

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

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

**DECOMPOSIZIONE SPINODALE: ANALISI DEL
PROCESSO E SIMULAZIONE NUMERICA**

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Gian Marco Coppari

Anno Accademico 2019/2020

Sommario

Il seguente elaborato di tesi è rivolto a dare una descrizione del tutto generale al fenomeno della *decomposizione spinodale* sulla base dei meccanismi microscopici della diffusione. Attraverso un'opportuna correzione della equazione di diffusione di Fick è stata ricavata l'equazione di Cahn-Hilliard, che permette la descrizione corretta del fenomeno diffusivo. Il processo di deduzione dell'equazione passa per la determinazione del profilo di concentrazione all'interfaccia di due fasi come strumento di minimizzazione dell'energia interna del sistema e quindi come procedimento per raggiungere una condizione di equilibrio termodinamico. La soluzione del problema bidimensionale è stata graficata numericamente con un codice in ambiente MATLAB, da cui sono stati ricavati dati a supporto dei risultati teorici dedotti.

Indice

Introduzione	4
1 Soluzione Regolare	7
1.1 Soluzioni Binarie	7
1.2 Miscibility Gap	14
1.3 Spinodal Region	21
2 Decomposizione Spinodale	25
2.1 Equazione di Fick e Diffusione Secondo Gradiente	25
2.2 Interfaccia alla Frontiera dei Domini e Tensione Superficiale	30
2.3 Meccanismo di Diffusione in Presenza di Interfacce	39
2.3.1 Potenziale Diffusivo per Processi di Separazione di Fase . . .	39
2.3.2 Equazione di Diffusione di Cahn-Hilliard	41
3 Simulazione Numerica	46
3.1 Struttura del Codice e Interfaccia Utente	46
3.1.1 Controlli	46
3.1.2 Indicatori	47
3.2 Implementazione dell'Equazione di Cahn-Hilliard	49
3.3 Analisi di Fourier in Frequenza	51
Conclusioni	54
A Composizione Chimica dei Materiali	57
A.1 Concentrazione e Frazione Molare	57
A.2 Densità e Volume atomico	59
Bibliografia	61

Introduzione

La *decomposizione spinodale* è un processo diffusivo microscopico che fa parte dell'insieme di processi di trasformazioni di fase. Consiste nella separazione di una fase chimica in due o più fasi coesistenti all'interno dello stesso sistema termodinamico. Caratteristica saliente del processo è il fatto di essere spontaneo, quindi non aver bisogno di superare una qualche barriera energetica di attivazione. In ogni caso, comunque, sono necessarie delle fluttuazioni del profilo di concentrazione. La separazione di fase produce regioni di composizione diversa da quelle adiacenti e il bordo tra regioni confinanti costituisce una interfaccia tra esse. Il processo di decomposizione spinodale si presenta sia nel caso di leghe metalliche sia in soluzioni a composizione instabile; nel primo caso, in particolare, il processo produce zone di composizione diversa ma uguale struttura cristallina.

Il processo di decomposizione spinodale, per di più, svolge un ruolo centrale nel campo della metallurgia e della scienza dei materiali. L'equazione di Cahn-Hilliard, insieme con l'equazione di Allen-Cahn per i processi in cui il parametro d'ordine non è conservato costituiscono i due maggiori risultati nel campo del *phase field model*, ovvero di quella parte di modelli matematici utili alla risoluzione di problemi in cui si presentano interfacce all'interno di un sistema termodinamico.

Lo scopo di questa tesi è dunque quello di analizzare il processo di decomposizione spinodale dal punto di vista diffusivo, ricavare l'equazione che ne governa l'evoluzione incorporando lo studio delle interfacce nell'equazione della diffusione di Fick. Il processo è quindi analizzato in tutta generalità, senza entrare nel dettaglio di particolari leghe metalliche di interesse più ingegneristico.

Per quanto riguarda la struttura, il primo capitolo descrive il modello di *soluzione regolare*, fornendo una descrizione generale della struttura microscopica di una soluzione binaria. Attraverso l'analisi dell'energia libera, infine, vengono ricavati i principali risultati riguardanti il *miscibility gap* e la *spinodal region*. Il secondo capitolo porta l'attenzione sul processo di diffusione vero e proprio, evidenziando prima come l'equazione della diffusione di Fick non preveda la formazione di interfacce per raggiungere l'equilibrio. Successivamente, attraverso un opportuno potenziale diffusivo si introducono in modo naturale le interfacce e si studia il loro profilo fino a ricavare l'equazione di Cahn-Hilliard per descrivere l'evoluzione del

processo. Il terzo e ultimo capitolo si propone di descrivere l'implementazione e i risultati ottenuti durante la simulazione numerica in ambiente MATLAB.

Con questo materiale è stato possibile ricavare tutte le equazioni necessarie alla descrizione del processo, in maniera del tutto generale. Per di più la simulazione produce i risultati attesi e rende chiara l'evoluzione del processo a cui il sistema va incontro.

Capitolo 1

Soluzione Regolare

In questo primo capitolo viene definito cosa si intende per modello regolare di soluzione, poi vengono presentati alcuni risultati di carattere generale, in particolare vengono ricavate le espressioni analitiche che descrivono il miscibility gap e la spinodal region con riferimento alle fasi presenti nella soluzione.

1.1 Soluzioni Binarie

Per *soluzione regolare*, in termodinamica, si intende una soluzione che presenta una entalpia di mescolamento non nulla e una entropia di mescolamento uguale a quella di una soluzione ideale. In questo modello, quindi, l'entropia è dovuta interamente alla configurazione microscopica del sistema. In accordo con le leggi della *Meccanica Statistica*, l'entropia di Boltzmann associata a questa configurazione, per un sistema composto dalle specie chimiche 1 e 2, si scrive come

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{mix}} &= -Nk_{\text{B}} (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \\ &= -Nk_{\text{B}} (X_1 \ln X_1 + (1 - X_1) \ln (1 - X_1))\end{aligned}\quad (1.1)$$

dove X_1 e X_2 sono le frazioni di componenti della specie chimica 1 e 2, rispettivamente. N è il numero totale di componenti del sistema e k_{B} è la costante di Boltzmann. In una soluzione ideale quindi, l'entropia di mescolamento è l'unico contributo all'energia libera totale del sistema, che pertanto si scriverà come

$$\Delta G_{\text{mix}}^{(\text{S})} = -T\Delta S_{\text{mix}} = Nk_{\text{B}}T (X_1 \ln X_1 + (1 - X_1) \ln (1 - X_1)) \quad (1.2)$$

Se ora si considerano due differenti specie chimiche con N_1 e N_2 componenti¹, rispettivamente, e si mescolano a formare una soluzione monofase, l'azione di

¹Sia atomi che molecole.

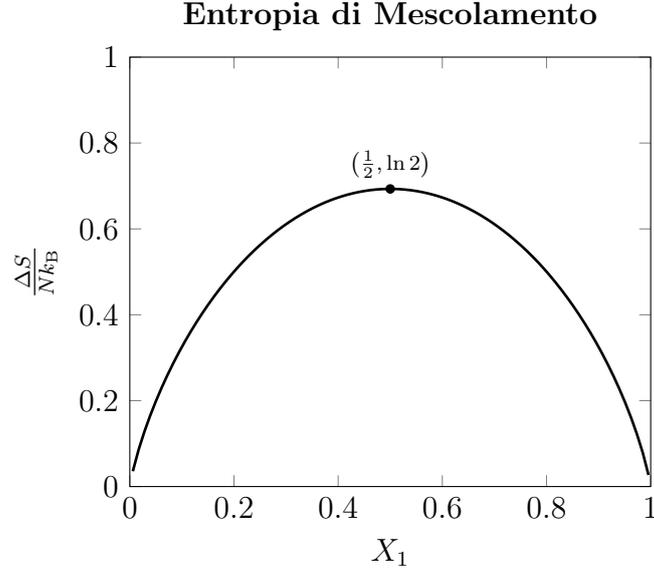


Figura 1.1: Entropia di mescolamento in funzione della frazione di componenti di tipo 1.

mescolamento di una specie chimica dentro l'altra ha come effetto quello di far interagire componenti una specie chimica con quelli dell'altra.

In un campione di materiale composto dalla sola specie chimica 1, i componenti sono legati gli uni agli altri da legami chimici di energia $w_{1,1}$ e ogni componente sarà circondato da ζ_1 componenti identici. Allo stesso modo, in un campione di materiale della specie chimica 2, i componenti saranno legati gli uni agli altri da legami di energia $w_{2,2}$ e ciascun componente sarà circondato da altri ζ_2 componenti identici. Dopo l'azione di mescolamento, quindi, ciascun componente della soluzione, sia esso di tipo 1 o 2, sarà circondato da ζ componenti.

Se la composizione risultante, dopo il mescolamento è data da

$$\mathcal{X} = \{X_1, X_2 | X_1 + X_2 = 1\} \quad (1.3)$$

un componente di tipo 2 formerà legami con $X_1 \zeta$ componenti di tipo 1. Ripetendo il calcolo per tutti gli N_2 componenti di tipo 2 presenti in soluzione si ottiene il numero totale di legami tra componenti di 1 and 2, $X_1 \zeta N_2$. L'energia di legame tra componenti di tipo 1 e 2 è $w_{1,2}$, in modo che la variazione di energia del sistema dovuta al mescolamento della specie chimica 1 nella specie chimica 2 si possa scrivere come

$$\Delta E_{\text{mix}}^{1,2} = X_1 \zeta N_2 (w_{1,2} - w_{2,2}) \quad (1.4)$$

Il processo di mescolamento è perfettamente simmetrico rispetto allo scambio dei ruoli delle specie chimiche coinvolte, quindi mescolare la specie chimica 1 nella

specie chimica 2 o viceversa produce lo stesso risultato e di fatto rappresentano lo stesso processo fisico di mescolamento. Sata questa simmetria la variazione di energia associata al mescolamento della specie chimica 2 nella specie chimica 1 si scrive come

$$\Delta E_{\text{mix}}^{2,1} = X_2 \zeta N_1 (w_{12} - w_{11}) \quad (1.5)$$

dove $X_2 \zeta N_1$ è il numero di componenti della specie 1 attorno ad un componente della specie chimica 2. La variazione di energia totale, dovuta al mescolamento di una sostanza con l'altra sarà dunque

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{mix}} &= \frac{1}{2} (\Delta E_{\text{mix}}^{1,2} + \Delta E_{\text{mix}}^{2,1}) \\ &= \frac{1}{2} [X_1 \zeta N_2 (w_{12} - w_{22}) + X_2 \zeta N_1 (w_{12} - w_{11})] \\ &= \frac{\zeta}{2} (2w_{12} - w_{11} - w_{22}) \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \\ &= N \frac{\zeta}{2} (2w_{12} - w_{11} - w_{22}) X_1 X_2 \\ &= N \Lambda X_1 X_2 \end{aligned} \quad (1.6)$$

Il coefficiente $1/2$ viene introdotto per evitare una sovrastima della variazione di energia dovuta al mescolamento, mentre il coefficiente

$$\Lambda = \frac{\zeta}{2} (2w_{12} - w_{11} - w_{22}) \quad (1.7)$$

prende il nome di *coefficiente di interazione* e di fatto può essere usato come indicatore dell'idealità della soluzione in esame. Il caso di soluzione ideale infatti si raggiunge quando $\Lambda \rightarrow 0$, indipendentemente dalle frazioni X_1 e X_2 . In questo caso limite, in particolare, si ha $\langle 2w_{12} \rangle = \langle w_1 \rangle + \langle w_2 \rangle$ indicando così la possibilità di trascurare le interazioni tra le componenti (che a questo punto sono uguali per tutti) e pensarle come libere, ovvero in cui l'unico contributo energetico è dato dall'energia cinetica delle componenti e l'unico potenziale agente sul sistema è un semplice confinamento in un volume finito. Infine, se il processo di mescolamento avviene a pressione costante, pari a quella dell'ambiente, sia $p = p^{\text{amb}}$, è possibile identificare la variazione di energia totale del sistema con la sua entalpia di mescolamento.

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta E_{\text{mix}}|_p = N \Lambda X_1 X_2 \quad (1.8)$$

Per una soluzione regolare, dunque, l'energia libera di Gibbs si scrive come

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mix}} &= \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \\ &= N \Lambda X_1 X_2 + N k_B T (X_1 \ln(X_1) + X_2 \ln(X_2)) \\ &= N [\Lambda X_1 (1 - X_1) + k_B T (X_1 \ln X_1 + (1 - X_1) \ln(1 - X_1))] \end{aligned} \quad (1.9)$$

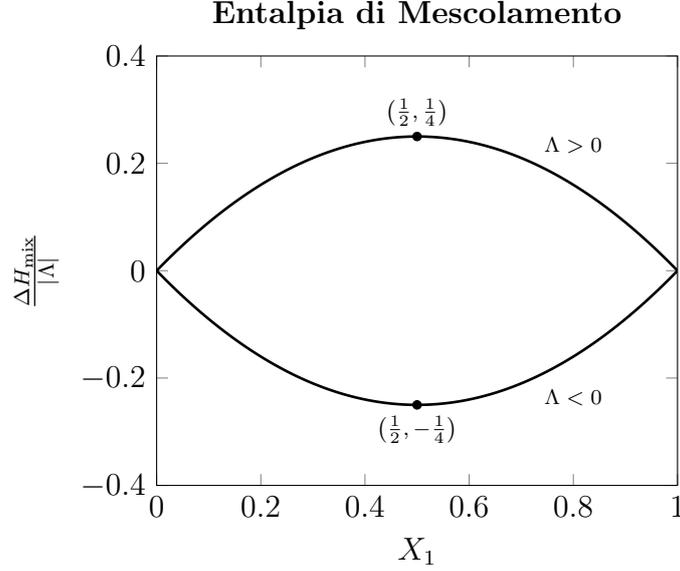


Figura 1.2: Entalpia di mescolamento in funzione della frazione di componenti di tipo 1. Le due curve sono riportate in unità di Λ in modo che solo il suo segno algebrico sia rilevante. Nel caso di $\text{sgn } \Lambda = +1$ si parla di *deviazione positiva dalla condizione di idealità*, mentre nel caso di $\text{sgn } \Lambda = -1$ si parla di *deviazione negativa dalla condizione di idealità*.

Il fatto che il numero totale di componenti N compaia come costante moltiplicativa indica che ΔG è una quantità estensiva. Per di più, l'ultima riga dell'Eq. (1.9) è lecita tenendo conto della (1.3). In questo modo l'energia libera ed il sistema è determinata interamente dalla frazione di componenti di tipo 1, mentre l'altra entra nell'equazione in maniera implicita nel coefficiente Λ .

L'energia libera totale di Gibbs tiene conto anche dell'energia libera associata ai componenti presi singolarmente, quindi si ha

$$\begin{aligned}
 G &= X_1 G_1 + X_2 G_2 + \Delta G_{\text{mix}} \\
 &= N k_B T \left[X_1 g_1 + (1 - X_1) g_2 + \frac{\Lambda}{k_B T} X_1 (1 - X_1) + \right. \\
 &\quad \left. X_1 \ln X_1 + (1 - X_1) \ln (1 - X_1) \right] \quad (1.10)
 \end{aligned}$$

dove si sono introdotte convenientemente le quantità g_1 e g_2

$$g_1 \equiv \frac{G_1}{N k_B T} \quad (1.11a)$$

$$g_2 \equiv \frac{G_2}{N k_B T} \quad (1.11b)$$

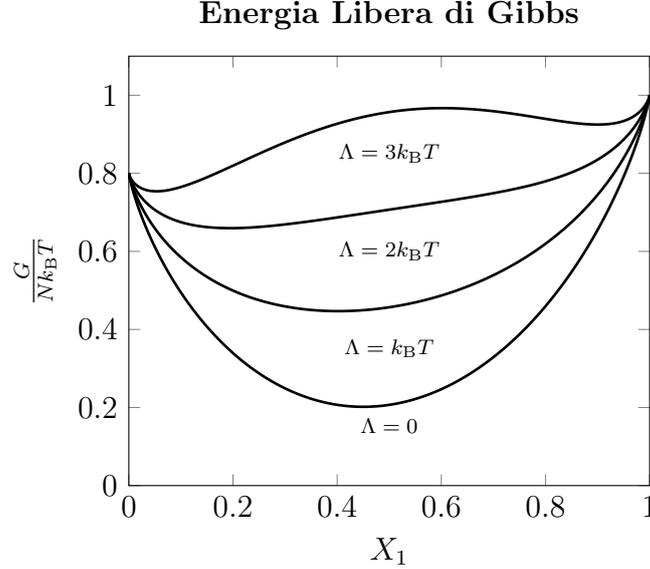


Figura 1.3: Energia libera di Gibbs come funzione della frazione di componenti di tipo 1 per i valori 0, 1, 2 e 3 del coefficiente di interazione Λ . $\Lambda = 0$ rappresenta il caso di soluzione ideale. Per di più, nel grafico, le curve per cui $\frac{\Lambda}{k_B T} = 1, 2$ mostrano solo un solo minimo, mentre $\frac{\Lambda}{k_B T} = 3$ mostra due minimi e un massimo. In questo caso si sono usati i valori $g_1 = 1$ e $g_2 = 0.8$.

che rappresentano l'energia libera di Gibbs per unità di temperatura associata ai componenti di tipo 1 e 2, rispettivamente.

A questo punto avendo un'espressione per l'energia libera, è possibile, attraverso un minimo studio di funzione, determinare quali condizioni permettono di avere separazione di fase. In particolare, al variare del parametro $\lambda \equiv \frac{\Lambda}{k_B T}$, l'Eq. (1.10) ammette uno o tre punti estremali. Nel caso in cui λ sia minore di un certo valore critico \tilde{m} si presentano tre punti estremali, due di minimo e uno di massimo in mezzo; quando invece il parametro λ è maggiore dello stesso valore critico \tilde{m} solo un punto estremale si presenta e questo risulta essere un minimo.

Dim. 1.1.1. Partendo dall'Eq. (1.10), riscritta come

$$g = X_1 g_1 + (1 - X_1) g_2 + \frac{\Lambda}{k_B T} X_1 (1 - X_1) + X_1 \ln X_1 + (1 - X_1) \ln (1 - X_1) \quad (1.12)$$

definendo $g = \frac{G}{Nk_B T}$, in analogia con le (1.11a)-(1.11b). La derivata prima dell'energia libera rispetto alla frazione di componenti di tipo 1 è data da

$$\frac{dg}{dX_1} = g_1 - g_2 + \frac{\Lambda}{k_B T} (1 - 2X_1) + \ln \left(\frac{X_1}{1 - X_1} \right) \quad (1.13)$$

In accordo con il teorema di Fermat, i punti estremali sono dati dalle soluzioni dell'equazione

$$\Delta g + \frac{\Lambda}{k_B T} (1 - 2X_1) + \ln \left(\frac{X_1}{1 - X_1} \right) = 0 \quad (1.14)$$

in cui si è posto $\Delta g \equiv g_1 - g_2$. Dal momento che l'Eq. (1.14) è trascendente, non può essere risolta analiticamente, ma solo numericamente. Nonostante questo, alcuni risultati qualitativi possono essere ugualmente ricavati. Sia $X_{1,0}$ un valore di riferimento per la frazione di componenti di tipo 1. Per analizzare correttamente gli zeri, l'Eq. (1.14) può essere convenientemente riscritta come

$$\frac{\Delta g}{\lambda} + (1 - 2X_1) = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{1 - X_1}{X_1} \right) \quad (1.15)$$

La tangente al grafico di $f(X_1) = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{1 - X_1}{X_1} \right)$ per $X_1 = X_{1,0}$ è quindi

$$r_{X_{1,0}}(X_1) = \frac{df}{dX_1}(X_{1,0}) X_1 + q \quad (1.16)$$

Il valore dell'intercetta q può essere determinato imponendo il passaggio della retta tangente per il punto $Q = \left(\frac{1}{2}, \Delta g \right)$. Dall'Eq. (1.16) si ottiene

$$q = \Delta g - \frac{1}{2} \frac{df}{dX_1}(X_{1,0}) \quad (1.17)$$

mentre $\frac{df}{dX_1}$ si può calcolare direttamente

$$\begin{aligned} \frac{df}{dX_1}(X_{1,0}) &= \frac{d}{dX_1} \left[\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{1 - X_1}{X_1} \right) \right] \Big|_{X_{1,0}} \\ &= \frac{1}{\lambda} \frac{X_1}{1 - X_1} \frac{d}{dX_1} \left[\frac{1 - X_1}{X_1} \right] \Big|_{X_{1,0}} \\ &= \frac{1}{\lambda} \frac{X_1}{1 - X_1} \frac{-X_1 - 1 + X_1}{X_1^2} \Big|_{X_{1,0}} \\ &= -\frac{1}{\lambda} \frac{1}{X_{1,0}(1 - X_{1,0})} \end{aligned} \quad (1.18)$$

in modo che l'equazione della retta tangente si possa scrivere come

$$r_{X_{1,0}}(X_1) = \frac{\Delta g}{\lambda} + \frac{1}{2\lambda X_{1,0}(1-X_{1,0})}(1-2X_1) \quad (1.19)$$

Il valore critico \tilde{m} si può quindi determinare come segue

$$\begin{aligned} \tilde{m} &= \frac{\Delta r_0}{\Delta X_1} \\ &= \frac{\ln\left(\frac{1-X_{1,0}}{X_{1,0}}\right) - \frac{\Delta g}{\lambda}}{X_{1,0} - \frac{1}{2}} \\ &= 2 \frac{\ln\left(\frac{1-X_{1,0}}{X_{1,0}}\right) - \Delta g}{\lambda(2X_{1,0} - 1)} \end{aligned} \quad (1.20)$$

Con questo procedimento si può quindi concludere che si hanno tre punti estremali quando $\lambda < \tilde{m}$, mentre si ha solo una soluzione quando $\lambda \geq \tilde{m}$. L'Eq. (1.20) è del tutto equivalente alla (1.18), ma rende esplicita la dipendenza della pendenza della retta tangente dal rapporto $\Delta g/\lambda$.

Confrontando questo risultato con la Fig. 1.3, nel caso di una sola soluzione, detta $X_1^{(1)}$, questa sarà un minimo locale dell'energia libera, cioè $\frac{d^2g}{dX_1^2}(X_1^{(1)}) > 0$.

Infine, siano ora $X_1^{(1)}$, $X_1^{(2)}$, $X_1^{(3)}$ le tre soluzioni dell'Eq. (1.19) quando $\lambda > \tilde{m}$. Allora, è sempre possibile etichettarle in modo che $X_1^{(1)} < X_1^{(2)} < X_1^{(3)}$. Guardando di nuovo la Fig. 1.3, si deduce che $X_1^{(1)}$ e $X_1^{(3)}$ sono due minimi locali, mentre $X_1^{(2)}$ è un massimo locale. Dal punto di vista matematico, questo significa che $\frac{d^2g}{dX_1^2}(X_1^{(1)}) > 0$, $\frac{d^2g}{dX_1^2}(X_1^{(3)}) > 0$ and $\frac{d^2g}{dX_1^2}(X_1^{(2)}) < 0$.

Un'osservazione va fatta riguardo Δg . Il suo valore è fissato una volta che si mescolano le specie chimiche in soluzione. Questo è conseguenza del fatto che il coefficiente di interazione Λ è caratteristico delle specie chimiche coinvolte in soluzione. Il punto $X_{1,0}$, dunque, non può essere scelto arbitrariamente, ma è determinato proprio dal valore di Δg , implicitamente, attraverso l'Eq. (1.19), che in questo caso diventa

$$\ln\left(\frac{1-X_{1,0}}{X_{1,0}}\right) + \frac{2X_{1,0} - 1}{2\lambda X_{1,0}(1-X_{1,0})} = \frac{\Delta g}{\lambda} \quad (1.21)$$

Successivamente, questi due valori, usati congiuntamente come nell'Eq. (1.20) permettono di determinare il valore di \tilde{m} .

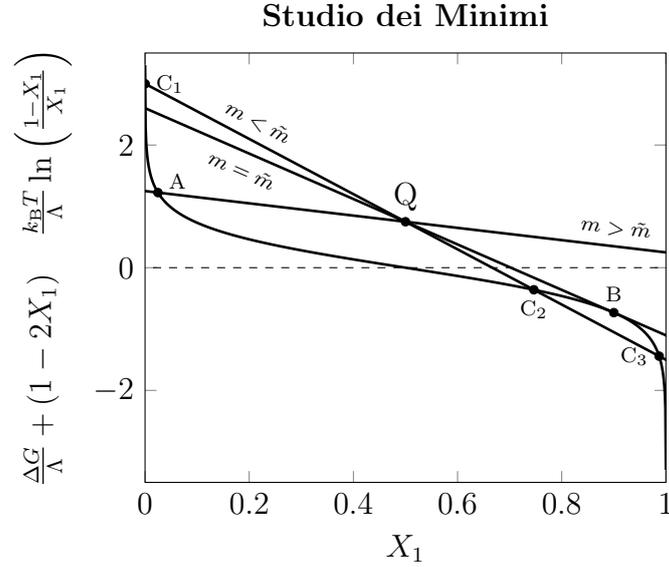


Figura 1.4: Analisi qualitativa del numero e della posizione delle soluzioni dell'Eq. (1.14), per via grafica.

1.2 Miscibility Gap

Da un punto di vista meccanico, i punti estremali dell'energia libera di Gibbs rappresentano punti di equilibrio del sistema, in particolare i minimi sono punti di equilibrio stabile. Nel caso dell'energia libera, quindi, la condizione di minimo fissa la frazione di componenti di tipo 1 all'equilibrio e per di più, dato che vale l'Eq. (1.3) anche la frazione X_2 è fissata. In altre parole la condizione di minimo stabile definisce la composizione \mathcal{X}^{eq} del sistema all'equilibrio.

Dall'analisi fatta nella Sez. 1.1, quando la miscela presenta un solo minimo dell'energia libera di Gibbs, il sistema risulta monofase ad una data temperatura. Quando invece il sistema presenta più di un minimo, più di una composizione sarà presente all'equilibrio. In particolare, nel caso di due minimi dell'energia libera, all'equilibrio si avranno due composizioni locali differenti, siano esse \mathcal{X}^{α_1} e \mathcal{X}^{α_2} , contemporaneamente presenti. Nel primo caso si parla di *sistema isomorfo*, mentre nel secondo si parla di *separazione di fase*. La curva che descrive l'andamento della separazione di fase al variare della temperatura, in particolare, prende il nome di *miscibility gap*.

Nella regione compresa tra i due minimi, infatti, il sistema si trova in una condizione instabile e tende a produrre le due composizioni di equilibrio \mathcal{X}^{α_1} e \mathcal{X}^{α_2} . Essendo diverse, le due composizioni costituiscono anche due fasi distinte della soluzione, in quanto si trovano anche nello stesso stato di aggregazione.

Il *miscibility gap* può essere costruito a partire dall'energia libera di Gibbs

usando il *metodo della tangente comune* al grafico. Il metodo consiste nel calcolare l'equazione di una tangente al grafico che sia comune a due punti distinti, a questo punto la soluzione dell'equazione

$$t_c(X_1) = g(X_1, T) \quad (1.22)$$

in cui t_c identifica la retta tangente comune e $g(X_1, T)$ è data dall'Eq. (1.12), identifica due punti nel piano $X_1 - T$. Questi due punti prendono il nome di punti *binodali* e ripetendo la procedura al variare della temperatura è possibile costruire il grafico che identifica il *miscibility gap*. Se si considera quindi una situazione in cui l'energia libera di Gibbs è data da una curva come quella etichettata con $\Lambda = 3k_B T$ in Fig. 1.3, allora ci saranno sempre due punti, siano $X_1^{\alpha_1}$ e $X_1^{\alpha_2}$, aventi la stessa retta tangente. Le tangenti a questi due punti saranno date rispettivamente dalle equazioni

$$g^{\alpha_1}(X_1) = \left. \frac{dg}{dX_1} \right|_{X_1^{\alpha_1}} X_1 + q^{\alpha_1} \quad (1.23a)$$

$$g^{\alpha_2}(X_1) = \left. \frac{dg}{dX_1} \right|_{X_1^{\alpha_2}} X_1 + q^{\alpha_2} \quad (1.23b)$$

Ora, le condizioni per cui le Eq.ni (1.23a) e (1.23b) rappresentino la stessa retta tangente si scrivono come

$$q^{\alpha_1} = q^{\alpha_2} \quad (1.24a)$$

$$\left. \frac{dg}{dX_1} \right|_{X_1^{\alpha_1}} = \left. \frac{dg}{dX_1} \right|_{X_1^{\alpha_2}} \quad (1.24b)$$

Dall'Eq. (1.13), inoltre, si ottiene

$$\left. \frac{d}{dX_1} [\Delta g_{\text{mix}}] \right|_{X_1^{\alpha_1}} = \left. \frac{d}{dX_1} [\Delta g_{\text{mix}}] \right|_{X_1^{\alpha_2}} \quad (1.25)$$

A questo punto è possibile calcolare la differenza $g(X_1^{\alpha_2}) - g(X_1^{\alpha_1})$, che vale

$$\begin{aligned} g(X_1^{\alpha_2}) - g(X_1^{\alpha_1}) &= X_1^{\alpha_2} g_1 + (1 - X_1^{\alpha_2}) g_2 + \Delta g_{\text{mix}}(X_1^{\alpha_2}) \\ &\quad - X_1^{\alpha_1} g_1 - (1 - X_1^{\alpha_1}) g_2 - \Delta g_{\text{mix}}(X_1^{\alpha_1}) \\ &= (X_1^{\alpha_2} - X_1^{\alpha_1}) \Delta g + \Delta g_{\text{mix}}(X_1^{\alpha_2}) - \Delta g_{\text{mix}}(X_1^{\alpha_1}) \end{aligned} \quad (1.26)$$

Dall'Eq. (1.12) si può vedere facilmente che vale anche la seguente relazione

$$\Delta g = \frac{dg}{dX_1}(X_1) - \frac{d}{dX_1} [\Delta g_{\text{mix}}(X_1)] \quad (1.27)$$

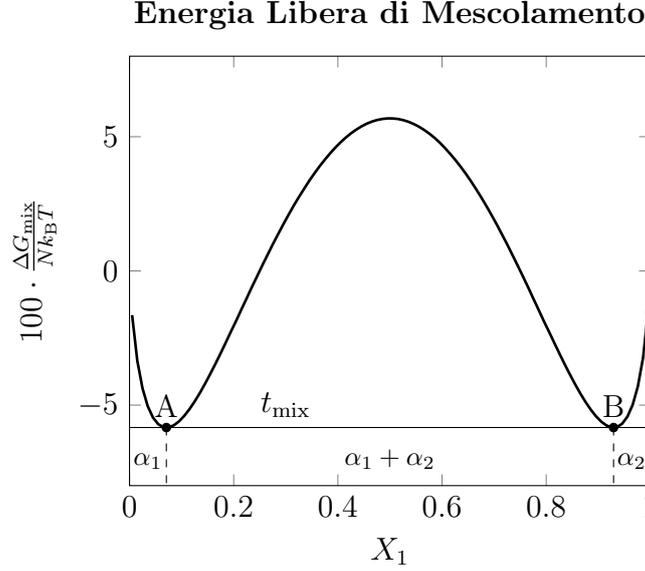


Figura 1.5: Energia libera di mescolamento in funzione della frazione di componenti di tipo 1. I punti A e B sono i due punti di minimo che indicano le due composizioni stabili all'equilibrio e la presenza di una o più fasi è indicata sotto al grafico. Inoltre è possibile vedere che la retta tangente t_c , comune ai punti A e B è orizzontale.

in modo che l'Eq. (1.26) si possa riscrivere come

$$g(X_1^{\alpha_2}) - g(X_1^{\alpha_1}) - (X_1^{\alpha_2} - X_1^{\alpha_1}) \frac{dg}{dX_1}(X_1^{\alpha_1}) = \Delta g_{\text{mix}}(X_1^{\alpha_2}) - \Delta g_{\text{mix}}(X_1^{\alpha_1}) - (X_1^{\alpha_2} - X_1^{\alpha_1}) \left. \frac{d}{dX_1} [\Delta g_{\text{mix}}] \right|_{X_1^{\alpha_1}} \quad (1.28)$$

Il membro sinistro dell'Eq. (1.28) è la differenza tra la retta tangente all'energia libera di Gibbs nel punto $X_1^{\alpha_1}$ e la retta tangente all'energia libera di Gibbs nel punto $X_1^{\alpha_2}$, dunque si annulla e si ottiene

$$\Delta g_{\text{mix}}(X_1^{\alpha_2}) - \Delta g_{\text{mix}}(X_1^{\alpha_1}) - (X_1^{\alpha_2} - X_1^{\alpha_1}) \left. \frac{d}{dX_1} [\Delta g_{\text{mix}}] \right|_{X_1^{\alpha_1}} = 0 \quad (1.29)$$

Con riferimento alla Fig. 1.5 si può notare che la relazione (1.29) è verificata per tutti i possibili valori di $X_1^{\alpha_1}$ e di $X_1^{\alpha_2}$. Questo fatto mostra che è possibile ricavare tutte le informazioni riguardanti il miscibility gap dall'energia libera di mescolamento piuttosto che dall'energia libera totale. La simmetria dell'Eq.(1.9) rispetto al punto $\bar{X}_1 = 1/2$ impone che la retta tangente sia orizzontale, con equazione

$$\Delta t_c(X_1) = \Delta G_{\text{mix}}^{(\min)} \quad (1.30)$$

dove $\Delta G_{\text{mix}}^{(\text{min})}$ è una costante. I due minimi dividono quindi il grafico in tre regioni distinte. Con riferimento alla Fig. 1.5, da sinistra verso destra si possono vedere una regione in cui è presente solo la fase α_1 , poi un fase in cui c'è coesistenza di due fasi α_1 e α_2 e infine una regione in cui è presente solo la fase α_2 . Il miscibility gap è dunque descritto dalla curva $T(X_1)$ di equazione

$$\frac{k_B T}{\Lambda} = \frac{2X_1 - 1}{\ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right)} \quad (1.31)$$

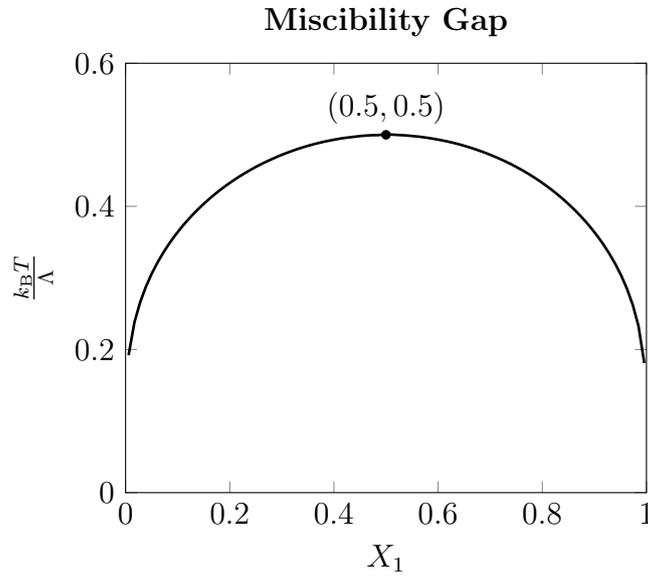


Figura 1.6: Micibility gap in funzione della frazione di componenti di tipo 1.

Dim. 1.2.1. *La dimostrazione consiste semplicemente nel calcolare la derivata prima dell'Eq. (1.9), al variare della temperatura. A questo scopo la derivata prima dell'energia libera di mescolamento si scive come*

$$\frac{d}{dX_1} (\Delta G_{\text{mix}}) = \Lambda (1 - 2X_1) + k_B T \ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right) \quad (1.32)$$

I punti estremali possono essere calcolati numericamente imponendo

$$\Lambda (1 - 2X_1) + k_B T \ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right) = 0 \quad (1.33)$$

che, per una energia libera di mescolamento simile a quella di Fig. 1.5, ha tre soluzioni, un massimo e due minimi. Ora, l'Eq. (1.33) può essere risolta rispetto alla temperatura T per ricavare una espressione per il miscibility gap.

$$\frac{k_B T}{\Lambda} = \frac{2X_1 - 1}{\ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right)} \quad (1.34)$$

Per costruzione, l'Eq. (1.34) descrive le coppie di punti di minimo dell'energia libera (??) al variare della temperatura.

Infine, occorre osservare che l'Eq. (1.34) è continua su tutto l'intervallo $]0, 1[$. In particolare, bisogna provare che la curva (1.34) è continua anche in $X_1 = \frac{1}{2}$. A questo proposito basta espandere in serie di Taylor il denominatore al primo ordine

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right) &= \ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right)\Big|_{X_1=\frac{1}{2}} + \frac{d}{dX_1} \left[\ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right) \right] \Big|_{X_1=\frac{1}{2}} \left(X_1 - \frac{1}{2}\right) \\ &\quad + o\left(X_1 - \frac{1}{2}\right) \\ &= \ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right)\Big|_{X_1=\frac{1}{2}} + \left[\frac{1}{X_1(1-X_1)} \right] \Big|_{X_1=\frac{1}{2}} \left(X_1 - \frac{1}{2}\right) \\ &\quad + o\left(X_1 - \frac{1}{2}\right) \\ &= \ln\left(\frac{1/2}{1/2}\right) + 4\left(X_1 - \frac{1}{2}\right) + o\left(X_1 - \frac{1}{2}\right) \\ &= 2(2X_1 - 1) + o(2X_1 - 1) \end{aligned} \quad (1.35)$$

Sostituendo l'Eq. (1.35) nella (1.34) e si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{k_B T}{\Lambda} &= \frac{2X_1 - 1}{2(2X_1 - 1) + o(2X_1 - 1)} \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{1 + o(1)} \rightarrow \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.36)$$

per $X_1 \rightarrow \frac{1}{2}$, che prova che la funzione (1.34) è continua e la dimostrazione è conclusa.

Dalla Fig. 1.6 è possibile inoltre vedere che esiste un valore massimo di temperatura al di sopra della quale non è più prevista separazione di fase. Questo valore di temperatura è dato dall'espressione

$$T^{\max} = \frac{\Lambda}{2k_B} \quad (1.37)$$

Dim. 1.2.2. Dall'Eq. (1.34) si ha

$$T(X_1) = \frac{\Lambda}{k_B} \frac{2X_1 - 1}{\ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right)} \quad (1.38)$$

Questa funzione ha un solo punto estremale, un massimo, in corrispondenza di $X_1 = \frac{1}{2}$. La derivata prima si scrive come

$$\frac{dT}{dX_1} = \frac{\Lambda}{k_B} \frac{2 \ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right) - (2X_1 - 1) \frac{1}{X_1(1-X_1)}}{\ln^2\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right)} \quad (1.39)$$

che si annulla identicamente per $X_1 = \frac{1}{2}$. Per provare che $X_1 = \frac{1}{2}$ è effettivamente un massimo per T , occorre verificare che il segno della derivata seconda, valutata per $X_1 = \frac{1}{2}$, è negativo, cioè $\frac{d^2T}{dX_1^2}\left(\frac{1}{2}\right) < 0$.

Per una frazione generica di tipo $\frac{N(X_1)}{D(X_1)}$. In accordo con la regola di derivazione di un rapporto, la derivata seconda è data da²

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dX_1^2} \left(\frac{N(X_1)}{D(X_1)} \right) &= \frac{d}{dX_1} \left[\frac{N'D - ND'}{D^2} \right] \\ &= \frac{D^2 [N''D + N'D' - N'D' - ND''] - 2DD' [N'D - ND']}{D^4} \\ &= \frac{D [N''D - ND''] - 2D' [N'D - ND']}{D^3} \end{aligned} \quad (1.40)$$

Le derivate prime e seconde di N e D sono date da

$$N'(X_1) = 2 \quad (1.41a)$$

$$N''(X_1) = 0 \quad (1.41b)$$

$$D'(X_1) = \frac{1}{X_1(1-X_1)} \quad (1.41c)$$

$$D''(X_1) = \frac{2X_1 - 1}{X_1^2(1-X_1)^2} = N(D')^2 \quad (1.41d)$$

²Per chiarezza, durante il calcolo viene omessa la dipendenza da X_1 sia in N che in D .

in modo che l'Eq. (1.40) si scriva come

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2}{dX_1^2} \left(\frac{N(X_1)}{D(X_1)} \right) &= \frac{D[N''D - ND''] - 2D'[N'D - ND']}{D^3} \\
 &= -\frac{NDD'' + 2D'[N'D - ND']}{D^3} \\
 &= -\ln^3 \left(\frac{1-X_1}{X_1} \right) \left\{ \left(\frac{2X_1-1}{X_1(1-X_1)} \right)^2 \ln \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2}{X_1(1-X_1)} \left[2\ln \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right) - \frac{2X_1-1}{X_1(1-X_1)} \right] \right\} \\
 &= -\frac{\ln^3 \left(\frac{1-X_1}{X_1} \right)}{X_1^2(1-X_1)^2} \left\{ (2X_1-1)^2 \ln \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right) \right. \\
 &\quad \left. + 2X_1(1-X_1) \left[2\ln \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right) - \frac{2X_1-1}{X_1(1-X_1)} \right] \right\} \\
 &= -\frac{\ln \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right) [(2X_1-1)^2 + 4X_1(1-X_1)] - 2(2X_1-1)}{X_1^2(1-X_1)^2 \ln^3 \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right)}
 \end{aligned}$$

Con le dovute semplificazioni, l'equazione precedente diventa

$$\frac{d^2T}{dX_1^2} = -\frac{\ln \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right) - 2(2X_1-1)}{X_1^2(1-X_1)^2 \ln^3 \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right)} \quad (1.42)$$

Ora, $\ln \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right)$ può essere espansa in serie di Taylor, attorno al punto $X_1 = \frac{1}{2}$ fino al terzo ordine. Dato che la funzione è simmetrica rispetto al punto $P = \left(\frac{1}{2}, 0 \right)$, l'espansione conterrà solo termini dispari

$$\begin{aligned}
 \ln \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right) &= \ln \left(\frac{X_1}{1-X_1} \right) \Big|_{X_1=1/2} + \left[\frac{1}{X_1(1-X_1)} \right] \Big|_{X_1=1/2} \left(X_1 - \frac{1}{2} \right) \\
 &\quad + \frac{1}{3!} \left[\frac{6X_1^2 - 6X_1 + 2}{X_1^3(1-X_1)^3} \right] \Big|_{X_1=1/2} \left(X_1 - \frac{1}{2} \right)^3 + o \left(\left(X_1 - \frac{1}{2} \right)^3 \right) \\
 &= 4 \left(X_1 - \frac{1}{2} \right) + \frac{16}{3} \left(X_1 - \frac{1}{2} \right)^3 + o \left(\left(X_1 - \frac{1}{2} \right)^3 \right) \\
 &= 2(2X_1-1) + \frac{2}{3}(2X_1-1)^3 + o((2X_1-1)^3) \quad (1.43)
 \end{aligned}$$

Sostituendo l'Eq. (1.43) nella (1.42) si ha

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2T}{dX_1^2} &= -\frac{\ln\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right) - 2(2X_1 - 1)}{X_1^2(1-X_1)^2 \ln^3\left(\frac{X_1}{1-X_1}\right)} \\
 &= -\frac{-2(2X_1 - 1) + 2(2X_1 - 1) + \frac{2}{3}(2X_1 - 1)^3 + o((2X_1 - 1)^3)}{X_1^2(1-X_1)^2 \left[2(2X_1 - 1) + \frac{2}{3}(2X_1 - 1)^3 + o((2X_1 - 1)^3)\right]^3} \\
 &= -\frac{\frac{2}{3}(2X_1 - 1)^3 + o((2X_1 - 1)^3)}{X_1^2(1-X_1)^2 \left[8(2X_1 - 1)^3 + o((2X_1 - 1)^3)\right]} \\
 &= -\frac{(2X_1 - 1)^3}{12X_1^2(1-X_1)^2(2X_1 - 1)^3} \frac{1 + o(1)}{1 + o(1)} \\
 &= -\frac{1}{12X_1^2(1-X_1)^2} \frac{1 + o(1)}{1 + o(1)} \rightarrow -\frac{4}{3}
 \end{aligned} \tag{1.44}$$

per X_1 che tende a $\frac{1}{2}$, mostrando che $X_1 = \frac{1}{2}$ è un massimo.

Infine, dall'Eq. (1.38), è possibile calcolare la temperatura massima a cui la separazione di fase può avvenire $T^{(\max)}$, con una procedura di limite e questo conclude la dimostrazione.

1.3 Spinodal Region

Il modello di soluzione regolare riesce a prevedere la presenza di una spinodal region quando $\Lambda > 0$, in altre parole quando il sistema presenta una deviazione positiva dalla condizione di idealità. In questa condizione il sistema privilegia legami chimici tra componenti della stessa specie chimica, ovvero legami di tipo 1-1 e di tipo 2-2. Legami di tipo 1-2 saranno comunque presenti all'interno del sistema, al confine tra due regioni, una di ricca di legami di tipo 1-1 e l'altra ricca di legami di tipo 2-2.

Il fatto che Λ sia positiva è di cruciale rilevanza per ottenere una curva con concavità alternate come quella in Fig. 1.5. Inoltre, è possibile identificare altre tre regioni imponendo la condizione

$$\frac{d^2}{dX_1^2} (\Delta G_{\text{mix}}) = 0 \tag{1.45}$$

Per comprendere cosa sia particolarmente interessante nella decomposizione spinodale è utile prendere in considerazione prima una trasformazione di fase in

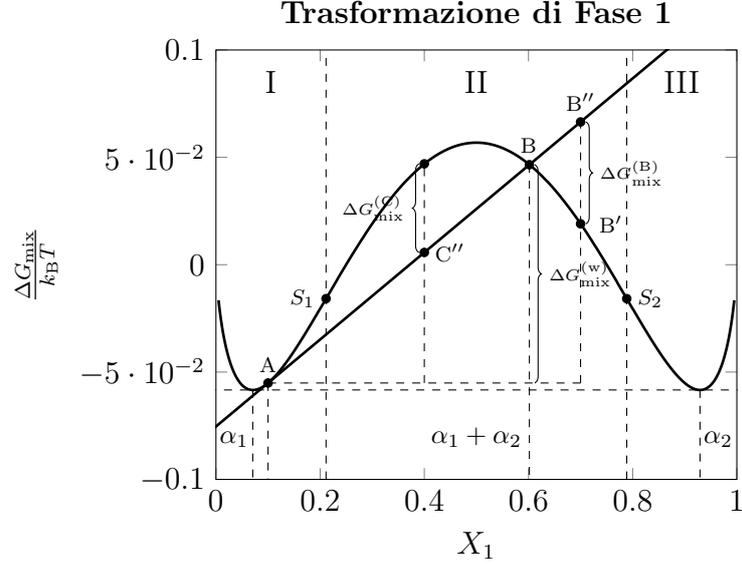


Figura 1.7: Processo di separazione di fase che richiede una barriera di attivazione. Con il metodo della retta tangente alla composizione iniziale è possibile determinare quali processi sono possibili e quali sono vietati dalla variazione di energia libera. Qui in particolare, i processi con $X_1^f > X_1^{(B)}$ sono permessi, altri come la trasformazione che porta il sistema da A a C sono vietate ed in generale sono vietate tutte quelle per cui $X_1^f < X_1^{(B)}$.

cui lo stato iniziale del sistema appartiene alla regione I. Il sistema, inizialmente nello stato A in Fig. 1.7, ha composizione uniforme e fissata dalla frazione di componenti di tipo 1, $X_1 = X_1^{(A)}$. Alla fine del processo la composizione \mathcal{X}^f è fissata dalla frazione di componenti della specie chimica 1, sia essa X_1^f . Gli stati finali ammessi, partendo dal punto A sono tutti e soli quelli che ammettono una variazione di energia libera negativa, in accordo con la teoria generale dei potenziali termodinamici

$$\Delta G_{\text{mix}}^{\text{tf}} = \Delta G_{\text{mix}}^f - \Delta G_{\text{mix}}^i < 0 \quad (1.46)$$

dove l'apice tf significa *trasformazione di fase*. In questo caso, il sistema deve superare una barriera energetica e questa energia necessaria all'attivazione del processo deve essere fornita dall'esterno. Con riferimento alla Fig. 1.7, la barriera energetica è data da $\Delta G_{\text{mix}}^{(w)}$, ovvero, partendo dallo stato A di composizione $\mathcal{X}^{(A)}$, solo le composizioni finali \mathcal{X}^f tali che $X_1^f \geq X_1^{(B)}$ sono ammesse. La trasformazione C sempre in Fig. 1.7 non è ammessa in quanto la variazione di energia libera è positiva, $\Delta G_{\text{mix}}^{(C)} \equiv \Delta G_{\text{mix}}^{(C')} - \Delta G_{\text{mix}}^{(C'')} > 0$. Vale la pena notare che lo stesso tipo di ragionamento, data la simmetria del grafico dell'energia, vale anche se si parte dalla regione III.

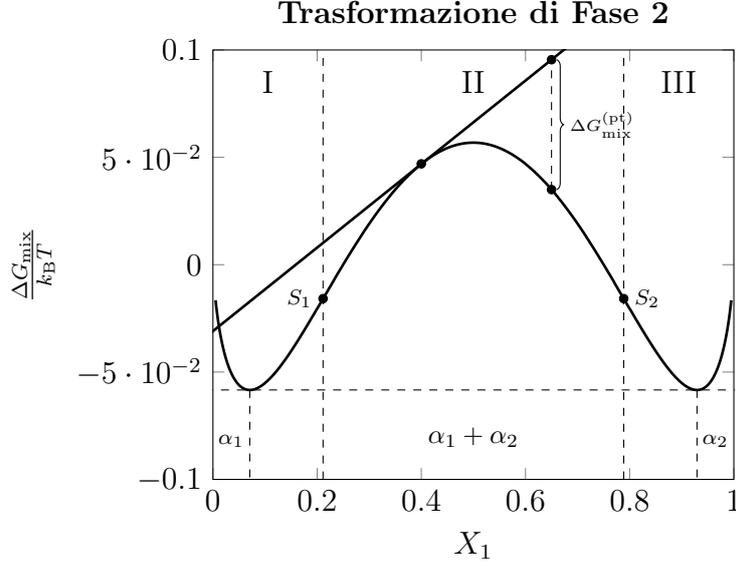


Figura 1.8: Trasformazione di fase che ha come stato iniziale uno stato della regione II. $\Delta G_{\text{mix}}^{(pt)}$ è negativa per qualsiasi valore di X_1^f , quindi tutti gli stati finali sono potenzialmente permessi e il sistema evolverà spontaneamente verso le due composizioni di equilibrio.

Se si considera adesso un processo in cui lo stato iniziale del sistema si trova nella regione II si vede che in questo caso la retta tangente giace interamente al di sopra del grafico dell'energia libera, come in Fig. 1.8. Questo significa che per qualunque frazione di componenti di tipo 1 il processo di separazione di fase è sempre spontaneo. Λ entra in gioco dal momento che la regione a concava è presente solo nel caso in cui $\Lambda > 0$, il quale, in accordo con l'Eq. (1.6), significa che

$$w_{12} > \frac{w_{11} + w_{22}}{2} \quad (1.47)$$

Da un punto di vista energetico, i legami di tipo 1 – 1 e di tipo 2 – 2 sono preferiti ai legami di tipo 1 – 2, che saranno presenti solo al confine tra due regioni. La composizione iniziale rende la soluzione instabile le due componenti tendono spontaneamente due fasi di differente composizione, \mathcal{X}^{α_1} e \mathcal{X}^{α_2} .

La regione II in Fig. 1.7 prende il nome di *spinodal region* ed è identificata dalla condizione (1.45), al variare della temperatura. Le coppie di punti che si trovano alla medesima temperatura rappresentano le due uniche soluzioni dell'Eq. (1.45) e vengono detti *punti spinodali*. Risolvendo l'Eq. (1.45) rispetto alla temperatura T è possibile ricavare una espressione che descrive la spinodal region al variare della temperatura.

$$\frac{k_B T}{\Lambda} = 2X_1(1 - X_1) \quad (1.48)$$

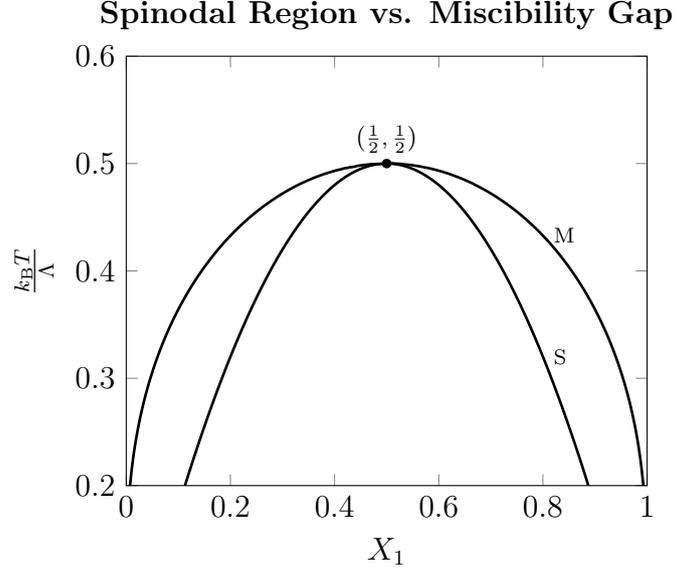


Figura 1.9: Grafico della spinodal region e del miscibility gap, rispettivamente rappresentata dalla curva S e M .

Dim. 1.3.1. *La dimostrazione è piuttosto diretta e consiste semplicemente nel calcolare la derivata seconda dell'Eq. (1.9) e risolvere poi il risultato ottenuto rispetto alla temperatura T .*

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dX_1^2} (\Delta G_{\text{mix}}) &= \frac{d}{dX_1} \left[\Lambda(1 - 2X_1) + k_B T \ln \left(\frac{X_1}{1 - X_1} \right) \right] \\ &= -2\Lambda + k_B T \frac{1}{X_1(1 - X_1)} \end{aligned} \quad (1.49)$$

Imponendo

$$-2\Lambda + k_B T \frac{1}{X_1(1 - X_1)} = 0 \quad (1.50)$$

e risolvendo rispetto a T si ottiene il risultato cercato.

Per finire, è utile osservare che la spinodal region si trova interamente all'interno del miscibility gap, in accordo con il fatto che il processo di decomposizione spinodale richiede innanzitutto la possibilità di avere più fasi coesistenti.

Capitolo 2

Decomposizione Spinodale

La decomposizione spinodale è una trasformazione di fase continua durante la quale una fase del material si separa in due o più fasi distinte, separate le une dalle altre attraverso una interfaccia. In questo capitolo quindi si parte dall'equazione di Fick, osservando come questa produca soluzioni che non riescono a descrivere il fenomeno osservato, poi si procede con la risoluzione del problema attraverso l'inclusione della energia interna dovuta alla presenza di interfacce al confine tra una fase e l'altra per poi ricavare l'equazione di Cahn-Hilliard.

2.1 Equazione di Fick e Diffusione Secondo Gradiente

In termodinamica le due leggi che descrivono i fenomeni diffusivi sono le due *leggi di Fick*. La prima descrive il flusso dei componenti di un sistem che si muovono per diffusione, mentre la seconda esprime una legge di continuità. In particolare, la prima legge di Fick esprime una proporzionalità diretta tra concentrazione della specie chimica che diffonde e il flusso di componenti del sistema ad essa associato. In formule si ha

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = -\hat{D} \nabla c(\mathbf{x}, t) \quad (2.1)$$

\hat{D} è la diffusività, che può essere sia uno scalare, per materiali isotropi, sia un tensore di rango due, per materiali anisotropi. c è il profilo di concentrazione della sostanza che diffonde. La dipendenza spaziale e temporale nell'Eq. (2.1) sono rese esplicite perché, in generale, la diffusione descrive un processo fisico lontano dall'equilibrio termodinamico. Inoltre anche la diffusività del materiale può dipendere dalle coordinate spazio-temporali sia dalla concentrazione della specie chimica coinvolta rendendo il quadro generale davvero ampio e di difficile trattazione analitica.

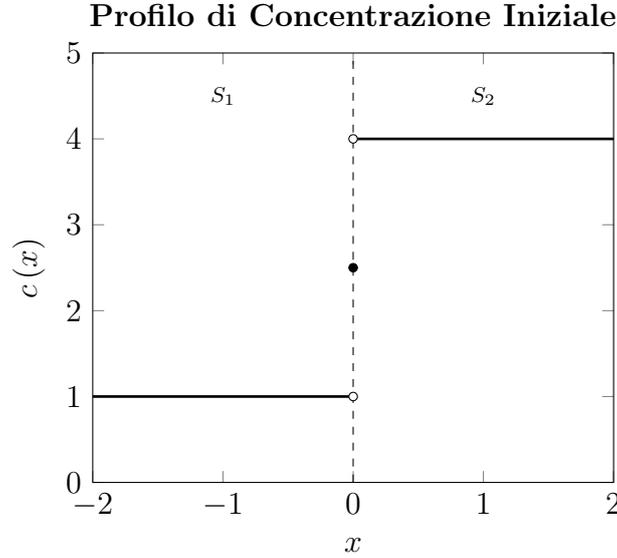


Figura 2.1: Profilo di concentrazione iniziale. La richiesta $c(0, t) = \langle c \rangle$ serve per rendere la soluzione perfettamente consistente con la condizione iniziale. Il profilo in figura è rappresentativo di un sistema binario, composto di due sistemi S_1 e S_2 , con concentrazioni $c_1 = c_-$ e $c_2 = c_+$, rispettivamente, messi a contatto.

Inoltre, è possibile mettere in relazione il tasso di variazione temporale del profilo di concentrazione con il flusso \mathbf{J} della specie chimica che diffonde attraverso una equazione di continuità. Questa relazione è nota come *seconda Equazione di Fick*

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot (\hat{D} \nabla c) \quad (2.2)$$

Tuttavia allo scopo di descrivere il processo di decomposizione spinodal, ci si accorge l'Eq. (2.2) non produce i risultati attesi, cioè non prevede alcuna separazione di fase. Come è possibile vedere dalla Fig. 1.6, un sistema termodinamico inizialmente monofase, preparato all'interno del *miscibility gap* dovrebbe manifestare separazione di fase. In particolare, inoltre, se lo stato iniziale del sistema si trova dentro la spinodal region, il processo di separazione è anche spontaneo. In contrasto con queste osservazioni, la legge di Fick (2.2) prevede uno stato finale a composizione uniforme come stato termodinamico di equilibrio, indipendentemente dal fatto che il sistema inizialmente si trovi o meno all'interno della spinodal region.

Per rendere esplicito questo fatto, si consideri un processo di diffusione in cui due sistemi di diversa concentrazione iniziale vengono messi a contatto, separati inizialmente da un setto divisore, una volta aperto il setto la specie chimica nel sistema S_1 potrà diffondere nel sistema S_2 e viceversa, fino a raggiungere l'equilibrio.

brio. Considerando per semplicità che la specie chimica all'interno sia la stessa, i due sistemi, detti S_1 e S_2 , hanno concentrazioni iniziali c_- e c_+ , rispettivamente. Il profilo di concentrazione del sistema totale $S = S_1 + S_2$ è dato da¹

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_- & x < 0 \\ \langle c \rangle & x = 0 \\ c_+ & x > 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

In una dimensione, per un materiale isotropo, l'equazione di Fick per la diffusione (2.2) diventa

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

Applicando il seguente cambio di variabile

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (2.5)$$

l'Eq. (2.4) assume la forma standard

$$-2\eta \frac{dc}{d\eta} = \frac{d^2c}{d\eta^2} \quad (2.6)$$

che ora è una equazione differenziale ordinaria.

Dim. 2.1.1. *La dimostrazione è diretta e consiste nel calcolare le derivate parziali dell'Eq. (2.5) per poi effettuare il cambiamento di variabile richiesto.*

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{x}{2(4D)^{1/2} t^{3/2}} = -\frac{\eta}{2t} \quad (2.7a)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{4Dt}} \quad (2.7b)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = 0 \quad (2.7c)$$

Dalla regola di derivazione delle funzioni composte, l'Eq. (2.4) è equivalente a

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial t} \frac{dc}{d\eta} &= D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{dc}{d\eta} \right] \\ &= D \left[\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \frac{dc}{d\eta} + \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 \frac{d^2c}{d\eta^2} \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

¹È bene osservare che $c(x, 0) = \langle c \rangle$ when $x = 0$ è una condizione puramente matematica per avere piena compatibilità tra condizione iniziale e soluzione, non ha nessun valore fisico.

Sostituendo le Eq.ni (2.7a) - (2.7c) nella (2.8) si ottiene

$$-2\eta \frac{dc}{d\eta} = \frac{d^2c}{d\eta^2} \quad (2.9)$$

che prova il risultato.

Tenendo conto della condizione iniziale (2.3), l'Eq. (2.6) ammette come soluzione

$$c(x, t) = \langle c \rangle + \frac{\Delta c}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (2.10)$$

Dim. 2.1.2. L'Eq. (2.6) può essere ridotta a una equazione differenziale non lineare del primo ordine effettuando identificando

$$\gamma = \frac{dc}{d\eta} \quad (2.11)$$

Sostituendo la (2.11) nella (2.6), si ha

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{d\eta} &= -2\eta\gamma \\ \frac{\gamma'}{\gamma} &= -2\eta \end{aligned} \quad (2.12)$$

che può essere integrata direttamente rispetto alla variabile η . L'integrazione produce

$$\begin{aligned} \int \frac{\gamma'}{\gamma} d\gamma &= -2 \int \eta d\eta \\ \ln(\gamma) &= -\eta^2 \\ \gamma &= A \exp(-\eta^2) \end{aligned} \quad (2.13)$$

in cui A è in generale una costante complessa. Ricordando che γ è dato dalla Eq. (2.11), la soluzione in termini della concentrazione si ottiene integrando di nuovo rispetto alla variabile η

$$\begin{aligned} \gamma &= A \exp(-\eta^2) \\ \int_{\eta_0}^{\eta} \frac{dc}{ds} ds &= A \int_{\eta_0}^{\eta} \exp(-s^2) ds \\ c(\eta) - c(\eta_0) &= a \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta_0}^{\eta} \exp(-s^2) ds \end{aligned} \quad (2.14)$$

Il valore di a si può determinare imponendo le condizioni iniziali (2.3) all'Eq. (2.14), esplicitamente

$$\begin{aligned} 2\frac{2a}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-s^2) ds &= c(\infty) - c(-\infty) \\ 2a &= c(\infty) - c(-\infty) \\ a &= \frac{\Delta c}{2} \end{aligned} \quad (2.15)$$

L'Eq. (2.14) diventa

$$\begin{aligned} c(\eta) &= c_- + \frac{\Delta}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-s^2) ds \\ &= c_- + \frac{\Delta c}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{-\infty}^0 \exp(-s^2) ds + \int_0^{\eta} \exp(-s^2) ds \right] \\ &= c_- + \frac{\Delta c}{2} + \frac{\Delta c}{2} \operatorname{erf}(\eta) \\ &= \langle c \rangle + \frac{\Delta c}{2} \operatorname{erf}(\eta) \end{aligned} \quad (2.16)$$

che, tenendo conto del cambiamento di variabile (2.5), è equivalente a (2.10) e il risultato è provato.

Nel limite in cui $t \rightarrow +\infty$, c diventa uniforme su tutto il sistema. Dall'Eq. (2.10) risulta chiaro che

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} c(x, t) = \langle c \rangle \quad \forall x \quad (2.17)$$

Senza'altro, è possibile riconoscere nell'Eq. (2.17) la condizione di equilibrio verso cui il sistema tende ad evolvere spontaneamente. L'equazione di Fick (2.2) quindi prevede una diffusione *secondo gradiente* delle specie chimiche coinvolte. Il processo inoltre va avanti finchè la concentrazione delle specie chimiche presenti non è uniforme. La condizione di equilibrio termodinamico, dunque, produce un sistema monofase, in cui la stessa struttura atomica si ripeta in tutto il sistema, senza interfacce o addensamenti locali di concentrazione di una specie chimica piuttosto che di un'altra. Dal punto di vista atomico quindi le strutture presenti in Fig. 2.2 sono energeticamente preferite a quelle di Fig. 2.3.

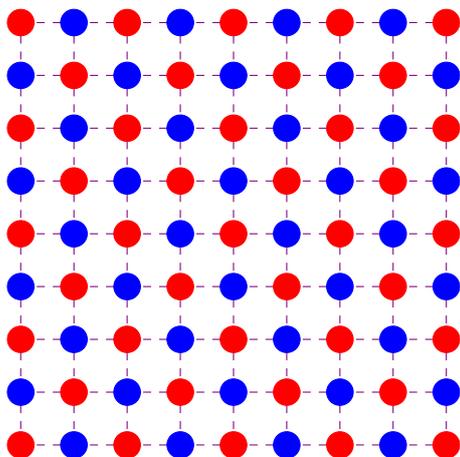


Figura 2.2: Configurazione di equilibrio come previsto dalla legge di Fick. Entrambe le concentrazioni delle componenti 1 e 2, rispettivamente cerchi rossi e cerchi blu, sono uniformi in modo che la concentrazione complessiva risulti uniforme.

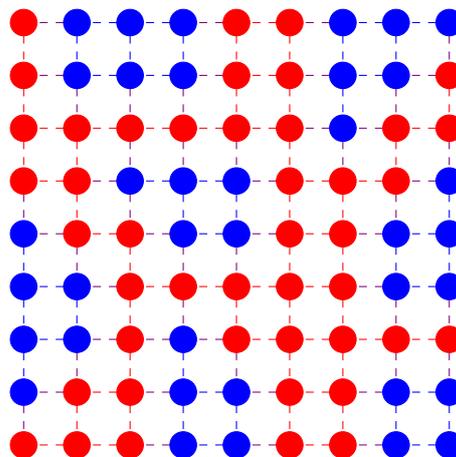


Figura 2.3: Microstrutture osservate in presenza di separazione di fase. Sul lato sinistro la regione è ricca di componenti di tipo 1, indicati con dei cerchi rossi, mentre sul lato destro la regione è ricca di componenti di tipo 2, indicati con dei cerchi blu. Il confine tra le due regioni costituisce una interfaccia ed è rappresentata da righe tratteggiate viola.

2.2 Interfaccia alla Frontiera dei Domini e Tensione Superficiale

La descrizione fatta nella Sez. 2.1 non descrive in modo corretto cosa avviene all'interno del sistema quando questo si trova all'interno del miscibility gap. Infatti, un sistema inizialmente all'interno del miscibility gap dovrebbe mostrare separazione di fase e strutture microscopiche come quelle di Fig. 2.3 dovrebbe presentarsi.

Riguardando Fig 2.3, ci si può accorgere che ciò che non è stato preso in esame nella descrizione fatta attraverso l'equazione di Fick sono le interfacce alla frontiera dei domini che si generano in risposta alla produzione di due fasi distinte. Per includere correttamente le interfacce tra le fasi e l'energia ad esse associata occorre introdurre un opportuno funzionale che descrive la densità di energia libera del sistema. Si parla di funzionale perché in generale questo dipenderà, in generale, da un parametro, detto *parametro d'ordine*, e dalle sue derivate. Per un sistema binario la concentrazione di una specie chimica, ad esempio la specie chimica 2 è localmente conservata, cioè una sua variazione locale influenza inevitabilmente

quella in punti più lontani del sistema. Per cambiare la concentrazione del sistema, dunque, è necessaria la presenza di un flusso associato al moto dei componenti di tipo 2. La concentrazione c_2 si configura quindi come un parametro d'ordine conservato all'interno del sistema, il che significa

$$\frac{d}{dt} \left[\int_{\mathcal{V}} c_2(\mathbf{x}) d^3x \right] = 0 \quad (2.18)$$

Con il simbolo $g[c_2]$, dunque si intende che il funzionale dell'energia g dipende sia dalla concentrazione della specie chimica 2, sia dalle sue derivate prime, ovvero

$$g[c_2] \equiv g(c_2, \nabla c_2) \quad (2.19)$$

L'unica richiesta da imporre è che il funzionale sia differenziabile quante volte sia necessario, in modo che possa essere espando in serie di Taylor rispetto al gradiente di concentrazione, in modo da poterlo scrivere come

$$\begin{aligned} g(c_2, \nabla c_2) &= g(c_{2,0}, \mathbf{0}) + \nabla g(c_{2,0}, \mathbf{0}) \cdot \nabla c_2 + \frac{1}{2} \nabla c_2 \cdot \left(\hat{H}_g(c_{2,0}, \mathbf{0}) \cdot \nabla c_2 \right) \\ &\quad + o(|\nabla c_2(\mathbf{x}) - \nabla c_2(\mathbf{x}_0)|^2) \\ &= g(c_{2,0}, \mathbf{0}) + \mathbf{L}(c_{2,0}, \mathbf{0}) \cdot \nabla c_2 + \nabla c_2 \cdot \left(\hat{K} \nabla c_2 \right) \\ &\quad + o(|\nabla c_2(\mathbf{x}) - \nabla c_2(\mathbf{x}_0)|^2) \end{aligned} \quad (2.20)$$

in cui è possibile identificare \mathbf{L} è il gradiente del funzionale dell'energia libera rispetto al gradiente di concentrazione e \hat{K} è il tensore di rango due delle derivate seconde del funzionale rispetto alle componenti del gradiente di concentrazione, chiamato *coefficiente gradiente-energia*. In formule si ha

$$L_i = \left. \frac{\partial g}{\partial (\partial c_2 / \partial x_i)} \right|_{\nabla c_2 = \mathbf{0}} \quad i \in \{1, 2, 3\} \quad (2.21a)$$

$$K_{ij} = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g}{\partial (\partial c_2 / \partial x_i) \partial (\partial c_2 / \partial x_j)} \right|_{\nabla c_2 = \mathbf{0}} \quad i, j \in \{1, 2, 3\} \quad (2.21b)$$

Dal momento che il profilo di concentrazione è uno scalare, esso deve risultare indipendente dalla scelta delle coordinate ed in particolare dal direzione di massima variazione del profilo di concentrazione. Di conseguenza g non potrà dipendere dal gradiente di concentrazione e deve risultare $\mathbf{L} = \mathbf{0}$. Per di più, se il materiale è isotropo, \hat{K} si riduce ad una costante e l'Eq. (2.20) diventa

$$g(c_2, \nabla c_2) = g(c_{2,0}, \mathbf{0}) + K |\nabla c_2|^2 + o(|\nabla c_2(\mathbf{x}) - \nabla c_2(\mathbf{x}_0)|^2) \quad (2.22)$$

Per semplicità, sia $g_0 \equiv g(c_{2,0}, \mathbf{0})$. Allora un funzionale di densità di energia libera con proprietà simili a quelle di Fig. 1.5 è dato da

$$g_0(c_2) = \frac{16g_0^{(\max)}}{(c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1})^4} [(c_2 - c_2^{\alpha_1})(c_2^{\alpha_2} - c_2)]^2 \quad (2.23)$$

Come mostrato nella Dim. 1.1.1 in Sez. 1.1, l'Eq. (2.23) esprime l'eccesso di densità di energia libera dovuta al mescolamento delle specie chimiche 1 and 2 per formare la soluzione. La condizione di equilibrio si ottiene quindi minimizzando l'energia libera totale del sistema (2.20), con g_0 dato dall'Eq (2.23). La minimizzazione del potenziale, in particolare, fornisce una espressione per il calcolo della concentrazione c_2 in corrispondenza di una interfaccia. Il calcolo esplicito produce

$$c_\sigma(x) = \frac{c_2^{\alpha_2} + c_2^{\alpha_1} \exp\left(-\frac{\Delta c}{\delta}x\right)}{2} \left(1 + \tanh\left(\frac{\Delta c}{2\delta}x\right)\right) \quad (2.24)$$

in cui si è posto $\Delta c \equiv c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1}$ e il pedice σ indica che il profilo è relativo all'interfaccia tra due fasi.

Dim. 2.2.1. *L'energia totale del sistema si ottiene integrando l'Eq. (2.22) su tutto il volume occupato dalla soluzione*

$$G(c_2, \nabla c_2) = \int_{\mathcal{V}} [g_0(c_2, \nabla c_2) + K |\nabla c_2|^2] d^3x \quad (2.25)$$

dove \mathcal{V} denota l'intero volume occupato dal sistema. Per minimizzare l'energia libera, il funzionale g_0 deve soddisfare le equazioni di Eulero-Lagrange. Dal momento che è sempre possibile ridurre il problema da tre a una dimensione, scegliendo di descrivere il profilo dell'interfaccia nella direzione di massima decrescenza, il problema può essere considerato unidimensionale e le equazioni di Eulero-Lagrange diventano

$$\frac{dg}{dc_2} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} \right) = 0 \quad (2.26)$$

Occorre modificare l'Eq. (2.26) dato che non è nota a priori la dipendenza di c e ∇c dalla posizione. Per raggiungere questo scopo, prima di tutto si moltiplicano entrambi i membri dell'equazione precedente per $\frac{dc}{dx}$, in modo da ottenere

$$\frac{dc_2}{dx} \frac{\partial g}{\partial c_2} - \frac{dc_2}{dx} \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} \right) = 0 \quad (2.27)$$

Dopodiché, si consideri la derivata totale fatta rispetto alla coordinata x di $\frac{dc_2}{dx}$.

$\frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)}$. Si ottiene

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dc_2}{dx} \frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} \right) = \frac{dc_2}{dx} \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} \right) + \frac{d^2 c_2}{dx^2} \frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} \quad (2.28)$$

Infine, la derivata totale di g fatta rispetto alla coordinata x produce

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dx} &= \frac{\partial g}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial c_2} \frac{dc_2}{dx} + \frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} \frac{d^2 c_2}{dx^2} \\ &= \frac{\partial g}{\partial c_2} \frac{dc_2}{dx} + \frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} \frac{d^2 c_2}{dx^2} \end{aligned} \quad (2.29)$$

in cui l'ultima riga è lecita se e solo se g non dipende esplicitamente dalla posizione. Sostituendo le Eq.ni (2.28) e (2.29) nell'Eq. (2.27) si ha anche

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dc_2}{dx} \frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} - G \right) = 0 \quad (2.30)$$

L'equazione precedente si integra immediatamente e si ottiene

$$\frac{dc_2}{dx} \frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} - g = \omega \quad (2.31)$$

in cui ω è una costante. Il membro sinistro dell'equazione si scrive come

$$\frac{dc_2}{dx} \frac{\partial g}{\partial (dc_2/dx)} - g = 2K \left(\frac{dc_2}{dx} \right)^2 - \frac{16g_0^{(\max)}}{(c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1})^4} [(c_2^{\alpha_2} - c_2)(c_2 - c_2^{\alpha_1})]^2 \quad (2.32)$$

mentre il valore di ω può essere determinato imponendo condizioni al contorno per il gradiente di concentrazione. In particolare, la concentrazione della specie chimica tende ad essere uniforme lontano dalle interfacce, quindi è possibile scrivere

$$\frac{dc_2}{dx} \rightarrow 0 \quad x \rightarrow \pm\infty \quad (2.33)$$

Inoltre, notando che

$$c_2(x) \rightarrow c_2^{\alpha_1} \quad x \rightarrow -\infty \quad (2.34a)$$

$$c_2(x) \rightarrow c_2^{\alpha_2} \quad x \rightarrow +\infty \quad (2.34b)$$

e che $c_2^{\alpha_1}$ e $c_2^{\alpha_2}$ sono soluzioni per $g_0(c_2)$, si può concludere che

$$\omega = 0 \quad (2.35)$$

A questo punto, l'Eq. (2.31) si semplifica in

$$2K \left(\frac{dc_2}{dx} \right)^2 - \frac{16g_0^{(\max)}}{(c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1})^4} [(c_2^{\alpha_2} - c_2)(c_2 - c_2^{\alpha_1})]^2 = 0 \quad (2.36)$$

Risolvendo rispetto a $\frac{dc}{dx}$, si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{dc_2}{dx} &= \frac{4}{(c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1})^2} \sqrt{\frac{g_0^{(\max)}}{2K} [(c_2^{\alpha_2} - c_2)(c_2 - c_2^{\alpha_1})]} \\ &= \frac{1}{\delta} [(c_2^{\alpha_2} - c_2)(c_2 - c_2^{\alpha_1})] \end{aligned} \quad (2.37)$$

avendo definito $\delta^{-1} \equiv \frac{4}{(c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1})^2} \sqrt{\frac{g_0^{(\max)}}{2K}}$. L'Eq. (2.37) può essere risolta per separazione delle variabili, ovvero

$$\frac{dc_2}{(c_2^{\alpha_2} - c_2)(c_2 - c_2^{\alpha_1})} = \frac{dx}{\delta} \quad (2.38)$$

Ora è possibile integrare l'Eq. (2.38). Il membro destro si integra immediatamente rispetto alla coordinata x , mentre il sinistro ha bisogno di essere riscritto in modo conveniente come

$$\begin{aligned} \frac{1}{(c_2^{\alpha_2} - c_2)(c_2 - c_2^{\alpha_1})} &= \frac{A}{c_2^{\alpha_2} - c_2} + \frac{B}{c_2 - c_2^{\alpha_1}} \\ &= \frac{(A - B)c_2 - Ac_2^{\alpha_1} + Bc_2^{\alpha_2}}{(c_2 - c_2^{\alpha_2})(c_2 - c_2^{\alpha_1})} \end{aligned} \quad (2.39)$$

La catena di uguaglianze precedenti è soddisfatta se e solo se A e B sono soluzioni del seguente sistema lineare

$$A - B = 0 \quad (2.40a)$$

$$Bc_2^{\alpha_2} - Ac_2^{\alpha_1} = 1 \quad (2.40b)$$

Il sistema ammette come unica soluzione la coppia di valori

$$A = B = \frac{1}{c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1}} \quad (2.41)$$

Integrando, l'Eq. (2.38) diventa

$$\begin{aligned} \frac{1}{c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1}} \int \left[\frac{1}{c_2^{\alpha_2} - c_2} - \frac{1}{c_2 - c_2^{\alpha_1}} \right] dc_2 &= \int \frac{dx}{\delta} \\ \frac{1}{c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1}} \left[\ln \left(\frac{c_2 - c_2^{\alpha_2}}{c_2 - c_2^{\alpha_1}} \right) \right] &= \frac{x}{\delta} \end{aligned} \quad (2.42)$$

o più esplicitamente

$$c_\sigma(x) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1}}{\delta}x\right)} \left(c_2^{\alpha_2} + c_2^{\alpha_1} \exp\left(-\frac{c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1}}{\delta}x\right) \right) \quad (2.43)$$

Infine, per scrivere l'Eq. (2.43) nella stessa forma della (2.24) è sufficiente considerare l'identità

$$\begin{aligned} \tanh(x) &= \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)} \\ &= \frac{1 - \exp(-2x)}{1 + \exp(-2x)} + 1 - 1 \\ &= \frac{2}{1 + \exp(-2x)} - 1 \end{aligned} \quad (2.44)$$

dalla quale

$$\frac{1}{1 + \exp(-2x)} = \frac{1}{2} (1 + \tanh(x)) \quad (2.45)$$

Nel caso presente, il primo fattore dell'Eq. (2.43) si può riscrivere come

$$\frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1}}{\delta}x\right)} = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh\left(\frac{c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1}}{2\delta}x\right) \right) \quad (2.46)$$

provando quindi il risultato.

L'interfaccia che si forma tra regioni ricche della specie chimica 1 e regioni ricche della specie chimica 2 sono dunque descritte dall'eccesso di energia interna del sistema, la quale, espressa per unità di area ha le dimensioni di una tensione superficiale. In altre parole l'energia associata all'interfaccia esprime il lavoro che il sistema compie per costruire l'interfaccia. Dato il funzionale dell'energia (2.23), la tensione superficiale associata con l'interfaccia è

$$\sigma = \Delta c \sqrt{2K g_0^{(\max)}} \quad (2.47)$$

Dim. 2.2.2. All'equilibrio, la densità di energia libera associata con l'interfaccia è data dal funzionale (2.23) valutato alla concentrazione che lo minimizza, cioè c_σ . In una dimansione, l'integrale di volume (2.25) si riduce a

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[g_0(c_\sigma) + K \left(\frac{dc_\sigma}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (2.48)$$

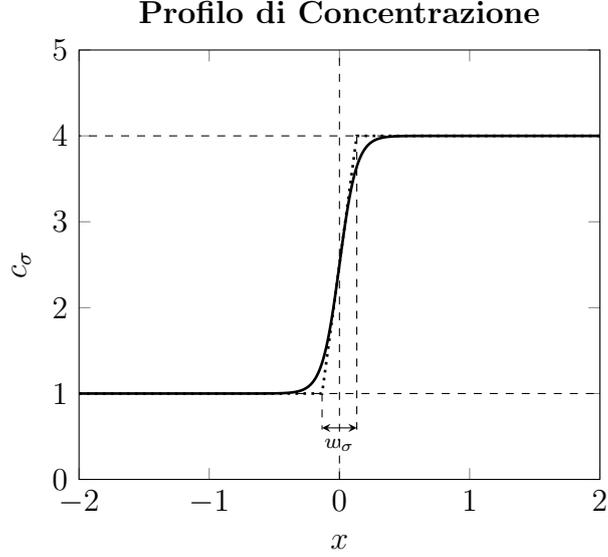


Figura 2.4: Profilo di concentrazione all'interfaccia che divide due regioni, una più ricca di componenti di tipo 1 e l'altra più ricca di componenti di tipo 2.

Dall'Eq. (2.36) è possibile ricavare la relazione

$$K \left(\frac{dc_\sigma}{dx} \right) = \frac{1}{2} g_0(c_\sigma) \quad (2.49)$$

e sostituendo l'Eq. (2.49) nella (2.48) si ha

$$\sigma = \frac{3}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} g_0(c_\sigma) dx \quad (2.50)$$

Ora è conveniente esprimere tutto in funzione della concentrazione, dal momento che g_0 non dipende esplicitamente dalla posizione. Di nuovo, dall'Eq. (2.36) è possibile ricavare l'espressione per il cambiamento di variabile richiesto

$$dx = dc_\sigma \sqrt{\frac{2K}{g_0(c_\sigma)}} \quad (2.51)$$

Quando la variabile di integrazione passa da x a c , i limiti di integrazione cambiano rispettivamente da $-\infty$ a $c_2^{\alpha_1}$ e da $+\infty$ a $c_2^{\alpha_2}$, secondo le relazioni

$$c_\sigma(x) \rightarrow c_2^{\alpha_1} \quad x \rightarrow -\infty \quad (2.52a)$$

$$c_\sigma(x) \rightarrow c_2^{\alpha_2} \quad x \rightarrow +\infty \quad (2.52b)$$

L'integrale (2.50) viene quindi riscritto in

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{3}{2} \int_{c_2^{\alpha_1}}^{c_2^{\alpha_2}} g_0(c_\sigma) \sqrt{\frac{2K}{g_0(c_\sigma)}} dc_\sigma \\ &= \frac{3\sqrt{2}}{2} K^{1/2} \int_{c_2^{\alpha_1}}^{c_2^{\alpha_2}} g_0^{1/2}(c_\sigma) dc_\sigma\end{aligned}\quad (2.53)$$

Tenendo conto dell'Eq. (2.23), la (2.53) si riscrive come

$$\sigma = \frac{6\sqrt{2}}{(c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1})^2} \left(g_0^{(\max)} K \right)^{1/2} \int_{c_2^{\alpha_1}}^{c_2^{\alpha_2}} (c_2^{\alpha_2} - c_\sigma) (c_\sigma - c_2^{\alpha_1}) dc_\sigma \quad (2.54)$$

Una integrazione diretta produce

$$\begin{aligned}\int_{c_2^{\alpha_1}}^{c_2^{\alpha_2}} (c_2^{\alpha_2} - c_\sigma) (c_\sigma - c_2^{\alpha_1}) dc_\sigma &= \int_{c_2^{\alpha_1}}^{c_2^{\alpha_2}} (-c_\sigma^2 + (c_2^{\alpha_2} + c_2^{\alpha_1}) c_\sigma - c_2^{\alpha_2} c_2^{\alpha_1}) dc_\sigma \\ &= \left[\frac{c_\sigma^2 (c_2^{\alpha_2} + c_2^{\alpha_1})}{2} - c_2^{\alpha_2} c_2^{\alpha_1} c_\sigma - \frac{c_\sigma^3}{3} \right]_{c_2^{\alpha_1}}^{c_2^{\alpha_2}} \\ &= \frac{3\Delta c (c_2^{\alpha_2} + c_2^{\alpha_1})^2 - 6c_2^{\alpha_2} c_2^{\alpha_1} \Delta c - 2(c_2^{\alpha_2^3} - c_2^{\alpha_1^3})}{6} \\ &= \frac{(\Delta c)^3}{6}\end{aligned}\quad (2.55)$$

in cui si è posto $\Delta c \equiv c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1}$. Inserendo l'Eq. (2.55) nella (2.54) si ricava il risultato atteso.

$$\sigma = \Delta c \sqrt{2K g_0^{(\max)}} \quad (2.56)$$

Per ultimo, è possibile espandere in serie di Taylor il profilo di concentrazione dell'interfaccia al primo ordine per definire una *lunghezza lineare caratteristica* dell'interfaccia. Dato il profilo (2.24), lo sviluppo di Taylor al primo ordine produce la retta tangente di equazione

$$r_\sigma(x) = \sqrt{\frac{g_0^{(\max)}}{2K}} x + \langle c \rangle \quad (2.57)$$

e la lunghezza caratteristica si scrive come

$$w_\sigma = \Delta c \sqrt{\frac{2K}{g_0^{(\max)}}} \quad (2.58)$$

Dim. 2.2.3. *Allo scopo di ricavare una espressione per la lunghezza caratteristica dell'interfaccia è necessario sviluppare in serie di Taylor l'Eq. (2.24) fino al prim'ordine attorno al punto $x_0 = 0$*

$$\begin{aligned} r_\sigma(x) &= c_\sigma(0) + \frac{dc_\sigma}{dx}(0)x + o(x) \\ &= \langle c \rangle + \sqrt{\frac{g_0^{(\max)}}{2K}}x + o(x) \end{aligned} \quad (2.59)$$

Ora, imponendo prima $r_\sigma(x) = c_2^{\alpha_1}$ e poi $r_\sigma(x) = c_2^{\alpha_2}$ è possibile identificare gli estremi dell'interfaccia imponendo

$$\langle c \rangle + \sqrt{\frac{g_0^{(\max)}}{2K}}x = c_2^{\alpha_1} \quad (2.60a)$$

$$\langle c \rangle + \sqrt{\frac{g_0^{(\max)}}{2K}}x = c_2^{\alpha_2} \quad (2.60b)$$

la cui unica soluzione è data da

$$x_1 = -\frac{\Delta c}{2} \sqrt{\frac{2K}{g_0^{(\max)}}} \quad (2.61a)$$

$$x_2 = \frac{\Delta c}{2} \sqrt{\frac{2K}{g_0^{(\max)}}} \quad (2.61b)$$

Sottraendo l'Eq. (2.61a) da (2.61b) si ottiene il risultato cercato

$$w_\sigma \equiv x_2 - x_1 = \frac{\Delta c}{2} \sqrt{\frac{2K}{g_0^{(\max)}}} \quad (2.62)$$

Queste due quantità, σ e w_σ , determinano il modo in cui il materiale manifesta il fenomeno di decomposizione spinodale. Come si può vedere dalle Eq.ni (2.47) e (2.58), sia l'energia associata all'interfaccia sia la lunghezza lineare caratteristica dell'interfaccia dipendono solo da caratteristiche proprie del material che si sta considerando, $g_0^{(\max)}$ e \hat{K}^2 . In particolare $g_0^{(\max)}$ tiene conto dell'interazione tra le specie chimiche coinvolte, mentre \hat{K} , esserndo legata alla densità di energia del sistema attraverso delle derivate seconde rispetto al gradiente di concentrazione, tiene conto di come l'energia contenuta nel sistema si distribuisca tra regioni a composizione costante (di una fase o dell'altra) e interfacce.

²non è restrittivo supporre che \hat{K} sia un tensore di rango due piuttosto che uno scalare.

2.3 Meccanismo di Diffusione in Presenza di Interfacce

La decomposizione spinodale è un processo diffusivo che appartiene al gruppo delle trasformazioni di fase. Per descrivere e analizzare correttamente il fenomeno occorre dunque trovare un'espressione per il potenziale diffusivo responsabile del flusso di componenti delle specie chimiche coinvolte. Una volta fatto questo è possibile ricavare l'equazione di Cahn-Hilliard che descrive l'evoluzione spaziotemporale della composizione chimica della soluzione. Considerando soluzioni binarie, il parametro d'ordine della trasformazione è dato dalla concentrazione di componenti di una sola delle due specie chimiche presenti, ad esempio c_2 , in quanto l'altra è determinata dalla condizione di normalizzazione (1.3).

2.3.1 Potenziale Diffusivo per Processi di Separazione di Fase

Il potenziale di diffusione per processi di separazione di fase può essere ricavato in maniera del tutto generale da un principio variazionale di minimizzazione dell'energia interna. Partendo dal funzionale dell'energia (2.23) un calcolo esplicito produce

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{dg_0}{dc_2}(c_2) - 2K\nabla^2 c_2 \quad (2.63)$$

dove $c_2 \equiv c_2(\mathbf{x}, t)$ è il campo scalare della concentrazione della specie chimica 2.

Dim. 2.3.1. *Partendo dal funzionale dell'energia interna (2.23), l'energia totale del sistema si ottiene integrando su tutto il volume occupato dal materiale. La derivata totale rispetto alla coordinata temporale, dunque, si scrive come*

$$\frac{dG}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\int_{\mathcal{V}} \left(g_0(c_2) + \hat{K} \nabla c_2 \cdot \nabla c_2 \right) d^3x \right] \quad (2.64)$$

Dal momento che la derivata temporale e l'integrazione rispetto alle coordinate spaziali possono essere trattate come operazioni indipendenti, è possibile scambiare l'ordine con cui si effettuano. Questa operazione ha come risultato

$$\frac{dG}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\int_{\mathcal{V}} \left(g_0(c_2) + \hat{K} \nabla c_2 \cdot \nabla c_2 \right) d^3x \right]$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_{\mathcal{V}} \frac{d}{dt} \left(g_0(c_2) + \hat{K} \nabla c_2 \cdot \nabla c_2 \right) d^3x \\
 &= \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{dg_0}{dt} + \frac{d\hat{K}}{dt} \nabla c_2 \cdot \nabla c_2 + 2\hat{K} \nabla c_2 \cdot \nabla \dot{c}_2 \right) d^3x \quad (2.65)
 \end{aligned}$$

Se inoltre, si assume che il materiale in esame sia isotropo, \hat{K} diventa una costante e l'Eq. (2.65) fornisce

$$\frac{dG}{dt} = \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{dg_0}{dt} + 2K \nabla c_2 \cdot \nabla \dot{c}_2 \right) d^3x \quad (2.66)$$

ora, dalla regola di derivazione delle funzioni composte, la derivata temporale di g_0 può essere riscritta esplicitamente come

$$\frac{dg_0}{dt} = \frac{dg_0}{dc_2} \frac{dc_2}{dt} = \frac{dg_0}{dc_2} \left[\nabla c_2 \cdot \dot{\mathbf{x}} + \frac{\partial c_2}{\partial t} \right] \quad (2.67)$$

In un sistema di riferimento in cui il materiale in esame è fermo si ha $\dot{\mathbf{x}} = 0$ e l'Eq. (2.67) può essere semplificata in

$$\frac{dg_0}{dt} = \frac{dg_0}{dc_2} \frac{\partial c_2}{\partial t} \quad (2.68)$$

Tornando ora all'integrale (2.66), si consideri la seguente identità tensoriale

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot (\dot{\xi} \nabla \xi) &\equiv \partial_i (\dot{\xi} \nabla \xi)^i \\
 &= \partial_i (\dot{\xi} \partial^i \xi) \\
 &= \partial_i \dot{\xi} \partial^i \xi + \dot{\xi} \partial_i \partial^i \xi \\
 &\equiv \nabla \dot{\xi} \cdot \nabla \xi + \dot{\xi} \nabla^2 \xi \quad (2.69)
 \end{aligned}$$

dove si è fatto uso della notazione di Einstein per gli indici ripetuti. Ponendo, nel caso in esame, $\xi \equiv c_2$, l'Eq. (2.66) fornisce

$$\int_{\mathcal{V}} \nabla c_2 \cdot \nabla \dot{c}_2 d^3x = \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot (\dot{c}_2 \nabla c_2) d^3x - \int_{\mathcal{V}} \dot{c}_2 \nabla^2 c_2 d^3x \quad (2.70)$$

Sostituendo le Eq.ni (2.68) e (2.70) nell'Eq. (2.66) si ottiene

$$\frac{dG}{dt} = \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{dg_0}{dc_2} - 2K \nabla^2 c_2 \right) \dot{c}_2 d^3x + 2K \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot (\dot{c}_2 \nabla c_2) d^3x \quad (2.71)$$

Poi, applicando il teorema di Gauss al secondo integrale, l'Eq. (2.71) diventa

$$\frac{dG}{dt} = \int_{\mathcal{V}} \left(\frac{dg_0}{dc_2} - 2K\nabla^2 c_2 \right) \dot{c}_2 d^3x + 2K \int_{\partial\mathcal{V}} \dot{c}_2 \nabla c_2 \cdot \mathbf{n} d^2x' \quad (2.72)$$

dove \mathbf{n} è la normale esterna alla frontiera $\partial\mathcal{V}$ del volume occupato dal materiale in esame. Quest'ultimo integrale può essere trascurato imponendo adeguate condizioni al contorno al profilo di concentrazione.³

Rimanendo con solo il primo integrale nell'Eq. (2.72) è possibile definire

$$\Phi(\mathbf{x}) \equiv \frac{dg_0}{dc_2}(c_2) - 2K\nabla^2 c(\mathbf{x}) \quad (2.73)$$

e questo conclude la dimostrazione.

Per finire, due osservazioni vanno fatte in merito al potenziale di diffusione appena ottenuto. La prima riguarda le condizioni al contorno che annullano il secondo integrale in (2.72) in modo esatto. La seconda riguarda le Eq. (2.73). Per quanto riguarda le condizioni al contorno da imporre all'integrale di superficie, queste sono dette di *Dirichlet* o di *Neumann*, rispettivamente quando si ha $\dot{c}_2(\partial\mathcal{V}) = 0$ or $\nabla c_2(\partial\mathcal{V}) = 0$. Nel primo caso si intende che la concentrazione alla frontiera di \mathcal{V} rimane costante durante il processo, ma può variare da punto a punto, mentre nel secondo caso si intende che la concentrazione alla frontiera rimane uniforme, cioè, per un dato istante temporale, assume lo stesso valore in tutti i punti della frontiera. Infine, l'Eq. (2.73), minimizza la derivata totale dell'energia interna rispetto al tempo se e solo se è verificata la condizione $\nabla\Phi(\mathbf{x}) = 0$. Questa nuova condizione sostituisce quella prevista dall'equazione di Fick secondo cui l'equilibrio termodinamico viene raggiunto quando la concentrazione delle specie chimiche presenti in soluzione diventa uniforme.

2.3.2 Equazione di Diffusione di Cahn-Hilliard

Ora che si ha un potenziale diffusivo in grado di prevedere una situazione di equilibrio termodinamico in presenza di un profilo di concentrazione non uniforme, bisogna ricavare l'equazione che descrive l'evoluzoine spazio-temporale del processo, ovvero l'equazione di Cahn-Hilliard. In termini della mobilità termodinamica M delle specie coinvolte, per un composto binario, la prima equazione di Fick per la diffusione si scrive come

$$\mathbf{J} = -M \frac{\partial^2 g}{\partial c_2^2} \nabla c_2 = -\tilde{D} \nabla c_2 \quad (2.74)$$

³In generale, comunque, il contributo dovuto alla frontiera del volume è trascurabilmente piccolo rispetto al contributo di energia interna e può essere trascurato per fini pratici.

Dim. 2.3.2. *Da risultati generali di termodinamica irreversibile, i flussi delle due specie chimiche si possono scrivere nel modo seguente*

$$\mathbf{J}_1^{[C]} = L_{11}\mathbf{F}_1 + L_{12}\mathbf{F}_2 = - \left(L_{11} - \frac{c_1}{c_2}L_{12} \right) \nabla\mu_1 = -c_1L_1\nabla\mu_1 \quad (2.75a)$$

$$\mathbf{J}_2^{[C]} = L_{21}\mathbf{F}_1 + L_{22}\mathbf{F}_2 = - \left(L_{22} - \frac{c_2}{c_1}L_{21} \right) \nabla\mu_2 = -c_2L_2\nabla\mu_2 \quad (2.75b)$$

dove μ_1 e μ_2 sono i potenziali chimiche della specie 1 e della specie 2, rispettivamente. L_1 e L_2 sono le rispettive mobilità. L'apice $[C]$ nelle Eq.ni (2.75a) e (2.75b) indica che i flussi delle rispettive componenti sono calcolati in riferimento ad un piano cristallografico fisso all'interno del reticolo. Passando ad un sistema di riferimento a volume fisso, il flusso della specie chimica 2 si scrive come

$$\mathbf{J}_2^{[V]} = \mathbf{J}_2^{[C]} + c_2\mathbf{v}_C^{[V]} \quad (2.76)$$

in cui $\mathbf{v}_C^{[V]}$ indica la velocità del piano cristallografico nel sistema di riferimento a volume fisso. Per costruzione $\mathbf{v}_C^{[V]}$ è data da

$$\mathbf{v}_C^{[V]} = - \left[\Omega_1\mathbf{J}_1^{[C]} + \Omega_2\mathbf{J}_2^{[C]} \right] \quad (2.77)$$

Sostituendo le Eq.ni (2.75a), (2.75b) and (2.77) nell'Eq. (2.76) si ha

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_2^{[V]} &= \mathbf{J}_2^{[C]} - c_2 \left[\Omega_1\mathbf{J}_1^{[C]} + \Omega_2\mathbf{J}_2^{[C]} \right] \\ &= -c_2\Omega_1\mathbf{J}_1^{[C]} + \mathbf{J}_2^{[C]}(1 - c_2\Omega_2) \\ &= -c_2\Omega_1\mathbf{J}_1^{[C]} + \mathbf{J}_2^{[C]}(1 - X_2) \\ &= -c_2\Omega_1\mathbf{J}_1^{[C]} + \mathbf{J}_2^{[C]}X_1 \\ &= -c_2\Omega_1\mathbf{J}_1^{[C]} + \mathbf{J}_2^{[C]}c_1\Omega_1 \\ &= -\Omega_1c_1c_2 [L_2\nabla\mu_2 - L_1\nabla\mu_1] \\ &= -\Omega_1c_1c_2 (L_2c_1 + L_1c_2) (\Omega_1\nabla\mu_2 - \Omega_2\nabla\mu_1) \\ &= -\Omega_1^2c_1c_2 (L_2c_1 + L_1c_2) \left(\nabla\mu_2 - \frac{\Omega_2}{\Omega_1}\nabla\mu_1 \right) \end{aligned} \quad (2.78)$$

in cui si è tenuto conto del fatto che concentrazione e frazione di componenti sono legate dalla relazione $X_2 = c_2\Omega_2$ e che la frazione di componenti delle varie specie coinvolte soddisfano una relazione di normalizzazione, che in questo caso si scrive $X_1 + X_2 = 1$.

Il termine nella sconda parentesi dell'Eq. (2.78) altro non è che il gradiente della derivata prima della densità di energia interna fatta rispetto alla concentrazione della specie chimica 2 in un sistema in cui le due specie chimiche sono non interagenti.

L'energia interna di un tale sistema si scrive infatti come

$$g(c_1, c_2; \mu_1, \mu_2) = c_1\mu_1 + c_2\mu_2 \quad (2.79)$$

e sfruttando le relazioni di Gibbs-Duhem

$$c_1\nabla\mu_1 + c_2\nabla\mu_2 = 0 \quad (2.80)$$

la quantità nella seconda parentesi dell'Eq. (2.78) si scrive come

$$\nabla\mu_2 - \frac{\Omega_2}{\Omega_1}\nabla\mu_1 = \nabla\left(\frac{\partial g}{\partial c_2}\right) \quad (2.81)$$

Substitution of Eq. (2.81) in Eq. (2.78) produce

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_2^{[V]} &= -\Omega_1^2 c_1 c_2 (L_2 c_1 + L_1 c_2) \nabla\left(\frac{\partial g}{\partial c_2}\right) \\ &= -\Omega_1^2 c_1 c_2 (L_2 c_1 + L_1 c_2) \frac{\partial^2 g}{\partial c_2^2} \nabla\mu_2 \\ &= -M \frac{\partial^2 g}{\partial c_2^2} \nabla\mu_2 \end{aligned} \quad (2.82)$$

definendo $M \equiv \Omega_1^2 c_1 c_2 (L_2 c_1 + L_1 c_2)$. Facendo l'ulteriore indentificazione \tilde{D} con $M \frac{\partial^2 g}{\partial c_2^2}$ la dimostrazione si può dire conclusa.

È piuttosto interessante notare come questo procedimento riesca a prevedere in modo naturale una interdifferusività dotata di segno algebrico, dipendente dal segno della derivata seconda della densità di energia libera, ovvero dalla concavità presente nel grafico dell'energia libera in funzione della composizione (cfr. Fig. 1.3). In termini della mobilità M è quindi possibile descrivere un processo di diffusione sia quando $\frac{\partial^2 g}{\partial c_2^2}$ è positiva ed ha luogo una diffusione secondo gradiente, sia un processo di diffusione in cui $\frac{\partial^2 g}{\partial c_2^2}$ è negativa e avviene invece una diffusione contro gradiente. Il termine *secondo gradiente* si riferisce al fatto che una specie chimica tende spontaneamente a diffondere da una zona ad alta concentrazione ad una

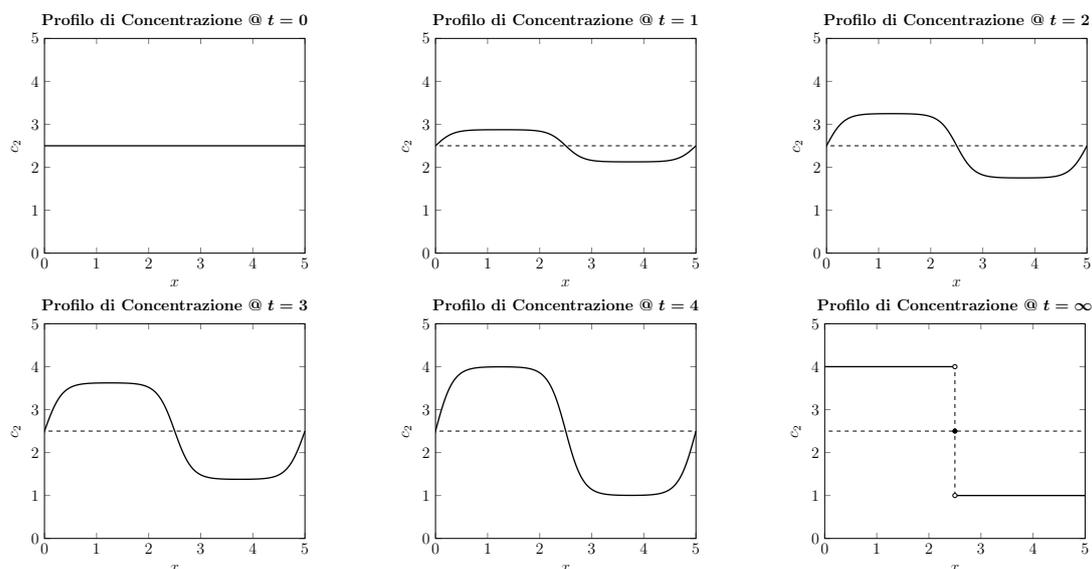


Figura 2.5: Sequenza di profili di concentrazione in presenza di una interfaccia. Rappresenta l'evoluzione del processo di separazione di fase in una dimensione. Partendo da una concentrazione uniforme, figura in alto a sinistra, si raggiunge l'equilibrio quando le due fasi sono completamente separate, figura in basso a destra.

zona in cui la sua concentrazione è più bassa. Viceversa, il termine *contro gradiente* indica la tendenza di una specie chimica ad essere richiamata da una zona a bassa concentrazione ad una a più alta concentrazione. Questo secondo caso è quello che si verifica durante un processo di decomposizione spinodale: regioni ricche della specie chimica 1 diventano ancora più ricche di componenti di tipo 1 e zone ricche della specie chimica 2 diventano ancora più ricche di componenti di tipo 2. In entrambi i casi la mobilità è definita positiva in accordo con il principio fondamentale della termodinamica irreversibile secondo cui il tasso di produzione di densità di entropia è non negativo.

In assenza di altre forze in grado di generare flussi di componenti, il potenziale chimico è il responsabile del moto delle specie in soluzione. Da questa osservazione possiamo identificare il potenziale diffusivo con quello chimico

$$\mu \equiv \Phi(\mathbf{x}) \tag{2.83}$$

dove Φ è dato dall'Eq. (2.63). Come funzione della mobilità e del potenziale

chimico quindi, l'equazione di Fick per la diffusione si scrive come

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_2^{[V]} &= -M\nabla(\mu_2 - \mu_1) \\ &= -M\nabla\Phi(\mathbf{x}) \\ &= -\frac{\tilde{D}}{\frac{d^2g_0}{dc_2^2}}\nabla\left[\frac{dg_0}{dc_2} - 2K\nabla^2c_2\right]\end{aligned}\quad (2.84)$$

L'Eq. (2.84) si riferisce al caso di materiali isotropi, ma volendo generalizzare a materiali anisotropi occorre considerare l'interdiffusività e il coefficiente energia-gradiente come tensori di rango due. Riarrangiando la (2.84) si ottiene

$$\mathbf{J}_2^{[V]} = -\frac{\hat{D}}{\frac{d^2g_0}{dc_2^2}}\nabla\left[\frac{dg_0}{dc_2} - 2\nabla\cdot(\hat{K}c_2)\right]\quad (2.85)$$

Sostituendo l'Eq. (2.85) all'interno della seconda legge di Fick per la diffusione, si ottiene

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_2}{\partial t} &= -\nabla\cdot\mathbf{J}_2^{[V]} \\ &= \nabla\cdot\left\{\frac{\hat{D}}{\frac{d^2g_0}{dc_2^2}}\nabla\left[\frac{dg_0}{dc_2} - 2\nabla\cdot(\hat{K}\nabla c_2)\right]\right\}\end{aligned}\quad (2.86)$$

in cui \hat{D} e \hat{K} sono rispettivamente il tensore dell'interdiffusività e il tensore gradiente-energia. Nel caso di materiali isotropi l'equazione precedente si semplifica in

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \nabla\cdot\left\{\frac{\tilde{D}}{\frac{d^2g_0}{dc_2^2}}\nabla\left[\frac{dg_0}{dc_2} - 2K\nabla^2c_2\right]\right\}\quad (2.87)$$

che è nota come *Equazione di Cahn-Hilliard*. L'equazione di Cahn-Hilliard, come è possibile vedere dalle (2.86) e (2.87) è una equazione differenziale alle derivate parziali del quarto ordine. Il primo è il termine diffusivo che compariva anche nell'equazione di Fick, mentre il secondo termine, quello che contiene derivate quarte del profilo di concentrazione, è nuovo ed è quello che introduce la presenza delle interfacce come strumento di minimizzazione dell'energia interna del sistema.

Capitolo 3

Simulazione Numerica

3.1 Struttura del Codice e Interfaccia Utente

Il codice è composto di due files principali, `main.m`, che contiene le istruzioni per la produzione dell'interfaccia utente e `run.m`, che contiene l'algoritmo per la risoluzione dell'equazione di Cahn-Hilliard (2.87). Altri file sono presenti per l'implementazioni di particolari funzioni ausiliarie.

Lo scopo del programma è quello di simulare un processo di decomposizione spinodale bidimensionale, calcolando numericamente la soluzione dell'Eq. (2.87) e ottenere l'evoluzione temporale dato il profilo iniziale di concentrazione e il valore dei parametri dell'equazione di Cahn-Hilliard. Anche se il file `main.m` fornisce dei valori di default, è possibile per l'utente cambiare il valore di tali parametri in modo da descrivere al meglio la situazione in esame. Per finire, in fondo alla colonna delle impostazioni si trovano due etichette che mostrano in tempo reale il valore di concentrazione media e quello di energia libera. In questo modo è possibile, per l'utente, controllare la buona riuscita del programma o la presenza di errori.

Allo stesso tempo, in un'altra finestra il programma calcola in tempo reale lo spettro di Fourier (discreto), per poter analizzare le frequenze spaziali e le eventuali periodicità del sistema.

3.1.1 Controlli

Il programma si apre mostrando all'utente due finestre, `2D Spinodal Decomposition` e `Discrete Fourier Transform`. Nel primo sono contenuti i controlli con i quali impostare i parametri della simulazione, il secondo implementa l'analisi in frequenza graficando la trasformata di Fourier discreta del profilo di concentrazione.

Per quanto riguarda il numero di celle con cui campionare la regione di interesse, due controlli permettono all'utente di impostare il numero di punti lungo l'asse x e y . È inoltre possibile impostare le dimensioni lineari del campione, impostando gli opportuni controlli x_{\min} e x_{\max} , y_{\min} e y_{\max} con l'accortezza di impostare valori di x_{\max} e y_{\max} maggiori di x_{\min} e y_{\min} , rispettivamente.¹ Per eseguire correttamente la simulazione è necessario che i due valori di campionamento siano gli stessi sia per l'asse x che per l'asse y , altrimenti la funzione `surf`, invocata dal programma per disegnare il profilo di concentrazione fallisce e il programma si arresta. Di default sono impostati 50 punti per ciascun asse di campionamento, ma l'utente è libero di impostare da 10 a 150 punti di campionamento per ogni asse.

Subito sotto, l'utente può modificare i parametri che compaiono nell'Eq. (2.87), rispettivamente *mobilità*, *ampiezza* e *coefficiente gradiente energia*. Nel caso simulato il materiale considerato è isotropo, in quanto sia la mobilità che il *coefficiente gradiente energia* sono delle costanti, mentre l'*ampiezza* fa riferimento alla costante che compare nell'Eq. (2.23) per la densità di energia libera, comprensivo sia della costante $g_0^{(\max)}$ che della differenza tra le concentrazioni di equilibrio $(c_2^{\alpha_2} - c_2^{\alpha_1})^4$.

L'ultimo blocco di controlli permette all'utente di impostare i valori iniziali di concentrazione media e l'ampiezza delle fluttuazioni casuali. Il controllo `offset` rappresenta il valore di concentrazione media e deve essere impostato positivo; `fluctuation`, invece, rappresenta l'intensità delle fluttuazioni statistiche. Il profilo iniziale di concentrazione è quindi implementato nel file `concentration.m`.

Infine, tre controlli sono presenti per la gestione della simulazione, in particolare in numero di step prima che la simulazione sia conclusa, l'intervallo di tempo tra due step successivi e il numero di volte che il grafico viene disegnato. Nell'ordine, i controlli che gestiscono questi parametri della simulazione sono `NStep`, `Time Step` e `NPrint`.

3.1.2 Indicatori

In fondo al *Settings Panel* sono presenti due indicatori, etichettati da C e G, rispettivamente. La presenza di questi due indicatori permette all'utente di controllare se la simulazione stia procedendo correttamente o meno. In particolare, ci si aspetta che la concentrazione media rimanga costante durante tutto il processo, infatti dall'Eq. (2.18) si ottiene

$$\langle c \rangle = \text{const} \tag{3.1}$$

¹In caso contrario il programma mostra un avvertimento in tempo reale, in modo da poter correggere l'errore prima di avviare la simulazione. In caso l'errore non venga corretto la simulazione non sarà eseguibile.

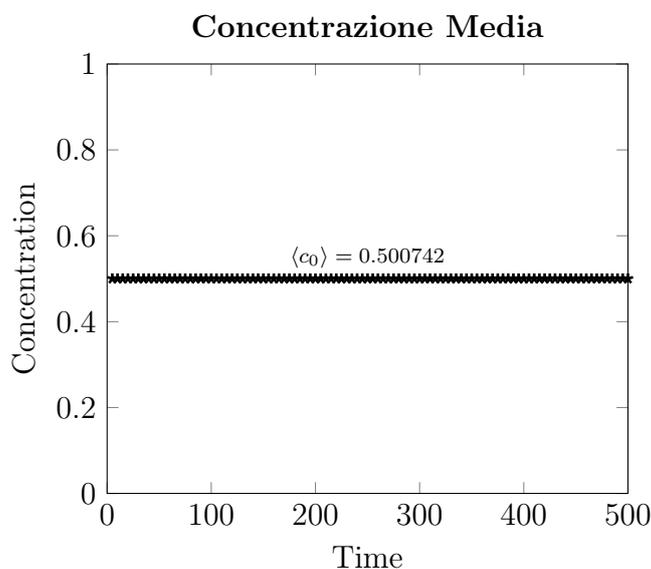


Figura 3.1: Profilo di concentrazione media in funzione del tempo. Come si può vedere, la retta orizzontale indica che la concentrazione rimane costante al passare del tempo. In questo caso è stato scelto $c_0 = 0.5$. La piccola discrepanza è dovuta alle fluttuazioni casuali.

Dim. 3.1.1. *Per ottenere il risultato cercato basta osservare che il volume \mathcal{V} del materiale considerato non cambia durante il processo, allora dall'Eq. si ottiene*

$$\frac{d}{dt} \left[\int_{\mathcal{V}} c(\mathbf{x}, t) \right] = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} c(\mathbf{x}, t) \right] = 0 \quad (3.2)$$

L'integrazione rispetto alla coordinata temporale è immediata e produce

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} c(\mathbf{x}, t) = \text{const} \quad (3.3)$$

Il membro sinistro a questo punto diventa per definizione il valore medio del profilo di concentrazione.

Come si può vedere dalla Fig. 3.1, il fatto che la concentrazione media sia costante durante la simulazione si riflette nel fatto che il grafico della concentrazione è una retta orizzontale.

L'altro indicatore presente aggiorna in tempo reale il valore dell'energia libera del sistema. In accordo con la teoria generale dei potenziali termodinamici, per un qualsiasi processo la variazione di energia libera di Gibbs è sempre non positiva, fino al raggiungimento dell'equilibrio. Anche in questo caso la simulazione produce un grafico compatibile con quanto atteso, in quanto la curva dell'energia libera è sempre decrescente. In più, inizialmente la variazione di energia libera tra due successivi istanti temporali è più marcata mentre con il passare del tempo questa variazione diventa sempre meno evidente, sintomo che si sta raggiungendo una condizione di equilibrio.

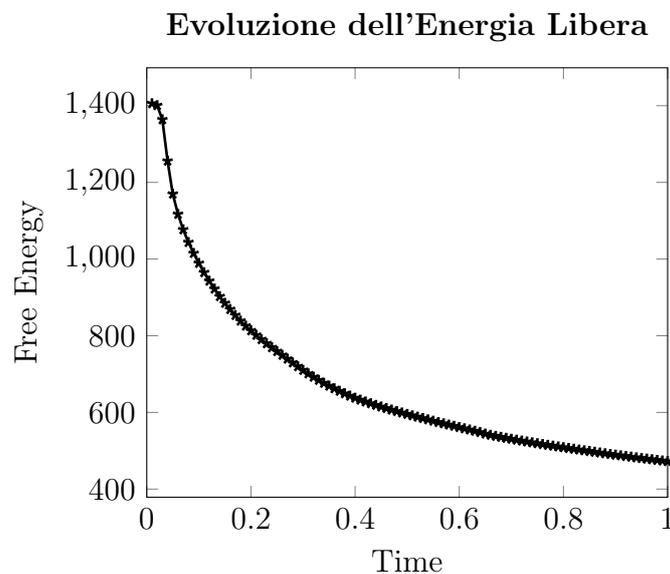


Figura 3.2: Energia libera di Gibbs in funzione del tempo. Col passare del tempo l'energia libera decresce fino al raggiungimento dell'equilibrio.

3.2 Implementazione dell'Equazione di Cahn-Hilliard

L'equazione di Cahn-Hilliard equation (2.87), trattandosi di materiali isotropi, può essere convenientemente riscritta

$$\frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = M \nabla^2 [f(\mathbf{x}, t) - 2K_c \nabla^2 c(\mathbf{x}, t)] \quad (3.4)$$

In modo da poterla comodamente risolvere tramite metodo agli elementi finiti in MATLAB. Sia il profilo di concentrazione che il funzionale della densità di

energia libera sono discretizzati sia rispetto alle coordinate spaziali che rispetto alla coordinata temporale, ovvero

$$c(\mathbf{x}, t) \mapsto c(x_i, y_j, t_k) \equiv c_{ij}^k \quad (3.5a)$$

$$f(c(\mathbf{x}, t)) \mapsto f(c(x_i, y_j, t_k)) \equiv f_{ij}^k \quad (3.5b)$$

in cui i, j, k sono indici positivi. Con riferimento all'interfaccia utente, gli indici i e j possono variare nell'intervallo `1-XSamples` e `1-YSamples`, rispettivamente. k invece può variare da 0 a `NStep`.

Dal punto di vista del calcolo la derivata prima fatta rispetto al tempo del profilo di concentrazione può essere approssimata dal rapporto incrementale

$$\frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{x}, t) \mapsto \frac{c_{ij}(t^k + \Delta t) - c_{ij}(t^k)}{\Delta t} \quad (3.6)$$

in cui $\Delta t = t_{k+1} - t_k$ è l'intervallo di tempo tra due iterazioni consecutive. La versione discretizzata dell'equazione di Cahn-Hilliard è data da

$$\frac{c_{ij}^{k+1} - c_{ij}^k}{t^{k+1} - t^k} = M \nabla^2 [f_{ij}^k - 2K_c \nabla^2 c_{ij}^k] \quad (3.7)$$

in modo che la formula ricorsiva che permette di calcolare il profilo di concentrazione si ottiene risolvendo l'equazione precedente rispetto a c_{ij}^{k+1} .

$$c_{ij}^{k+1} = c_{ij}^k + M (t^{k+1} - t^k) \nabla^2 [f_{ij}^k - 2K_c \nabla^2 c_{ij}^k] \quad (3.8)$$

Il fattore $t^{k+1} - t^k$ equivale numericamente al valore impostato nell'interfaccia grafica per il controllo `Time Step`. L'operatore laplaciano è implementato separatamente `my-laplacian.m`, mentre l'energia libera viene calcolata in un altro file ancora, `free-energy.m`. L'ultimo file ausiliario è `chemical-potential.m`, che calcola il potenziale chimico associato al sistema. Per chiarezza, sono riportati qui i file in ordine.

```

1 function lap = my_laplacian(c, dx, dy)
2     [Ny, Nx] = size(c);
3     c_top = [c(Ny, :); c(1 : Ny - 1, :)];
4     c_bottom = [c(2 : Ny, :); c(1, :)];
5     c_left = [c(:, Nx) c(:, 1 : Nx - 1)];
6     c_right = [c(:, 2 : Nx) c(:, 1)];
7     lap = (c_top + c_bottom + c_right + c_left - 4 * c) / (dx * dy);
8 end

```

Listing 3.1: File `laplacian.m`.

```

1 function F = free_energy (c, A, k, dx, dy)
2     [Ny, Nx] = size(c);
3     c_top = [c(Ny, :); c(1 : Ny - 1, :)];
4     c_lef = [c(:, Nx) c(:, 1 : Nx - 1)];
5
6     hom_term = dx * dy * A * sum(sum((c.^2) .* ((1 - c).^2)));
7     grad_term = (k / dx) * sum(sum((c - c_lef).^2)) + (k / dy) * sum(
8         sum((c - c_top).^2));
9     F = hom_term + grad_term;
end

```

Listing 3.2: File free-energy.m.

```

1 function mu = chemical_potential(c, A0)
2     mu = 2*A0*(c.*((1 - c).^2) - (c.^2).*(1 - c));
3 end

```

Listing 3.3: chemical-potential.m file.

Ad ogni step il programma calcola ed aggiorna il profilo di concentrazione e lo disegna nel grafico presente nell'interfaccia utente, modo da vedere l'evoluzione del processo in tempo reale. L'operazione è implementata dal seguente segmento di codice.

```

1 for istep = 1 : nstep.Value
2     ttime = ttime + timestep.Value;
3     lap_c = my_laplacian(c, dx, dy);
4     mu_c = chemical_potential(c, amplitude.Value);
5     dF_dc = mu_c - 2 * kappa.Value * lap_c;
6     lap_dF_dc = laplacian(dF_dc, dx, dy);
7
8     c = c + timestep.Value * mobility.Value * lap_dF_dc;
9
10    if (mod(istep, nprint.Value) == 0)
11        surf(parent, X, Y, c, 'EdgeColor', 'none');
12    end
13 end

```

Listing 3.4: Segmento di codice che implementa il calcolo del profilo di concentrazione ad ogni step.

Il risultato del codice precedente è riportato in Fig. 3.3, dove si possono vedere in sequenza dei fotogrammi presi dalla simulazione. Al passare del tempo è evidente che la costruzione delle interfacce porta il sistema verso l'equilibrio, riducendo l'energia interna del sistema e separandolo in due fasi di composizione diversa.

3.3 Analisi di Fourier in Frequenza

All'apertura del programma, la seconda finestra presente disegna in tempo reale la trasformata di Fourier del profilo di concentrazione.

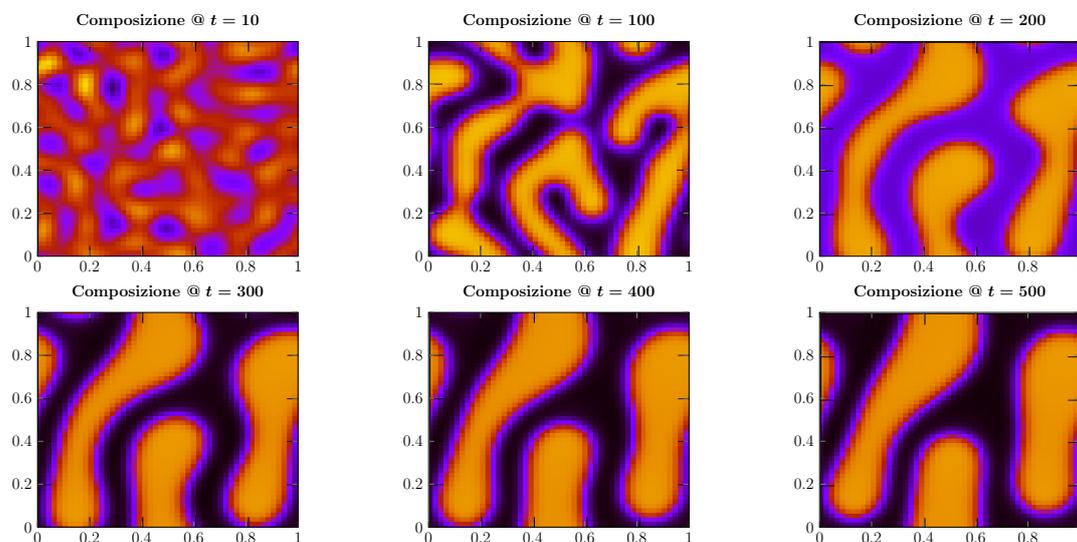


Figura 3.3: Sequenza di profili di concentrazione ottenuti dalla simulazione in MATLAB.

Dato il profilo di concentrazione al tempo c_{ij}^k , la trasformata di Fourier viene calcolata attraverso il metodo `fft2` già presente in MATLAB. Questo metodo riceve una matrice in input e restituisce come risultato la trasformata di Fourier (discreta) della matrice ricevuta come argomento.²

Questo risultato temporaneo viene successivamente modificato per mettere in evidenza i picchi in corrispondenza delle lunghezze d'onda tipiche delle microstrutture che si formano a seguito del processo di decomposizione spinodale. In particolare, la trasformata di Fourier viene modificata dalla seguente linea di codice

```
1 chat = fftshift(log(abs((fft2(c)))));
```

Listing 3.5: Trasformata di Fourier discreta. Le funzioni che modificano la trasformata di Fourier vera e propria servono per ottenere un grafico esteticamente pulito.

La trasformata di Fourier è di fatto data solo da `fft2(c)`, in cui risultato è in generale una funzione complessa³. La funzione `abs` ne calcola il modulo in modo da ottenere un risultato reale e positivo da dare come input alla funzione `log`. Infine, la funzione `fftshift` riarrangia i valori della matrice della trasformata di Fourier in modo da produrre un grafico centrato intorno al picco principale. Ogni volta che il programma disegna il profilo di concentrazione, viene aggiornato

²Ulteriori informazioni riguardanti questo metodo e altri correlati si trovano sulla documentazione MATLAB, al sito <https://it.mathworks.com/help/matlab/ref/fft2.html>.

³Da intendersi che la funzione assume valore complessi, appartenenti a \mathbb{C}

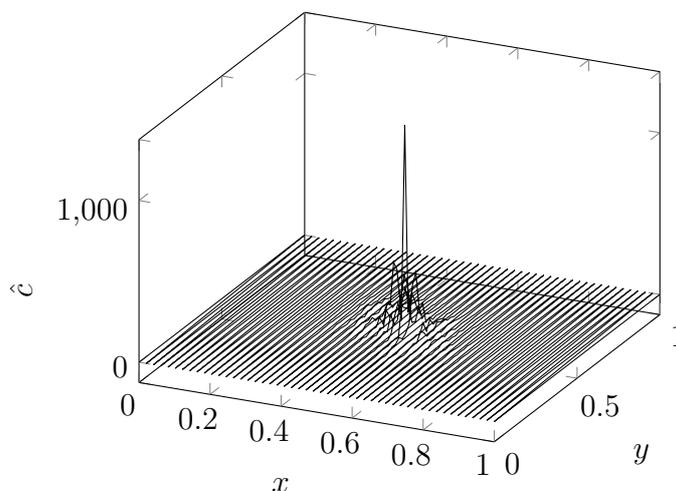


Figura 3.4: Spettro in frequenza di Fourier.

anche il grafico della trasformata di Fourier usando di nuovo la funzione `surf`, che produce grafici tridimensionali.

```
1 surf(fourier, X, Y, chat, 'EdgeColor', 'none');
```

Listing 3.6: Funzione `surf` invocata per ottenere il grafico della trasformata di Fourier.

Quello che risulta evidente dalla Fig. 3.4 è il fatto che il grafico abbia un picco in corrispondenza del punto medio sia dell'asse x che dell'asse y . Questo perchè al contrario della trasformata di Fourier analitica, quella discreta risulta periodica, con periodo pari alla dimensione lineare del campione in esame. In questo caso quindi ci saranno due lunghezza d'onda tipiche del sistema

$$\lambda_x = x_{\max} - x_{\min} \quad (3.9a)$$

$$\lambda_y = y_{\max} - y_{\min} \quad (3.9b)$$

Va notato il fatto che il picco principale dello spettro in frequenza del profilo di concentrazione sia attorno al punto medio della griglia è consistente con l'ipotesi che il campione di materiale simulato impostando i parametri nell'interfaccia grafica sia rappresentativo di un sistema con estensione spaziale infinita. Il campione di materiale si dice quindi *elemento rappresentativo* del sistema e si comporta come se ogni punto fosse circondato da altri punti. Accostando infatti quattro immagini del profilo di concentrazione ottenute allo stesso istante di tempo è possibile vedere una ripetitività della struttura, evidenziata dal fatto che il bordo inferiore della figura in alto a sinistra combacia perfettamente con quello superiore della figura in basso a sinistra, mentre il bordo destro dell'immagine in alto a sinistra combacia perfettamente con il bordo sinistro dell'immagine in alto a destra.

Conclusioni

L'equazione di Cahn-Hilliard (2.87) ricavata nella sezione 2.3.2 descrive correttamente il processo di decomposizione spinodale. In particolare prevede un processo di diffusione che favorisce legami tra componenti della stessa specie chimica, creando così regioni più ricche della specie chimica 1 e regioni più ricche della specie chimica 2. Il processo di diffusione corrispondente avviene contro gradiente, al contrario di quanto previsto dall'equazione di Fick (2.2). A questo proposito vale la pena osservare che una volta che l'equazione di diffusione viene scritta in termini della mobilità delle specie chimiche coinvolte, la struttura matematica è la stessa: una proporzionalità diretta tra la derivata prima parziale rispetto al tempo e il gradiente di concentrazione.

Il problema di una diffusività \hat{D} negativa viene inclusa in modo del tutto naturale, mantenendo la mobilità una quantità definita positiva, in linea con il principio generale della termodinamica irreversibile secondo cui la il tasso di produzione di entropia è non negativo.

Anche il problema delle interfacce che separano regioni con fasi distinte è risolto completamente e analiticamente minimizzando il funzionale dell'energia, considerando la concentrazione come parametro d'ordine conservato durante il processo. Lo studio dell'interfaccia inoltre permette di caratterizzare univocamente il composto attraverso i parametri σ e w_σ , che sono legati al massimo dell'energia libera e al coefficiente gradiente-energia che compaiono nell'equazione di Cahn-Hilliard.

Per quanto riguarda la simulazione in ambiente MATLAB, questa si configura come una ulteriore conferma di quanto ricavato in formule. Il programma prevede correttamente una concentrazione media costante durante lo svolgimento del processo, indicazione del fatto che questo parametro si conserva durante la separazione delle fasi. Inoltre il programma fornisce un ulteriore metodo per la verifica del corretto svolgimento della simulazione, prevede una variazione di energia libera sempre non negativa. Per finire l'analisi in frequenza della trasformata di Fourier della concentrazione ci da informazioni sulla periodicità delle microstrutture che si formano.

Una piccola osservazione può essere fatta riguardo la scelta del funzionale g_0 ,

questo funzionale dell'energia libera non è del tutto corretto e sarebbe meglio usare il funzionale dell'energia libera (1.10) usato nella descrizione del modello di soluzione regolare fatta nel Capitolo 1. Tuttavia la scelta è stata dettata in parte dalla possibilità di ottenere risultati analitici espliciti, come nel caso dei parametri σ e w_σ , e in parte dal fatto che il funzionale (2.23) è polinomiale, e quindi, non contenendo logaritmi, meno dispendioso dal punto di vista computazionale durante la simulazione numerica. Nella pratica, tuttavia, questa scelta rende confrontabili i risultati teorici con quelli simulati, poiché ottenuti risolvendo le stesse equazioni. In ogni caso, è da notare come il funzionale scelto rispetti la condizione di non dipendere dal gradiente di concentrazione, come richiesto esplicitamente nella Dimostrazione 2.2.1.

Essendo una trattazione molto generale non si è sceso nel dettaglio di leghe metalliche o soluzioni polimeriche, ma nel primo caso, di particolare interesse ingegneristico, la formazione di regioni con fasi distinte ha delle ripercussioni sull'elasticità del materiale rendendo la lega metallica meno duttile e più fragile. Inoltre, qui si è trattato un caso semplice di soluzione binaria, ma il procedimento è del tutto generale e opportune modifiche possono portare all'ampliamento della descrizione della decomposizione spinodale nel caso di leghe metalliche e soluzioni polimeriche composte da tre o più specie chimiche.

Appendice A

Composizione Chimica dei Materiali

In questa appendice verranno introdotte in modo organico le variabili fisiche necessarie a descrivere in modo del tutto generale un sistema termodinamico composto di più specie chimiche.

A.1 Concentrazione e Frazione Molare

Considerando un campione finito¹ di materiale composto da r diverse specie chimiche. Il campione in esame avrà un numero totale di costituenti finito e pari ad N . Ciascuna specie chimica porta un contributo N_i al numero totale di costituenti, con $i = 1, 2, \dots, r$. Allora vale

$$\sum_{i=1}^r N_i = N \quad (\text{A.1})$$

Dividendo l'Eq. (A.1) per N possiamo riscrivere il vincolo come

$$\sum_{i=1}^r X_i = 1 \quad (\text{A.2})$$

in cui X_i denota la frazione di componenti della i -esima specie chimica che costituisce il materiale. È quindi possibile definire cosa si intende per *composizione* di un materiale, in maniera non ambigua.

Def. A.1.1. *Per composizione (chimica) si intende l'insieme delle frazioni di atomi/molecole che indentificano tutte le specie chimiche presenti all'interno di un materiale. Date quindi r specie chimiche che compongono il materiale, la*

¹Di dimensione finita

composizione sarà indicata dall'insieme²

$$\mathcal{X} \equiv \left\{ X_i \in [0, 1], \text{ con } i = 1, 2, \dots, r; \sum_{i=1}^r X_i = 1 \right\} \quad (\text{A.3})$$

È possibile osservare che una volta fissate le prime $r - 1$ concentrazioni, l'ultima è determinata dal vincolo (A.2), quindi una definizione equivalente di composizione potrebbe essere data dall'insieme

$$\mathcal{X} = \{X_i \in [0, 1], i = 1, 2, \dots, r - 1\} \quad (\text{A.4})$$

Sia ora \mathcal{V} il volume occupato dal materiale, allora è possibile esprimere la concentrazione delle specie chimiche costituenti come

$$C_i = \frac{N_i}{\mathcal{V}} \quad (\text{A.5})$$

Anche in questo caso deve valere un vincolo sulla concentrazione totale del materiale, che può essere espressa come

$$\sum_{i=1}^r C_i = C \quad (\text{A.6})$$

Dividendo entrambi i membri dell'Eq. (A.6) si riottiene la (A.2), in accordo con il fatto che la (A.6) è proporzionale alla (A.1) secondo un fattore \mathcal{V}^{-1} .

Infine, è possibile esprimere tutte le grandezze precedenti in termini della quantità di sostanza presente per ogni specie chimica all'interno del materiale. Il numero di moli della i -esima specie chimica è dato da

$$n_i = \frac{N_i}{N_A} \quad (\text{A.7})$$

in cui N_A denota la costante di Avogadro. Allora, il vincolo che fissa il numero di moli totali n del campione assume la forma

$$\sum_{i=1}^r n_i = n \quad (\text{A.8})$$

e ancora una volta è possibile normalizzare la relazione dividendo entrambi i membri dell'equazione precedente per il numero di moli n , in modo che

$$\sum_{i=1}^r x_i = 1 \quad (\text{A.9})$$

in cui x_i indica la frazione molare di componenti di tipo i o equivalentemente la concentrazione molare della setssa specie chimica.

²Con questa notazione è possibile anche includere il caso in cui il materiale sia puro, cioè composto da una sola specie chimica. In questo caso particolare si avrà $r = 1$ e questo basta a fissare la frazione di componenti di tipo X_1 pari all'unità.

A.2 Densità e Volume atomico

A questo punto, sia m la massa totale del campione in esame. Se ciascun componente porta con sé un contributo alla massa pari a m_i vale il seguente vincolo per m

$$\sum_{i=1}^r m_i = m \quad (\text{A.10})$$

che riportato per unità di volume assume la forma

$$\sum_{i=1}^r \rho_i = \rho \quad (\text{A.11})$$

Anche in questo caso possiamo introdurre una nuova quantità che chiameremo *frazione di massa*, indicata con ξ , in modo che $\xi_i = m_i/m = \rho_i/\rho$. Le due relazioni precedenti quindi si semplificano in

$$\sum_{i=1}^r \xi_i = 1 \quad (\text{A.12})$$

Per finire l'ultima quantità utile nella descrizione della composizione di un materiale è il *volume atomico*, ovvero il volume occupato da un singolo componente della specie chimica considerata. Se ogni componente di tipo i porta con sé un contributo medio Ω_i al volume totale, allora è possibile scrivere

$$\sum_{i=1}^r \Omega_i N_i = \mathcal{V} \quad (\text{A.13})$$

quindi per ciascuna specie chimica vale anche la relazione $\Omega_i c_i = X_i$ che lega la concentrazione alla frazione di componenti nel sistema.

Bibliografia

- [1] Robert W. Balluffi, Samuel M. Allen, W. Craig Carter, *Kinetics of Materials*, 1a edizione, John Wiley & Sons, 2005.
- [2] J.W. Chan, *On Spinodal Decomposition*, Acta Metallurgica, 1961.
- [3] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, *Free Energy of a Nonuniform System - I. Interfacial Free Energy.*, Journal of Chemical Physics 28(2) 258-267, 1958.
- [4] J.W. Gibbs, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances* (1876), Vol. 1, Longman, Green and Co., New York, 1928.
- [5] J.E. Hilliard, *Spinodal Decomposition*, American Society of Metals, Metal Park, OH, 1970.
- [6] David A. Porter, Kenneth E. Easterling, Mohamed Y. Sherif, *Phase Transformations in Metal Alloys*, 3a Edizione, CRC Press, 2009.