
La Matematica nella Società e nella Cultura

RIVISTA DELL'UNIONE MATEMATICA ITALIANA

DIEGO GRANDI

Modelli matematici per transizioni di fase in materiali speciali

La Matematica nella Società e nella Cultura. Rivista dell'Unione Matematica Italiana, Serie 1, Vol. 3 (2010), n.1 (Fascicolo Tesi di Dottorato), p. 43-46.

Unione Matematica Italiana

http://www.bdim.eu/item?id=RIUMI_2010_1_3_1_43_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

La Matematica nella Società e nella Cultura. Rivista dell'Unione Matematica Italiana, Unione Matematica Italiana, 2010.

Modelli matematici per transizioni di fase in materiali speciali

DIEGO GRANDI

1. – Modelli a campo di fase

In questa Tesi sono stati studiati modelli per i fenomeni di transizione di fase che hanno luogo nei ferromagneti, nei superconduttori e nelle leghe a memoria di forma, seguendo una schema unificante basato sull'approccio mediante *campo di fase*. Tale metodo di studio trae origine da un'idea di van der Waals e si collega direttamente all'approccio di Landau alle transizioni di fase di seconda specie. Quest'ultimo si realizza attraverso due passi fondamentali: l'individuazione di un *parametro d'ordine* (o più in generale di un campo d'ordine) φ , cioè una grandezza (scalare, vettoriale o tensoriale) che serve a caratterizzare la differenza tra le fasi, e la definizione di un funzionale $\mathcal{F}(\varphi(x), T, P, \dots)$, detta *l'energia libera di Ginzburg-Landau*, funzione di $\varphi(x)$ e delle variabili termodinamiche di temperatura, pressione, etc, i cui minimali $\bar{\varphi}(x; T, P, \dots)$ definiscono lo stato di equilibrio del sistema.

Per i nostri scopi abbiamo esaminato gli approcci esistenti in letteratura per descrivere l'evoluzione nel tempo della fase (e delle proprietà collegate), tenendo conto degli effetti di non omogeneità della temperatura.

Un utile metodo per formulare equazioni evolutive nella meccanica dei continui, dove in particolare sono coinvolte transizioni di fase, parte proprio da un funzionale di Ginzburg-Landau. Per esempio, nel caso di parametro d'ordine non conservato [1], si considerano comunemente equazioni evolutive del tipo:

$$(1) \quad \beta \dot{\varphi} = - \frac{\delta}{\delta \varphi} \mathcal{F}[\varphi] = \kappa \nabla^2 \varphi - F'(\varphi),$$

generalmente nota come *equazione di Cahn-Allen* o *equazione di Ginzburg-Landau dipendente dal tempo*.

Nel caso di situazioni termicamente non omogenee occorre specificare un'equazione evolutiva anche per la temperatura (che in generale è accoppiata con quella del parametro d'ordine) in un modo che sia compatibile con le leggi della Termodinamica.

Un approccio di grande generalità per costruire modelli termodinamicamente consistenti che coinvolgono parametri di fase è stato delineato da Fried e Gurtin [2]. Tale approccio separa chiaramente leggi costitutive e leggi di bilancio, secondo la prassi della meccanica dei continui.

La dinamica di fase è introdotta per mezzo di una nuova equazione di bilancio, che chiameremo *bilancio della struttura d'ordine* [3]:

$$(2) \quad \rho k = \nabla \cdot p + \rho \zeta,$$

dove k rappresenta l'ordine interno, p il flusso d'ordine e ς una sorgente esterna; tali campi dovranno essere espressi in funzione del campo di fase (e altre variabili di stato) mediante opportune ipotesi costitutive (da cui potrà risultare ad esempio l'equazione di Cahn-Allen). A questa nuova equazione di campo (accanto a quelle classiche) va associata una corrispondente *potenza interna*

$$(3) \quad \mathcal{P}_\varphi^i = \rho k \dot{\varphi} + p \cdot \nabla \dot{\varphi},$$

la quale dovrà contribuire all'equazione di bilancio dell'energia. Le equazioni di base del modello di fase sono dunque le equazioni di bilancio

$$(4) \quad \begin{cases} \rho k \dot{\varphi} + \mathbf{p} \cdot \nabla \dot{\varphi} = \nabla \cdot (\mathbf{p} \dot{\varphi}) + \rho \varsigma \dot{\varphi}, \\ \dots, \\ \rho \dot{e} = (-\nabla \cdot \mathbf{q} + r) + (\rho k \dot{\varphi} + \mathbf{p} \cdot \nabla \dot{\varphi}) + \mathcal{P}_i', \\ \rho \dot{\eta} \geq -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) + \frac{r}{\theta}, \end{cases}$$

dove i punti stanno per eventuali altre equazioni di campo (come l'equazione di bilancio dell'impulso) a cui è associata la potenza \mathcal{P}_i' .

Accanto ad esse vanno aggiunte le equazioni costitutive, a cui il secondo Principio della Termodinamica, scritto nell'ultima riga nella forma della *disuguaglianza di Clausius-Duhem*, impone opportune restrizioni.

Come anticipato, abbiamo considerato l'applicazione di tale schema a tre tipi di transizioni di fase: ferromagnetica, superconduttrice e martensitica (nelle leghe a memoria di forma).

Per brevità omettiamo di descrivere il caso delle transizioni ferromagnetica e superconduttrice e passiamo a considerare il caso della transizione martensitica, su cui si è concentrato maggiormente il nostro lavoro.

2. – Transizione di fase martensitica nelle Leghe a Memoria di Forma (SMA)

Le *leghe a memoria di forma* (in inglese *SMA*) sono una classe di leghe metalliche (tra cui la lega $NiTi$, detta *Nitinol*, è la più famosa), caratterizzate dalla proprietà di riacquistare mediante riscaldamento una forma macroscopica perduta per deformazione meccanica.

Il meccanismo responsabile dell'effetto di memoria è una *trasformazione strutturale* del reticolo cristallino (inducibile da sforzo e/o temperatura) detta "*transizione di fase martensitica*" fra una fase A di alta temperatura (*austenite*) e una fase M di bassa temperatura (*martensite*). La fase martensitica ha simmetria cristallina inferiore alla fase austenitica; ciò implica che la martensite si presenta in diverse *varianti* (3, 4, 6, 12, 24 a seconda dei materiali). La transizione è distorcente, nel senso che la trasformazione del reticolo cristallino causa una deformazione macroscopica, che indichiamo con ε_t (*deformazione di trasformazione*).

2.1 – Modellizzazione alla Ginzburg-Landau

Abbiamo considerato un modello delle proprietà termomeccaniche delle leghe a memorie di forma basato su una descrizione a campo di fase della transizione martensitica (transizione di prima specie). L'approccio utilizzato trae spunto dal lavoro citato in [4]. Viene introdotta una variabile di fase $\varphi \in [-1, 1]$ il cui valore $\varphi = 0$ è associato all'austenite, mentre (in un modello unidimensionale) i valori $\varphi = \pm 1$ sono associati a due varianti di martensite, caratterizzate da deformazioni opposte $\pm \varepsilon_t$.

Il modello consiste di tre equazioni di bilancio: bilancio d'ordine, bilancio dell'impulso (equazione del moto) e bilancio dell'energia.

Fra le ipotesi costitutive più importanti vi è quella che lega la deformazione ε alla fase ed è data da

$$\varepsilon = \lambda : \sigma + \varepsilon_t \operatorname{sign}(\varphi)G(\varphi),$$

dove σ è il tensore degli sforzi e G è un'opportuna funzione (pari) del parametro d'ordine.

In un modello unidimensionale $u(x)$ rappresenta lo spostamento nella direzione dell'ascissa x ; la deformazione ε è un tensore la cui unica componente non nulla è la componente $\varepsilon_{xx} = u_x$ e lo stesso vale per lo sforzo σ .

Riportiamo il sistema di equazioni completate dalle opportune scelte costitutive:

$$(6) \quad \beta \dot{\varphi} = \kappa \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - A\theta_0 F'(\varphi) - (B\hat{\theta}(\theta) - \varepsilon_0 \sigma \operatorname{sign}(\varphi))G'(\varphi)$$

$$(7) \quad \ddot{u} = \frac{\partial \sigma}{\partial x} + b$$

$$(8) \quad e_{\theta} \dot{\theta} - B\hat{\theta}'(\theta)\dot{G}(\varphi) - \beta \dot{\varphi}^2 = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + r,$$

con

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \lambda \sigma + \varepsilon_0 \operatorname{sign}(\varphi)G(\varphi),$$

e $\hat{\theta}(\theta) = \max\{\theta, \theta_0\}$. I potenziali F e G sono scelti in modo da descrivere una transizione di fase di primo ordine (discontinua). Inoltre sono tali che l'equazione per φ obbliga il parametro d'ordine a rimanere sempre all'interno dell'intervallo fisicamente significativo $[-1, 1]$. La seconda equazione (di bilancio dell'energia) è ottenuta inserendo il contributo della potenza del parametro d'ordine, come descritto precedentemente. Il sistema delle tre equazioni risulta soddisfare la disuguaglianza di Clausius-Duhem.

2.2 – Modello tridimensionale

Si è studiato come ottenere una generalizzazione del modello al caso tridimensionale. L'estensione più diretta avviene passando a un parametro d'ordine

tensoriale φ , proporzionale alla deformazione di trasformazione, in modo che:

$$(10) \quad \varepsilon = \lambda \sigma + \varepsilon_0 G(\|\varphi\|) \varphi.$$

Tale tensore deve essere simmetrico e a traccia nulla (perchè la deformazione di trasformazione è quasi isovolumetrica):

$$(11) \quad \varphi^T = \varphi, \quad \text{Tr}(\varphi) = 0.$$

Difficoltà si presentano in questo caso a causa di singularità che compaiono nelle equazioni quando $\|\varphi\| = 0$. (Almeno nel caso in cui si preservi la struttura dei potenziali in modo da fissare i minimali in $\|\varphi\| = 0,1$).

Abbiamo considerato per questo un modello alternativo, basato su un parametro di fase scalare $\varphi \in [0, 1]$ e una relazione costitutiva tra sforzo e deformazione di tipo differenziale

$$(12) \quad \dot{\varepsilon} = \lambda \dot{\sigma} + \frac{\sigma}{|\sigma|} \dot{G}(\varphi).$$

Un tale modello permette ad esempio di ottenere i corretti diagrammi carico-deformazione coi loro cicli di isteresi (a sforzo assegnato), causati dalla trasformazione austenite-martensite.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. C. HOHENBERG e B. I. HALPERIN, *Theory of dynamic critical phenomena*, Rev. Mod. Phys., **49** (1977), 435-479.
- [2] E. FRIED e M. GURTIN, *Continuum theory of thermally induced phase transitions based on an order parameter*, Physica D, **68** (1993), 326-343.
- [3] M. FABRIZIO, *Ice-water and liquid-vapor phase transitions by a Ginzburg-Landau model*, Journal of Mathematical Physics, **49** (2008), 102-902.
- [4] V. I. LEVITAS, D. L. PRESTON e D. W. LEE, *Three-dimensional Landau theory for multivariant stress-induced martensitic phase transformations. I. Austenite-martensite*, Phys. Rev. B, **66** (2002), 134-206.

Dipartimento di Matematica, Università di Bologna

e-mail: grandi@dm.unibo.it

Dottorato in Matematica

con sede presso l'Università di Bologna – Ciclo XXI

Direttore di ricerca: Prof. Mauro Fabrizio, Università di Bologna