

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Simulazione e analisi della formazione di idruri metallici.

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Luca Fabbri

Anno Accademico 2019/2020

Abstract

Oggi uno dei temi più importanti è sicuramente l'approvvigionamento energetico che tutt'ora è affidato per la maggior parte ai combustibili fossili. Per il futuro sarà necessario trovare altre forme di energia pulite e, possibilmente, che non si esauriscano nel tempo. Una delle più promettenti risulta essere l'idrogeno, grazie ai diversi metodi possibili di stoccaggio e alla sua versatilità e abbondanza in natura. In particolare in questa tesi è stato trattato il metodo di stoccaggio in idruri metallici, il più efficiente dal punto di vista del rapporto tra atomi di metallo e atomi di idrogeno all'interno del composto.

Le trasformazioni di fase di un sistema composto da metallo, idrogeno e idruro metallico sono caratterizzate da diversi processi che possono avvenire separatamente o in concomitanza. Essi sono nucleazione e accrescimento che, nel caso generale, avvengono allo stesso momento portando a un risultato fondamentale che prende il nome di *cinetica di Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov*.

Il modello è molto generale e valido in realtà non solo per gli idruri metallici bensì per tutte le trasformazioni di fase all'interno di composti che possano essere trattati con modelli reticolari, nello specifico sono state trattate la nucleazione omogenea e la crescita nelle ipotesi di una matrice infinita.

Nell'ultimo capitolo è stato sviluppato un programma che simula una trasformazione di questo tipo riproducendo alcuni parametri che nel complesso riescono a fornire dei valori coerenti. Le criticità principali sono l'impossibilità di simulare effettivamente una matrice infinita: si nota facilmente come la precisione aumenti all'aumentare della grandezza del reticolo che purtroppo non può essere preso di una grandezza arbitraria in quanto deve sottostare alle capacità computazionali del calcolatore. In alcuni casi, ad esempio quello di crescita tridimensionale, le dimensioni permesse sono molto ridotte rispetto ad altri casi. Infine è stato inserito un piccolo confronto con alcuni dati sperimentali riguardanti il fenomeno.

Indice

1	L'idrogeno nei metalli	7
1.1	L'idrogeno come vettore energetico	7
1.2	Stoccaggio di idrogeno in idruri metallici	8
1.3	Modello a gas reticolare e Legge di Sievert	9
1.4	Equazione di Van't Hoff	12
1.5	Descrizione qualitativa della formazione di un idruro metallico . . .	14
2	Analisi delle trasformazioni di fase in un sistema metallo-idruro	17
2.1	Nucleazione omogenea	17
2.1.1	Dimensione critica	18
2.1.2	Nucleazione in condizioni stazionarie	20
2.2	Fenomeni di crescita	23
2.2.1	Crescita di domini sferici in una matrice infinita	24
2.3	Nucleazione e accrescimento simultanei	25
3	Simulazione numerica della trasformazione	29
3.1	Stima di n	29
3.2	Simulazione	30
3.2.1	Parametri liberi	30
3.2.2	Caso 1: tasso di nucleazione del tipo $\delta(t - t_0)$	31
3.2.3	Caso 2: tasso di nucleazione costante 2D	31
3.2.4	Caso 3: velocità di crescita decrescente nel tempo	33
3.2.5	Caso 4: tasso di nucleazione costante 3D	35
3.3	Confronto con dati sperimentali	37
	Conclusioni	39
A	Soluzione dell'equazione di diffusione	41
B	Listati	43
B.1	Programma di generazione 2D	43

B.2 Funzione <i>isAllSurrounded</i>	44
Bibliografia	48

Capitolo 1

L'idrogeno nei metalli

1.1 L'idrogeno come vettore energetico

Uno dei grandi problemi del ventunesimo secolo è sicuramente la produzione di energia, attualmente essa proviene per la maggior parte dai combustibili fossili. I problemi legati a questo approccio sono tuttora ben conosciuti: variazione della concentrazione di gas serra in atmosfera, aumento della temperatura media globale con conseguente innalzamento dei mari e acidificazione degli oceani, ripercussioni negative sulla salute umana. Bisogna inoltre considerare un fatto oggettivo e inevitabile: la disponibilità dei combustibili fossili è limitata. Per questo motivo è necessario pensare a metodi alternativi per la produzione di energia.

Una delle fonti rinnovabili più promettenti è l'idrogeno [12] che presenta delle caratteristiche particolarmente vantaggiose:

- Le sue fonti naturali sono ben distribuite e abbondanti.
- L'acqua è l'unico elemento prodotto durante il processo di combustione.¹
- Può essere immagazzinato e distribuito.
- Ha un'alta resa energetica.

Nonostante i tanti pregi, il difetto che attualmente rallenta l'utilizzo dell'idrogeno come principale forma di energia è lo stoccaggio. Facendo un confronto con altre forme energetiche a parità di volume trasportato l'energia presente nel volume di idrogeno è nettamente inferiore alle altre, ciò è dovuto al basso peso atomico.

¹La reazione di combustione è una reazione di ossidazione che avviene secondo la seguente equazione chimica: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. Quest'ultima è una reazione esotermica che produce $572kJ/mol$ e ha una temperatura di autoignizione in aria di $500^\circ C$.

Questo implica che, per renderlo competitivo, è necessario trovare un metodo di stoccaggio che concili la compattezza, la comodità e la resa energetica.

I metodi di immagazzinamento ad oggi conosciuti e utilizzati sono:

- Stoccaggio in bombole ad alta pressione.
- Liquefazione a temperature di circa $21K$.
- Assorbimento in materiali metallici con conseguente formazione di idruri.
- Formazione di composti covalenti o ionici.
- Adsorbimento da parte di materiali con elevata superficie.
- Ossidazione di metalli reattivi in acqua.

Tra quelli sopra elencati il più promettente risulta essere il terzo: esso riesce a coniugare un peso ridotto e un numero significativo di atomi di idrogeno per ogni molecola di idruro (talvolta anche due). [15]

1.2 Stoccaggio di idrogeno in idruri metallici

L'idrogeno reagisce con molti metalli di transizione e leghe metalliche ad alta temperatura. Le famiglie di idruri che sono in grado di assorbire idrogeno nei propri siti interstiziali sono raggruppate in Tabella 1.2.1. Le prove sperimentali hanno confermato che i metalli di transizione più reattivi sono quelli appartenenti ai Lantanidi, Attinidi, membri del gruppo del Titanio e del Vanadio. [10]

Composto	Prototipo	Struttura
AB_5	$LaNi_5$	Esagonale
AB_2	$ZrMn_2$	Esagonale, Cubica
AB_3	$CeNi_3$	Esagonale
A_2B_7	Y_2Ni_7	Esagonale
A_6B_{23}	Y_6Fe_{23}	Cubica
AB	$TiFe$	Cubica
A_2B	Mg_2Ni	Cubica

Tabella 1.2.1: Famiglie di idruri che possono formare composti interstiziali, con composto prototipo e struttura geometrica.

Altri elementi, in particolare i metalli dei primi tre gruppi, sono in grado di formare idruri complessi che risultano essere vantaggiosi per quanto riguarda lo

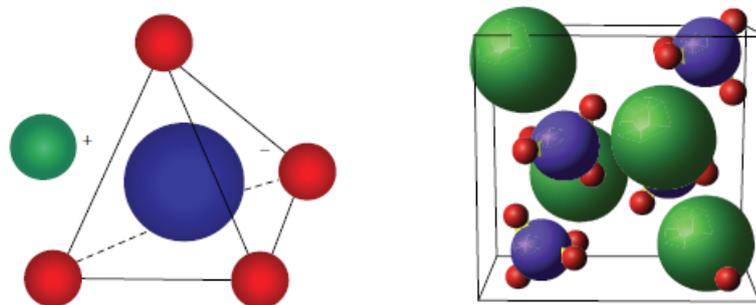


Figura 1.2.1: A sinistra struttura tetraedrica della molecola di $NaBH_4$, sono disegnati idrogeno, sodio e boro rispettivamente in rosso, verde e blu. A destra è rappresentata la struttura cristallina nel suo insieme. [14]

stoccaggio e la distribuzione. Essi sono caratterizzati da una bassa densità e da un alto rapporto tra atomi di metallo e atomi di idrogeno.

A differenza degli idruri metallici, questi ultimi sono generalmente composti ionici o covalenti dove la geometria più comune è quella tetraedrica, in cui atomi di idrogeno che vanno a occupare i vertici del solido (Figura 1.2.1). Essi posseggono una considerevole capacità di stoccaggio, ad esempio la molecola di $LiBH_4$ ha un rilascio totale di idrogeno circa pari al 18.4% della sua massa in condizioni ottimali.² [10]

Confrontando tale valore con quello di altri idruri si può notare che esso è al di sopra della media, designando la molecola di $LiBH_4$ come una delle più performanti. [12]

1.3 Modello a gas reticolare e Legge di Sievert

Immaginiamo di avere un metallo il quale, al suo interno, venga diviso in tante piccole cellette. Il reticolo che così si viene a creare non sarà uniforme ma presenterà degli interstizi in prossimità delle zone non occupate dagli atomi metallici (Figura 1.3.1). Per la sua ridotta dimensione, l'idrogeno sarà in grado di penetrare nel reticolo e andare a posizionarsi all'interno dei siti interstiziali.

Se ipotizziamo inoltre che all'interno di ogni sito possa essere alloggiato un solo atomo di idrogeno, una volta diffuso all'interno, ognuno di questi sarà soggetto a un potenziale U nella forma

$$U = \sum_{i,j} U \left(\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right| \right) \quad (1.3.1)$$

²La molecola di $LiBH_4$ libera circa l'80% dell'idrogeno contenuto a una temperatura di 653K, si osserva un altro picco a $T_m \simeq 541K$, temperatura di fusione. [14]

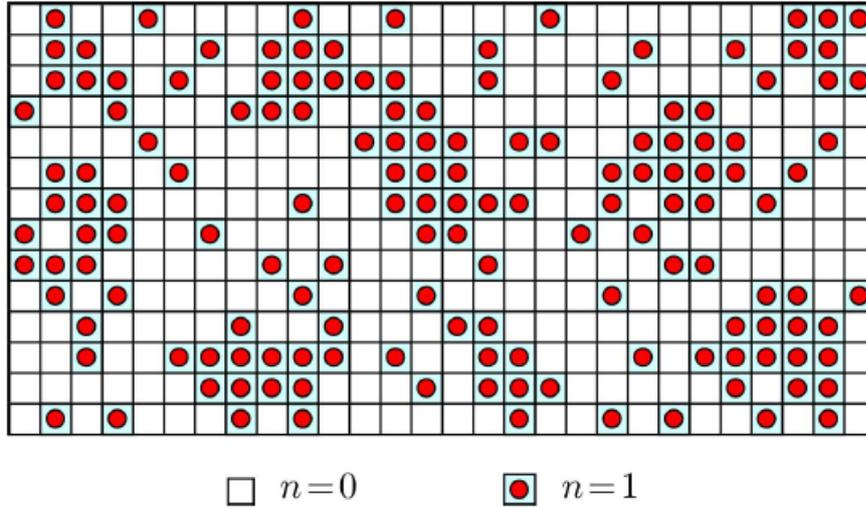


Figura 1.3.1: Rappresentazione grafica di un gas reticolare in due dimensioni. Lo spazio viene diviso in celle, le quali possono essere libere ($n = 0$) oppure occupate ($n = 1$). I vertici di ogni cella rappresentano gli atomi del metallo.

agente su di un gas formato da sfere dure e impenetrabili governate da un'interazione di raggio finito.

In Figura 1.3.2 è possibile osservare una rappresentazione grafica del potenziale all'interno del reticolo, i massimi rappresentano la posizione degli atomi di metallo mentre i minimi quella dei siti interstiziali.

L'energia totale del gas può essere espressa come

$$E = N_H \varepsilon_0 + N_{HH} \varepsilon \quad (1.3.2)$$

dove N_H e N_{HH} sono rispettivamente il numero totale di atomi di idrogeno e il numero di coppie vicine, entrambi moltiplicati per le loro rispettive densità di energia.

Per derivare tutte le proprietà termodinamiche andiamo a calcolare l'energia libera

$$F = -kT \ln \sum \exp \left(-\frac{N_H \varepsilon_0 + N_{HH} \varepsilon}{kT} \right) \quad (1.3.3)$$

dove la somma è estesa a tutte le configurazioni di N_H atomi distribuiti in N siti interstiziali. In generale tutti gli N siti interstiziali liberi non vengono occupati completamente, per cui risulta sempre $N_H < N$.

Il modello preso in considerazione è formalmente equivalente al *Modello di Ising*³, quest'ultimo non è stato ancora risolto analiticamente per un gas tridimensionale, perciò è necessario introdurre l'approssimazione proposta da Bragg e

³Modello proposto dal fisico Ernst Ising per spiegare il magnetismo nella materia.

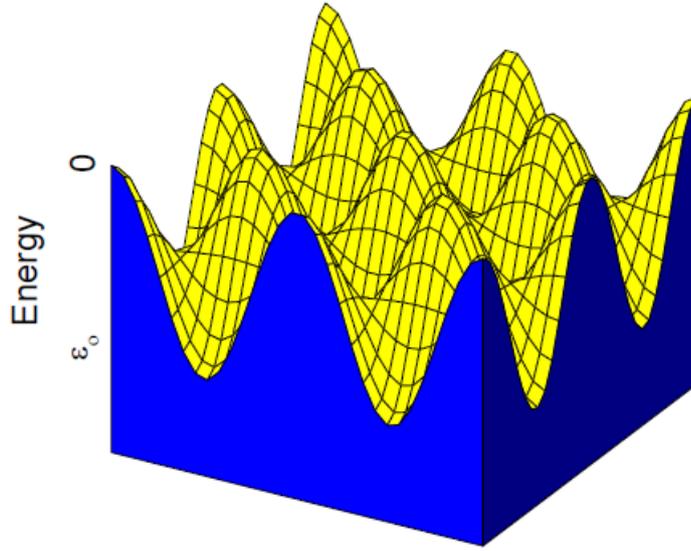


Figura 1.3.2: Potenziale visto da un atomo di idrogeno, i minimi indicano la posizione dei siti interstiziali.

Williams.[3] *Ipotizziamo che la distribuzione degli atomi di idrogeno sia ben descritta dalla densità media dell'idrogeno nel metallo.* Tale ipotesi risulta valida solo nel caso in cui l'interazione tra gli atomi di idrogeno sia debole.

Possiamo così eliminare la dipendenza dell'energia del sistema da N_{HH} , sapendo che

$$N_{HH} = \frac{1}{2}n \frac{N_H^2}{N} \quad (1.3.4)$$

dove n è il numero di siti interstiziali più vicini e il fattore $\frac{1}{2}$ esclude il doppio conteggio delle coppie H-H.

Sostituendo nella (1.3.3) si ottiene un'espressione per l'energia in funzione solo del numero di atomi di idrogeno

$$E = N_H \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon}{2}n \frac{N_H^2}{N} \quad (1.3.5)$$

Se andiamo a considerare tutte le possibili combinazioni di N_H atomi di idrogeno da disporre in N siti interstiziali l'energia libera si può scrivere come

$$F = -kT \ln \left[\frac{N!}{N_H!(N - N_H)!} \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\varepsilon_0 N_H + \frac{\varepsilon}{2}n \frac{N_H^2}{N} \right) \right] \right] \quad (1.3.6)$$

Utilizzando l'approssimazione di Stirling⁴ e definendo la concentrazione come

$$c_H = \frac{N_H}{N} \quad (1.3.7)$$

la (1.3.6) diventa

$$F = kTN [c_H \ln c_H + (1 - c_H) \ln(1 - c_H)] + N \left[\varepsilon_0 c_H + \varepsilon \frac{n}{2} c_H^2 \right] \quad (1.3.8)$$

Risulta, dalla definizione di potenziale chimico,

$$\mu = kT \ln \frac{c_H}{1 - c_H} + \varepsilon_0 + \varepsilon n c_H \quad (1.3.9)$$

che suggerisce la possibilità di misurarlo a partire dalle isoterme pressione-composizione.

E' noto che per un gas il potenziale chimico può essere espresso in funzione della pressione come

$$\mu = \varepsilon_b + kT \ln \frac{p}{p_0} \quad (1.3.10)$$

dove ε_b è l'energia di legame della molecola di idrogeno. Quest'ultima relazione combinata con la (1.3.9) e nel limite in cui la pressione dell'idrogeno sia bassa, fornisce quella che viene chiamata *legge di Sievert*:

$$\frac{1}{2} kT \ln \frac{p}{p_0} \simeq kT \ln c_H \quad (1.3.11)$$

ovvero *la concentrazione di equilibrio per l'idrogeno disciolto in un metallo è proporzionale alla radice quadrata della pressione del gas di idrogeno molecolare.* [3]

1.4 Equazione di Van't Hoff

In generale la reazione di formazione di un idruro metallico può essere esotermica o endotermica e si presenta nella forma



Consideriamo un metallo tenuto a temperatura costante T_0 e immerso in un gas di idrogeno molecolare a pressione p_{H_2} . Durante il processo si avrà la coesistenza di due fasi. Inizialmente l'idrogeno diffonde in concentrazione molto bassa all'interno del reticolo del metallo, questa viene chiamata fase- α . Successivamente, a seguito

⁴ $\ln N! \simeq N \ln N - N$ per N grande.

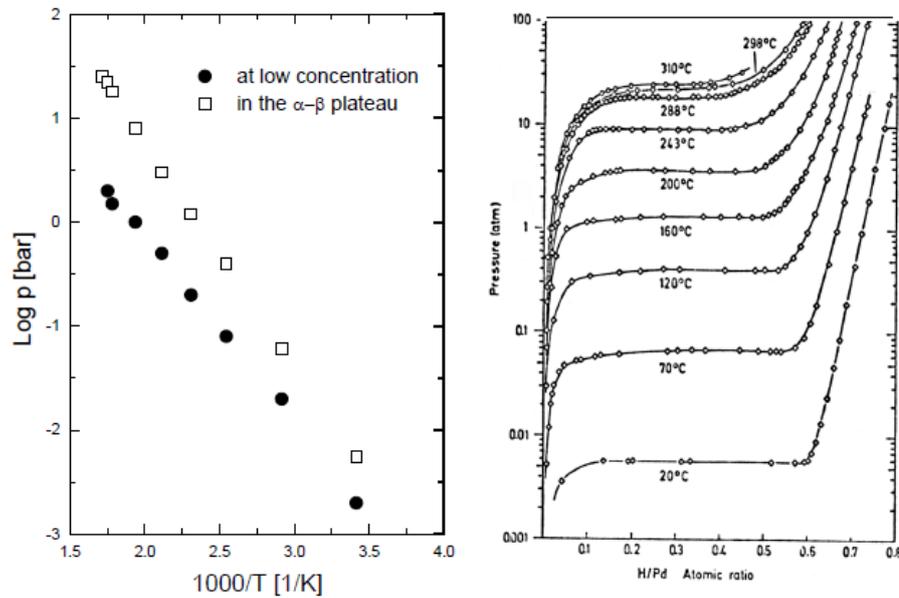


Figura 1.4.1: Isotherme di Van't Hoff. Sulla destra è possibile riconoscere le pressioni di plateau a diverse temperature. Sulla sinistra è rappresentata, in scala logaritmica, la pressione in funzione dell'inverso della temperatura a bassa concentrazione e nella zona del plateau. [3]

dell'aumento di concentrazione del gas, si forma la fase di idruro, chiamata fase- β , caratterizzata da una propria e specifica struttura reticolare, diversa da quella del metallo.

Immaginiamo di avere un sistema che sta compiendo una trasformazione di stato dalla fase- α alla fase- β . L'equilibrio della reazione può essere descritto da quella che viene chiamata *Equazione di Van't Hoff*

$$\ln \left(\frac{p_{eq}}{p_0} \right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.4.2)$$

dove P_{eq} è la *pressione di plateau*, p_0 la pressione atmosferica e ΔH e ΔS le variazioni di entalpia ed entropia durante il cambiamento di fase da miscela di metallo e idrogeno gassoso a idruro.

Alla pressione di plateau avviene la transizione di fase, in perfetta analogia con un gas reale. Infatti osservando la Figura 1.4.1 si può notare come la struttura delle isoterme sulla destra ricordi molto il diagramma di fase di un gas reale, descritto attraverso l'equazione di Van der Waals.

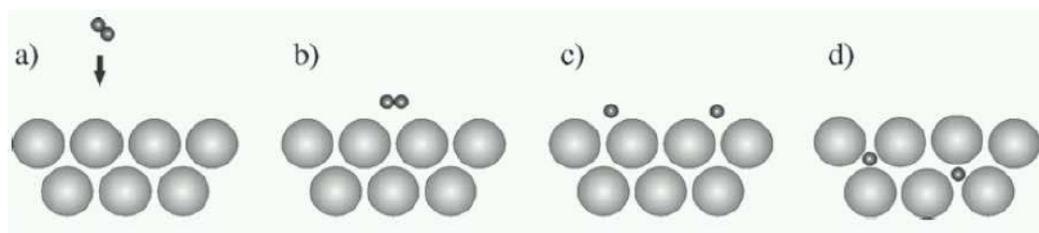


Figura 1.5.1: Step successivi di penetrazione e diffusione all'interno di un reticolo metallico. [9]

1.5 Descrizione qualitativa della formazione di un idruro metallico

Come detto in precedenza, la reazione di assorbimento di idrogeno da parte di composti metallici può portare alla formazione di diversi tipi di composti: covalenti, ionici e metallici.

L'idrogeno molecolare si avvicina alla superficie del metallo e, a causa degli urti con essa si dissocia in atomi di idrogeno. Grazie alle sue dimensioni ridotte inizia poi a diffondere all'interno del reticolo, andando ad occupare le posizioni vuote, i cosiddetti spazi interstiziali (Figura 1.5.1). All'assorbimento segue un'espansione del reticolo cristallino del metallo, e quindi un aumento di volume. E' intuibile quindi che la capacità di stoccaggio di un composto dipenderà dalla flessibilità del suo reticolo, infatti più esso riuscirà a deformarsi con facilità, più idrogeno potrà essere immagazzinato.

Il numero di interstizi occupati è molto maggiore, di solito, del numero di atomi di idrogeno che diffondo all'interno, questo perchè non tutti i siti possono essere occupati contemporaneamente.⁵

Un esempio di tale meccanismo è visibile in Figura 1.5.2, dove è possibile osservare la diffusione, in questo caso mediata da una molecola di *PdNP*, dell'idrogeno all'interno di un film sottile di Magnesio. Inizialmente l'idrogeno molecolare si dissocia in atomi di idrogeno (A) e successivamente diffonde all'interno del film (C) andando a formare una nuova fase costituita da un idruro, in questo caso *MgH₂*. Infine si ha la crescita della nuova fase. [5]

Per quanto riguarda il rilascio dell'idrogeno precedentemente assorbito, esso dipende dal metallo e dalla temperatura: generalmente per attivare la reazione di desorbimento è necessario fornire calore al sistema.

⁵L'occupazione completa dei siti interstiziali non è mai stata osservata sperimentalmente.

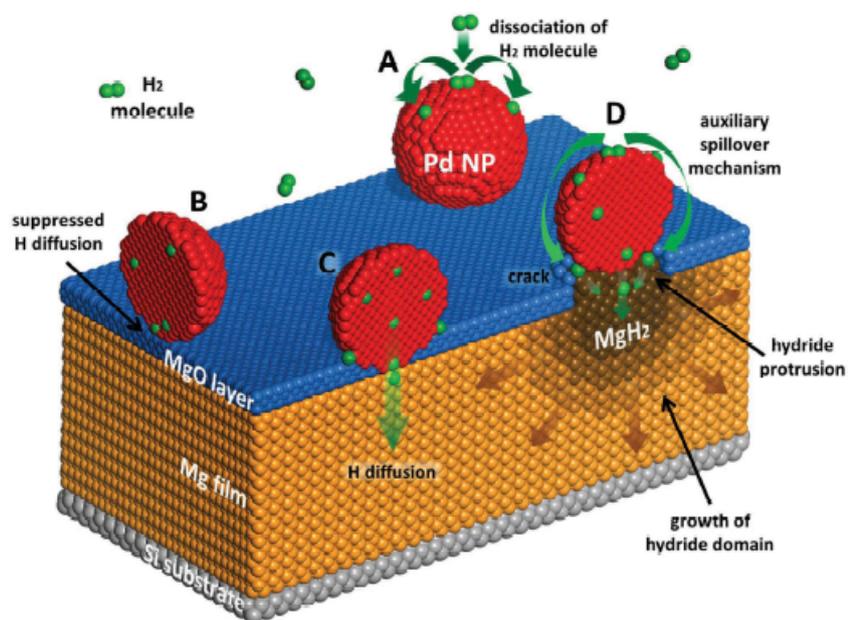


Figura 1.5.2: Esempio di meccanismo di diffusione dell'idrogeno all'interno di un film sottile di Magnesio con la formazione di una fase di MgH_2 . [5]

Capitolo 2

Analisi delle trasformazioni di fase in un sistema metallo-idruro

La transizione di fase che avviene durante la produzione di un idruro metallico può essere descritta attraverso due fasi. In un primo momento avviene quella che viene chiamata *nucleazione*, successivamente i nuclei formati crescono portando alla trasformazione completa della fase iniziale nella fase finale.

In questo capitolo verranno descritti i due fenomeni e, successivamente, trattato il modello di nucleazione e accrescimento simultanei che è uno dei fenomeni che principalmente avviene durante la formazione di idruri metallici.

2.1 Nucleazione omogenea

Consideriamo un sistema inizialmente metastabile ¹ e composto da una fase α che compie successivamente una trasformazione verso una fase β . Il processo di nucleazione, che rappresenta una parte della trasformazione di fase, si divide in quattro stadi. Il primo, chiamato *periodo di incubazione* è caratterizzato da un equilibrio dinamico tra la formazione di cluster di fase β e la ritrasformazione di questi in fase α . Quando uno di questi frammenti riesce a stabilizzarsi e a rimanere permanentemente all'interno del sistema allora si passa al secondo stadio ovvero inizia una produzione di nuclei di fase β a velocità costante. Gli ultimi due stadi sono caratterizzati da una diminuzione del rateo di crescita dovuta alla saturazione del sistema. Una rappresentazione grafica dei passaggi descritti è visibile in Figura 2.1.1.

¹La metastabilità è una condizione di equilibrio di un sistema dinamico che però non corrisponde a un minimo assoluto di potenziale.

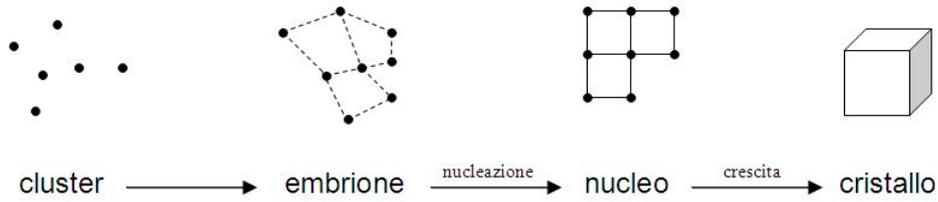


Figura 2.1.1: Stadi di formazione e crescita di un cristallo.

Possiamo immaginare la formazione di un cluster come la sostituzione di una parte di fase α con la corrispondente parte di fase β . Alcuni esempi di forme di nuclei sono visibili in Figura 2.1.2.

2.1.1 Dimensione critica

Ipotizziamo inizialmente che l'energia sull'interfaccia tra il cluster e la matrice² sia isotropa e che non sia presente energia dovuta a una deformazione elastica del sistema. La variazione di energia libera dovuta alla formazione del cluster può essere scritta come la somma delle variazioni delle energie libere relative a volume e interfaccia, cioè

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_I \quad (2.1.1)$$

L'equazione precedente, nel limite di validità delle ipotesi che abbiamo fatto, assume la forma

$$\Delta G = n(\mu_\beta - \mu_\alpha) + \eta n^{\frac{2}{3}} \gamma \quad (2.1.2)$$

dove n è il numero di atomi che compongono il cluster, μ_α e μ_β sono i potenziali chimici rispettivamente della fase α e della fase β , η viene chiamato *fattore di forma* e γ è il valore dell'energia interfacciale per unità di area.

Avendo imposto l'isotropia, la forma assunta dal cluster per minimizzare l'energia libera sarà quella sferica, segue quindi che

$$\eta = (36\pi)^{\frac{1}{3}} \Omega^{\frac{2}{3}} \quad (2.1.3)$$

dove Ω è il volume atomico.

Nel caso generale però l'energia all'interfaccia dipende dalla sua inclinazione e non è detto che γ sia isotropa. In queste condizioni la (2.1.2) non è più valida e la

²Chiamiamo *matrice* il volume considerato nel quale avviene la transizione di fase.

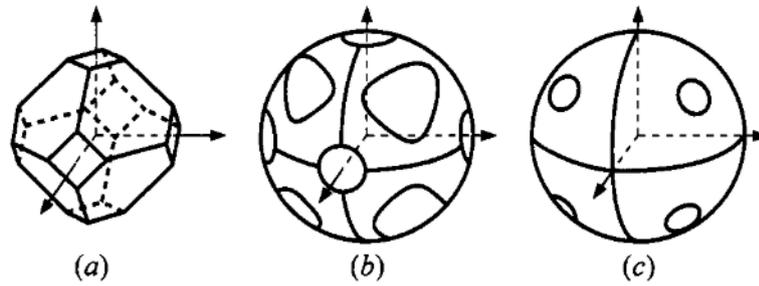


Figura 2.1.2: Forme tipiche di nuclei per un processo di nucleazione omogenea.

superficie che minimizza l'energia libera di Gibbs si può trovare attraverso quella che viene chiamata *costruzione di Wulff*.³

L'energia libera interfacciale che compare nella (2.1.1) può in ogni caso essere calcolata come la somma di tutte le energie libere relative alla porzione di superficie considerata.

$$\Delta G_I = \sum_i \gamma_i A_i = n^{\frac{2}{3}} \sum_i \gamma_i \eta_i \quad (2.1.4)$$

Notiamo che il termine di volume nella (2.1.2) è negativo, di conseguenza il grafico di ΔG in funzione di N presenterà un massimo prima di scendere (Figura 2.1.3). In prossimità di tale massimo si avrà il valore critico di energia libera e di atomi necessari per superare la barriera energetica imposta dalla tensione superficiale. Quei nuclei caratterizzati da un'energia superiore riusciranno a uscire dalla metastabilità e ad andare incontro al fenomeno di nucleazione.

I due valori interessati vengono chiamati rispettivamente *dimensione critica* n_C e *energia libera critica* ΔG_C e possono essere trovati imponendo

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial N} = 0 \quad (2.1.5)$$

Derivando la (2.1.2) si ottiene per il punto di massimo

$$0 = (\mu_\beta - \mu_\alpha) + \eta\gamma \frac{2}{3} n_C^{-\frac{1}{3}}$$

$$n_C^{\frac{1}{3}} = -\frac{2}{3} \frac{\eta\gamma}{\mu_\beta - \mu_\alpha}$$

da cui

$$n_C = -\frac{8}{27} \left(\frac{\eta\gamma}{\mu_\beta - \mu_\alpha} \right)^3 \quad (2.1.6)$$

³Il teorema di Wulff afferma che la forma di equilibrio di un cristallo si ottiene minimizzando l'energia libera totale superficiale relativa all'interfaccia tra cristallo e matrice. [7]

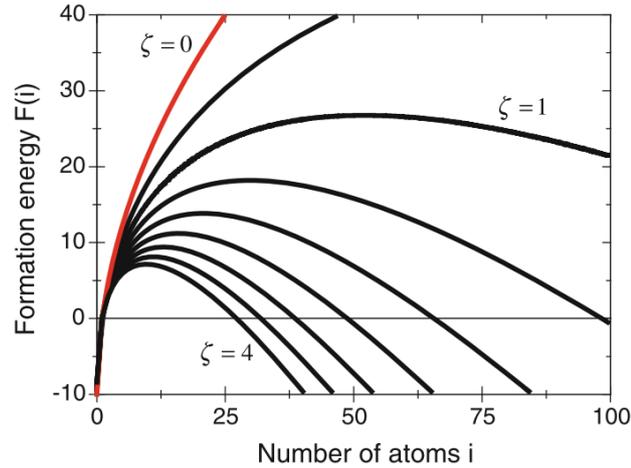


Figura 2.1.3: Grafico dell'energia di formazione in funzione del numero di atomi del cluster per diversi valori di saturazione ζ . Il massimo di ogni curva fornisce la dimensione critica del nucleo.[1]

che sostituito fornisce anche il valore dell'energia critica

$$\Delta G_C = \frac{4}{27} \frac{(\eta\gamma)^3}{(\mu_\beta - \mu_\alpha)^2} = \frac{1}{3} \eta\gamma n_C^{\frac{2}{3}} \quad (2.1.7)$$

Specifichiamo che la (2.1.6) è valida solo nel caso di bassa supersaturazione ⁴, la quale implica che $\mu_\beta - \mu_\alpha$ è piccolo e quindi n_C è grande. Nella nostra approssimazione n_C è dell'ordine di un centinaio di atomi, numero comunque trascurabile rispetto alla totalità di atomi presenti. [11]

L'unico modo per avere la formazione di cluster stabili, che quindi abbiano raggiunto la dimensione critica, è attraverso le fluttuazioni indotte dagli urti molecolari. [2]

2.1.2 Nucleazione in condizioni stazionarie

Se consideriamo ora un sistema in equilibrio potremo riapplicare la (2.1.2) tenendo conto del fatto che in questo caso la parte di energia libera relativa al volume sarà positiva e $\mu_\beta > \mu_\alpha$. La struttura generica del sistema sarà formata da una distribuzione uniforme di cluster di fase β all'interno della matrice.

L'energia libera di Gibbs in condizioni di equilibrio può essere scritta come somma delle energie libere dei cluster e quella derivante dall'entropia di mescolamento

⁴La condizione in cui una soluzione contiene più soluto di quello che potrebbe contenere in condizioni normali.

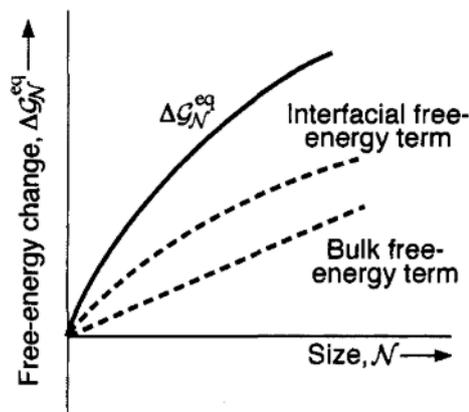


Figura 2.1.4: Grafico dell'energia libera di Gibbs in funzione della dimensione del sistema in condizione di equilibrio.[11]

del sistema e fornisce la frazione di nuclei in equilibrio che risulta essere

$$\frac{n_{eq}}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{eq}}{kT}\right) \quad (2.1.8)$$

valida nell'approssimazione in cui il numero totale di atomi sia molto maggiore del numero di cluster. Si può notare come la concentrazione dei cluster di fase β diminuisca esponenzialmente con l'aumentare dell'energia libera, la quale aumenta all'aumentare della dimensione del sistema come mostrato in Figura 2.1.4.

Consideriamo ora una condizione di non equilibrio, in questo caso la nucleazione della fase β non è più inibita e l'andamento dell'energia libera è rappresentato dalle curve in Figura 2.1.3. Ipotizziamo che all'interno del sistema siano presenti n_d cluster di una certa dimensione d , la quantità di quelli che crescono assumendo dimensione $d + 1$ è dato da

$$J_d(t) = \beta_d n_d(t) - \alpha_{d+1} n_{d+1}(t) \quad (2.1.9)$$

dove β_d è il tasso con cui un singolo atomo abbandona la fase α per aggiungersi a un cluster di dimensione d della fase β e α_{d+1} rappresenta invece il fenomeno opposto.

Possiamo ricavare la relazione tra i due coefficienti imponendo un vincolo sul sistema: ipotizziamo che nessun cluster possa crescere più di una certa dimensione limite maggiore della dimensione critica e che, allo stesso tempo, quei cluster con dimensione inferiore a quella limite possano scambiarsi atomi tra di loro portandosi all'equilibrio.⁵ Otterremo in questo modo una nuova distribuzione di cluster n_c

⁵Tale ipotesi è plausibile seppur non sia stata dimostrata. [13]

che dovrà soddisfare la (2.1.8). Perciò risulterà

$$\frac{n_c}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{eq}}{kT}\right) \quad (2.1.10)$$

Per come è definito il sistema vincolato, il flusso totale di transizioni deve essere nullo quindi se $J_d(t) = 0$ allora

$$\beta_d n_d(t) = \alpha_{d+1} n_{d+1}(t) \quad (2.1.11)$$

$$\alpha_{d+1} = \frac{n_d^c}{n_{d+1}^c} \beta_d = \beta_d \exp\left(\frac{\Delta G_{d+1} - \Delta G_d}{kT}\right) \quad (2.1.12)$$

che diventa, sviluppando in serie l'esponenziale e arrestandosi al primo ordine,

$$\alpha_{d+1} = \beta_d \left(1 + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G_d}{\partial d}\right) \quad (2.1.13)$$

Sostituendo l'ultima equazione nella (2.1.8) e si ottiene una relazione in funzione unicamente dei parametri che riguardano i cluster:

$$J_d(t) = -\beta_d \left(\frac{\partial n(t)}{\partial d} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G_d}{\partial d} n_d(t)\right) \quad (2.1.14)$$

dove è stato approssimato il valore $n_{d+1} = n_d + \frac{\partial n}{\partial d}$.

La relazione appena ricavata rappresenta il flusso di atomi che transiscono dalla fase α alla fase β e ha la forma della relazione funzionale che descrive la diffusione in una dimensione, causata da un gradiente di concentrazione e dal gradiente del potenziale di Gibbs.

Nel caso in cui $J_d(t) = J$, cioè il rateo di nucleazione sia costante, è possibile ricavare un'espressione molto semplice:

$$J = \sqrt{\frac{\Delta G_C}{3\pi n_c^2 kT}} \beta_C N \exp\left(-\frac{\Delta G_C}{kT}\right) \quad (2.1.15)$$

dove il termine

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta G_C}{3\pi n_c^2 kT}} \quad (2.1.16)$$

è un fattore di correzione chiamato *fattore di Zeldovich* e ha generalmente un ordine di grandezza di 10^{-1} . [11]

La (2.1.15) spiega che se è presente una concentrazione di cluster critici, che abbiano dimensione maggiore di n_C , allora la nucleazione è possibile e la crescita avviene a velocità $J = Z\beta_C N \exp\left(-\frac{\Delta G_C}{kT}\right)$. Il fattore J viene chiamato *tasso di nucleazione*.

2.2 Fenomeni di crescita

Se il processo di nucleazione procede con successo allora, all'instaurarsi di certe condizioni, si avvia anche un processo di crescita dei domini nucleati. Generalmente i fenomeni di accrescimento dei nuclei non procedono indefinitamente ma sono regolati da condizioni di temperatura e concentrazione.

Dato che le trasformazioni di fase che portano alla formazione di idruri metallici avvengono, solitamente, in ambienti controllati, possiamo ipotizzare che l'unica limitazione imposta al sistema sia quella derivante dalla concentrazione e, almeno per quanto riguarda questa trattazione, trascurare l'effetto della temperatura.

Per studiare l'evoluzione nel tempo dei domini nucleati possiamo partire dall'equazione di diffusione che per una specie a concentrazione c è

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2.2.1)$$

Non è riduttivo supporre che in questo caso D , la diffusività, sia costante. In certe condizioni è possibile effettuare una trasformazione di scala sull'equazione (2.2.1) semplificando il problema. Introduciamo la variabile adimensionale χ definita come

$$\chi = \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (2.2.2)$$

che inserita nell'equazione di diffusione fornisce, secondo la regola della catena,

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial \chi}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \chi} \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial \chi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (2.2.3)$$

che si applica analogamente anche alle altre due variabili spaziali. Riducendoci per semplicità ad una sola dimensione, l'equazione scalata diventa

$$-2\chi \frac{\partial c}{\partial \chi} = \frac{\partial^2 c}{\partial \chi^2} \quad (2.2.4)$$

dipendente solo dalla variabile χ , una volta scalate a dovere anche le condizioni al contorno. La dimostrazione che porta a una soluzione esplicita della (2.2.4) è riportata in Appendice A. La soluzione si trova in forma generale come

$$c(x, t) = \bar{c} + \frac{\Delta c}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (2.2.5)$$

dove $\bar{c} = \frac{c(\infty, t) + c(-\infty, t)}{2}$ e $\Delta c = c(\infty, t) - c(-\infty, t)$.

2.2.1 Crescita di domini sferici in una matrice infinita

Consideriamo ora dei domini nucleati di forma sferica di raggio $R = R(t)$. Essi sono i domini che costituiscono la fase β e sono immersi in una matrice infinita di fase α . In questo caso avremo, per la trasformazione di scala,

$$\chi = \frac{r}{\sqrt{4D_\alpha t}} \quad (2.2.6)$$

in quanto il mezzo in cui avviene la diffusione è la fase α , r è il raggio del dominio nucleato. Adattando la (2.2.4) in coordinate sferiche si ottiene

$$\frac{d^2}{d\chi^2} c_\alpha(\chi) = \left(\frac{2}{\chi} + 2\chi \right) \frac{d}{d\chi} c_\alpha(\chi) = 0 \quad (2.2.7)$$

e le condizioni al contorno per questo problema risultano essere

$$\begin{cases} c_\alpha(\infty) = c_{\alpha\infty} \\ c_\alpha(\chi_R) = c_{\alpha\beta} \end{cases} \quad (2.2.8)$$

cioè si ha una concentrazione costante $c_{\alpha\infty}$ ovunque al di fuori dei nuclei, invece sulla superficie di separazione tra le due fasi la concentrazione sarà $c_{\alpha\beta}$. Il fronte di separazione si muove a velocità $R(t)$, perciò la seconda condizione può essere espressa, nel sistema di r come $c_\alpha(r = R(t), t) = c_{\alpha\beta}$. Per soddisfarla è necessario che

$$\chi_R = \frac{R(t)}{\sqrt{4D_\alpha t}}$$

sia costante, di conseguenza

$$R(t) = \chi_R \sqrt{4D_\alpha t} \quad (2.2.9)$$

Possiamo notare come l'interfaccia si muova parabolicamente nel tempo.

Integrando la (2.2.7) si ottiene una soluzione nella forma generale ricavata in Appendice A, una volta applicate le condizioni al contorno si ottiene ⁶

$$\frac{c_{\alpha\infty} - c_\alpha}{c_{\alpha\infty} - c_{\alpha\beta}} = \frac{\left(\frac{1}{\chi} \right) e^{-\chi^2} - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\chi)}{\left(\frac{1}{\chi_R} \right) e^{-\chi_R^2} - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\chi_R)} \quad (2.2.10)$$

Il parametro χ_R può essere determinato attraverso la *condizione di Stefan* imponendo che sulla superficie valga la l'equazione

$$\dot{R}(c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}) = D_\alpha \left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (2.2.11)$$

⁶La funzione $\operatorname{erfc}(z)$ viene chiamata *funzione degli errori complementare* e $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$

ciò deve essere soddisfatta la continuità del sistema.

Il fatto più interessante è l'instauramento di una corrente dovuta alla differenza di concentrazione che trasporta verso il centro del cluster altri atomi. In generale l'espressione per tale corrente è

$$I = 4\pi R^2 D_\alpha \left(\frac{\partial c_\alpha}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (2.2.12)$$

la quale combinata con la soluzione generale (2.2.10), dopo uno sviluppo di Taylor,⁷ fornisce il valore per questo caso specifico

$$I \simeq 4\pi D_\alpha R (c_{\alpha\infty} - c_{\alpha\beta}) \quad (2.2.13)$$

Quindi il flusso dovuto al campo di concentrazione dipende dal raggio R e dalla differenza di concentrazione tra la matrice e l'interfaccia delle due fasi.

2.3 Nucleazione e accrescimento simultanei

Nelle due sezioni precedenti sono stati descritti i fenomeni di nucleazione e crescita in modo separato, nei casi reali però i due processi avvengono simultaneamente, ad un certo istante di tempo si ha la formazione di nuovi nuclei secondo il rateo J e l'accrescimento di quelli esistenti a velocità \dot{R} . I domini che si incontrano all'interno della matrice tendono poi a fondersi insieme portando così avanti la trasformazione di fase che nel suo insieme viene descritta dalla *cinetica di Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov*, abbreviata in *cinetica JMAK*, che qui di seguito ci apprestiamo a trattare.

Per poter descrivere al meglio il fenomeno è necessario partire dall'ipotesi che vi sia un'omogeneità statistica all'interno del sistema [11], ovvero la probabilità che una parte della fase α si trasformi in un nucleo di fase β deve essere omogenea in tutto il sistema. Inoltre è ragionevole supporre che la forma funzionale del processo sia lineare e che la temperatura rimanga costante nel tempo. [4]

La crescita di un dominio avviene alla velocità \dot{R} , essendo questa isotropa e costante le regioni trasformate si svilupperanno attraverso una geometria sferica. Anche se potrebbe sembrare un'approssimazione forzata in realtà essa è accurata nella maggior parte dei casi, [4] l'andamento della frazione di nuclei trasformati in funzione del tempo è rappresentato in Figura 2.3.1.

Definiamo il periodo di induzione τ il tempo che intercorre tra l'inizio della nucleazione e l'inizio della crescita, osservando di nuovo la Figura 2.3.1, τ è l'intervallo compreso tra l'origine e il punto di intersezione tra l'asse dei tempi e la retta

⁷Si assume che χ_R sia piccolo.

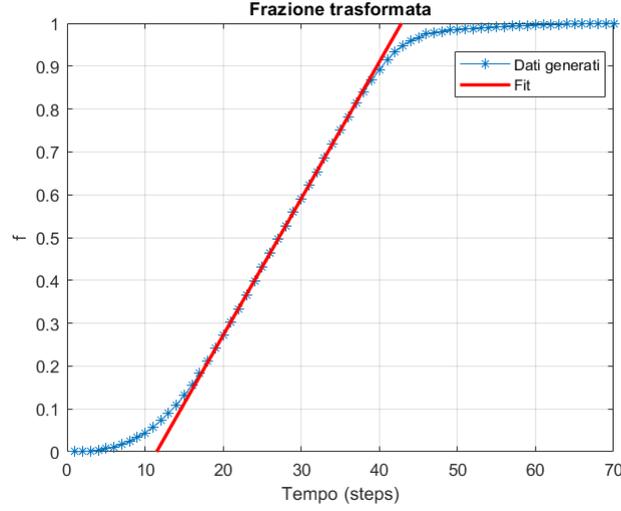


Figura 2.3.1: Frazione di nuclei in funzione del tempo. La curva rossa rappresenta il fit in sottorange effettuato tra i tempi $t_1 = 25steps$ e $t_2 = 36steps$, il coefficiente di regressione lineare trovato conferma la bontà del fit.

del fit. Una curva del genere mostra che la velocità di crescita, nei primi stadi del processo, è una funzione crescente del tempo.

Il volume della regione nucleata al tempo t sarà

$$v_\beta = \frac{4}{3}\pi\dot{R}^3(t - \tau)^3 \quad (2.3.1)$$

per $t > \tau$. All'inizio i nuclei sono piccoli e ben distanziati tra loro, di conseguenza è possibile trascurare la reciproca interazione, successivamente questa ipotesi decade portando il sistema a rallentare la produzione in concomitanza con la saturazione del sistema da parte della fase β .

Ricordiamo che J , assunto costante, è il tasso di nucleazione, ovvero il numero di nuovi nuclei per unità di volume e per unità di tempo, quindi la variazione passando dal tempo τ al tempo $\tau + d\tau$ è data da

$$dV_\beta = v_\beta J V d\tau \quad (2.3.2)$$

dove V è il volume totale della fase α che resta costante durante la trasformazione. Sostituendo ora la (2.3.2) nella (2.3.1) si ottiene

$$dV_\beta = \frac{4}{3}\pi V J \dot{R}^3(t - \tau)^3 \quad (2.3.3)$$

$$\int_0^{V_\beta} dV'_\beta = \frac{4}{3}\pi V \int_0^t J \dot{R}^3(t - \tau)^3 d\tau$$

dove, integrando l'ultimo passaggio, si ottiene

$$V_\beta = \frac{\pi}{3} V J \dot{R}^3 t^4 \quad (2.3.4)$$

Introduciamo quindi la frazione di nuclei trasformati al tempo t come

$$\eta = \frac{V_\beta}{V} = \frac{\pi}{3} J \dot{R}^3 t^4 \quad (2.3.5)$$

In questo modo però la frazione viene sopravstimata in quanto la formula trovata non tiene conto di eventuali ripetizioni nel conteggio dei domini nucleati. Per ovviare a questo problema viene introdotto il concetto di *nucleo fantasma*, ovvero un nucleo facente parte del volume V_β che, essendo già nucleato, non partecipa alla reazione ma non viene escluso dal conteggio. Il volume formato dai volumi reali e dai nuclei fantasma viene chiamato *volume esteso* ed è definito come

$$dV_e = v_\beta J (V_\alpha + V_\beta) d\tau \quad (2.3.6)$$

Per trovare la relazione che lega i due volumi consideriamo ora un sistema che in un tempo dt abbia una variazione di volume esteso dV_e e una di volume reale dV_β . Della nuova porzione una frazione di volume pari a

$$1 - \eta = 1 - \frac{V_\beta}{V}$$

farà parte di un volume già trasformato e quindi andrà a diventare il contributo del volume esteso. Di conseguenza

$$\begin{aligned} dV_\beta &= (1 - \eta) dV_e \\ V_e &= \int_0^{V_\beta} \frac{dV_\beta}{1 - \frac{V_\beta}{V}} \\ V_e &= -V \ln(1 - \eta) \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

La (2.3.3) deve valere anche per il volume V_e , combinandola con la (2.3.7) risulta quindi

$$\begin{aligned} -V \ln(1 - \eta) &= \frac{4}{3} \pi V \int_0^t J \dot{R}^3 (t - \tau)^3 d\tau \\ -\ln(1 - \eta) &= \frac{\pi}{3} J \dot{R}^3 t^4 \\ \eta &= 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} J \dot{R}^3 t^4\right) \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

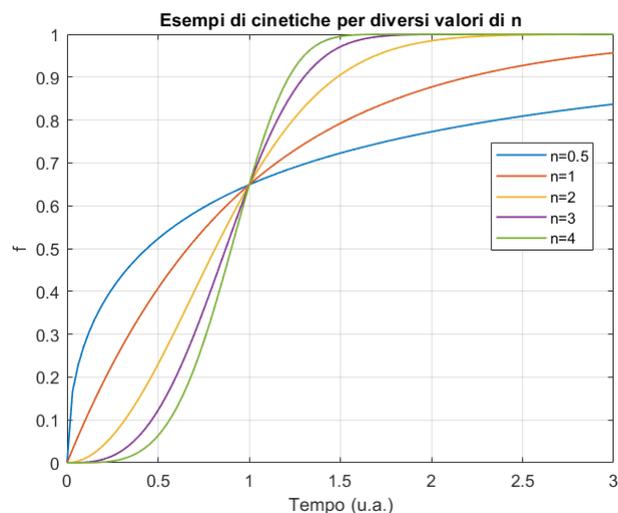


Figura 2.3.2: Esempi di cinetiche JMAK per un valore di $k = \frac{\pi}{3}$ e diversi valori di n .

La (2.3.8) è ricavata in condizioni particolari, ovvero di isoprobabilità di nucleazione all'interno della matrice. La sua forma generale, valida in tutte le dimensioni di crescita è

$$\eta = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.3.9)$$

dove $0.5 < n < 4$ a seconda dei parametri del sistema e k è una costante. La (2.3.9) è quella che viene chiamata *cinetica JMAK*, citata all'inizio della sezione. La forma assunta è simile per diversi valori dei parametri, come è visibile in Figura 2.3.2.

Si può notare anche come la velocità di crescita dipenda dal tempo nella parte iniziale e finale del processo, mentre risulta costante nella parte centrale.

Capitolo 3

Simulazione numerica della trasformazione

Il programma di simulazione è scritto in MATLAB e comprende l'analisi di diverse situazioni fisiche ottenute variando i parametri del problema come ad esempio il tasso di nucleazione e la dimensione di crescita.

3.1 Stima di n

Il parametro n che compare nella cinetica JMAK può essere stimato a partire dal grafico della frazione di nuclei trasformati in funzione del tempo. Infatti partendo dalla (2.3.9) otteniamo

$$\begin{aligned}1 - \eta &= \exp(-kt^n) \\ \ln(1 - \eta) &= -kt^n\end{aligned}$$

Prendendo nuovamente il logaritmo di entrambi i membri si ottiene una relazione lineare tra le variabili

$$\ln(-\ln(1 - \eta)) = \ln k + n \ln t \quad (3.1.1)$$

Quindi possiamo stimare il parametro n come il coefficiente angolare della retta descritta dalla (3.1.1). Graficamente si può ottenere dalle curve in Figura 2.3.2 applicando a entrambi gli assi una scala logaritmica.

I valori attesi di n per varie configurazioni possono essere riassunti dalla seguente formula

$$n = A + BC \quad (3.1.2)$$

Il parametro A dipende dal tipo di nucleazione e vale ¹

$$A = \begin{cases} 0, & J = c\delta(t - t_0) \\ 1, & J = cost \end{cases} \quad (3.1.3)$$

Il valore di B può assumere solo due valori a seconda della velocità di crescita

$$B = \begin{cases} 1, & v = cost \\ \frac{1}{2}, & v \propto t^{-\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (3.1.4)$$

Infine C rappresenta la dimensionalità del problema e assume il valore dei gradi di libertà della crescita, non dipende dallo spazio scelto. Ad esempio per una crescita bidimensionale in uno spazio di riferimento in tre dimensioni si avrà comunque $C = 2$.

In generale un tasso di nucleazione più alto provoca una saturazione dei siti interstiziali durante i primi istanti del processo. Per questo motivo non è verosimile aspettarsi che stimando n si ottenga un numero intero, esso infatti è influenzato anche dalla variazione di tasso di nucleazione e velocità di crescita nel tempo. [6]

3.2 Simulazione

3.2.1 Parametri liberi

Il codice presenta diversi parametri che vanno inseriti dall'utente prima di avviare la generazione:

J è il tasso di nucleazione e può essere impostato a piacere. Esso rappresenta il numero di nuclei che ad ogni step vengono generati casualmente, con distribuzione uniforme, all'interno della matrice.

dotR è la velocità di crescita. Indica quanti nuclei devono essere aggiunti al bordo di ogni dominio nucleato per ogni step. In tutte le configurazioni è assunto $dotR = 1$ in modo da non provocare discrepanze nei risultati dovute a condizioni iniziali diverse.

N definisce la mesh di generazione. Il parametro rappresenta la lunghezza del lato dello spazio in cui avviene il processo. Ad esempio in due dimensioni con $n = 100$ sarà generata una matrice con 100^2 interstizi.

¹La funzione δ è chiamata delta di Dirac e vale 1 quanto $t = t_0$, 0 altrimenti.

3.2.2 Caso 1: tasso di nucleazione del tipo $\delta(t - t_0)$

Nel caso in cui il tasso di nucleazione sia del tipo $J = c\delta(t - t_0)$ un certo numero di nuclei vengono generati inizialmente e poi la nucleazione viene inibita durante il resto del processo. I nuclei formati andranno incontro solo a un fenomeno di crescita, assumiamo per ora che esso avvenga in due dimensioni e a velocità costante. La dimensione della griglia è stata scelta con $N = 500$ in tutte le generazioni di questo tipo. La dimensione è sufficiente per avere un'ottima precisione in quanto con una nucleazione istantanea il sistema risente meno degli effetti di bordo tipici di altri casi.

In questo caso possiamo calcolare n atteso dalla (3.1.2) che risulta

$$n_1 = 0 + 1 \times 2 = 2 \quad (3.2.1)$$

I risultati delle generazioni sono riportati in Tabella 3.2.1 divisi per valori di J e con relativi parametri del fit e coefficiente di regressione.

J	n_1	$\ln k$	R^2
5	2.01 ± 0.03	-9.54 ± 0.09	0.998
10	2.12 ± 0.02	-9.15 ± 0.05	0.999
20	1.90 ± 0.01	-7.72 ± 0.01	0.999

Tabella 3.2.1: Valori dei parametri del fit n e $\ln k$ per diversi valori del tasso di nucleazione nella forma $\delta(t - t_0)$

Si può vedere come i valori ottenuti siano compatibili con il valore $n_1 = 2$ atteso, i valori prossimi a uno del coefficiente di regressione indicano la bontà del fit e fondamentalmente è possibile vedere come n non dipenda dal valore di J .

I grafici che rappresentano la frazione di nuclei trasformati in funzione del tempo in scala normale e logaritmica sono visibili in Figura 3.2.1 per il caso $J = 5$. Si può facilmente notare l'istante di tempo in cui si passa dalla cinetica JMAK ad un altro tipo di crescita, limitata dalla saturazione della matrice.

3.2.3 Caso 2: tasso di nucleazione costante 2D

A differenza del caso precedente la nucleazione non si ferma dopo i primi istanti ma procede insieme alla crescita dei domini già nucleati. Il valore di n atteso per questa configurazione è

$$n_2 = 1 + 1 \times 2 = 3 \quad (3.2.2)$$

ma il valore ottenuto dal fit non è esattamente 3, si può notare invece come questo si avvicini al risultato ideale all'aumentare di N , ciò indica che nel caso di nucleazione e crescita simultanei il sistema non si comporta come atteso se si devia troppo

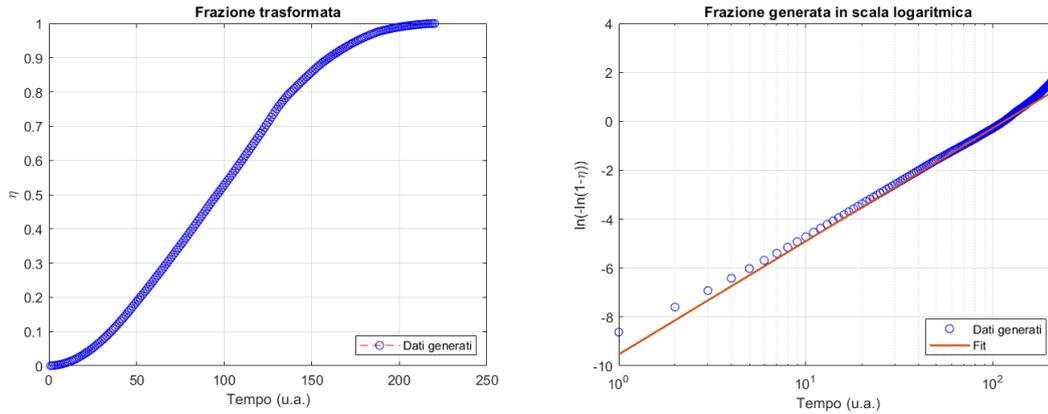


Figura 3.2.1: A sinistra frazione di nuclei trasformata in funzione del tempo, a destra lo stesso grafico ma in scala logaritmica. Il caso rappresentato è quello per cui $J = 5$.

dall'ipotesi di avere una matrice di crescita infinita. Dai dati è possibile osservare però che la dimensione $N = 1000$ è già sufficiente in questo caso per ottenere una buona precisione sul coefficiente di Avrami. Per $N = 2000$ otteniamo invece una precisione ottima.

N	n_2	$\ln k$	R^2
500	2.90 ± 0.04	-11.79 ± 0.13	0.999
750	2.92 ± 0.01	-12.67 ± 0.03	0.999
1000	2.97 ± 0.01	-13.34 ± 0.02	0.999
2000	3.09 ± 0.01	-15.33 ± 0.01	0.999

Tabella 3.2.2: Valori dei parametri del fit n e $\ln k$ per diversi valori di grandezza della matrice con un tasso di nucleazione costante $J = 1$.

I risultati delle generazioni sono visibili in Tabella 3.2.2, essi sono concordi con quanto detto sopra e possiamo notare infatti che il valore di n_2 aumenta all'aumentare della dimensione della matrice, rappresentata da N .

I grafici della generazione sono riportati in Figura 3.2.2 con parametri di generazione $J = 1$ e $N = 1000$ per il caso rappresentato.

Inoltre, ripetendo più volte le procedure di generazione, è possibile notare che un minor numero di nuclei corrisponde a una più grande instabilità nei parametri del fit, quindi in generale il risultato finale sarà più attendibile tanto più è grande la matrice. Ciò risulta essere un'ulteriore conferma di quanto affermato in precedenza.

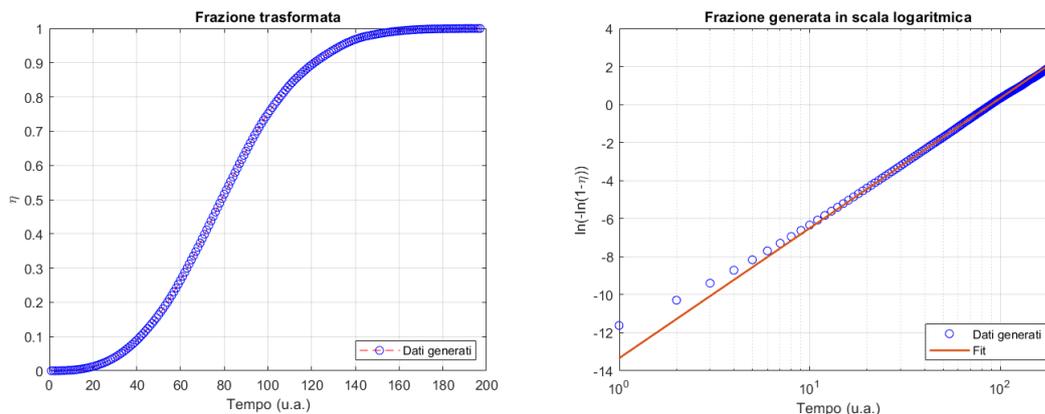


Figura 3.2.2: A sinistra frazione di nuclei trasformata in funzione del tempo, a destra lo stesso grafico ma in scala logaritmica. I valori rappresentano il caso con parametri $J = 1$ e $N = 1000$.

In Figura 3.2.3 è possibile vedere vari passaggi del processo di generazione per varie percentuali di riempimento della matrice. Si può apprezzare il rallentamento di nucleazione e crescita verso la saturazione della matrice.

3.2.4 Caso 3: velocità di crescita decrescente nel tempo

Non è detto che la velocità di crescita sia sempre costante, in certi casi essa può essere una funzione decrescente del tempo. Nel caso più comune si ha una dipendenza del tipo

$$\dot{R} \propto \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (3.2.3)$$

Sono stati analizzati entrambi i casi di nucleazione simultanea e con tasso di nucleazione costante per $N = 1000$. I grafici della generazione sono riportati in Figura 3.2.4, è possibile apprezzare il notevole aumento di tempo necessario per completare il processo rispetto ai casi precedenti dove, con grandezze della matrice simili, si ha almeno un ordine di grandezza in meno sui tempi, nel caso più rapido. Inoltre è possibile apprezzare la differenza dei grafici nei primi istanti del processo, nel primo caso si può ben vedere il flesso che indica il passaggio tra il regime in cui prevale la nucleazione a quello in cui prevale la crescita, nel secondo caso invece tale flesso è quasi inesistente, come ci si aspetta.

I dati estratti dal fit sono riportati in Tabella 3.2.3 con i relativi errori

I valori di n attesi in questo caso sarebbero $n_3 = 2$ per il caso con tasso di nucleazione costante e $n_{3i} = 1$ nell'altro.

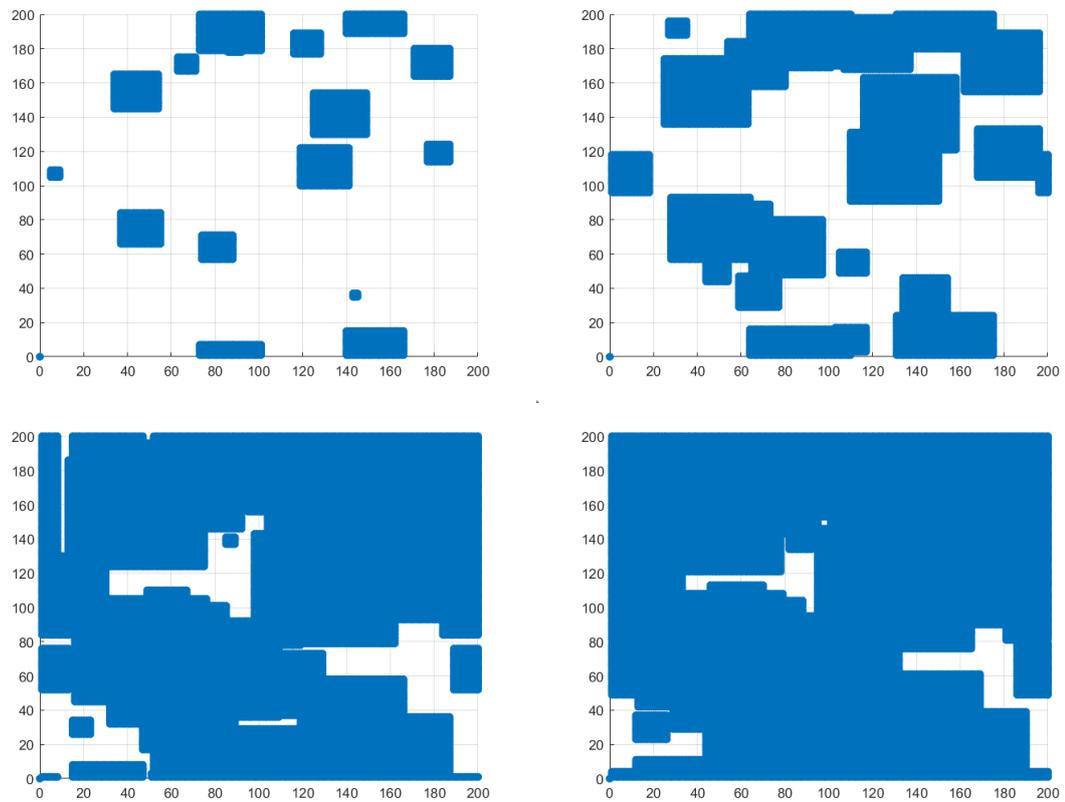


Figura 3.2.3: In sequenza è riportata la situazione ad alcuni istanti di una matrice con $N = 200$ durante la generazione. Le quattro immagini si riferiscono a valori di η rispettivamente di 0.1, 0.4, 0.8 e 0.9.

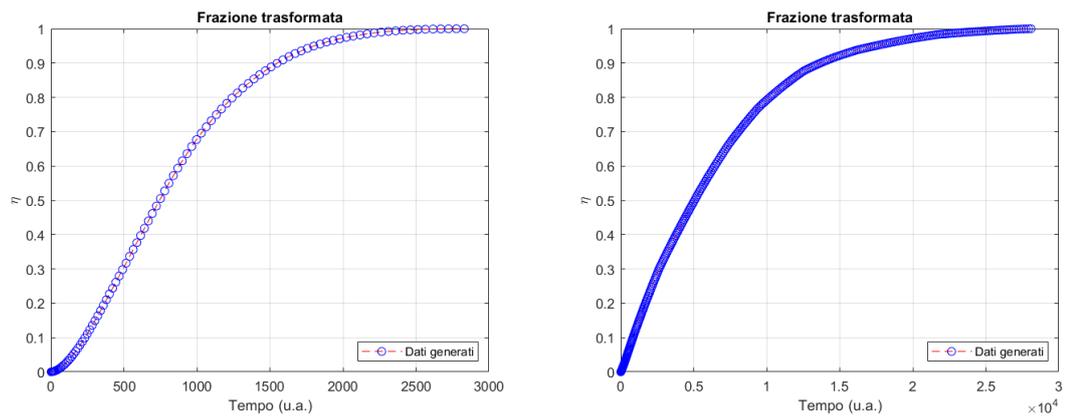


Figura 3.2.4: A sinistra il caso con tasso di nucleazione costante $J = 1$ e a destra il caso con nucleazione istantanea all'inizio del processo e $J_{iniziale} = 10$.

J	n_3	$\ln k$	R^2
5	1.60 ± 0.02	-10.95 ± 0.04	0.999
$J_{iniziale} = 10$	1.10 ± 0.02	-9.73 ± 0.08	0.998

Tabella 3.2.3: Valori dei parametri del fit n e $\ln k$ per i due casi del tasso di nucleazione. La grandezza della griglia è fissa a $N = 1000$.

Il secondo valore è compatibile con quanto atteso e presenta una buona precisione, il primo invece è molto lontano dalla stima teorica. Possiamo ipotizzare che questa discrepanza sia dovuta agli effetti di bordo, molto accentuati in questa particolare situazione. Infatti il valore rimane costante anche aumentando la dimensione della matrice fino al limite massimo consentito dalle capacità computazionali.

3.2.5 Caso 4: tasso di nucleazione costante 3D

La crescita tridimensionale è più difficile da studiare delle precedenti in quanto aumenta notevolmente la difficoltà computazionale richiesta per portare a termine il processo di generazione. Per questo motivo il numero N non potrà avere dimensioni comparabili a quelle dei casi precedenti. Una conseguenza fondamentale che è facilmente deducibile da quanto detto prima è che il valore di n che viene stimato non potrà godere di una grandissima precisione a causa della dimensione ridotta della matrice.

In questo caso ci si aspetta $n_4 = 4$ per $J = cost$ e $\dot{R} = 1$ e $n_{4i} = 3$ nel caso di nucleazione istantanea.

I risultati della simulazione sono visibili in Tabella 3.2.4.

J	n_4	$\ln k$	R^2
$J_{iniziale} = 5$	2.98 ± 0.02	-12.16 ± 0.06	0.999
5	3.39 ± 0.03	-11.68 ± 0.11	0.998

Tabella 3.2.4: Valori dei parametri del fit n e $\ln k$ per i due casi del tasso di nucleazione con crescita tridimensionale. La grandezza della griglia è fissa a $N = 200$.

Il primo valore è particolarmente accurato, come ci si poteva aspettare. Il secondo non è molto preciso seppur rientri nell'intervallo accettabile per n . Anche in questa situazione si ripresenta il problema descritto nella sezione precedente, accentuato dal fatto che in questo caso la dimensione massima della matrice è molto ristretta, solo $N = 200$.

Possiamo correttamente notare inoltre che il tempo impiegato dal processo con nucleazione istantanea è maggiore dell'altro, come ci si aspetta in generale.

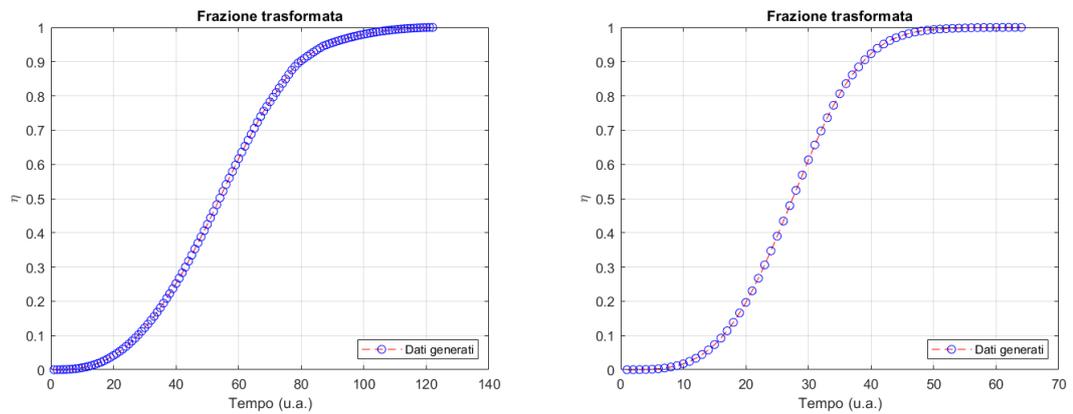


Figura 3.2.5: A sinistra grafico della frazione di nuclei trasformati in funzione del tempo per il caso con nucleazione istantanea e a destra il caso con tasso di nucleazione costante $J = 5$.

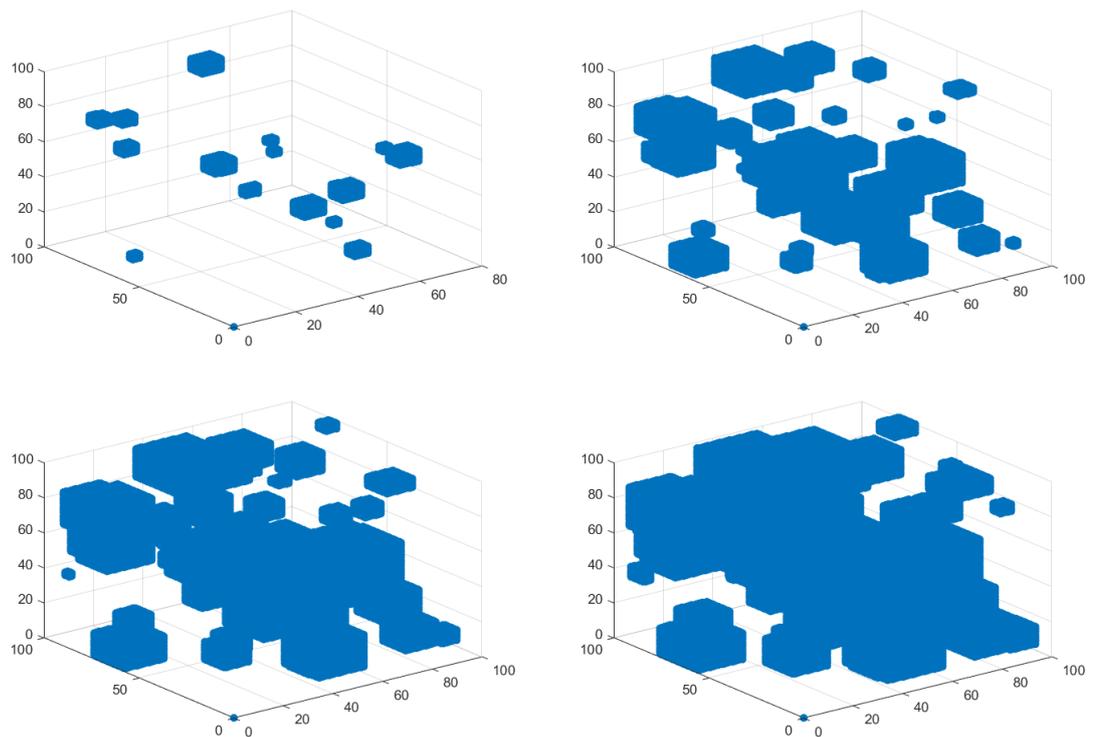


Figura 3.2.6: Sono riportati alcune istantanee nei primi istanti del processo di simulazione 3D, l'ultima immagine rappresenta un fattore di riempimento di circa il 20%.

Una sequenza temporale della simulazione di questo caso è visibile in Figura 3.2.6.

3.3 Confronto con dati sperimentali

I dati presi come riferimento per effettuare un confronto fanno riferimento all'articolo [8] che studia le cinetiche di assorbimento e desorbimento di un campione denominato $MgTi_{148}$ a diverse temperature comprese tra 100°C e 155°C . Il campione in questione presenta una composizione pari al 14% molare di Titanio e 86% di Magnesio, con un'incertezza relativa molto bassa, dell'ordine di qualche per cento.

Effettuando il fit sui dati forniti per il caso a $T = 150^{\circ}\text{C}$ è stato ricavato il valore

$$n = 1.03 \pm 0.01$$

con un coefficiente di regressione $R = 0.998$, il quale indica un risultato accettabile.

In Figura 3.3.1 è visibile la frazione trasformata in scala normale e in scala logaritmica con relativo fit, il grafico è limitato al 90% dato che il tempo necessario a raggiungere il massimo è molto grande.

In generale è possibile osservare come i risultati prodotti sperimentalmente si accordino bene con la simulazione. Il caso qui trattato è l'equivalente di nucleazione istantanea e crescita in una sola dimensione.

I valori dell'esponente di Avrami ricavati dagli autori dell'articolo sono tutti molto vicini a uno e sono riassunti in Tabella 3.3.1.

Notiamo come anche sperimentalmente e con apparati di misura molto precisi non si riescano a ottenere delle cinetiche JMAK perfette, inoltre queste sono molto sensibili anche ad altre condizioni esterne come ad esempio la temperatura a cui è tenuto il campione.

T($^{\circ}\text{C}$)	k(10^{-3}s^{-1})	n
155	29	1.06
150	27	1.00
125	8.5	0.88
100	3.5	0.88

Tabella 3.3.1: Valori di n a diverse temperature per un campione di $MgTi_{148}$.

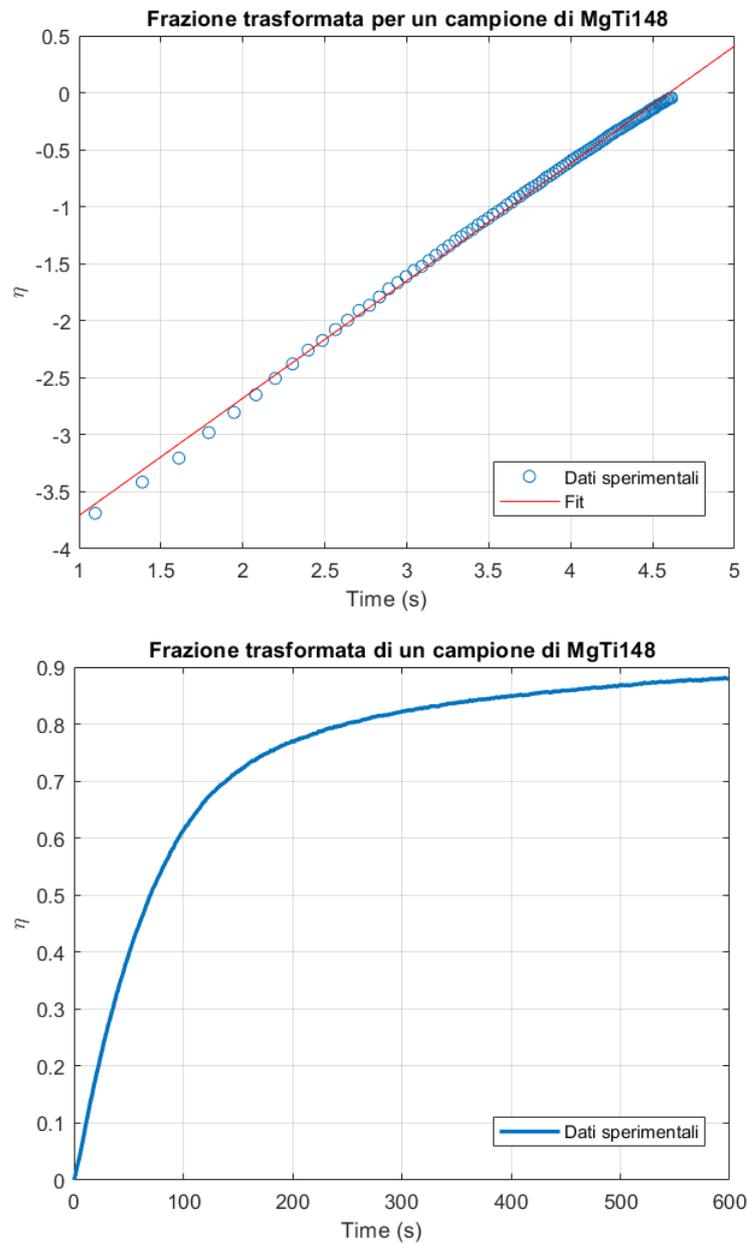


Figura 3.3.1: Frazione di nuclei trasformata in scala logaritmica sopra e in scala normale sotto per un campione di $MgTi_{148}$ a 150°C .

Conclusioni

Alla vista delle simulazioni effettuate e dei casi trattati è possibile affermare che il programma riproduce in modo soddisfacente una trasformazione di fase di un metallo in idruro metallico.

Le imperfezioni e i problemi che sono stati riscontrati sono attribuibili ad alcune criticità del codice e cerchiamo di seguito di darne un'interpretazione.

1. Un programma di questo tipo, molto semplice dal punto di vista dell'algoritmo e con relativamente pochi controlli, purtroppo non può tenere conto di tutti gli effetti fisici di un fenomeno, nel suo insieme, così complicato.
2. La teoria esposta nel capitolo 2 si basa sull'ipotesi di avere una matrice infinita, ipotesi che ovviamente non è riproducibile nel caso reale. Si è visto che all'aumentare della dimensione il valore si avvicina sempre più a quello atteso, possiamo dedurre che al limite avendo una matrice infinita i valori attesi e quelli ricavati dalle simulazioni sarebbero gli stessi. Tale ipotesi può essere validata anche dal fatto che rieseguendo il programma i risultati ottenuti non avessero una dispersione significativa intorno al valore medio dei parametri.
3. L'assenza di ottimizzazione ha come conseguenza un esoso consumo di risorse del calcolatore. L'implicazione più ovvia è l'impossibilità di aumentare a piacere la grandezza della matrice. Questo va a peggiorare gli effetti sopra descritti.

Nel complesso però, come è già stato detto, in tutti i casi i parametri stimati rientrano abbondantemente nei limiti accettati, e presi come riferimento anche dal testo [11], altre volte addirittura sono ricavati con grande precisione. Allo stesso modo il confronto con alcuni dati sperimentali conferma il buon funzionamento del programma di simulazione che riesce a riprodurre in modo adeguato una situazione reale.

Appendice A

Soluzione dell'equazione di diffusione

Per rendere χ invariante per trasformazioni di scala è necessario affiancare all'equazione (2.2.4) lo scaling dei parametri

$$x' = \lambda x \quad t' = \lambda^2 t \quad (\text{A.0.1})$$

che ci permettono anche di ridurre la dipendenza di c solo a χ e di rendere l'equazione di diffusione un'equazione differenziale ordinaria.

Come condizioni al contorno imponiamo i valori di concentrazioni ai bordi del sistema:

$$c(x, t = 0) = \begin{cases} c_l & -\infty < x < 0 \\ c_r & 0 < x < \infty \end{cases} \quad (\text{A.0.2})$$

che rimangono sostanzialmente invariate dopo la trasformazione di scala.

Definiamo $w = \frac{dc}{d\chi}$, di conseguenza sostituendo nella (2.2.4) otteniamo un'equazione differenziale ordinaria lineare

$$-2\chi w = \frac{dw}{d\chi} \quad (\text{A.0.3})$$

che è facilmente integrabile come segue

$$\begin{aligned} \frac{dw}{w} &= -2\chi d\chi \\ \int_{w_0}^w \frac{dw'}{w'} &= -2 \int_0^x \chi d\chi \\ \ln \frac{w}{w_0} &= -\chi^2 \end{aligned}$$

da cui

$$w(\chi) = w_0 e^{-\chi^2} \quad (\text{A.0.4})$$

Sostituendo ulteriormente la definizione di w e integrando nuovamente si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{dc}{d\chi} &= w_0 e^{-\chi^2} \\ \int_{c(\chi_0)}^{c(\chi)} dc' &= w_0 \int_{\chi_0}^{\chi} e^{-\chi'^2} d\chi' \end{aligned}$$

per cui

$$c(\chi) = c_l + w_0 \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^0 e^{-\eta^2} d\eta + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\chi}{\sqrt{4Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right) \quad (\text{A.0.5})$$

dove la funzione

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta \quad (\text{A.0.6})$$

viene chiamata *funzione degli errori*. La (2.2.5) è così dimostrata.

Appendice B

Listati

B.1 Programma di generazione 2D

```
1 clear all;
2 clc;
3 close all;
4
5 J=1;
6 dotR = 1;
7 n=1000;
8 space = zeros(n,n);
9 t = 1;
10 tPause = 1;
11
12 coordNuc = zeros(n*n,2);
13 nNuc = 0;
14 nuclei = zeros(n,2);
15 ord=1;
16
17 while nNuc<n*n
18     %STEP 1: GENERAZIONE CASUALE DI NUOVI NUCLEI
19     for i=1:J
20         rP = randi(n);
21         cP = randi(n);
22         if space(rP,cP)~=1
23             space(rP,cP)=1;
24             coordNuc(nNuc+1,:)=[rP,cP];
25             nNuc=nNuc+1;
26         end
27     end
28
29     %STEP 2: ACCRESCIMENTO DEI NUCLEI PRESENTI
30     for q=[1:nNuc]
```

```

31     pos = coordNuc(q,:);
32     for w=[-dotR:dotR]
33         for s=[-dotR:dotR]
34             if isAllSurrounded(space, pos, n)
35                 continue;
36             end
37             x = pos(1)+w;
38             y = pos(2)+s;
39             if x>n
40                 x = abs(n - x);
41             end
42
43             if x<1
44                 x = (n+1) - abs(1 - x);
45             end
46
47             if y>n
48                 y = abs(n - y);
49             end
50             if y<1
51                 y = (n+1)- abs(1 - y);
52             end
53             if space(x,y)~=1
54                 space(x,y)=1;
55                 coordNuc(nNuc+1,:)=[x,y];
56                 nNuc=nNuc+1;
57             end
58         end
59     end
60 end
61 nuclei(ord,:) = [t nNuc];
62 ord=ord+1
63 t=t+1;
64 end

```

B.2 Funzione *isAllSurrounded*

```

1 function [result] = isAllSurrounded(space, pos, n)
2     for q=[-1:1]
3         if pos(1)+q>n || pos(1)+q<1
4             continue;
5         end
6         for w=[-1:1]
7             if pos(2)+w>n || pos(2)+w<1
8                 continue;
9             end
10            if space(pos(1)+q, pos(2)+w)~=0

```

```
11             result = false;
12             return;
13         end
14     end
15 end
16     result = true;
17     return;
18 end
```


Bibliografia

- [1] Vladimir G. Dubrovskii. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*. A cura di Springer. 2004.
- [2] A.J.White F.Bakhtar J.B.Young. «Classical nucleation theory and its application to condensing steam flow calculations». In: *Journal of Mechanical Engineering Science* (ago. 2004).
- [3] Ronald Griessen. *Science and Technology of Hydrogen in Metals*. URL: <http://www.nat.vu.nl/~griessen/>.
- [4] J.W.Christian. *The Theory of Transformations in Metal and Alloys*. A cura di Pergamon. 2002.
- [5] Sushant Kumar et al. «Hydrogen Flux through Size Selected Pd Nanoparticles into Underlying Mg Nanofilms». In: *Advanced Energy Materials* (2018).
- [6] Bernard Dam Lennard Mooij. «Nucleation and growth mechanisms of nano magnesium hydride from the hydrogen sorption kinetics». In: *PCCP* (mag. 2013).
- [7] Salvador Miracle-Sole. *Wulff shape of crystals*. URL: http://www.scholarpedia.org/article/Wulff_shape_of_crystals.
- [8] Luca Pasquini Nicola Patelli Andrea Migliori. «Reversible Metal-Hydride Transformation in Mg-Ti-H Nanoparticles at Remarkably Low Temperatures». In: *ChemPhysChem* (2019).
- [9] Alberto Piccioni. «Ottimizzazione di un sistema manometrico per la misura dell'assorbimento di idrogeno nei metalli». Tesi di laurea. Università di Bologna, 2014/2015.
- [10] Sami Ullah Rather Renju Zacharia. «Review of solid state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials». In: *Journal of Nanomaterials* (ago. 2005).
- [11] W. Craig Carter Robert W. Balluffi Samuel M. Allen. *Kinetics of Materials*. A cura di Wiley-Interscience. Set. 2005.

- [12] D.H.Gregory T.K.Mandal. «Hydrogen: a future energy vector for sustainable development». In: *Journal of Mechanical Engineering Science* (ago. 2009).
- [13] David T. Wu. *Solid state physics*. A cura di Academic Press. Vol. 50. 1996. Cap. Nucleation theory.
- [14] Andreas Züttel et al. «Hydrogen storage properties of LiBH₄». In: *Journal of Alloys and Compounds* (ago. 2003).
- [15] Andreas Zuttel. «Hydrogen storage methods». In: *Naturwissenschaften* (mar. 2004).