mathbf{r}}$ являє собою обернене перетворення Фур'є з простору Фур'є до реального простору. У цьому підході процедура обчислень полягає в наступному:

- 1 Обчислення похідних $\partial G/\partial x_\alpha$ в реальному просторі для кожної точки обчислювальної сітки;
- 2 Перетворення цих похідних та всіх необхідних полів x_α до \mathbf{k} -простору, використовуючи швидке перетворення Фур'є;
- 3 Обчислення в Фур'є-просторі добутків $i\mathbf{k} (\{ \partial G/\partial x_\alpha \}_{\mathbf{k}} + \kappa k^2 \{x_\alpha\}_{\mathbf{k}})$;

- 4 Перетворення отриманих результатів назад до реального простору, використовуючи зворотнє перетворення Фур'є;
- 5 Обчислення добутоків типу $M_{\alpha,\beta}|_{\mathbf{r}}[\cdots]_{\mathbf{r}}$ в реальному просторі;
- 6 Перетворення суми цих добутоків до \mathbf{k} -простору, використовуючи швидке перетворення Фур'є;
- 7 Обчислення в просторі Фур'є добутоків типу $i\mathbf{k}\{\cdots\}_{\mathbf{k}}$.

Тут слід враховувати, що у просторі Фур'є всі величини мають як реальну, так і уявну частини: $x = \Re(x) + i\Im(x)$. Отже, беручи добуток ikx , отримуємо: $y = ikx = ik\Re(x) - k\Im(x)$. Для результату y маємо: $y = \Re(y) + \Im y$, де $\Re(y) = -k\Im(x)$ і $\Im(y) = k\Re(x)$. Цей метод значно прискорює обчислювальний процес.

4.2. Алгоритм моделювання

Для числового розв'язання системи рівнянь (4.8) було застосовано метод Ейлера. Ця система рівнянь є системою звичайних диференціальних рівнянь першого порядку за часом. У рамках підходу Ейлера перша похідна за часом $\partial_t\{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}$ подається як різниця значень $\{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}$ за інтервал часу $\Delta t \rightarrow 0$ відповідно до визначення похідної у часі. Таким чином розглядаючи дискретний час із кроком Δt для часової похідної маємо:

$$\partial_t\{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\{x_\alpha(t + \Delta t)\}_{\mathbf{k}} - \{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}}}{\Delta t}. \quad (4.10)$$

Розбиваючи весь часовий інтервал на M кроків довжиною Δt , так що повний час моделювання $t = M\Delta t$ та уводячи позначення

$$\{x_\alpha^m\}_{\mathbf{k}} = \{x_\alpha(t_m)\}_{\mathbf{k}}, \quad \{x_\alpha^{m+1}\}_{\mathbf{k}} = \{x_\alpha(t_m + \Delta t)\}_{\mathbf{k}}, \quad m = 0, \dots, M, \quad (4.11)$$

для похідної у часі використовуємо дискретну форму

$$\partial_t\{x_\alpha(t)\}_{\mathbf{k}} \approx \frac{\{x_\alpha^{m+1}\}_{\mathbf{k}} - \{x_\alpha^m\}_{\mathbf{k}}}{\Delta t}. \quad (4.12)$$

Тут m нумерує крок за часом.

У такому разі у дискретному часі рівняння (4.8) набирають вигляду

$$\begin{aligned} \{x_{Cr}^{m+1}\}_{\mathbf{k}} &= \{x_{Cr}^m\}_{\mathbf{k}} - \Delta tk^2 \left[\overline{M}_{CrCr} \left\{ \frac{\partial G^m}{\partial x_{Cr}} \right\}_{\mathbf{k}} + \overline{M}_{CrAl} \left\{ \frac{\partial G^m}{\partial x_{Al}} \right\}_{\mathbf{k}} \right. \\ &\quad \left. + k^2 (\overline{M}_{CrCr} \kappa_{Cr} \{x_{Cr}^m\} + \overline{M}_{CrAl} \kappa_{Al} \{x_{Al}^m\}_{\mathbf{k}}) \right], \\ \{x_{Al}^{m+1}\}_{\mathbf{k}} &= \{x_{Al}^m\}_{\mathbf{k}} - \Delta tk^2 \left[\overline{M}_{AlAl} \left\{ \frac{\partial G}{\partial x_{Al}} \right\}_{\mathbf{k}}^m + \overline{M}_{CrAl} \left\{ \frac{\partial G}{\partial x_{Cr}} \right\}_{\mathbf{k}}^m \right. \\ &\quad \left. + k^2 (\overline{M}_{AlAl} \kappa_{Al} \{x_{Al}^m\}_{\mathbf{k}} + \overline{M}_{CrAl} \kappa_{Cr} \{x_{Cr}^m\}_{\mathbf{k}}) \right]. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Таким чином, весь розрахунок еволюції системи відбувається у дискретному часі у просторі Фур'є. Для виведення результату про розподіл концентрації полів у поточний або заданий момент часу використовується обернене перетворення. Потім проводиться пряме перетворення і розрахунки продовжуються у просторі Фур'є.

4.3. Умови моделювання

Для проведення моделювання просторова координата вимірювалася в одиницях усередненого параметра грати a . Тобто використовувалася знерозмірені координати $\mathbf{r}' = \mathbf{r}/a$. При цьому обчислення проводилися у знерозміреному часі $t' = ta^2/D_{Al}$.

Умови моделювання були такими.

Метод моделювання Було використано типовий підхід моделювання системи у просторі, який полягає у поданні вихідної системи у площині. Її було подано на квадратній гратці розміром $L \times L$, яку було поділено на $N \times N$ комірок розміром $\ell = a$, так що $L = N\ell$. Таким чином поле концентрації із континуального ставало дискретним у просторі і подавалося у вигляді матриці: $c_\alpha(\mathbf{r}, t) = c_\alpha(x, y, t) = c_\alpha^{i,j}(t)$, де $i, j = 1, \dots, N$ подають положення за координатами $x, y, r = \sqrt{x^2 + y^2}$. При моделюванні використано неявний спектральний метод Фур'є для моделювання системи у просторі [12] та застосовано метод Ейлера для числового

розв'язання еволюційних рівнянь. Крок за знерозміреним часом було обрано $\Delta t' = 0.00001$.

Початкові умови Початковою умовою для моделювання було обрано однорідний твердий розчин, тобто повністю перемішаний стан, коли випадковим чином було розкидано концентрації всіх елементів спалву. Він був сформований генерацією випадковим чином концентрацій всіх елементів в околі наперед заданих значень концентрацій \bar{x}_α при врахуванні закону збереження маси, тобто $\bar{x}_{Fe} + \bar{x}_{Cr} + \bar{x}_{Al} = 1$. Генерування випадкових чисел для початкових значень концентрацій проводилося відповідно до середнього значення кожної з концентрацій з наперед обраним \bar{x}_α .

Граничні умови Граничні умови було обрано періодичними для моделювання нескінченної системи: значення концентрацій на нижньому краю площини вважалися такими, що дорівнювали значенням на нижньому краю, значення на лівому краю дорівнювали значенням на правому краю: $x_\alpha(0, t) = x_\alpha(L, t)$.

4.4. Опис під-програм для моделювання

Для виконання завдання по моделюванню методом Ейлера-Фур'є було використано у якості основи запропонований пакет програм на MATLAB з книги [12] для моделювання подвійних та багатокомпонентних сплавів. У пакеті MATLAB існують вже розроблені функції `fft2(A)` та `real(ifft2(Ak))`, що дозволяють проводити пряме та зворотне перетворення Фур'є. Тут A – масив у прямому просторі Ak – його перетворення Фур'є, що теж є масивом. Створення перетворення Фур'є є таким: $Ak = \text{fft2}(A)$, а зворотне перетворення є таким: $A = \text{real}(\text{ifft2}(Ak))$. Таким чином застосування цих двох функцій дозволяє отримати перетворення Фур'є не тільки полів концентрацій, але й похідних від термодинамічного потенціалу. Рухливості $M_{Cr,Cr}$, $M_{Cr,Al}$ та $M_{Al,Al}$ приймалися сталими.

Схематичний алгоритм програми зображено на рис.4.1.



Рис. 4.1 – Схематичне зображення алгоритму моделювання

Програмна реалізація включала основний файл `main-fft.m`. В ньому проводилися основні обчислення на двовимірній ґратці. Також було створено такі функції

- `prepare-fft.m` – задає значення хвильових векторів. Відповідний лістинг є таким:

```

1 function [ kx,ky,k2,k4] = prepare_fft(Nx,Ny,dx,dy)
2 format long;
3
4     Nx21 = Nx/2 + 1;
5     Ny21 = Ny/2 + 1;
6     Nx2 = Nx+2;
7     Ny2 = Ny+2;
  
```

```

8   delkx = (2.0*pi)/(Nx*dx);
9   delky = (2.0*pi)/(Ny*dy);
10  for i=1:Nx21
11      fk1=(i-1)*delkx;
12      kx(i)=fk1;
13      kx(Nx2-i)=-fk1;
14  end
15
16  for j=1:Ny21
17      fk2 = (j-1)*delky;
18      ky(j) = fk2;
19      ky(Ny2-j) = -fk2;
20  end
21  for i=1:Nx
22      for j=1:Ny
23          k2(i,j) = kx(i)^2+ky(j)^2;
24      end
25  end
26  k4 = k2.^2;
27 end

```

Лістинг 1 – prepare-fft.m

- `micro-ch-pre.m` – задає масиви початкові значення концентрацій $x_{Cr}(0, \mathbf{r})$ та $x_{Al}(0, \mathbf{r})$ у дискретному просторі. Відповідний лістинг є таким:

```

1 function [ con ] = micro_ch_pre(Nx,Ny,c0,iflag)
2 format long;
3 NxNy = Nx*Ny;
4 noise = 0.02;
5 if(iflag == 1)
6     for i=1:Nx
7         for j=1:Ny
8             con(i,j)=c0 + noise*(0.5-rand);
9         end
10    end
11 else
12    con=zeros(NxNy,1);
13    for i=1:Nx
14        for j=1:Ny
15            ii=(i-1)*Nx+j;
16            con(ii)=c0 + noise*(0.5-rand);
17        end
18    end
19 end %if
20 end

```

Лістинг 2 – micro-ch-pre.m

- `free-energCr-fft.m` – задає масив похідних від вільної енергії по концентрації x_{Cr} . Відповідний лістинг є таким:

```

1
2 function [dfdconCr]=free_energCr_fft(Nx,Ny,conCr,conAl,temp)
3 format long;
4 %%%%% Model 1%%%%%%%%%%%%
5     R=8.31;
6     T=temp;
7     G0Fe = 1225.7 + 124.134*T - 23.5143*T*log(T) - 4.39752E-3*T*T
8           - 5.89269E-8*T*T*T + 77358.5/T;
9     G0Cr = -8856.94 + 157.48*T - 26.908*T*log(T) + 1.89435E-3*T*T
10          - 1.47721E-6*T*T*T + 139250.0/T;
11     G0Al = -1193.24 + 218.235446*T - 38.5844296*T*log(T) + 0.018531982*T
12          *T
13           - 5.764227E-6*T*T*T + 74092.0/T;
14     L0FeCr = 20500.0 - 9.68*T;
15     L0CrAl = - 54900.0 + 10.0*T;
16     L0FeAl = -122452.9 + 31.6455*T;
17     x = conCr;
18     y = conAl;
19     z = 1-conCr-conAl;
20     dfdconCr = G0Cr - G0Fe + (1.0 - y - x)*L0FeCr - x*L0FeCr + y*L0CrAl - y
21              *L0FeAl
22              + R*T*(log(x) - log(1.0 - y - x));
23 %%%%%%%%%%%%%%%
24 end

```

Лістинг 3 – `free-energCr-fft.m`

- `free-energAl-fft.m` – задає масив похідних від вільної енергії по концентрації x_{Al} . Відповідний лістинг є таким:

```

1
2 function [dfdconAl]=free_energAl_fft(Nx,Ny,conCr,conAl,temp)
3 format long;
4 %%%%% Model 1%%%%%%%%%%%%
5     R=8.31;
6     T=temp;
7     G0Fe = 1225.7 + 124.134*T - 23.5143*T*log(T) - 4.39752E-3*T*T
8           - 5.89269E-8*T*T*T + 77358.5/T;
9     G0Cr = -8856.94 + 157.48*T - 26.908*T*log(T) + 1.89435E-3*T*T
10          - 1.47721E-6*T*T*T + 139250.0/T;
11     G0Al = -1193.24 + 218.235446*T - 38.5844296*T*log(T) + 0.018531982*T
12          *T
13           - 5.764227E-6*T*T*T + 74092.0/T;
14     L0FeCr = 20500.0 - 9.68*T;
15     L0CrAl = - 54900.0 + 10.0*T;

```



```

15  LOfeAl = -122452.9 + 31.6455*T;
16  x = conCr;
17  y = conAl;
18  z = 1-conCr-conAl;
19  dfdconAl = GOAl - GOfе - x*LOFeCr + x*LOCrAl + (1.0 - y - x)*LOFeAl -
    y*LOFeAl
20      + R*T*(log(y) - log(1.0 - y - x));
21  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
22  end

```

Лістинг 4 – free-energAl-fft.m

- `write-vtk-grid-Cr.m` – записує значення концентрації x_{Cr} у *.vtk-файл, для подальшої його обробки в програмі PARAVIEW;
- `write-vtk-grid-Al.m` – записує значення концентрації x_{Al} у *.vtk-файл, для подальшої його обробки в програмі PARAVIEW. Відповідний лістинг є таким:

```

1  function [ ] = write_vtk_grid_Cr(nx,ny,dx,dy,istep,data1)
2  format long
3  fname = sprintf('timeCr_%d.vtk',istep);
4  out = fopen(fname,'w');
5  nz=1;
6  npoin =nx*ny*nz;
7  % start writing ASCII VTK file:
8  % header of VTK file
9  fprintf(out,'# vtk DataFile Version 2.0\n');
10 fprintf(out,'time_10.vtk\n');
11 fprintf(out,'ASCII\n');
12 fprintf(out,'DATASET STRUCTURED_GRID\n');
13 %--- coords of grid points:
14 fprintf(out,'DIMENSIONS %5d %5d %5d\n',nx,ny,nz);
15 fprintf(out,'POINTS %7d float\n',npoin);
16 for i = 1:nx
17     for j = 1:ny
18         x =(i-1)*dx;
19         y =(j-1)*dy;
20         z = 0.0;
21         fprintf(out, '%14.6e %14.6e%14.6e\n',x,y,z);
22     end
23 end
24 %--- write grid point values:
25     fprintf(out,'POINT_DATA %5d\n',npoin);
26     fprintf(out,'SCALARS CON float 1\n');
27     fprintf(out,'LOOKUP_TABLE default\n');
28     for i = 1:nx
29         for j = 1:ny

```

```

30         ii=(i-1)*nx+j;
31         fprintf(out, '%14.6e\n', data1(i,j));
32     end
33 end
34 fclose(out);
35 end

```

Лістинг 5 – write-vtk-grid-Cr.m

Повні лістинги програм наведено у Додатку.

4.5. Опис алгоритму роботи основної програми моделювання

В основній програмі `main-fft.m` на початку задаються основні параметри та визначаються імена файлів для виведення. Потім відбувається створення масивів концентрацій хрому та алюмінію як початкової (вихідної) конфігурації — початкові умови однорідного стану із рівномірним розподілом в околі заданих середніх значень. Відповідний елемент коду основної програми є таким:

```

1  %%% INITIAL CONCENTRATIONS
2  x =0.3; y=0.10; z=1-x-y;
3  TK = 650.0;          %%% TEMPERATURE
4  outfile = sprintf('Cr-in-Fe-%dCr-%dAl_T%d.gif',x*100,y*100,TK);
5  outfileDisp = sprintf('disp(t)Fe-%dCr-%dAl_T%d.dat',x*100,y*100,TK);
6  out2=fopen(outfileDisp, 'w');
7  %%% DIFFUSION COEFFICIENTS
8  DFe=2.8E-4*exp(-251000/R/TK);
9  DCr=3.7E-3*exp(-267000/R/TK);
10 DA1=5.2E-4*exp(-246000/R/TK);
11 %%% MOBILITIES
12 mobCrCr=x*((1.0 - x)*(1.0 - x)*DCr + x*z*DFe + y*x*DA1)/DA1;
13 mobAlAl=y*((1.0 - y)*(1.0 - y)*DA1 + y*z*DFe + y*x*DCr)/DA1;
14 mobCrAl=x*y*(z*DFe - (1.0 - x)*DCr - (1.0 - y)*DA1)/DA1;
15 %%% CREATING ARRAYS IN REAL SPACE
16 [conCr]= micro_ch_pre(Nx,Ny,x,iflag);
17 [conAl]= micro_ch_pre(Nx,Ny,y,iflag);

```

Далі проводиться генерування хвильових векторів.

```

1  %%% PREPARATION OF FFT
2  [kx,ky,k2,k4] = prepare_fft(Nx,Ny,dx,dy);
3  %%% TIME STEPS LOOP

```

У подальшому відкривається цикл за часом, у якому відбувається генерування Фур'є перетворень для концентрацій хрому та алюмінію і похідних від термодинамічних потенціалів. Відповідний елемент коду є таким:

```

1 for istep=1:nstep
2     ttime = ttime+dttime;
3     %% MAKE FFT OF CONCENTRATION ARRAYS
4     conCrk= fft2(conCr);
5     conAlk= fft2(conAl);
6     %% MAKE ARRAYS FOR DERIVATIVES OF THERM.POTENTIALS
7     [dGdconCr]=free_energCr_fft(Nx,Ny,conCr,conAl,TK);
8     [dGdconAl]=free_energAl_fft(Nx,Ny,conCr,conAl,TK);
9     %% MAKE FFT OF DERIVATIVES OF THERM.POTENTIALS
10    dGdconCrk = fft2(dGdconCr);
11    dGdconAlk = fft2(dGdconAl);
12    .....

```

Після отримання відповідних перетворень у цьому цикелі реалізується метод Ейлера для обчислення поточних значень Фур'є компонент концентрацій. Відповідний елемент коду для хрому є таким:

```

1 %% EULER METHOD
2 conCrk=conCrk+dttime*(mobCrCr*k2.*dGdconCrk+mobCrAl*k2.*dGdconAlk+mobCrCr*
   grad_coef*k4*conCrk+mobCrAl*grad_coef*k4*conAlk)

```

Отримання значень концентрацій у реальному (прямому) просторі відбувається за рахунок виконання обернених Фур'є перетворень у такий спосіб:

```

1 %%OBTAINING CONCENTRATION IN REAL SPACE
2 conCr=real(iff22(conCrk));
3 conAl=real(iff22(conAlk));

```

У подальшому відбувається перевірка отриманих даних на мінімальне/максимальне значення аби уникнути розбіжності алгоритму. Перевірка реалізовано стандартним чином:

```

1 %% CHECK MIN/MAX VALUES FOR CR
2 inrange =(conCr >= 0.999);
3 conCr(inrange) = 0.999;
4 inrange =(conCr < 0.001);
5 conCr(inrange) = 0.001;
6 %% CHECK MIN/MAX VALUES FOR AL
7 inrange =(conAl >= 0.999);
8 conAl(inrange) = 0.999;
9 inrange =(conAl < 0.001);
10 conAl(inrange) = 0.001;

```

Обчислення дисперсій та організація виведення даних у файли реалізовано таким кодом:

```

1  if((mod(istep,nprint)== 0) || (istep==1))
2      fprintf('done step : %5d\n',istep);
3      %fname = sprintf('time_%d.dat',istep); out1 = fopen(fname,'w');
4      sumCr=0; sumAl=0;
5      for i=1:Nx
6          for j=1:Ny
7              %%% WRITE CONCENTRATION OF CR INTO FILE
8              %fprintf(out1,'%d %d %14.6e\n',i,j,conCr(i,j));
9              %%% COMPUTE DISPERSIONS
10             sumCr=sumCr+(x-conCr(i,j))*(x-conCr(i,j));
11             sumAl=sumAl+(y-conAl(i,j))*(y-conAl(i,j));
12         end;
13     end;
14     % fclose(out1);
15     dispersionCr=sumCr/Nx/Ny;
16     dispersionAl=sumAl/Nx/Ny;
17     %%% OUTPUT INTO VTK FILES
18     %%% to write into files uncomment next 2 lines
19     % write_vtk_grid_Cr(Nx,Ny,dx,dy,istep,conCr);
20     % write_vtk_grid_Al(Nx,Ny,dx,dy,istep,conAl);

```

У основній програмі передбачено виведення карти поточних значень концентрації хрому/алюмінію на екран із використанням кубічної апроксимації таким кодом:

```

1      hold off
2      [X0,Y0] = meshgrid(1:Nx,1:Ny);
3      [X1,Y1] = meshgrid(1:0.1:Nx);
4      Z1 = interp2(X0,Y0,conCr,X1,Y1,'cubic');
5      SF=surf(X1,Y1,Z1);
6      colormap jet;%hsv;
7      shading interp;
8      colorbar
9      axis([1 Nx 1 Ny])
10     view(0,90)
11     mktitle=sprintf('Fe-%dCr-%dAl при T=%dK', x*100, y*100, TK
12 );
13     title({'Динаміка випадіння преципітатів Cr: ',[mktitle]});
14     ylabel('$N_y$', 'interpreter', 'latex');
15     xlabel('$N_x$', 'interpreter', 'latex');
16     drawnow();
17     caxis([0 1]);
18     h = colorbar;
19     title(h, 'Концентрація Cr');

```

Елемент цього коду запозичено з репозиторію <https://www.mathworks.com> [13].

Також передбачено створення GIF файлів. GIF (від англ. Graphics Interchange

Format — «формат обміну зображеннями») — 8-бітний растровий графічний формат, що використовує до 256 чітких кольорів із 24-бітного діапазону RGB (Red/червоний, Green/зелений, Blue/синій). Цей формат зображень було розроблено компанією CompuServe у 1987 році, і з того часу набув широкої популярності у всесвітній павутині завдяки своїй відносній простоті та мобільності. Одними з головних особливостей формату є підтримка анімації та прозорості. Зображення у форматі GIF зберігається порядково, підтримується тільки формат з індексованою палітрою кольорів, яка може містити до 256 кольорів із 24-бітного діапазону RGB, хоча спочатку формат розроблявся тільки для підтримки 256-кольорової (8-бітної) палітри. Тому у розробленому коді за допомогою засобів MATLAB створюється `frame`-картинка, яка передається у змінну `im`, з якої створюються додаткові елементи для формування динамічної/анімаційної картинки. Це реалізовано у такий спосіб (на початку створюється перша картинка, до якої додаються решта):

```

1     frame = getframe(1);
2     im = frame2im(frame);
3     [imind,cm] = rgb2ind(im,256);
4     % On the first loop, create the file. In subsequent loops, append.
5     if istep==1
6         imwrite(imind,cm,outfile,'gif','DelayTime',0,'loopcount',inf);
7     else
8         imwrite(imind,cm,outfile,'gif','DelayTime',0,'writemode','append');
9     end

```

Елемент цього коду запозичений з репозиторію <https://www.mathworks.com> [13].

Побудова графіків часових залежностей концентрацій реалізовано наприкінці виконання програми. Спочатку відбувається читання даних з файлу, де в трьох колонках зберігається значення часу моделювання та дисперсій концентрацій двох елементів. Потім формується рисунок, на якому відображаються відповідні залежності. Рисунки можуть бути у форматі PNG (Portable Network Graphics) — растровий формат збереження графічної інформації, що використовує стиснення без втрат або PDF (Portable Document Format) — формат файлу, створений і підтримуваний компанією Adobe Systems, для представлення двовимірних документів у незалежному від пристрою виведення та роздільної здатності вигляд. Відповідний код є таким:

```
1 M=dlmread('time_dispersions.dat');
2 x=M(:,1);dispCr=M(:,2);dispAl=M(:,3);
3
4 figure
5 subplot(2,1,1)
6 plot(x,dispCr)
7 title('Еволюція дисперсії концентрації Cr ')
8 ylabel('$\langle\delta x_{Cr}\rangle^2\lrcorner$', 'interpreter', 'latex');
9 xlabel('Знерозмірений час') % x-axis label
10 saveas(gcf,'Cr-disp.png'); %% saveas(gcf,'Cr-disp.pdf')
11
12 subplot(2,1,2)
13 plot(x,dispAl)
14 title('Еволюція дисперсії концентрації Al ')
15 ylabel('$\langle\delta x_{Al}\rangle^2\lrcorner$', 'interpreter', 'latex');
16 xlabel('Знерозмірений час') % x-axis label
17 saveas(gcf,'Al-disp.png'); %% saveas(gcf,'Al-disp.pdf');
```

РОЗДІЛ 5

РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ВИПАДІННЯ ПРЕЦИПІТАТІВ

Моделювання випадіння преципітатів α' -фази хрому проводилося для модельного сплаву $Fe - 30\%Cr - 5\%Al$, який відпалювався при температурі $T = 710\text{ K}$. Далі, базуючись на фазових діаграмах, отриманих при аналізі на стійкість було проведено аналіз динаміки зростання преципітатів α' -фази та проведено аналіз їх статистичних властивостей, таких як середній розмір, їх кількість та функції розподілу на різних моментах часу.

5.1. Динаміка випадіння преципітатів α' -фази хрому

Для аналізу динаміки утворення відкладень хрому та вивчення їх статистичних характеристик ми проведемо числову симуляцію на двовимірній квадратній сітці з лінійним розміром 128. Оскільки ми маємо справу з системою зі збереженою динамікою, середня концентрація кожного з елементів повинна залишатись рівною початковій. Зафіксуємо температуру процесу відпалювання за значенням $T = 710\text{ K}$ та концентрацію домішок $x_{Cr} = 0.3$ та $x_{Al} = 0.05$, розглядаючи сплав $Fe - 30\%Cr - 5\%Al$. Як початкові умови, обираємо гаусівський розподіл для кожного поля з малим значенням дисперсії відносно середнього значення, граничні умови є періодичними. Під час вивчення процесів розшарування головним показником їх виникнення є зростання дисперсії поля концентрації, визначеної у стандартний спосіб за формулою:

$$\langle(\delta x_\alpha)^2\rangle = \langle x_\alpha^2\rangle - \langle x_\alpha\rangle^2. \quad (5.1)$$

Ця величина відіграє роль параметра порядку у наступних процесах: якщо $\langle(\delta x_\alpha)^2\rangle$ з плином часу утворюються зони збагачення та виснаження в системі для концентрації відповідного елемента, тобто відбувається фазове розшарування. Залежності часу дисперсій полів концентрації хрому та алюмінію показані на рис.5.1. Із наведених залежностей дисперсій концентраційних полів від часу можна побачити, що після певного інкубаційного періоду ($t < t_c$)

обидва параметри порядку швидко зростають, що означає відбування процесів фазового розшарування, що задається випадінням преципітатів хрому. Після певного періоду, темп зростання параметрів порядку повільно зменшується і набуває квазі-стаціонарного значення — параметри порядку повільно збільшуються зі збільшенням часу теплової обробки. Тут нижня вісь відповідає безрозмірному часу; верхня вісь подає фізичний час у годинах. Ненульові значення параметра порядку для концентрації алюмінію вказують на впорядкованість концентрації алюмінію. Однак, абсолютні значення цих параметрів

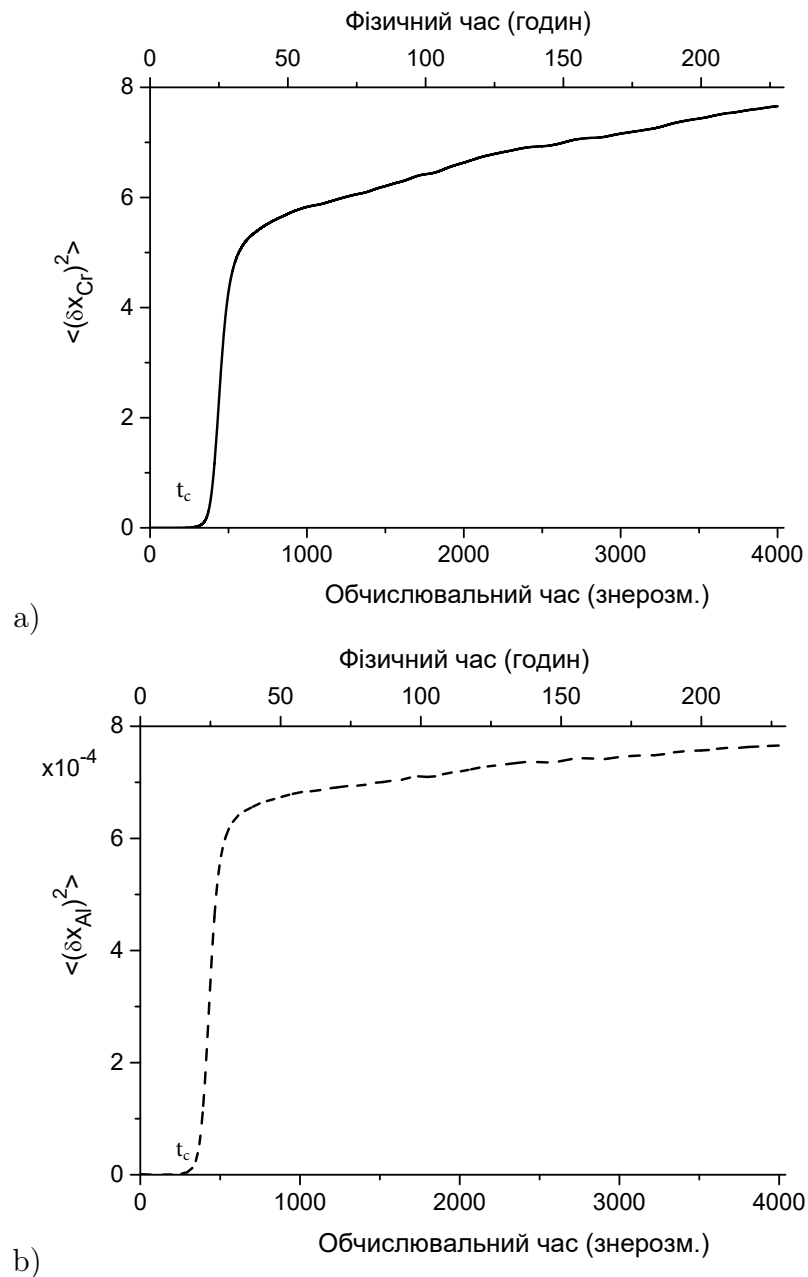


Рис. 5.1 – Еволюція дисперсій концентраційних полів хрому $\langle (\delta x_{Cr})^2 \rangle$ (а) та алюмінію $\langle (\delta x_{Al})^2 \rangle$ (б) у сплавi $Fe - 30\%Cr - 5\%Al$ при $T = 710 K$

порядку на порядок менші, ніж відповідні значення параметру порядку для концентрації хрому.

Для детального аналізу динаміки зміни концентрацій у сплаві під час термічної обробки, розглянемо знімки просторового розподілу концентрацій хрому та алюмінію в різні моменти часу на початкових етапах, що показано на рис.5.2. Тут показані концентрації обох елементів у відтінках сірого від білого (нуль) до чорного (максимальне значення концентрації відповідного елемента: 0,1 для алюмінію та 1 для хрому). Як можна побачити, з плином часу виділяються ділянки, які збагачені та зменшені у концентрації домішок відносно однорідного розподілу (тверде розчин). Таким чином, після 22 годин відпалу відбувається виділення хромових включень. У той же час, алюміній однорідно розподілений у матриці (поза включеннями). Кількість включень та їх розмір збільшується з часом. На цьому етапі всі утворені включення характеризуються майже однаковим розміром. З подальшим відпалом ці включення продовжують рости та взаємодіяти між собою. Детальне зображення еволюції мікроструктури на пізніших етапах представлено на рис. 5.3. Воно показує, що маленькі включення розчиняються, тоді як великі продовжують рости. Загальна кількість включень зменшується з часом, а дисперсія їх розмірів збільшується. Цей процес є нескінченним, оскільки обидва параметри порядку $\langle(\delta x_{Cr})^2\rangle$ та $\langle(\delta x_{Al})^2\rangle$ повільно зростають з часом.

Отже, зростання параметра порядку для поля концентрації алюмінію означає, що хромові відкладення не містять алюміній, який знаходиться у матричній фазі, тоді як алюміній однорідно розподілений у матриці.

5.2. Статистичний аналіз преципітатів

Статистичний аналіз преципітатів хрому полягав у визначенні середнього радіусу преципітатів та їх кількості у певний момент часу. Відомо, що середній радіус преципітату зростає за степеневим законом із часом із показником $1/3$. Окрім того важливим при цьому є встановлення закону розподілу преципітатів за розмірами. У такому дослідженні розподіл преципітатів за

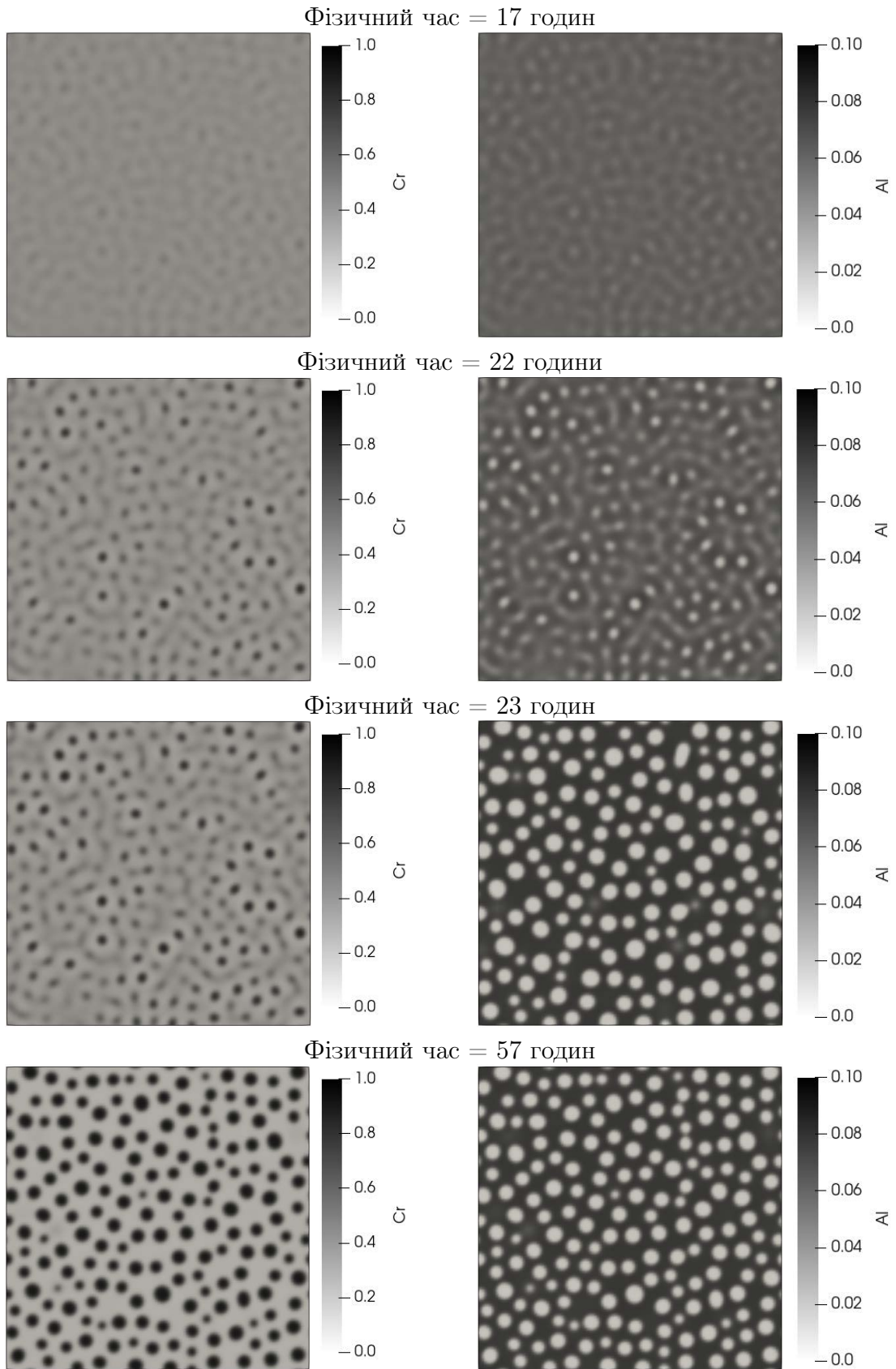


Рис. 5.2 – Ілюстрації еволюції просторового розподілу хрому (ліворуч) та алюмінію (праворуч) у сплаві $Fe - 30\%Cr - 5\%Al$ при $T = 710\text{ K}$ на стадії формування преципітатів

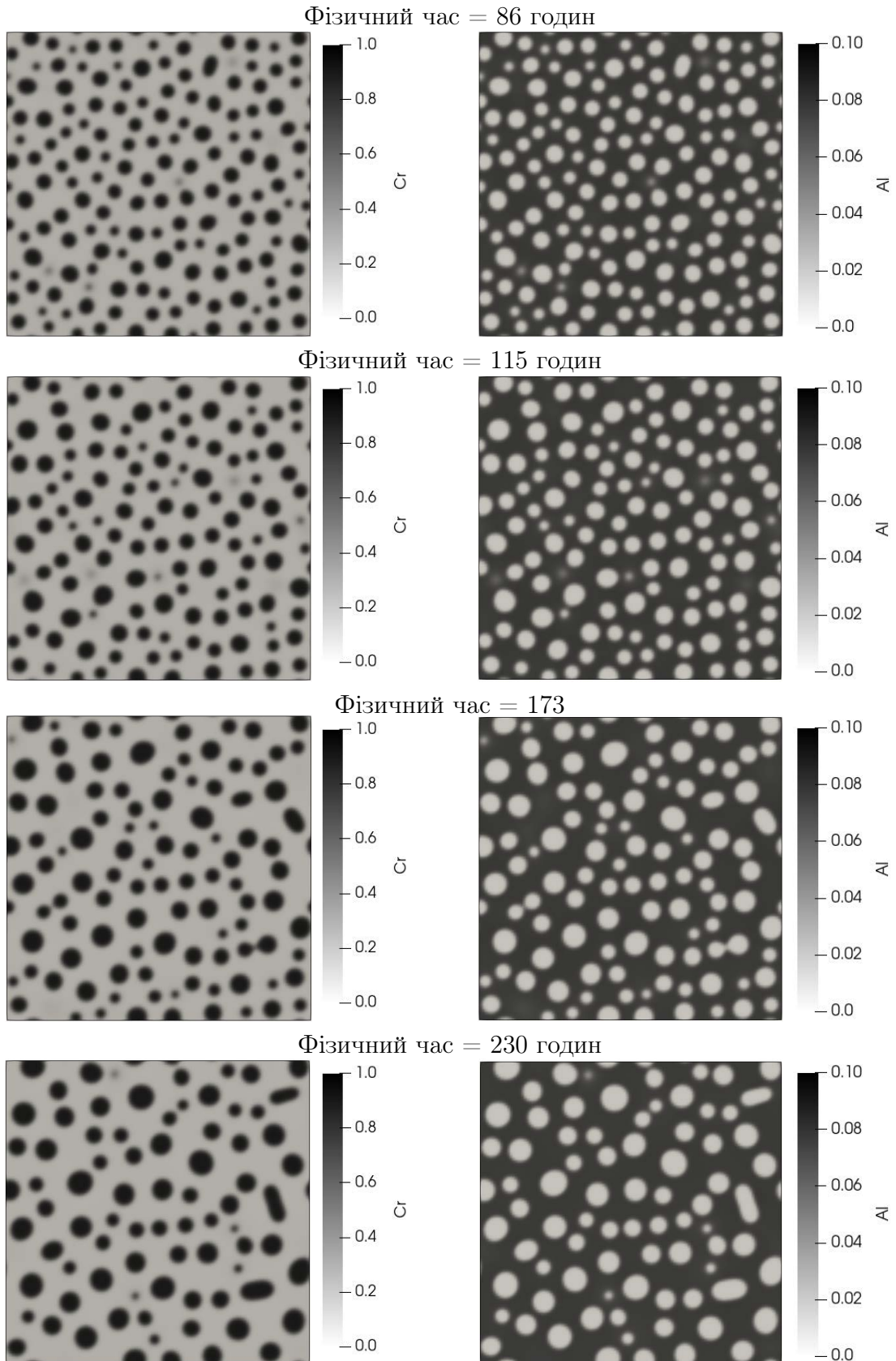


Рис. 5.3 – Ілюстрації еволюції просторового розподілу хрому (ліворуч) та алюмінію (праворуч) в сплаві $Fe - 30\%Cr - 5\%Al$ при $T = 710\text{ K}$ на етапі зростання преципітатів

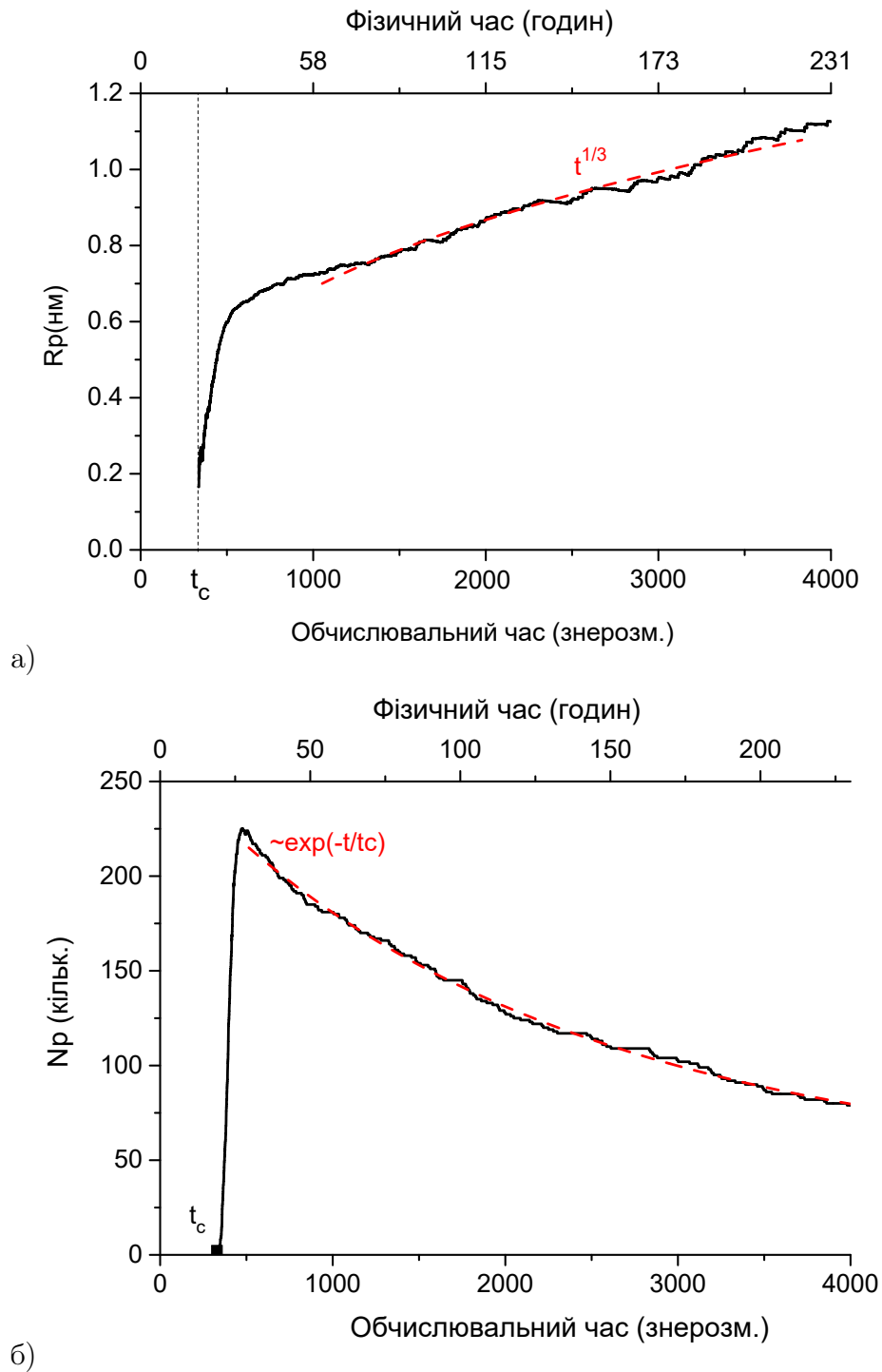


Рис. 5.4 – Еволюція середнього радіуса преципітатів (а) та їх кількості (б) в сплаві $Fe - 30\%Cr - 5\%Al$ при $T = 710 K$

розмірами зручно подавати у знерозміреному вигляді. Такий закон має бути незалежним від часу, тобто універсальним на часових інтервалах, коли спостерігається степеневе зростання середнього розміру преципітату.

На рис.5.4 показано динаміку середнього радіуса преципітатів та їх кількості. Обчислення розподілу проводилося з використанням пакету GWYDDION. Тут файл значень концентрації подавався як вихідний для обробки методами

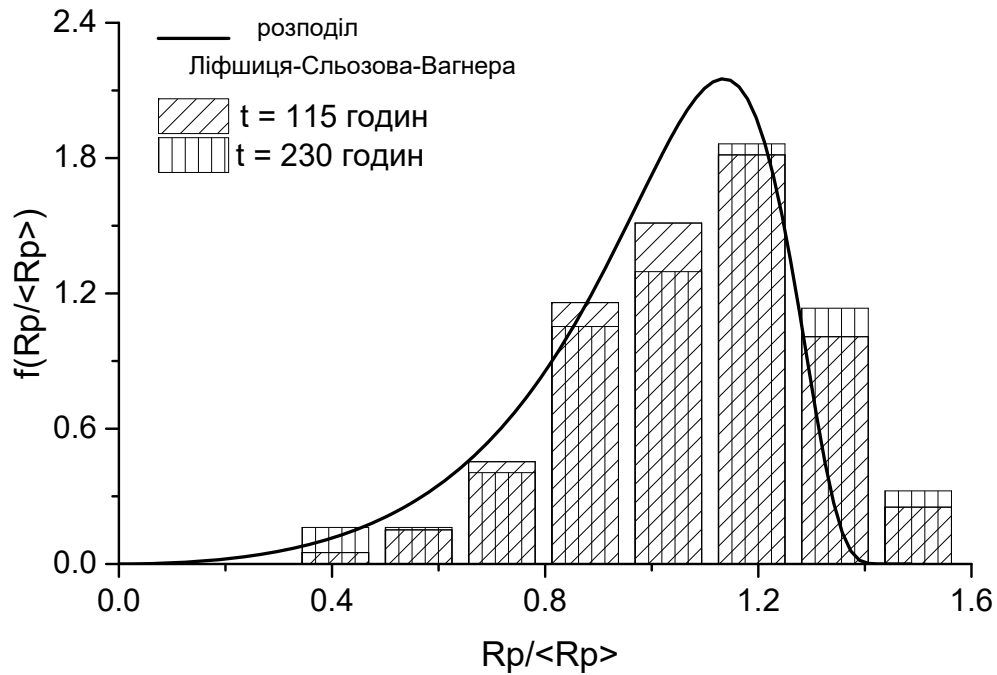


Рис. 5.5 – Розподіл преципітатів за розмірами $Rp/\langle Rp \rangle$ в різні моменти часу в сплавi $Fe - 30\%Cr - 5\%Al$ при температурi $T = 710 K$

пакету GWYDDION. Із отриманих результатів видно, що на початкових етапах рошарування, кількість преципітатів та їх середній радіус швидко зростають з часом - етап формування преципітатів. При подальшому відпалі реалізується етап зростання (загрублення) преципітатів, коли їх середній лінійний розмір продовжує зростати, а кількість падає. Варто зауважити, що на етапі загрублення преципітатів, коли їх кількість монотонно зменшується, середній радіус збільшується згідно з законом Ліфшиця-Сльозова-Вагнера [5], як $\langle Rp \rangle \propto t^{1/3}$; загальна кількість виділень на цьому етапі експоненційно зменшується. Розподіли преципітатів α' -фази хрому за розмірами $Rp/\langle Rp \rangle$ в різні моменти часу на стадії зростання представлені символами на рис.5.5. Бачимо, що отримані дані з числового експерименту для різних часів майже не відрізняються одне від одного, що свідчить про певну універсальність розподілу розмірів преципітатів. Суцільна крива показує розподіл Ліфшиця-Сльозова-Вагнера, який для аргументу $u = Rp/\langle Rp \rangle$ має вигляд:

$$f(u) = \begin{cases} \frac{4}{9}u^2 \left(\frac{3}{3+u}\right)^{7/3} \left(\frac{3/2}{3/2-u}\right)^{11/3} \exp\left(\frac{u}{u-3/2}\right), & u < 3/2 \\ 0, & u \geq 3/2 \end{cases} \quad (5.2)$$

Цей розподіл є нормалізованим та універсальним і характеризується відсутністю будь-яких параметрів апроксимації. Видно, що отримані числові дані добре узгоджуються з розподілом Ліфшиця-Сльозова-Вагнера. При цьому за теорією Ліфшиця-Сльозова-Вагнера середній радіус виділень $\langle Rp \rangle$ має зростати як $\langle Rp \rangle \propto t^{1/3}$. При цьому відбувається експоненціальне спадання кількості преципітатів при, що пов'язується із їх поєднанням, спричиненим слабкою взаємодією між собою.

ВИСНОВКИ

Висновки кваліфікаційної роботи є такими.

- 1 Розроблено математичну модель на основі перетворення Фур'є для дослідження випадіння утворень хрому з однорідного твердого розчину у трикомпонентній системі Fe-Cr-Al.
- 2 При аналізі на стійкість отримано та проаналізовано фазові діаграми, де області температур та концентрацій хрому та алюмінію, за яких можливим є випадіння преципітатів хрому.
- 3 Створено розрахунковий модуль для моделювання фазового розшарування у потрійній системі Fe-Cr-Al із використанням бібліотек функцій для досліджуваного сплаву.
- 4 Проведено числові експерименти по випадінню преципітатів хрому на основі даних аналізу на стійкість при заданому складі компонентів сплаву та температури.
- 5 Проаналізовано відповідні часові залежності дисперсій концентрацій та визначено універсальний закон росту середнього розміру преципітатів хрому, їх кількості, та отримано функції розподілу преципітатів хрому за розмірами. Встановлено степеневий закон росту розмірів преципітатів з показником $1/3$. Показано універсальність розподілу преципітатів за розмірами.

Роботу виконано в строк і повністю.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. C.S. Wukusick, *The physical metallurgy and oxidation behavior of Fe-Cr-Al-Y alloys*, (Cincinnati, Ohio, 1966).
2. Dinsdale, A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4), (1991) 317-425.
3. Yang, Z., Wang, Z. X., Xia, C. H., Ouyang, M. H., Peng, J. C., Zhang, H. W., Xiao, X. S. (2019). Aluminum suppression of α' precipitate in model Fe-Cr-Al alloys during long-term aging at 475C. *Mat. Sci. Eng.: A*, (2019) 138714.
4. Chen, S., Li, Y., Shi, S., Jin, S. (2019). Quantitative Phase-Field Simulation of Composition Partition and Separation Kinetics of Nanoscale Phase in Fe-Cr-Al Alloy. *Jour. of Nanomater.*, (2019) 1-11.
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Физическая кинетика*, (М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1979).
6. Sundman, B., Kattner, U.R., Palumbo, M. et al. OpenCalphad - a free thermodynamic software. *Integr Mater Manuf Innov* 4, (2015) 1-15
7. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.sgte.net/en/free-pure-substance-database>
8. Vermolen, F. J.; Gharasoo, M. G.; Zitha, P. L. J.; Bruining, J. Numerical Solutions of Some Diffuse Interface Problems. *International Journal for Multi-scale Computational Engineering*. 7 (6), (2009) 523-543.
9. Д.О.Харченко, В.О.Харченко, А.В.Дворниченко, *Процеси упорядочення складних систем*, (Київ, Наукова думка, 2011).
10. Г.Николис, И.Пригожин. *Самоорганизация в неравновесных системах*, (Мир, Москва, 1979).
11. S. Nagasaki, *Metals data book*, (Tokyo: Japan Institute of Metals, 2004).
12. S. Bulent Biner, *Programming Phase-Field Modeling* (Springer Nature, Cham, Switzerland, 2017).

13. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.mathworks.com>

ДОДАТОК А

Лістинги програм для моделювання

Лістинг програми в MAPLE для отримання показників стійкості діаграм наведено нижче.

```

restart;
R := 8.3144598;
G0 := G_Fe_Ref*xFe+G_Cr_Ref*xCr+G_Al_Ref*xAl+LO_FeCr*xFe*xCr+LO_CrAl*xCr*xAl+LO_FeAl*xFe*xAl
      +R*T*(xFe*ln(xFe)+xCr*ln(xCr)+xAl*ln(xAl));
G_Fe_Ref := 1225.7+124.134*T-23.5143*T*ln(T)-0.439752e-2*T*T-(0.589269e-7*T*T)*T+77358.5/T;
G_Cr_Ref := -8856.94+157.48*T-26.908*T*ln(T)+0.189435e-2*T*T-(0.147721e-5*T*T)*T+139250/T;
G_Al_Ref := -1193.24+218.235446*T-38.5844296*T*ln(T)+0.18531982e-1*T*T
      -(0.576227e-5*T*T)*T+74092/T;
LO_FeCr := 20500-9.68*T;
LO_CrAl := -54900+10*T;
LO_FeAl := -122452.9+31.6455*T;
kappa := (1/6)*LO_FeCr; a0 := 0.286e-9; l := 1.0*a0;
DFe := 0.28e-3*exp(-251000/(R*T)); MFe := DFe/(R*T)*(R*T/D0);
DCr := 0.37e-2*exp(-267000/(R*T)); MCr := DCr/(R*T)*(R*T/D0);
DA1 := 0.52e-3*exp(-246000/(R*T)); MA1 := DA1/(R*T)*(R*T/D0);
D0 := DA1;
MCrCr := xCr*((1-xCr)*(1-xCr))*MCr+xCr*xAl*MA1+xCr*xFe*MFe;
MA1Al := xAl*((1-xAl)*(1-xAl))*MA1+xCr*xAl*MCr+xAl*xFe*MFe;
MCrAl := xCr*xAl*(xFe*MFe-(1-xCr)*MCr-(1-xAl)*MA1);
MA1Cr := MCrAl;
kappa := kappa*a0^2/(R*T*l^2);
f := G0/(R*T);
xFe := 1.0-xCr-xAl; G0;
phiAl := diff(f, xAl);
phiCr := diff(f, xCr);
dphiCrdCr := diff(phiCr, xCr);
dphiCrdAl := diff(phiCr, xAl);
dphiAldCr := diff(phiAl, xCr);
dphiAldAl := diff(phiAl, xAl);
fCr := -(k*k)*(MCrCr*(dphiCrdCr*cCr+dphiCrdAl*cAl+(kappa*k*k)*(2*cCr+cAl))
      +MCrAl*(dphiAldCr*cCr+dphiAldAl*cAl+(kappa*k*k)*(2*cAl+cCr)));
fAl := -(k*k)*(MA1Al*(dphiAldCr*cCr+dphiAldAl*cAl+(kappa*k*k)*(2*cAl+cCr))
      +MCrAl*(dphiCrdCr*cCr+dphiCrdAl*cAl+(kappa*k*k)*(2*cCr+cAl)));
A11 := diff(fCr, cCr);
A12 := diff(fCr, cAl);
A21 := diff(fAl, cCr);
A22 := diff(fAl, cAl);
eq := (A11-lambda)*(A22-lambda)-A12*A21;
xCr := .3; xAl := 0.5e-1; xFe := 1-xCr-xAl;

```

```
L := solve(eq = 0, lambda);
with(plots);
plot3d(L[1], k = 0 .. 1.5, T = 200 .. 1000);
```

Лістинг програми в C++ для отримання фазової діаграми в осях концентрацій рому та алюмінію наведено нижче

```
1 #include <stdlib.h>
2 #include <stdio.h>
3 #include <math.h>
4 #include <string.h>
5 #include <cmath>
6
7 const double R = 8.3144598;
8 const double dT = 1.0, dxCr = 1E-2, dxAl = 1E-4;
9
10 double T;
11 double a0 = 2.86E-10;
12 double ell;
13 double kappa;
14 double xCr, xAl, xFe;
15 double M, MCrCr, MCrAl, MA1Al;
16 double d2fdCr2, d2fdCrdAl, d2fdAl2;
17 double LO_FeCr, LO_CrAl, LO_FeAl;
18 double G, D0;
19 double k;
20 double dk = 1.0E-4;
21 char cCr[1024], cAl[1024], fname[1024], cT[1024];
22 int flag;
23 FILE *f;
24
25 void parameters()
26 {
27     double G_Fe_Ref = 1225.7 + 124.134*T - 23.5143*T*log(T) - 0.439752E-2*T*T
28         - 0.589269E-7*T*T*T + 77358.5/T;
29     double G_Cr_Ref = - 8856.94 + 157.48*T - 26.908*T*log(T) + 0.189435E-2*T*T
30         - 0.147721E-5*T*T*T + 139250.0/T;
31     double G_Al_Ref = - 1193.24 + 218.235446*T - 38.5844296*T*log(T) +
32         0.18531982E-1*T*T - 0.576227E-5*T*T*T + 74092.0/T;
33     LO_FeCr = 20500 - 9.68*T;
34     LO_CrAl = - 54900 + 10.0*T;
35     LO_FeAl = -122452.9 + 31.6455*T;
36     kappa = (a0*a0*LO_FeCr/6.0)/(R*T*ell*ell);
37     double DFe = 0.28E-3*exp(-251000/(R*T));
38     double DCr = 0.37E-2*exp(-267000/(R*T));
39     double DA1 = 0.52E-3*exp(-246000/(R*T));
40     D0 = DA1;
41     double MFe = DFe/(R*T)*(R*T/D0);
42     double MCr = DCr/(R*T)*(R*T/D0);
43     double MA1 = DA1/(R*T)*(R*T/D0);
```

```

44 MCrCr = xCr*(((1.0 - xCr)*(1.0 - xCr))*MCr + xCr*xAl*MA1 + xCr*xFe*MFe);
45 MA1A1 = xAl*(((1.0 - xAl)*(1.0 - xAl))*MA1 + xCr*xAl*MCr + xAl*xFe*MFe);
46 MCrAl = xCr*xAl*(xFe*MFe - (1.0 - xCr)*MCr - (1.0 - xAl)*MA1);
47
48 d2fdCr2 = (-2.0*L0_FeCr + R*T*(1.0/(1.0 - xCr - xAl) + 1.0/xCr))/(R*T);
49 d2fdCrdA1 = (-L0_FeCr + L0_CrAl - L0_FeAl + R*T/(1.0 - xCr - xAl))/(R*T);
50 d2fdA12 = (-2.0*L0_FeAl + R*T*(1.0/(1.0 - xCr - xAl) + 1.0/xAl))/(R*T);
51 G = N*K*ell*ell/D0;
52 }
53
54 double A11(double k)
55 {
56     double a = -k*k*(MCrCr*(2.0*k*k*kappa + d2fdCr2) + MCrAl*(k*k*kappa +
57         d2fdCrdA1));
58     return(a);
59 }
60 double A12(double k)
61 {
62     double a = -k*k*(MCrCr*(k*k*kappa + d2fdCrdA1) + MCrAl*(2.0*k*k*kappa +
63         d2fdA12));
64     return(a);
65 }
66 double A21(double k)
67 {
68     double a = -k*k*(MA1A1*(k*k*kappa + d2fdCrdA1) + MCrAl*(2.0*k*k*kappa +
69         d2fdCr2));
70     return(a);
71 }
72 double A22(double k)
73 {
74     double a = -k*k*(MA1A1*(2.0*k*k*kappa + d2fdA12) + MCrAl*(k*k*kappa +
75         d2fdCrdA1));
76     return(a);
77 }
78 double lambda1(double k)
79 {
80     double A = 1.0;
81     double B = -(A11(k) + A22(k));
82     double C = A11(k)*A22(k) - A12(k)*A21(k);
83     double D = B*B - 4.0*A*C;
84     double l;
85     if(D >= 0.0) l = (-B + sqrt(D))/(2.0*A);
86     else l = 0.0;
87     return(l);
88 }

```

```

89
90 double lambda2(double k)
91 {
92     double A = 1.0;
93     double B = -(A11(k) + A22(k));
94     double C = A11(k)*A22(k) - A12(k)*A21(k);
95     double D = B*B - 4.0*A*C;
96     double l;
97     if(D >= 0.0) l = (-B - sqrt(D))/(2.0*A);
98     else l = 0.0;
99     return(l);
100 }
101
102 void spinodal()
103 {
104     FILE *ftemp = fopen("spinodal.dat","w");
105     double y = 0.0;
106     while(y <= 1.0)
107     {
108         double temp = -1.025000E6*y*(-1.0+y)/(-484.0*y*y+25.0*R+484.0*y);
109         fprintf(ftemp,"%f\t%f\n",y,temp);
110         y += dxCr;
111     }
112     fclose(ftemp);
113 }
114
115 int main()
116 {
117     T = 710.0;
118     e11 = a0;
119     r0 = a0/e11;
120     xAl = 0.05;
121     xCr = 0.3;
122     xFe = 1.0 - xCr - xAl;
123     sprintf(cCr,"%f",100*xCr);
124     sprintf(cAl,"%f",100*xAl);
125     sprintf(cT,"%f",T);
126
127     xAl = 0.0;
128     while(xAl <= 0.01)
129     {
130         xFe = 1.0 - xCr - xAl;
131         parameters();
132         k = 0.0;
133         while(k < M_PI)
134         {
135             if((lambda1(k) > 0.0) || (lambda2(k) > 0.0))
136             {
137                 flag = 1;

```

```

138     break;
139 }
140 k += dk;
141 }
142 if(flag == 1)
143 {
144     printf("%f\t%f\n",xAl ,xCr);
145     break;
146 }
147 xAl += 0.0001;
148 }
149 return(0);
150 }

```

Лістинг 6 – lin-stab.cpp

Лістинг основної програми моделювання випадіння преципітатів хрому у потрібному сплаві є таким

```

1 time0=clock();
2 format long;
3 R=8.31;           %% GAS CONSTANT
4 Nx=64;           %% NUMBER OF NODES IN X-DIRECTION
5 Ny=64;           %% NUMBER OF NODES IN Y-DIRECTION
6 NxNy=Nx*Ny;     %% TOTAL NODES NUMBER
7 dx=1.0;         %% SPACE STEP
8 dy=1.0;         %% SPACE STEP
9 iflag=1;
10 nstep = 1000;   %% NUMBER OF ITERATIONS
11 nprint = 100;   %% OUTPUT AT NSTEP=nprint
12 dtime = 1.0e-5; %% TIME STEP
13 ttime = 0.0;    %% START TIME
14 %%% INITIAL CONCENTRATIONS mob
15 x =0.3; y=0.10; z=1-x-y;
16 TK = 650.0;    %% TEMPERATURE
17 outfile = sprintf('Cr-in-Fe-%dCr-%dAl_T%d.gif',x*100,y*100,TK);
18 outfileDisp = sprintf('disp(t)Fe-%dCr-%dAl_T%d.dat',x*100,y*100,TK);
19 out2=fopen(outfileDisp, 'w');
20 %%% DIFFUSION COEFFICIENTS
21 DFe=2.8E-4*exp(-251000/R/TK);
22 DCr=3.7E-3*exp(-267000/R/TK);
23 DA1=5.2E-4*exp(-246000/R/TK);
24 %%% MOBILITIES
25 mobCrCr=x*((1.0 - x)*(1.0 - x)*DCr + x*z*DFe + y*x*DA1)/DA1;
26 mobAlAl=y*((1.0 - y)*(1.0 - y)*DA1 + y*z*DFe + y*x*DCr)/DA1;
27 mobCrAl=x*y*(z*DFe - (1.0 - x)*DCr - (1.0 - y)*DA1)/DA1;
28 %%% LATTICE PARAMETERS
29 a0Al = 4.05E-10;
30 a0Cr = 2.91E-10;
31 a0Fe = 2.86E-10;

```

```

32 a0 = a0Al*y + a0Cr*x + a0Fe*z;
33 ell = a0;
34 ell2 = ell*ell;
35 scaling = ell*ell/DA1;
36 %%% COEFFICIENT KAPPA
37 LOfeCr = 20500.0-9.68*TK;
38 kappaFeCr =abs(LOfeCr)/6.0/(R*TK);
39 grad_coef=1.0E5*kappaFeCr*(a0/ell)*(a0/ell);
40 %%% CREATING ARRAYS IN REAL SPACE
41 [conCr]= micro_ch_pre(Nx,Ny,x,iflag);
42 [conAl]= micro_ch_pre(Nx,Ny,y,iflag);
43 %%% PREPARATION OF FFT
44 [kx,ky,k2,k4] = prepare_fft(Nx,Ny,dx,dy);
45 %%% TIME STEPS LOOP
46
47
48 for istep=1:nstep
49     ttime = ttime+dttime;
50     %%% MAKE FFT OF CONCENTRATION ARRAYS
51     conCrk= fft2(conCr);
52     conAlk= fft2(conAl);
53     %%% MAKE ARRAYS FOR DERIVATIVES OF THERM.POTENTIALS
54     [dGdconCr]=free_energCr_fft(Nx,Ny,conCr,conAl,TK);
55     [dGdconAl]=free_energAl_fft(Nx,Ny,conCr,conAl,TK);
56     %%% MAKE FFT OF DERIVATIVES OF THERM.POTENTIALS
57     dGdconCrk = fft2(dGdconCr);
58     dGdconAlk = fft2(dGdconAl);
59     %%%CALCULATION OF FFT-CONCETRATION ON THE NEXT STEP
60     numerCr = dttime*(mobCrCr*k2.*dGdconCrk+mobCrAl*k2.*dGdconAlk);
61     numerAl = dttime*(mobAlAl*k2.*dGdconAlk+mobCrAl*k2.*dGdconCrk);
62     denomCr = 1.0+dttime*(mobCrCr+mobCrAl)*grad_coef*k4;
63     denomAl = 1.0+dttime*(mobAlAl+mobCrAl)*grad_coef*k4;
64
65     conCrk = (conCrk-numerCr)./denomCr;
66     conAlk = (conAlk-numerAl)./denomAl;
67     %%%OBTAINING CONCETRATION IN REAL SPACE
68     conCr=real(ifft2(conCrk));
69     conAl=real(ifft2(conAlk));
70     %%% CHECK MIN/MAX VALUES FOR CR
71     inrange =(conCr >= 0.999);
72     conCr(inrange) = 0.999;
73     inrange =(conCr < 0.001);
74     conCr(inrange) = 0.001;
75     %%% CHECK MIN/MAX VALUES FOR AL
76     inrange =(conAl >= 0.999);
77     conAl(inrange) = 0.999;
78     inrange =(conAl < 0.001);
79     conAl(inrange) = 0.001;
80     %%% OUTPUT

```

```

81
82     if((mod(istep,nprint)== 0) || (istep==1))
83         fprintf('done step : %5d\n',istep);
84         %fname = sprintf('time_%d.dat',istep); out1 = fopen(fname,'w');
85         sumCr=0; sumAl=0;
86         for i=1:Nx
87             for j=1:Ny
88                 %%% WRITE CONCENTRATION OF CR INTO FILE
89                 %fprintf(out1,'%d %d %14.6e\n',i,j,conCr(i,j));
90                 %%% COMPUTE DISPERSIONS
91                 sumCr=sumCr+(x-conCr(i,j))*(x-conCr(i,j));
92                 sumAl=sumAl+(y-conAl(i,j))*(y-conAl(i,j));
93             end;
94         end;
95         % fclose(out1);
96         dispersionCr=sumCr/Nx/Ny;
97         dispersionAl=sumAl/Nx/Ny;
98         %%% OUTPUT INTO VTK FILES
99         %%% to write into files uncomment next 2 lines
100        % write_vtk_grid_Cr(Nx,Ny,dx,dy,istep,conCr);
101        % write_vtk_grid_Al(Nx,Ny,dx,dy,istep,conAl);
102        %%% OUTPUT ON THE SCREEN
103
104            hold off
105            [X0,Y0] = meshgrid(1:Nx,1:Ny);
106            [X1,Y1] = meshgrid(1:0.1:Nx);
107            Z1 = interp2(X0,Y0,conCr,X1,Y1,'cubic');
108            SF=surf(X1,Y1,Z1);
109            colormap jet;%hsv;
110            shading interp;
111            colorbar
112            axis([1 Nx 1 Ny])
113            view(0,90)
114            mktitle=sprintf('Fe-%dCr-%dAl при T=%dK', x*100, y*100, TK
);
115            title({'Динаміка випадіння преципітатів Cr: ',[mktitle]});
116            ylabel('$N_y$', 'interpreter', 'latex');
117            xlabel('$N_x$', 'interpreter', 'latex');
118            drawnow();
119            caxis([0 1]);
120            h = colorbar;
121            title(h, 'Концентрація Cr');
122            %%% End output on the screen
123        % frame = getframe(1);
124        % im = frame2im(frame);
125        % [imind,cm] = rgb2ind(im,256);
126        % On the first loop, create the file. In subsequent loops,
append.
127        % if istep==1

```



```

128 %             imwrite(imind,cm,outfile,'gif','DelayTime',0,'loopcount',
    inf);
129 %             else
130 %             imwrite(imind,cm,outfile,'gif','DelayTime',0,'writemode','
    append');
131 %             end
132
133 %%% OUTPUT DISPERSIONS INTO FILE
134 fprintf(out2,'%14.6e %14.6e %14.6e\n',ttime*istep, dispersionCr,
    dispersionAl);
135 end
136 end
137 compute_time=etime(clock(),time0);
138 fclose(out2);
139 M=dlmread('time_dispersions.dat');
140 x=M(:,1);dispCr=M(:,2);dispAl=M(:,3);
141
142 figure
143 subplot(2,1,1)
144 plot(x,dispCr)
145 title('Еволюція дисперсії концентрації Cr ')
146 ylabel('$\langle \Delta x_{Cr} \rangle^2$', 'interpreter', 'latex');
147 xlabel('Знерозмірений час') % x-axis label
148 saveas(gcf,'Cr-disp.png'); %% saveas(gcf,'Cr-disp.pdf')
149
150 subplot(2,1,2)
151 plot(x,dispAl)
152 title('Еволюція дисперсії концентрації Al ')
153 ylabel('$\langle \Delta x_{Al} \rangle^2$', 'interpreter', 'latex');
154 xlabel('Знерозмірений час') % x-axis label
155 saveas(gcf,'Al-disp.png'); %% saveas(gcf,'Al-disp.pdf');

```

Лістинг 7 – mymain-fft.m

Лістинг визначення початкових концентрацій є таким

```

1 function [ con ] = micro_ch_pre(Nx,Ny,c0,iflag)
2 format long;
3 NxNy = Nx*Ny;
4 noise = 0.02;
5 if(iflag == 1)
6     for i=1:Nx
7         for j=1:Ny
8             con(i,j)=c0 + noise*(0.5-rand);
9         end
10    end
11 else
12    con=zeros(NxNy,1);
13    for i=1:Nx
14        for j=1:Ny

```

```

15         ii=(i-1)*Nx+j;
16         con(ii)=c0 + noise*(0.5-rand);
17     end
18 end
19 end %if
20 end

```

Лістинг 8 – micro-ch-pre.m

Лістинг функцій обчислення похідних від енергій є таким

```

1
2 function [dfdconCr]=free_energCr_fft(Nx,Ny,conCr,conAl,temp)
3 format long;
4 %%%%% Model 1%%%%%%%%%%%%
5     R=8.31;
6     T=temp;
7     G0Fe = 1225.7 + 124.134*T - 23.5143*T*log(T) - 4.39752E-3*T*T
8           - 5.89269E-8*T*T*T + 77358.5/T;
9     G0Cr = -8856.94 + 157.48*T - 26.908*T*log(T) + 1.89435E-3*T*T
10          - 1.47721E-6*T*T*T + 139250.0/T;
11     G0Al = -1193.24 + 218.235446*T - 38.5844296*T*log(T) + 0.018531982*T*T
12          - 5.764227E-6*T*T*T + 74092.0/T;
13     L0FeCr = 20500.0 - 9.68*T;
14     L0CrAl = - 54900.0 + 10.0*T;
15     L0FeAl = -122452.9 + 31.6455*T;
16     x = conCr;
17     y = conAl;
18     z = 1-conCr-conAl;
19     dfdconCr = G0Cr - G0Fe + (1.0 - y - x)*L0FeCr - x*L0FeCr + y*L0CrAl - y*
20               L0FeAl
21               + R*T*(log(x) - log(1.0 - y - x));
22 %%%%%%%%%%%%%%%
23 end

```

Лістинг 9 – free-energCr-fft.m

```

1
2 function [dfdconAl]=free_energAl_fft(Nx,Ny,conCr,conAl,temp)
3 format long;
4 %%%%% Model 1%%%%%%%%%%%%
5     R=8.31;
6     T=temp;
7     G0Fe = 1225.7 + 124.134*T - 23.5143*T*log(T) - 4.39752E-3*T*T
8           - 5.89269E-8*T*T*T + 77358.5/T;
9     G0Cr = -8856.94 + 157.48*T - 26.908*T*log(T) + 1.89435E-3*T*T
10          - 1.47721E-6*T*T*T + 139250.0/T;
11     G0Al = -1193.24 + 218.235446*T - 38.5844296*T*log(T) + 0.018531982*T*T
12          - 5.764227E-6*T*T*T + 74092.0/T;
13     L0FeCr = 20500.0 - 9.68*T;
14     L0CrAl = - 54900.0 + 10.0*T;

```

```

15  LOFeAl = -122452.9 + 31.6455*T;
16  x = conCr;
17  y = conAl;
18  z = 1-conCr-conAl;
19  dfdconAl = GOAl - GOfFe - x*LOFeCr + x*LOCrAl + (1.0 - y - x)*LOFeAl - y*
    LOFeAl
20      + R*T*(log(y) - log(1.0 - y - x));
21  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
22  end

```

Лістинг 10 – free-energAl-fft.m

```

1  function [ ] = write_vtk_grid_Cr(nx,ny,dx,dy,istep,data1)
2  format long
3  fname = sprintf('timeCr_%d.vtk',istep);
4  out = fopen(fname,'w');
5  nz=1;
6  npoin =nx*ny*nz;
7  % start writing ASCII VTK file:
8  % header of VTK file
9  fprintf(out,'# vtk DataFile Version 2.0\n');
10 fprintf(out,'time_10.vtk\n');
11 fprintf(out,'ASCII\n');
12 fprintf(out,'DATASET STRUCTURED_GRID\n');
13 %--- coords of grid points:
14 fprintf(out,'DIMENSIONS %5d %5d %5d\n',nx,ny,nz);
15 fprintf(out,'POINTS %7d float\n',npoin);
16 for i = 1:nx
17     for j = 1:ny
18         x =(i-1)*dx;
19         y =(j-1)*dy;
20         z = 0.0;
21         fprintf(out, '%14.6e %14.6e%14.6e\n',x,y,z);
22     end
23 end
24 %--- write grid point values:
25 fprintf(out,'POINT_DATA %5d\n',npoin);
26 fprintf(out,'SCALARS CON float 1\n');
27 fprintf(out,'LOOKUP_TABLE default\n');
28 for i = 1:nx
29     for j = 1:ny
30         ii=(i-1)*nx+j;
31         fprintf(out, '%14.6e\n',data1(i,j));
32     end
33 end
34 fclose(out);
35 end

```

Лістинг 11 – write-vtk-grid-Cr.m