

UNIVERSITAT DE BARCELONA

ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DE L'ESTAT D'ORDRE
ATÒMIC EN LES TRANSICIONS MARTENSÍTIQUES

Memòria presentada per Maria Teresa Castán i Vidal
per aspirar al grau de Doctor en Física

Barcelona, gener de 1987

ÍNDEX

Introducció.....	1
Capítol I: Transformacions Martensítiques	3
1. Transicions de Fase Estructurals	4
2.- Transicions Martensítiques	6
2.1.- Característiques Generals	6
2.2.- Definició.....	10
2.3.-Aspectes Cristal·logràfics.....	13
2.4.- Termodinàmica de la Transformació.....	20
2.5.- Transformació Martensítica Induïda per l'Aplicació d'un Esforç Extern. Propietats Termomecàniques.....	25
2.6.- Nucleació.....	31
2.6.1.- Model de Cohen.....	33
2.6.2.- Model d'Olson i Cohen.....	34
2.6.3.- Teoria del Mode Tou Localitzat.....	36
2.7.- Aliatge Cu-Zn-Al.....	43
2.7.1.- Morfologia de la Martensita...	45
2.8.-Altres Aspectes i Conclusions	48
Referències	51
Capítol II : Transicions Ordre-Desordre.....	56
1.- Model d'Ising per a un Aliatge Binari.....	57
2.- Aproximació de Camp Mig del Model d'Ising...	67

2.1.- Aproximació d'Ordre Zero.....	67
2.2.- Aproximació de Primer Ordre.....	71
3.- Teoria de Landau.....	72
3.1.- Classificació de les Transicions de Fase	73
3.2.- Hipòtesis de Landau.....	76
3.3.- Consideracions sobre els Coeficients..	77
3.4.- Resultats.....	79
3.5.- Fluctuacions en la Teoria de Landau...	80
4.- Tècniques de Simulació	82
4.1.- Les Transicions de Fase i la Simulació Numèrica	84
4.2.- Descripció del Mètode de Monte Carlo. Conjunt Canònic.....	85
4.3.- Manera Pràctica de dur a terme l'esquema de Metropolis.....	89
Referències.....	92

Capítol III : Termodinàmica d'un Sistema $A_{A-x}(BC)_x$ que s'ordena B_2 i DO_3	95
1.- Termodinàmica d'un Sistema $A_{A-x}(BC)_x$	96
1.1.- Definició dels Paràmetres d'Ordre de Llarg Abast.....	100
1.2.- Aproximació de Bragg-Williams.....	102
1.3.- Condició de Formació d'Estructures Ordenades B_2 i DO_3	108
1.4.- Condicions d'Equilibri i	

Estabilitat.....	115
2.- Aplicació a l'Aliatge β -Cu-Zn-Al.....	119
3.- Energia Lliurada durant un Procés	
Isoterm d'Ordenació.....	127
4.- Model de Landau per a l'Energia Lliure	
DO ₃	131
Referències.....	136

Capítol IV : Ordre Atòmic i Transformacions

Martensítiques.....	136
1.- Teoria de Landau per a les Transicions	
Martensítiques Termoelàstiques	139
2.- Influència de l'Ordre Atòmic en les	
Transicions Martensítiques	146
2.1.-Model Termodinàmic.....	150
2.2.-Aplicacions	
2.2.1.- Efecte del Tractament	
Tèrmic.....	163
2.2.2.- Efecte de la Composició.....	170
2.2.3.- Altres Situacions.....	175
2.3.- Efecte de la Relaxació de l'Ordre	
Atòmic en Fase- β en la Transició	
Martensítica.....	177
2.3.1.- Funcional d'Energia Lliure...	179
2.3.2.- Funció de Resposta Elàstica	
Isoterma.....	181
2.3.3.- Relaxació a l'Equil·libri.....	184
Referències.....	200

Capítol V : Simulació Numèrica de les Constants

Elàstiques d'un Aliatge Binari.....	204
1.- Potencials d'Interacció per a Sistemes Metàl.lics.....	205
2.- Relació entre el Potencial Interatòmic i les Constants Elàstiques.....	207
3.- Criteris d'Estabilitat.....	212
4.- Constants Elàstiques d'un Aliatge Binari...	219
4.1.- Constants Elàstiques per a una Aliatge Binari d'estructura b.c.c. a $T=0K$	220
4.1.2.- Ajust dels paràmetres del Potencial d'Interacció.....	223
4.2.- Constants Elàstiques Isotermes per a un Aliatge Binari d'Estructura b.c.c. a Temperatura finita.....	233
4.2.1.- Constants Elàstiques Isotermes.....	234
4.2.2.- Procediment Numèric.....	237
4.2.3.- Aplicació al cas d' un Sistema Unicomponent.....	238
4.2.4.- Aplicació al cas d'un Sistema Bicomponent: Cu-Zn.....	238
5.- Constants Elàstiques en funció de l'ordre Atòmic a Concentració Fixa.....	241
5.1.- Simulació pel Mètode de Monte Carlo dels Processos d'Ordenació en una Estructura B.C.C.....	241

5.1.2.- Descripció del Sistema 1

Resultats.....242

5.2.- Constant Elàstica C^1 a $T=0K$ en funció de
l'Estat d'Ordre Atòmic

a Ti ($T = 0K$).....243

Referències.....247

Conclusions.....250

Annex-A.....253

Annex-B.....257

Annex-C.....260

Annex-D.....264

Annex-E.....268

INTRODUCCIÓ

Els aliatges metàl·lics que presenten transicions martensítiques de tipus termoelàstic posen de manifest unes característiques termomecàniques peculiars, molt interessants tant pel que fa al seu estudi fonamental com en relació a les possibles aplicacions tecnològiques (robòtica, aplicacions mèdiques,).

Entre aquests aliatges, els de base coure, i en particular el ternari Cu-Zn-Al, han estat considerablement estudiats. Sota determinades condicions, aquests aliatges manifesten efectes d'envelliment a temperatures relativament baixes (temperatura ambient) que comporten canvis en la temperatura i en les característiques pròpies de la transformació. Aquests fenòmens poden tenir lloc tant en fase d'alta temperatura, que denominem fase- β , com en fase martensítica. En el cas de l'aliatge Cu-Zn-Al es disposa en l'actualitat d'un conjunt de resultats força complet que fa referència a l'estudi d'aquests fenòmens.

Un dels objectius d'aquest treball és el d'analitzar la influència de l'ordre atòmic de la fase- β en les transicions martensítiques termoelàstiques i els efectes d'envelliment associats a canvis d'aquesta propietat. L'estudi del problema es planteja en base a models fenomenològics força utilitzats en l'estudi general

de transicions de fase, tant en equilibri com en situacions de no-equilibri, que només molt recentment han estat aplicats a l'estudi de transicions martensítics.

En el primer capítol fem una revisió, no exhaustiva, de les característiques generals bàsiques de les transicions martensítics. En el segon s'exposen breument els principals mètodes aproximats en l'estudi de transicions de fase que s'utilitzen en els capítols posteriors. En el capítol 3 caracteritzem l'estat d'ordenació d'aliatges ternaris d'estructura DO3 a baixes temperatures i B2 a temperatures intermitges (cas del Cu-Zn-Al i altres aliatges que presenten transicions martensítics termoelàstiques) a partir d'un model de camp mig. El capítol central d'aquest treball és el quart. En ell s'introdueix el model termodinàmic per a l'estudi del problema plantejat i es contrasten els resultats més rellevants que se'n deriven amb resultats experimentals corresponents al Cu-Zn-Al. Finalment al capítol cinquè es calculen, a partir de mètodes de Monte-Carlo de simulació numèrica, les constants elàstiques d'aliatges totalment o parcial ordenats. Els resultats representen una nova justificació del model plantejat al capítol anterior i a l'hora obren un nou camí per a l'estudi del problema així com de problemes més generals relacionats amb les transformacions martensítics.

CAPÍTOL-I

TRANSFORMACIONS MARTENSÍTIQUES

Originàriament, el nom martensita s'utilitza per a designar el producte obtingut per refredament ràpid de l'acer des de temperatures altes. La fase inicial, anomenada també austenita, correspon a una fase estable a temperatures altes i presenta una estructura f.c.c.; la nova fase (martensita) presenta una estructura cristal·lina cúbica centrada o quadràtica centrada.

Actualment, el terme martensita s'ha generalitzat a totes les fases obtingudes per mecanismes similars que tenen lloc en sistemes purs, compostos o aliatges d'estructures cristal·lines molt variades. La transformació martensítica (TM), és aleshores una transició estructural entre la fase inicial, anomenada per extensió austenita, i la nova fase, denominada martensita.

En aquest primer capítol, discutirem les característiques generals de les TM que són essencials per a la seva pròpia comprensió i per a l'estudi d'altres efectes que hi estan relacionats i que anirem desenvolupant al llarg d'aquest treball.

1.- TRANSICIONS DE FASE ESTRUCTURALS

Els canvis entre dues fases sòlides diferents d'un mateix sistema poden estar referits a modificacions en la configuració atòmica, a diferents orientacions dels spins en la xarxa, o bé a canvis en l'estructura de la cel.la unitat, entre d'altres. En tots els casos les fases es diferencien per la seva simetria.

En general, una transició de fase estructural és una transició en estat sòlid en la qual hi ha un canvi d'estructura cristal·logràfica. Pot ser induïda per una modificació de la temperatura o bé d'un qualsevol dels camps externs acoblats al sistema.

Existeixen dos grans categories de transicions de fase estructurals (1.1, 1.2) :

A) Transicions Estructurals RECONSTRUCTIVES : Són aquelles, tals que els àtoms del sòlid, durant la transició, reconstrueixen una nova xarxa cristal·lina sense relació amb la xarxa original. La transició comporta un procés difusiu dins del material que juga un paper decisiu. Els moviments d'un àtom no estan correlacionats amb els dels altres i involucren una o més distàncies atòmiques. Tant sols es poden produir a temperatures relativament elevades a fi que la difusió sigui possible. Quan es parla de transicions estructurals, generalment,

hom no considera les reconstructives. Alguns exemples són les transicions : grafit-diamant, sòlid amorf-sòlid cristal.lí.....etc.

B) Transicions Estructurals DISTORSIVES : Aquestes transicions poden tenir lloc a qualsevol temperatura i resulten d'una lleugera distorsió de la xarxa cristal.lina, ja sigui com a conseqüència de petits desplaçaments correl.lacionats d'àtoms aïllats o grups d'àtoms --TRANSICIONS DISPLACIVES-- , o bé a través d'un reordenament en posicions equivalents --TRANSICIONS ORDRE DESORDRE--. La terminologia basada en desplaçaments atòmics, es reserva per a les transicions de tipus desplaçiu , ja que en les transicions ordre-desordre les diferents posicions possibles dels àtoms poden ser molt distants entres si. Si bé sempre és possible d'expressar l'energia del sistema en sèrie de potències del desplaçament, per a valors grans d'aquest paràmetre i en el cas més favorable la sèrie és lentament convergent. És aleshores habitual d'introduir un nou punt de vista basat en el model d'Ising (que serà comentat més endavant). En el model d'Ising , els àtoms tenen una certa probabilitat , depenent de la temperatura, de canviar la seva posició , mentre que les posicions d'equilibri se suposen fixes. Com a exemples citarem : el NaNO_2 que experimenta una transició ordre-desordre i el SrTiO_3 que experimenta una transició displaciva.

2.- TRANSICIONS MARTENSÍTIQUES

2.1.-CARACTERÍSTIQUES GENERALS

Una TM és una transició de fase sòlid-sòlid, durant la qual la xarxa cristal·lina experimenta una reestructuració regular sense que els àtoms implicats bescanviïn les seves posicions relatives, experimentant però, desplaçaments coordinats de magnitud petita en relació al paràmetre de la xarxa (1.3,1.4).

Generalment, s'admet que la transició té lloc per nucleació dels cristalls de la nova fase en el si de la fase inicial. Els cristalls així formats constitueixen una heterofase complexa d'estructura característica.

Experimentalment, s'observa que diferents sistemes en condicions diferents donen lloc a fases producte de morfologia molt diferent, presentant també cinètiques molt diverses. Malgrat la gran varietat de comportaments observats, existeix una sèrie de característiques comunes a totes les TM, que descriurem a continuació:

1.- A nivell macroscòpic, l'element típic que es forma en la transició, és una làmina fina de cares pràcticament paral·leles en el si de la fase inicial.

2.- Existeix un pla d'habitat (pla de separació de les dues fases), no deformat i que no experimenta rotacions, format

per les mateixes cares de la làmina, amb una orientació ben definida respecte dels eixos cristal·logràfics de la fase inicial.

3.- Existeix una certa relació entre les orientacions cristal·logràfiques de les estructures inicial i final. Les mesures de difracció de raigs-X, proporcionen l'orientació mitjana de totes les variants formades, i mostren que la relació que existeix entre ambdues orientacions és aproximadament constant i característica de cada material (1.5) .

4.- La transició va acompanyada d'un canvi de forma de la regió transformada. Aquest canvi es manifesta per un relleu superficial observable macroscòpicament. La deformació que apareix, en la major part dels casos homogènia, és principalment una cisalladura simple paral·lela al pla d'habitació, acompanyada de compressions o expansions perpendiculars al pla esmentat. Els paràmetres de la macrodeformació (cisalladura, compressió,) són constants per a cada material.

5.- Durant la transformació s'observa, a més de l'aparició de dominis de la nova fase, una tendència a la reorientació dels dominis ja formats. Aquest procés pot tenir lloc tant durant com després de la transformació.

6.- La transició és de primer ordre. Si T_0 és la temperatura d'equilibri termodinàmic entre les dues fases, és necessari

un sobrefredament per sota de T_0 per tal que la transició comenci. La temperatura a la qual es detecta l'inici d'activitat en la mostra s'anomena M_s (martensita start) i correspon a un estat metastable del sistema. La transformació completa de tota la mostra es realitza en un interval de temperatures (M_s, M_f). La transició inversa té lloc en un interval de temperatures diferent (A_s, A_f). La transició presenta doncs histèresi tèrmica.

7.- La transformació avança per un progressiu refredament. Si el desplaçament en temperatura per sota d' M_s no és suficient, aleshores sols es transforma part de la mostra. És a dir, si α és la fracció volúmica de mostra transformada, per a $T > M_s$, $\alpha = 0$; a $T = M_s$, $\alpha \neq 0$, mentre que per a $M_f < T < M_s$, $0 < \alpha < 1$; finalment M_f (martensita finish) és la temperatura a la qual deixa de detectar-se activitat en la mostra i α pren un valor màxim que en molts casos no és la unitat (la mostra no es transforma totalment). Aquest comportament és el típic d'una transformació atèrmica.

8.- En relació a les característiques cinètiques, les TM es poden classificar en dos grans grups:

8a.- Les anomenades transicions de tipus "burst", de caràcter fortament irreversible i que manifesten una histèresi tèrmica ΔT molt gran (1.6) (Fe-30%Ni, $\Delta T \sim 100K$). En aquest cas les deformacions induïdes són també molt grans, superant-se el límit elàstic del material. A més a més la transformació inversa no

sol ser de tipus martensític. Pel que fa a la cinètica, cada domini de martensita creix a gran velocitat (v velocitat del so en el medi) fins que assoleix les dimensions finals, les quals estan condicionades per la interacció amb obstacles tals com: precipitats, límits de grans, inclusions o altres dominis de martensita.

Exemples: Aquests tipus de transicions s'observen principalment en aliatges basats en ferro (Fe-C, Fe-Ni,...

8b.- Les transformacions corresponents al segon grup (1.7, 1.8), tenen lloc en aliatges tals com Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Ni-Ti, Són les denominades quasi-reversibles o termoelàstiques. Presenten una histèresi tèrmica feble, $\Delta T \approx 5-30K$. L'energia de deformació és, majoritàriament de tipus elàstic. El creixement dels dominis és progressiu i no provoca deformació plàstica de la matriu. S'anomenen quasi-reversibles ja que la transformació es realitza a través d'una successió d'estats en els quals existeix equilibri termoelàstic entre ambdues fases, de manera que si s'inverteix la programació de la temperatura, quan la transformació ja ha començat, la posterior aparició i creixement de la fase d'alta temperatura no té lloc per nucleació en el sí de la fase martensita, sinó que resulta d'un retrocés de les parets de separació de les dues fases (1.9).

9.- Pel que fa a la cinètica de la TM aquesta és governada principalment per dos processos: NUCLEACIÓ

I CREIXEMENT.

9a.- Pel que fa a la nucleació, aquest és un aspecte actualment encara no resolt, malgrat l'interés i l'esforç que ha suscitat. Direm simplement que en base a teories recents, generalment s'accepta que la nucleació sol estar localitzada al voltant de zones fortament pertorbades de la xarxa cristal·lina: dislocacions, superfícies,..... etc. . Com ja hem apuntat (7.-), la TM és atèrmica i per tant la taxa de nucleació és gran i no depèn de la temperatura (1.10). Quan la nucleació ha tingut lloc, la transformació avança molt ràpidament fins que s'ha transformat una certa quantitat del material. A partir d'aquí és necessari un nou refredament per tal que el procés de creixement pugui continuar.

Existeixen aliatges en els quals la transformació té lloc en condicions isotèrmiques. En aquest cas la taxa de nucleació depèn de la temperatura (1.11). Això vol dir que sota certes condicions pot ser extremadament baixa.

2.2.- DEFINICIÓ

De les característiques citades no n'hi ha cap que pugui ser, per si sola (o en grups), considerada com a suficient per a catalogar una transició de fase estructural com a martensítica. En certs casos, algunes es presenten d'una manera més clara, mentre que d'altres estan emmascarades, i són més difícil de detectar. Això

fa que donar una definició precisa de TM sigui un problema complicat i subjecte a controvèrsia. De totes les temptatives existents en la literatura, actualment la més acceptada és la deguda a Olson, Cohen i Clapp (1.12) que caracteritzen una TM com una transició de fase estructural, displaciva i de primer ordre amb una component de cisalladura preponderant, que provoca en el cristall un canvi rellevant en la forma, de manera que l'energia elàstica que es posa en joc domina la cinètica i la morfologia de la transició.

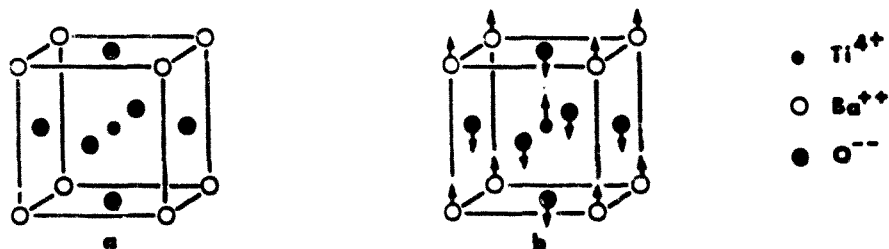
Cohen ho resumeix en els següents tres requeriments (1.13):

- 1.- " There is a lattice deformation with an associated shape change".
- 2.- " Diffusion is not required ".
- 3.- " The kinetics and morphology during the transformation are dominated by the transformational shear-strain energy ".

El punt interessant d'aquesta definició és la restricció imposada a la cinètica i a la morfologia associades a la transformació, les quals han d'estar dominades per la component de cisalladura de la deformació. Això elimina certes transicions, tot i que presenten algunes de les característiques citades anteriorment. En efecte, tal és el cas de la transició para-

ferroelèctrica a la temperatura de Curie del BaTiO₃

(Fig.1.1)



a) $T > T_c$

b) desplaçaments dels ions per a $T < T_c$ (~ 393 K)

Fig.1.1- Estructura del BaTiO₃

Per sota de T_c hi ha una modificació de la simetria, que dona lloc a l'aparició de dominis polaritzats, però no hi ha modificació de la malla. És possible, no obstant, que com a conseqüència dels moviments atòmics es pugui arribar a generar una deformació, la transformació no verifica, però, el punt tercer requerit per Cohen ja que l'efecte dominant no és una cisalladura.

Igualment aquesta definició elimina totes les transformacions en les quals la component preponderant sigui una compressió o una expansió.

2.3.- ASPECTES CRISTAL·LOGRÀFICS

En l'estudi dels aspectes cristal·logràfics de la TM podem distingir dos punts de vista. Un de macroscòpic (escala del microscòpi òptic) i un de microscòpic (escala del microscòpi electrònic) que normalment no porten a la mateixa definició dels paràmetres de la transformació. L'objectiu és aleshores obtenir una relació entre els dos punts de vista. En aquest sentit, s'han desenvolupat teories fenomenològiques, que com comentarem, són fins a cert punt força satisfactòries.

1.- Punt de vista macroscòpic: els primers intents de descripció cristal·logràfica de la transformació, parteixen de l'existència d'un pla invariant (interface) comú a les dues fases, no deformat i no rotat. Això implica que un vector del pla d'habitat en el costat corresponent a la martensita (fase-M), era originàriament un vector del mateix mòdul i orientació en la fase d'alta temperatura (fase- β). A aquesta escala, la TM es tradueix, en primera aproximació, en una cisalladura paral·lela al pla d'habitat i d'amplitud proporcional a la distància al pla (Fig.1.2). En cas de no ser una cisalladura pura, els desplaçaments formen un cert angle amb el vector del pla d'habitat. És a dir, quan apareix un canvi de volum, el vector desplaçament deixa de ser paral·lel al pla

d'habitat.

D'acord amb la hipòtesi de l'existència d'un pla invariant, la transformació és aleshores afi i el canvi cristal·logràfic es podria representar per la matriu P , a través de :
$$\begin{matrix} x' \\ z \end{matrix} = P \begin{matrix} x \\ z \end{matrix}$$

on,

x : vector de la fase inicial
 x' : mateix vector després de la transformació
 P : representa la deformació macroscòpica, és a dir la transformació afi a pla invariant.

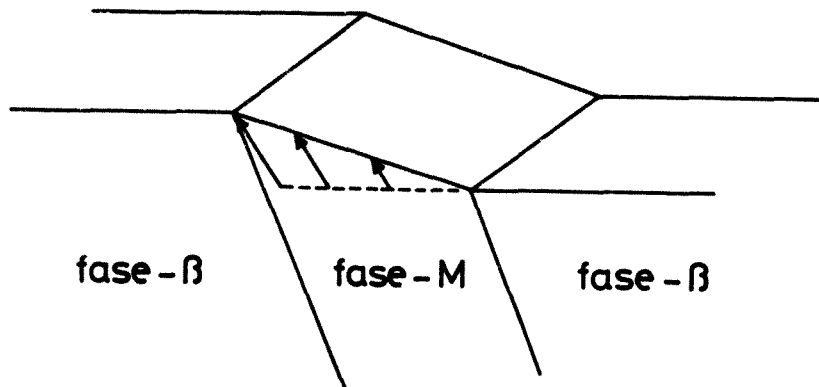


fig.1.2- Aspecte esquemàtic de la formació d'un domini de martensita.

Per a un monocristall donat de la fase- β , existeixen un cert nombre de possibles orientacions de la fase martensita - aquest nombre depèn de la simetria de la fase d'alta temperatura - és a dir, possibles orientacions tant del pla d'habitat com de la deformació, que s'anomenen variants. Les diferents variants que apareixen, s'autoacomoden a fi que la deformació es compensi i el canvi de forma macroscòpica del sistema sigui mínim (1.6).

2.- Punt de vista microscòpic : Mitjançant difracció de raigs-X, és pot obtenir informació tant de l'estructura, com de la deformació elemental. Si es poden determinar les estructures cristal·logràfiques elementals, de la fase- β i de la fase-M, donat que no hi ha difusió, serà aleshores possible de fer correspondre a una malla elemental de la matriu una malla elemental de la mateixa multiplicitat de la fase-M. Aquesta correspondència ens permetrà de definir una deformació homogènia elemental, que representem per la matriu B . Com es veu a la fig.1.3, B no determina la deformació de forma unívoca :

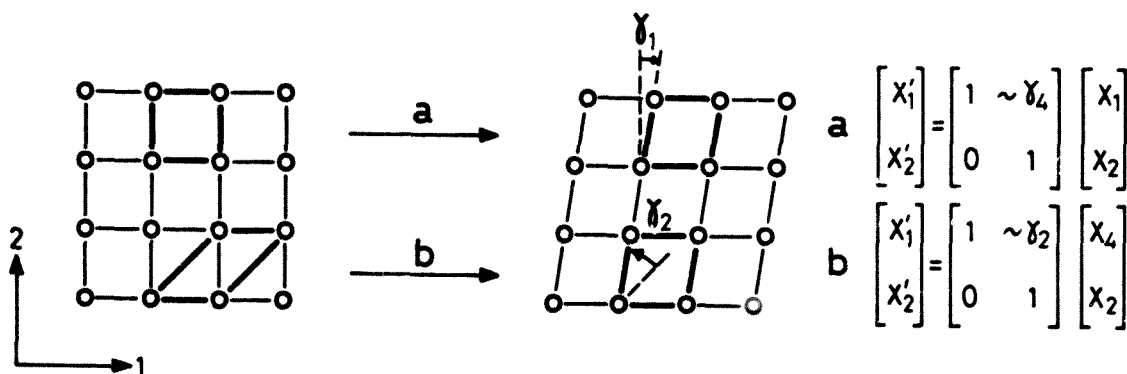


Fig.1.3. - Representació esquemàtica d'una deformació homogènia d'una xarxa plana. Es descriuen també dues possible solucions per a la matriu B .

Això vol dir que no hi ha una sola deformació que porti d'una xarxa a l'altra. Es pren aleshores la que impliqui un nombre mínim de desplaçaments dels àtoms.

A més a més, es presenta el problema addicional,

relacionat amb el fet que les malles elementals corresponents poden ser múltiples, de que els moviments dels àtoms interiors a la cel.la no estan, normalment, descrits per la deformació homogènia. Aquest cas es dona quan hi ha desplaçaments del tipus "shuffles" (Fig.1.4.)

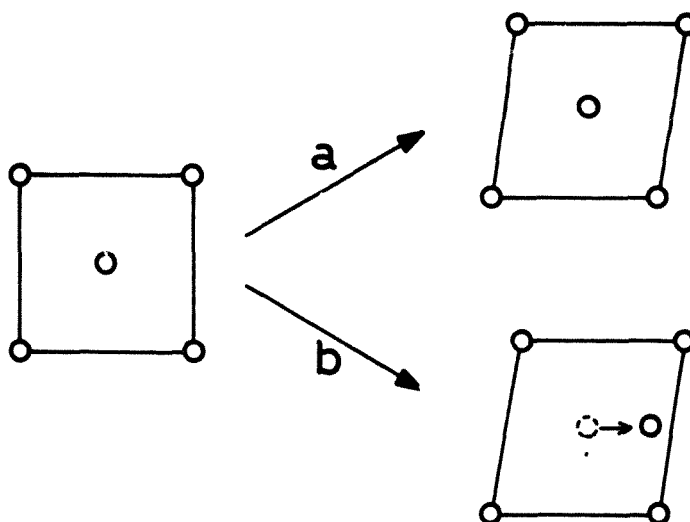


Fig.1.4. Noció de Shuffle : (a) representa la deformació homogènia pròpiament dita, mentre que (b) incorpora a més a més l'efecte del shuffle.

3.- Relació entre les característiques macroscòpiques i les microscòpiques.

Una característica microscòpica important de les TM és la existència de relacions d'orientació cristal·logràfica entre la fase- β i la fase-M (1.14). Aquesta relació ha estat objecte d'un gran nombre d'estudis tant teòrics

com experimentals. El problema neix del fet que la deformació homogènia macroscòpica (mesurable, P) no proporciona, en general, la corresponent deformació microscòpica (B) de la xarxa elemental ni les relacions cristal·logràfiques. Això està relacionat amb l'aparició, a més a més de la deformació homogènia i dels shuffles, de petits desplaçaments inhomogènis addicionals que tenen com a finalitat de minimitzar l'energia elàstica emmagatzemada. Aquestes deformacions addicionals es realitzen de tal manera que no canvia l'estructura generada per la deformació homogènia (la malla elemental és la mateixa), donant lloc a subestructures tals com lliscaments i maclatges, que s'anomenen deformacions de xarxa invariant (Fig. 1.5, Fig. 1.6)

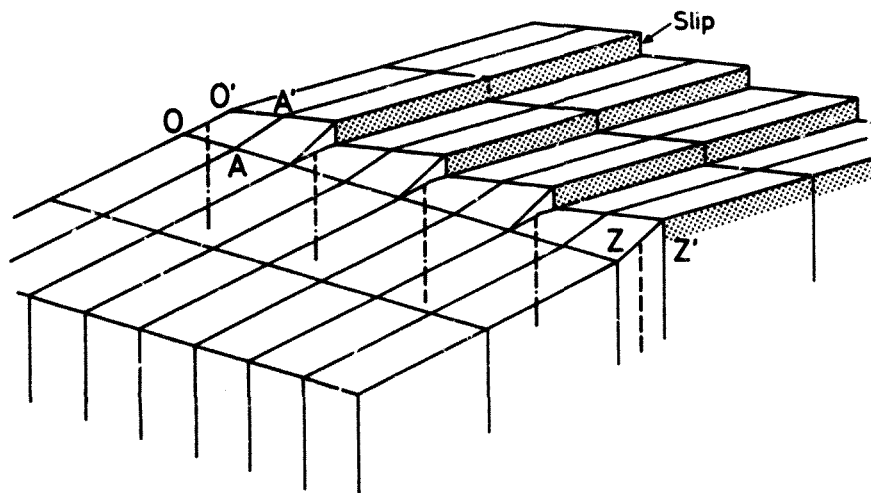


Fig. 1.5. Deformació inhomogènia de xarxa invariant per lliscament. OA correspon a la fase- β mentre que OA' és el corresponent de la fase-M.

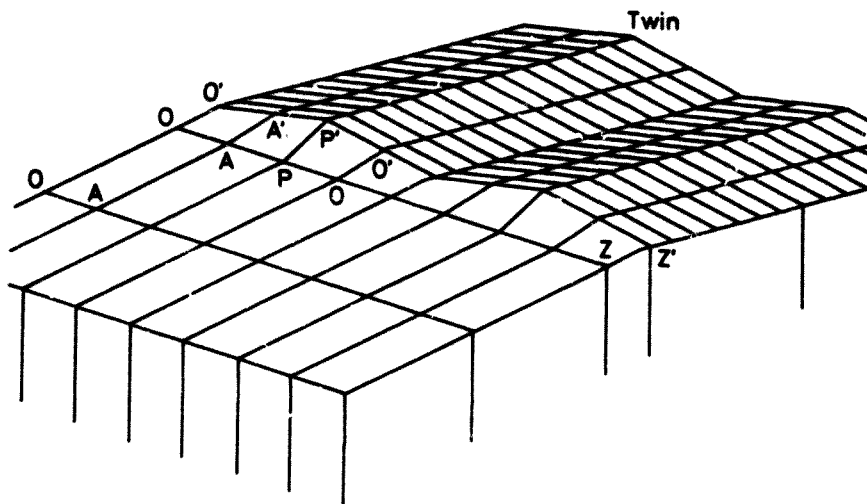


Fig.1.6. Deformació inhomogènia a xarxa invariant per al maclatge. Novament OA representa la fase- β i OA' la fase-M. La reducció en la deformació es realitza per acoblament de dos variants de martensita d'orientació diferent.

Tant en un cas com en l'altre l'aparició de deformacions inhomogènies comporta una disminució de la deformació global.

Malgrat el gran interès que han despertat les deformacions de xarxa invariant, com hem vist no apareixen explícitament en la definició de TM, ja que no són un punt crucial en la transformació. No obstant això, un cop determinades, es pot obtenir \underline{P} a partir de \underline{B} a menys d'una rotació de cos rígid. És a dir:

$$\underline{P} = \underline{B} \cdot \underline{A} \cdot \underline{R}$$

\underline{B} : deformació microscòpica homogènia
 \underline{A} : deformació inhomogènia a xarxa invariant
 \underline{R} : rotació

El resultat és una deformació macroscòpica homogènia a pla invariant.

Aquest tipus d'estudis, ha conduït a certes teories cristal·logràfiques fenomenològiques, que es basen, fonamentalment en les següents punts de partida (1.15, 1.16, 1.17, .18) :

- Les estructures i paràmetres de les xarxes d'ambdues fases són conegudes.

- L'interface de separació entre la matriu i el producte és plana. Aquest pla, anomenat pla d'habitat, no es modifica (en dimensions i orientació) durant la transformació.

- Es coneixen els sistemes de maclatge i lliscament que tenen lloc en el sistema.

L'acord entre teoria i experiència és sovint b0, però els models mostren una insuficiència a l'hora de descriure físicament el recorregut seguit pels àtoms (la tria de B no és única per a una P donada). Una crítica a aquestes teories és que no saben explicar quin és l'origen de les orientacions cristal·logràfiques obtingudes .

2.4.-TERMODINÀMICA DE LA TRANSFORMACIÓ

Les fases d'alta temperatura (*) que experimenten una TM són, en general, fases metastables a la temperatura M_s . Això vol dir que el rang de temperatures dins del qual són fases d'equilibri termodinàmic, corresponen a valors molt superiors al domini de temperatures en el qual té lloc la transició. A baixes temperatures, aquesta fase, es pot obtenir mitjançant una trempa ràpida des d'una temperatura T_i a la qual la fase- β és d'equilibri. Si bé la fase així obtinguda tampoc és termodinàmicament estable, no ens fixarem en aquest fet ja que habitualment, el temps necessari per a assolir la corresponent fase estable a temperatures pròximes a M_s és extraordinàriament gran. A l'hora però de sotmetre el sistema a possibles tractaments tèrmics s'ha d'anar, no obstant, en compte que no precipitin fases més estables en el si de la matriu que originàriament era austenita.

La fase martensítica obtinguda mitjançant un nou refredament per sota de M_s , tampoc és una fase d'equilibri termodinàmic però concurreixen, pel que fa al temps d'estabilització, les mateixes circumstàncies que en la fase- β . Això permet fer un estudi termodinàmic com si

(*) En general, la fase- β és una fase d'estructura b.c.c. i és la fase estable més habitual en els aliatges que experimenten transicions termelàstiques i que són els que es consideraran en aquest treball.

es tractessin fases d'equilibri. Cal però, tenir present que no estem en la situació, més convencional, d'una transformació entre dues fases d'equilibri estable.

Des del punt de vista termodinàmic, tal i com ja s'ha comentat, s'admet que la TM és una transició de primer ordre, en el sentit que s'observa una coexistència de fases i una discontinuïtat en les derivades primeres de l'energia. Un fet característic és que no existeix una única temperatura a la qual la transformació comenci i acabi, en comptes d'això, si per refredament, M_s és la temperatura d'inici, la transformació té lloc durant un cert interval, fins M_f (segons els casos, la matriu sols es transforma parcialment). Per reescalfament la transformació inversa comença a A_s i acaba a A_f . Aquest segon interval de temperatures no coincideix amb el corresponent de la transformació directa, donant lloc a una certa histèresi tèrmica. L'estudi de les posicions relatives d' M_s , M_f , A_s i A_f permet de distingir tres tipus de TM (fig.1.7). Transformacions amb una forta histèresi (a), correspondria al cas dels aliatges no-termoelàstics, i transformacions amb feble histèresi (transformacions termoelàstiques) (b) i (c). En el cas del Au-47.5% Cd, la transformació, tant directa com inversa, es completa dins d'un rang de temperatures molt petit, contràriament al cas del Fe₃Pt.

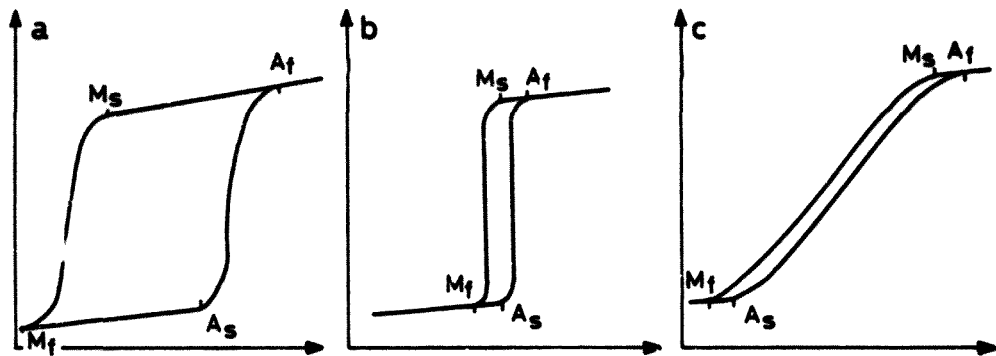


Fig.1.7- variació d'una magnitud qualsevol relacionada amb la transformació en funció de la temperatura.

- a) Transformació amb forta histèresi (Fe-30%Ni)
- b) Transformació amb histèresi petita pero sense decalatge. (Au-47.5%Cd).
- c) Transformació amb petita histèresi i gran decalatge. (Fe3Pt)

Aquestes temperatures són a més a més molt sensibles a la composició de la mostra. A les figures 1.8 i 1.9 es mostren les variacions d' M_s i M_f pel cas del Fe-C (1.19) i Cu-Zn (1.20) respectivament.

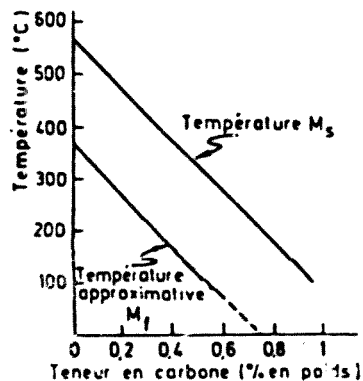


Fig.1.8 - Influència de la quantitat de C sobre M_s i M_f

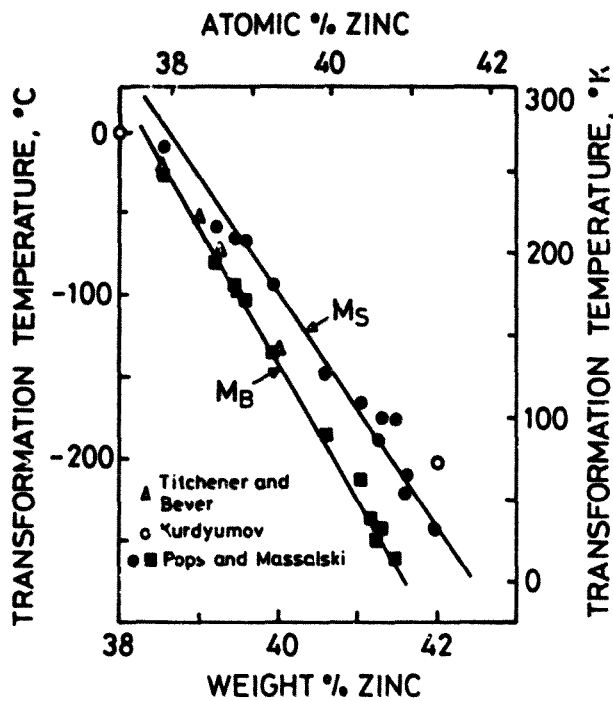


Fig. 1.9- Influència de la concentració de Zn en Ms i Mb pel Cu-Zn (Mb marca l'inici de la transformació tipus "burst", mentre que Ms és la corresponent a la transformació termoelàstica).

Com veurem al llarg d'aquest treball, aquestes temperatures també solen ser molt sensibles a certs canvis interns que pot experimentar un sistema donat quan s'el sotmet a determinats tractaments termomecànics (1.21), tractaments tèrmics (1.22),

Es defineix la temperatura T_0 (1.23) com la temperatura d'equilibri termodinàmic entre les dues fases. És la temperatura a la qual tindria lloc la transformació en equilibri (en absència d'energia d'interacció entre les dues fases) i és per tant la temperatura a la qual les energies lliures (d'origen químic) d'ambdues fases són iguals :

$$\Delta G_{T=T_0}^{\beta \rightarrow \alpha} = 0$$

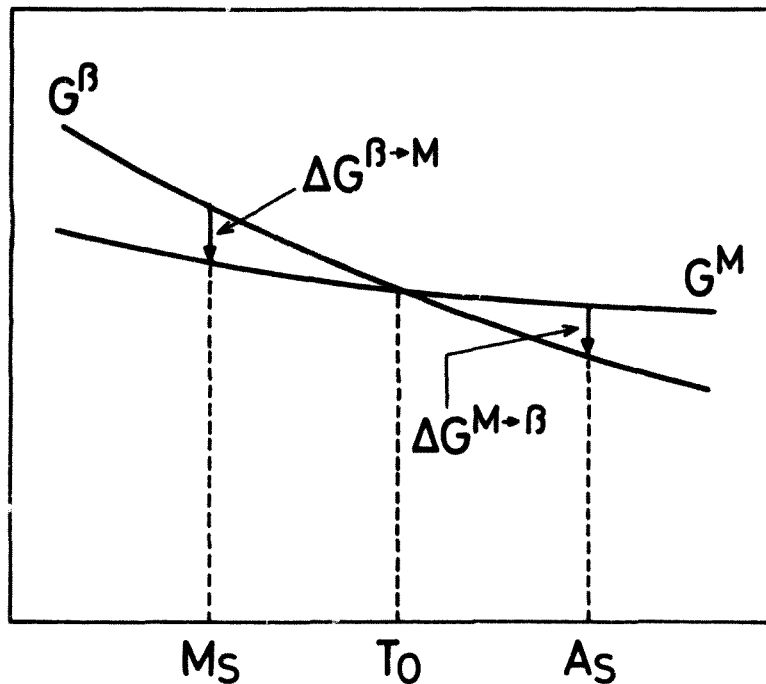


Fig.1.10- Variació amb la temperatura de les energies lliures corresponents a la fase- β i a la fase-M.

Per tal que la transformació comenci, és necessari un cert refredament per sota de T_0 , de manera que existeixi una certa força termodinàmica neta $\Delta G^{\beta \rightarrow M}$. Aquesta és necessària per a vencer altres energies (d'origen no químic) de tipus elàstic o de formació d'interfaces.

Les magnituds T_0 i $\Delta G^{\beta \rightarrow M}$ s'haurien de poder avaluar a fi de tractar quantitativament el problema de la nucleació. Ens trobem però amb el problema que T_0 no es mesurable experimentalment. En els casos en que la histèresi és molt gran s'ha proposat (1.24) :

$$T_0 = 1/2 (M_s + A_s)$$

Però porta a resultats absurds ($A_s < T_0$) pel cas de transicions amb petita histèresi (cas de les transformacions

termoelàstiques). Per a aquestes, Tong i Wayman proposen (1.9):

$$T_0 = 1/2 (M_s + A_f)$$

A partir d'aquestes expressions aproximades per a T_0 , $\Delta G^{\beta \rightarrow H}$ es pot avaluar a partir de l'entalpia de transformació (1.25, 1.26).

2.5.- TRANSFORMACIÓ MARTENSÍTICA INDUÏDA PER ----- L'APLICACIÓ D'UN ESFORÇ EXTERN. ----- PROPIETATS TERMOMECAÑIQUES -----

Fins aquí hem parlat de les propietats que presenta la transformació induïda per variació de la temperatura, no obstant també pot ser originada per l'aplicació d'un camp d'esforços extern per sobre d' M_s , apareixent aleshores una competició entre la deformació plàstica de la fase- β i la pròpia transformació.

La relació entre el camp de forces extern aplicat i la deformació plàstica ha estat estudiada per Bolling i Richman (1.27) (Fig. 1.11) en el cas dels aliatges Fe-Ni-C i Fe-Ni-Cr-C. Es defineix en aquest cas una temperatura M_s^f per sota de la qual la deformació plàstica és deguda a la formació de martensita, mentre que per sobre d' M_s^f , la defomació plàstica està associada a altres efectes tals com lliscaments de dislocacions en la fase d'alta temperatura. Entre M_s i M_s^f , l'esforç extern (inferior al esforç límit de

lliscament normal de la fase- β), indueix la deformació martensita- en aquest cas la TM representa un mode de deformació que indueix una deformació plàstica aparent-. Entre M_s i una certa M_d ($> M_s$), l'aplicació de l'esforç extern provoca primer l'aparició d'una deformació plàstica que comporta posteriorment l'aparició de fase martensita. Per sobre d' M_d és possible d'assolir el règim plàstic però ja no es pot obtenir martensita.

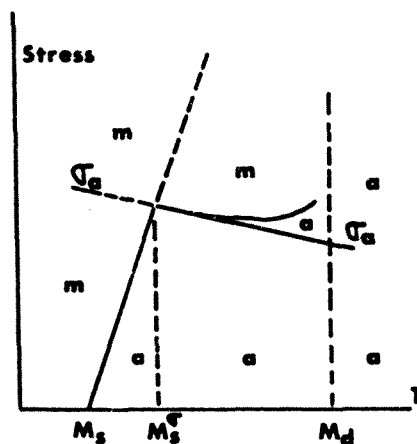


Fig.1.11 - Límit elàstic aparent en funció de la temperatura.

En el cas d'aliatges basats en Fe, M_s i M_s^{σ} són molt pròximes. En canvi, en el cas dels aliatges que presenten transformacions termoelàstiques, existeix un domini de temperatures, relativament gran, dins del qual la transformació pot induïr-se per esforç sense assolir el règim plàstic.

Cal notar que el fet que la transformació pugui ser provocada per l'aplicació d'esforços externs, necessàriament

ha d'afectar tant a la nucleació com al posterior creixement dels dominis. En el cas de transicions termoelàstiques, això dona lloc a fenòmens molt interessants:

PSEUDOELASTICITAT, EFECTE DE MEMÒRIA DE FORMA i EFECTE DE MEMÒRIA DE FORMA REVERSIBLE.

a) PSEUDOELASTICITAT : És un efecte característic pel qual el sistema es comporta plàsticament a baixa temperatura, mentre que a alta temperatura el seu comportament correspon al d'un sòlid elàstic ($T > A_f$).

En fase d'alta temperatura l'aplicació d'un esforç provoca una variació pràcticament lineal de la deformació, fins arribar a un punt on apareix la fase martensita. Sense pràcticament variar l'esforç aplicat, la deformació augmenta considerablement, fins arribar a la completa transformació de la mostra. Un augment addicional de la càrrega provoca de nou una variació lineal de la deformació, en aquest cas deguda a que estem deformant la fase martensítica. Si ara disminuïm la càrrega, la deformació decreix continuament fins a recuperar la deformació macroscòpica inicial.

b) EFECTE DE MEMÒRIA DE FORMA : apareix quan la transformació té lloc per l'aplicació d'un esforç important i la deformació no desapareix al suprimir-lo, recuperant-se la forma original en la transformació inversa si s'augmenta la temperatura per sobre d' A_f . Aquest comportament també es presenta per a $T < M_s$. L'aplicació d'un esforç extern provoca una reordenació de les variants existents,

creixent les més afavorides a expenses de les altres. Quan totes les variants s'han reordenat el sistema es torna a comportar elàsticament. Si ara retirem la càrrega, la deformació decreix contínuament, però no recupera la forma original. És necessari aplicar un esforç de signe contrari o bé escalfar la mostra fins a una temperatura $T > A_f$. A causa d'aquest fenomen es diu que aquests sistemes presenten efecte de memòria de forma, que com hem dit es presenta tant en fase- β ($T > A_f$), com en fase-M ($T < M_s$). A la figura 1.12 es mostra un resum dels diferents comportaments observats en funció de la temperatura. Més informació sobre aquest problema es pot trobar en (1.7, 1.28, 1.29, 1.30, 1.31).

d) EFECTE DE MEMÒRIA REVERSIBLE : consisteix en un canvi macroscòpic de forma associat a repetides transformacions, directa i inversa, induïdes tèrmicament. Normalment, la TM induïda tèrmicament, es produeix per la formació a l'atzar d'un cert nombre de variants, de tal manera que es minimitza el canvi en la forma macroscòpica. Si la formació de les variants no és a l'atzar, a causa d'una nucleació orientada, aleshores la transformació comporta un canvi macroscòpic de la forma. Aquest és l'efecte de memòria de forma invers. El canvi en l'altre sentit, s'obté escalfant, mitjançant l'efecte de memòria de forma normal. Si la causa de l'orientació preferencial no és destruïda per la transformació $M \rightarrow \beta$ o per efecte d'una temperatura excessivament elevada, aleshores el procés d'aparició de

deformació induïda per la transformació pot ser repetit en cicles successius.

L'orientació preferencial pot ser induïda per mecanismes diferents :

- Deformació plàstica de la matriu o de la martensita
- Induïnt els primers cicles de transformació sota l'acció d'una força constant.

L 'origen real d'aquest fenomen no és encara molt clar, si bé es té tendència a creure que és degut al camp d'esforços provocats pels defectes que apareixen en el sistema . No obstant, no existeix fins ara un estudi sistemàtic del paper jugat pels defectes en aquest punt concret (1.7,1.29,1.30).

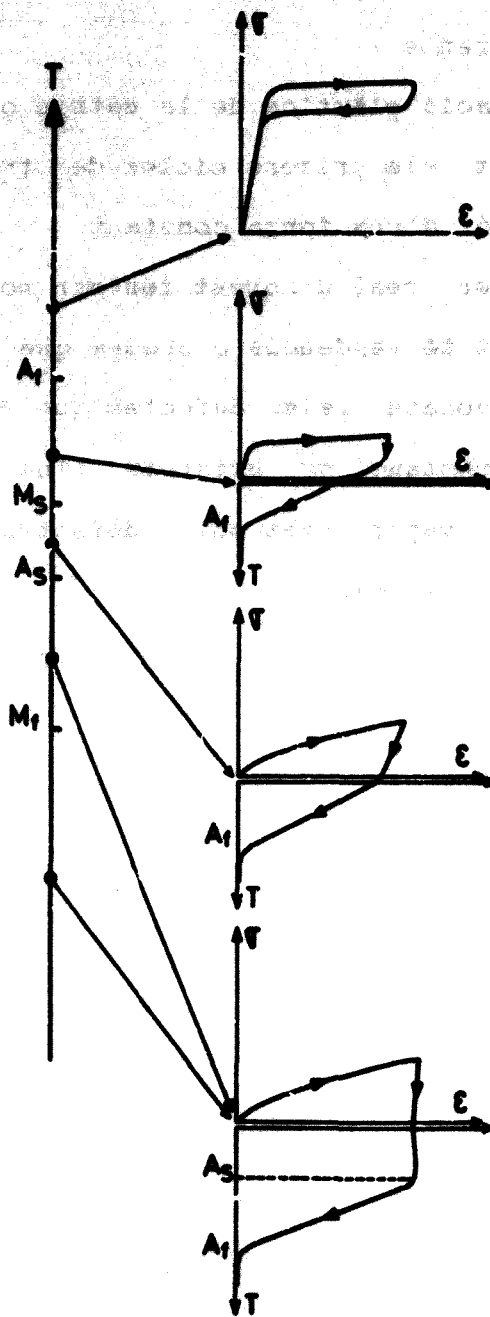


Fig. 1.12.- Representació de les corbes esforç-deformació i esforç -temperatura en funció de la temperatura inicial.

2.6.-NUCLEACIÓ EN TRANSFORMACIONS MARTENSÍTIQUES

En una transformació displaciva de primer ordre, la formació de la nova fase es realitza mitjançant l'aparició de fluctuacions localitzades que porten als àtoms a les posicions corresponents a la fase producte - sense però que les posicions relatives dels àtoms canviïn-. Moltes d'aquestes fluctuacions localitzades són tals que provoquen un augment de l'energia lliure del sistema (Annex-B). Aquestes regions inestables s'anomenen embrions de la nova fase. Quan la seva talla és superior a la crítica, estan en condicions de créixer i formar dominis de la fase de baixa temperatura sense que això impliqui augmentar l'energia del sistema.

A l'aplicar les teories clàssiques de nucleació al cas de les TM (Annex -C), hom es troba amb la dificultat que l'energia lliure de nucleació (barrera de nucleació que l'embrió ha de superar per assolir la talla crítica i créixer) és extraordinàriament gran, especialment pel cas de les transformacions termoelàstiques. Això fa suposar que les fluctuacions tèrmiques no són el mecanisme de nucleació de la nova fase. Aquesta dificultat ha donat lloc a d'altres teories que estan pensades per a reproduir els instants inicials de la cinètica de transformació. Es basen en el creixement

inicial d'un embrió de martensita que ja existia en la fase d'alta temperatura. Si bé no queda clar quin és el mecanisme que genera aquests germens, certes teories postulen que tals embrions han estat generats en la fase d'alta temperatura on l'activació tèrmica és més plausible i que romanen congelats fins a Ms. Malauradament, i malgrat els esforços realitzats no han estat mai detectats experimentalment.

Respecte al creixement, aquest té lloc per un moviment de l'interface que fa que la fase inicial es converteixi en fase producte. De fet, la idea que hem apuntat anteriorment sobre la nucleació està referida al creixement d'un embrió (de la mateixa estructura i composició que el producte totalment transformat) preexistent fins assolir la dimensió crítica i ésser considerat un nucli pròpiament dit. El no separar el procés de nucleació del de creixement posterior, està relacionat amb les velocitats extremadament grans a les quals avança l'interface.

Remarquem que el mecanisme de nucleació és el punt que planteja els interrogants més seriosos sobre la veritable naturalesa de la TM.

A continuació descriurem breument les diferents teories existents al respecte .

2.6.1.- MODEL DE COHEN (1.32)

La dificultat que presenta la possibilitat de nucleació homogènia en TM, va portar Cohen a considerar la germinació localitzada al voltant de llocs preferencials, que va considerar ja existents en la matriu. Aquesta hipòtesi va donar lloc a una teoria que com hem vist, és bàsicament de creixement.

El punt de partida del model és un embrió de forma aproximadament el·lipsoidal i de talla relativament gran, preexistent en la matriu. Malgrat que aquests embrions mai han estat observats experimentalment, aquest model aporta per primera vegada la noció de nucleació localitzada al voltant de llocs preferencials.

El pas següent, i conservant aquesta idea, és de suposar que l'embrió preexistent no és de martensita, sinó que es tracta d'una zona pertorbada de la matriu (dislocacions, vacants,....). Aquesta idea sembla justificada experimentalment ja que en certs casos s'ha confirmat la necessitat de la presència de dislocacions per a induir la TM (1.33, 1.34).

2.6.2.- MODEL D'OLSON I COHEN (1.35, 1.36, 1.37)

Actualment és la teoria més elaborada pel que fa a la nucleació a partir de defectes. Intenta de proporcionar un mecanisme coherent del procés de nucleació heterogèni, entenent per mecanisme la successió de passos que porten des de la fase inicial a la fase martensita.

Totes les operacions que porten d'una fase a l'altra no tenen perquè ser estrictament necessàries en el procés de nucleació. Per exemple, la condició de pla invariant no té perquè verificar-se en el cas d'una partícula molt petita i concretament en el cas d'una partícula induïda per deformacions provocades pel camp d'esforços de defectes lineals de la xarxa. Sembla doncs raonable de pensar que el procés de nucleació es produeix per una seqüència d'etapes tals que l'embrió és conduït d'un màxim a un mínim de coherència. Una condició rellevant avalada experimentalment és la que fa referència a les condicions cristal·logràfiques d'orientació: paral·lelisme dels plans i direccions compactes. És altament improbable que aquesta condició sols es verifiqui després d'haver completat totes les etapes del procés de nucleació. En conseqüència, s'assumeix que aquesta condició ja és operativa en la primera etapa i es manté en la resta.

Olson i Cohen postulen que el primer pas de la nucleació és una falta en la seqüència d'empaquetament dels

plans compactes generada a partir d'un defecte ja existent en la xarxa, que constitueix un embrió potencial de la nova fase. Les següents etapes de la nucleació s'han de fer sense que aquest pla de falta roti.

És possible, en certs casos, de calcular l'energia associada a la falta de manera que la diferencia d'energia d'origen químic entre les dues fases superi l'energia elàstica. S'obté que l'energia de la falta disminueix amb la seva amplada. De tota manera això sols serà cert per sota de la temperatura d'equilibri termodinàmic, ja que es necessita una energia lliure química negativa. El mecanisme de creixement de les faltes consisteix, simplement, en la juxtaposició de faltes menors o bé la dissociació simultània de dislocacions ja existents en la matriu. Per tant : en el model d'Olson i Cohen, l'embrió inicial de martensita consisteix en l'aparició espontània d'una falta a partir d'un defecte de la xarxa inicial. El balanç energètic inclou aleshores l'energia lliure associada tant a la falta com al defecte.

En el cas de la transformació f.c.c. \longrightarrow h.c.p., és la dissociació espontània de dislocacions qui proporciona el mecanisme que provoca l'aparició de faltes en la seqüència d'apilament dels plans. La dissociació de tals dislocacions en parcials, redueix l'energia elàstica total emmagatzemada per la dislocació primitiva. Això fa que les dues parcials es repeleixin, existint una separació d'equilibri que compensa la

força atractiva de la falta formada. Al disminuir la temperatura, el balanç energètic global- terme repulsiu més la contribució de la falta-pot conduir a una inestabilitat del defecte. El resultat és que aquest tendeix a créixer indefinidament. Per tant i segons el model descrit, la formació d'un embrió no té perquè estar condicionat a superar una barrera energètica. El mecanisme dona per tant lloc a un procés atèrmic.

A l'aplicar detalladament el model a diferents sistemes, hom troba certs inconvenients (1.18,1.20):

- Existència d'aliatges per als quals no és possible de detectar el mecanisme proposat.
- Exemples per als quals la dimensió necessària de la falta, per a obtenir nucleació, és excessivament gran .

Aquest model, malgrat les limitacions exposades, introdueix per primera vegada els defectes de la xarxa com un punt clau en la transformació, donant lloc a la idea de nucleació localitzada al voltant de defectes de la xarxa inicial.

2.6.3.- TEORIA DEL MODE TOU LOCALITZAT

(1.38, 1.39, 1.40, 1.41)

El concepte de mode tou fou inicialment aplicat al cas de les transicions displacives de segon ordre, on un mode de vibració particular té una freqüència que s'anul·la al decreixer la temperatura, donant lloc a l'aparició de la

nova fase. Aquesta pèrdua d'estabilitat és dóna en tot el cristall . La transició és de segon ordre i té lloc a una temperatura crítica T_c .

Si s'exten aquesta idea al cas de TM, segons la definició donada anteriorment (secció 2.3) , la vibració en qüestió serà una vibració relacionada amb una cisalladura homogènia de gran longitud d'ona i el mode tou corresponent es manifestarà pel fet que la constant elàstica associada decreixerà fins a zero.

Aquesta idea ha donat lloc a un cert nombre de treballs experimentals sobre mesures de constants elàstiques en aliatges que experimenten una TM (1.42). Els resultats es poden resumir dient que efectivament es troba un decreixement del mòdul de cisalladura al decreixer la temperatura, però ,i a excepció de les transicions quasi-martensítics (quasi- contínues), aquest no arriba a fer-se nul a la temperatura M_s (Fig.1.13). Això ens indica que el concepte de mode tou - pèrdua d'estabilitat de tot el cristall- no és adequat per a descriure l'aparició de la fase martensítica.

L'any 1973 Clapp (1.38) introdueix el concepte de mode tou localitzat ,proposant-lo com a model de nucleació per a les TM. Suposa que la transició està provocada per una deformació que indueix una inestabilitat elàstica en certes regions de la xarxa inicial, les quals juguen, segons Clapp, un paper molt important en el procés de nucleació de la nova fase.

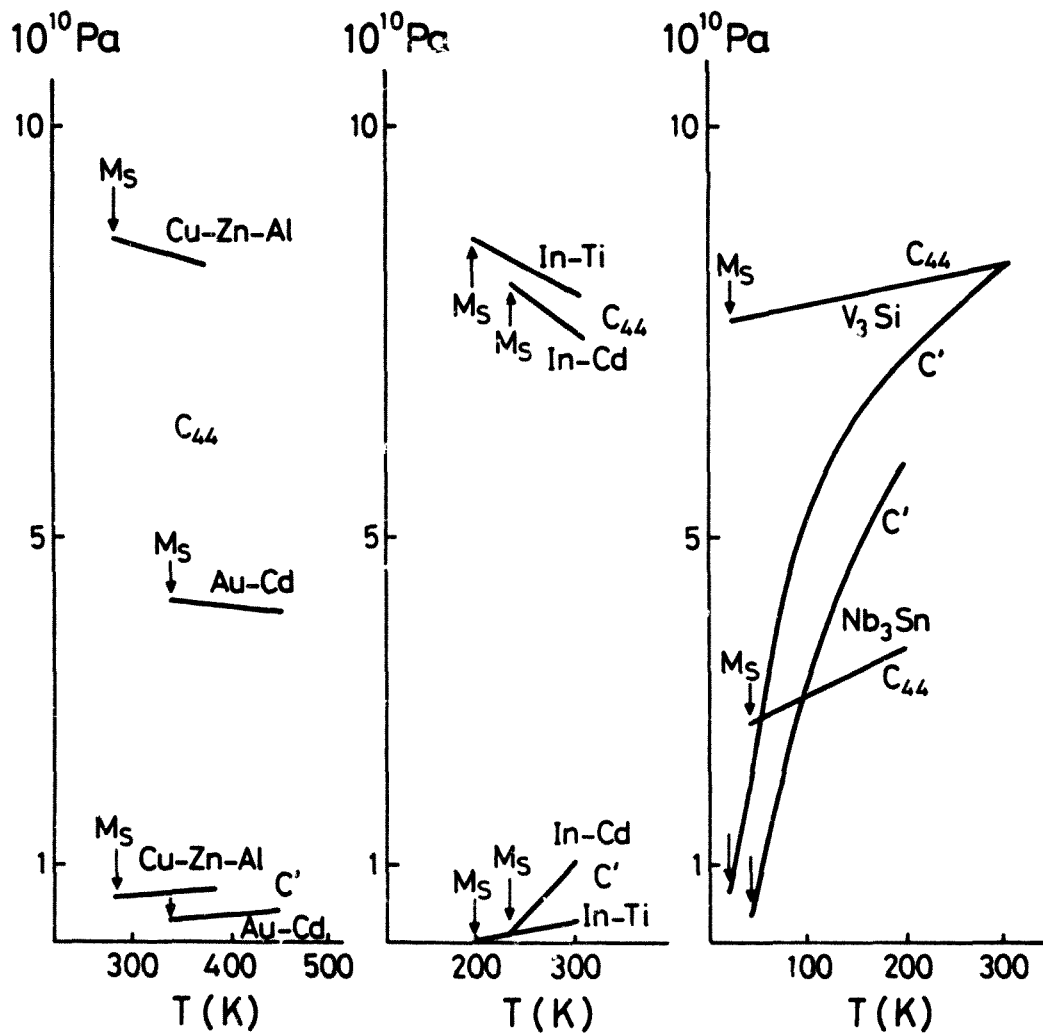


Fig. 1.13- Mesures experimentals de C_{44} i C' en funció de la temperatura per a diferents aliatges metàl·lics (1.39).

En la formulació del model, el punt de partida és un desenvolupament de l'energia lliure en la deformació fins a tercer ordre (en notació de Voigth , Annex-A):

$$G = G_0 + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} C_{ij} e_i e_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} C_{ijk} e_i e_j e_k + \dots$$

G_0 : energia de la xarxa no deformada

C_{ij} : constants elàstiques de segon ordre

C_{ijk} : constants elàstiques de tercer ordre

A partir dels criteris d'estabilitat per a una xarxa cúbica deformada homogèniament (1.43), Clapp defineix una hipersuperfície (6-dimensional) d'inestabilitat que anomena de "deformació spinodal". Si existeixen certes deformacions imposades exteriorment, que porten el sistema a la deformació spinodal, aleshores el sistema podrà disminuir la seva energia espontàniament separant-se en dues fases de gran i petita deformació.

El sistema serà estable si els sis autovalors de la matriu :

$$G_{ij}(e) = \frac{\partial^2 G}{\partial e_i \partial e_j}$$

són positius ,per a qualsevol valor de la deformació.

De tota manera i donat que $G_{ij}(e)$ depend d'e, és fàcil d'intuir que pot existir una deformació particular (spinodal) tal que anul.li un o dos (o més) autovalors. Aleshores la xarxa esdevindrà inestable respecte a un mode particular de deformació, el qual podra creixer sense augmentar l'energia.

Respecte de les vibracions de la xarxa, les freqüències de les vibracions de llarga longitud d'ona

associades al mode inestable, tendiran a zero i no presentaran cap limitació en la seva amplitud pel que fa a l'energia.

A l'aplicar aquestes idees al cas del Na, Li i Cu-Zn (pels quals es disposava de dades experimentals de constants elàstiques de segon i tercer ordre), troba que l'inestabilitat més eficaç correspon a :

$$e_{12} = -e/2, \quad e_2 = -e/2, \quad e_3 = e, \quad e_{4,5,6} = 0$$

(molt propera a una deformació de Bain)

En aquest cas particular, els criteris d'estabilitat es tradueixen en :

$$\begin{aligned} G_{12} > 0 & \quad G_{11} - G_{12} > 0 \\ G_{13} > 0 & \quad G_{33}(G_{11} + G_{12}) - 2G_{13}^2 > 0 \end{aligned}$$

Dels resultats obtinguts per Clapp, se segueix :

- La deformació necessària per a produir l'inestabilitat és de l'ordre d'uns tants per cent (la qual cosa justifica no prendre termes d'ordre superior al tercer en el desenvolupament de l'energia lliure).
- La deformació que provoca l'inestabilitat amb un mínim de subministrament d'energia és pròxima a la deformació de Bain.
- Pel que fa a les vibracions de la xarxa, en les zones del cristall properes a la deformació spinodal, aquestes tindran un comportament anormal respecte a la resta de vibracions del cristall: grans amplituds i llargs períodes de vibració. Això és conseqüència directa que la força recuperadora associada al mode particular tendeix a zero. Si la dinàmica del camp de deformacions associat a aquestes vibracions porta el sistema encara més a prop de la deformació

spinodal, aleshores es donen les condicions per tal que mitjançant un fenomen cooperatiu aparegui la nova fase. Aquesta és la imatge proposada per Clapp per a un esdeveniment de nucleació pel cas d'una TM.

Fins aquí sols hem parlat d'un cristall perfecte i no hem tingut en compte l'existència de defectes que, com ja hem avançat, juguen un paper bàsic. Clapp proposa que són justament al voltant de defectes, on apareixen les inestabilitats. És a dir, al voltant d'un defecte, existeix un camp d'esforços que provoca un camp de deformacions que poden induir a una inestabilitat mecànica local. Aquí apareix el concepte de mode tou localitzat.

El fet que el camp de deformacions generat per un defecte sigui inhomogèni, fa que fins ara aquest concepte no s'hagi quantitzat de forma suficientment rigurosa.

Remarquem que el punt més important d'aquesta teoria està en ser la primera que introdueix la idea d'associar la inestabilitat cristal·lina amb l'estat de deformació. Les zones pertorbades del cristall apareixen com a llocs on l'inestabilitat pot ser més gran que en la resta del cristall.

Una deformació de l'ordre de magnitud que proposa Clapp, és possible de trobar prop de discontinuïtats de la xarxa. Clapp proposa aleshores, que la superfície lliure és la localització més probable per a la nucleació. De tota manera la deformació en superfície, no és de tipus Bain i sembla difícil de trobar deformacions d'aquest tipus dins del cristall.

En una etapa posterior, G. Guénin (1.39, 1.40, 1.41) redefineix i desenvolupa la idea inicial de Clapp, partint de l'existència de zones mecànicament inestables al voltant de defectes - principalment dislocacions -. Suposa que les vibracions d'alta amplitud generades en aquestes zones provoquen la nucleació, si la força motriu esdevé suficient per tal que la talla crítica sigui equivalent a les dimensions de les zones inestables. Els punts essencials del model es poden resumir en :

- En la fase- β existixen zones mecànicament inestables. Aquestes zones estan localitzades al voltant de dislocacions o d'altres defectes de cisalladura tipus $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ (es troba desenvolupat en forma detallada a l'Annex-D), on la constant elàstica C' desapareix o es fa molt petita.
- En aquestes zones un nucli pot desenvolupar-se sense generar cap energia de deformació. El terme de resistència correspon a l'energia de la superfície del nucli i té com a fi de reduir les dimensions crítiques, les quals disminueixen amb T, degut a l'augment de la força motriu.
- El primer esdeveniment de nucleació apareix quan les dimensions del nucli crític són iguals a les de la zona d'inestabilitat. Els esdeveniments per a la nucleació són deguts a les vibracions de la xarxa de llarga longitud d'ona, presents en aquestes zones inestables.

2.7. -ALIATGE Cu-Zn-Al

En aquest treball , centrarem principalment, la nostra atenció en el sistema Cu-Zn-Al. Aquest aliatge es pot considerar com una extensió del Cu-Zn, força tractat tant des del punt de vista teòric com experimental.

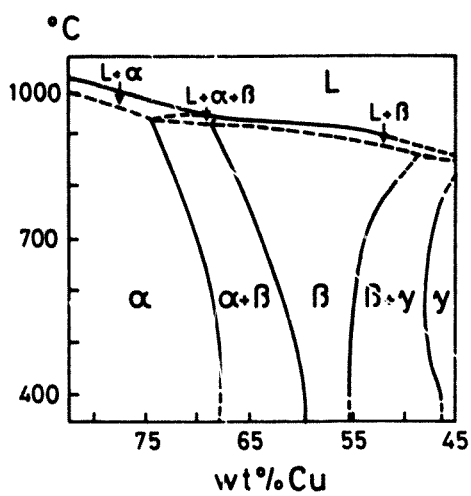
L'aliatge binari Cu-Zn, d'estructura (b.c.c.) , presenta una transició ordre-desordre a una temperatura \sim 750 K per a una composició propera a l'estequiomètrica. La fase ordenada es de tipus B2.

Si mitjançant una trempa a temperatura ambient, es manté la fase $-\beta$ metastable, per un refredament posterior apareix una TM a una M_s que depèn fortament de la composició. Les M_s que s'observen són relativament baixes. Sols per a petites concentracions de Zn són properes a l'ambient. En aquest cas , la fase $-\beta$ metastable sols es pot aconseguir després d'una trempa molt violenta.

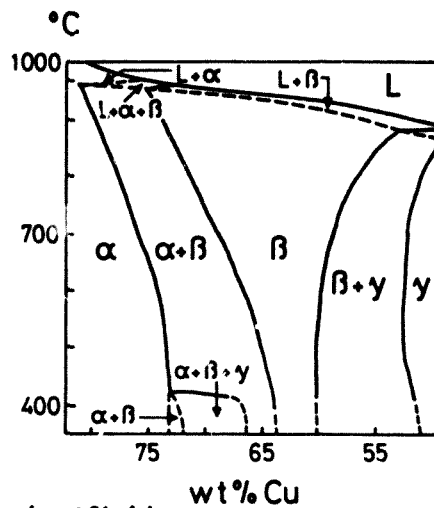
L'aliatge ternari Cu-Zn-Al, es pot considerar , respecte de l'anterior, com un sistema amb un grau de llibertat suplementari , que permet d'escollir M_s conservant les condicions "metallúrgiques" .

A la Fig.1.14 es mostren quatre projeccions del diagrama de fases d'equilibri del Cu-Zn-Al corresponents a diferents concentracions d'Al (1.31) . Com es pot observar , la fase $-\beta$ sols és estable a temperatures elevades.

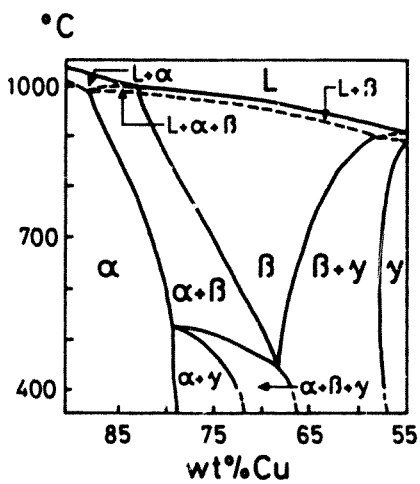
Pot presentar dues estructures d'ordenació diferents



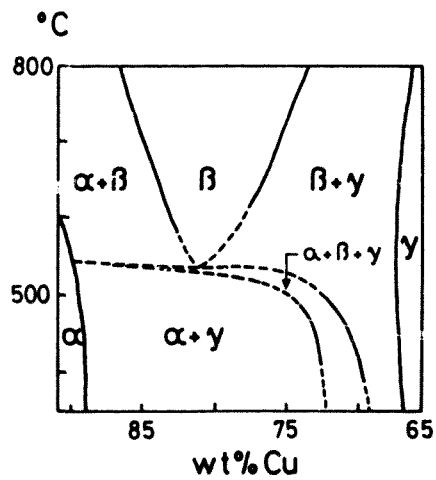
2wt% Al



4wt% Al



6wt% Al



9.4wt% Al

Fig. 1.14 - Representació de quatre projeccions del diagrama de fases de l'aliatge ternari Cu-Zn-Al, corresponents a quatre concentracions d'alumini diferents.

en funció de la temperatura. A baixa temperatura l'estructura estable és de tipus DO3, mentre que a temperatures relativament elevades és de tipus B2. El grau d'ordenació en funció de la temperatura, per als dos tipus d'estructures, serà estudiat en detall en el capítol -III.

2.7.1.-MORFOLOGIA DE LA MARTENSÍTA

Se solen distingir tres tipus de martensita, segons la composició de la mostra. En primera aproximació, totes tres corresponen a estructures d'apilament de plans compactes. (1.8):

a) Martensita α' : correspon a una seqüència d'apilament del tipus ABC respecte als plans, i es troba principalment en els aliatges amb poca concentració d'Al.

b) Martensita β' : correspon a un apilament bàsic del tipus ABC BCA CAB, que depèn a més a més de l'ordre de la fase inicial.

- β'_1 : Fase inicial desordenada. Estructura 9R.

- β'_2 : Fase inicial ordenada B2. Estructura 9R

ABC BCA CAB

Aquesta es pot obtenir d'una b.c.c. mitjançant el procediment de la Fig. 1.15 (1.18, 1.39). El mecanisme, malgrat la seva relativa senzillesa és massa complex per admetre un tractament dins del contexte habitual d'estudi de les transicions de fase. No obstant és possible d'obtenir una primera simplificació si no es consideren els shuffles

i es centra l'atenció en la deformació homogènia. Si la variació de volum no supera un 5% (1.44), la fase martensita s'obté de la fase- β , essencialment, per una cisalladura definida sobre el pla $\{110\}$ i en la direcció $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (1.45, 1.46).

- β_1' : Fase inicial ordenada DO3 .Estructura 18R.

ABCBCACABABCBCACAB

Aquesta martensita presenta faltes en la seqüència d'apilament dels plans compactes. Les composicions que tractarem, donen lloc a aquest tipus de martensita.

c) Martensita γ' : correspon a l'apilament del tipus AB i es troba principalment en aliatges rics en Al.

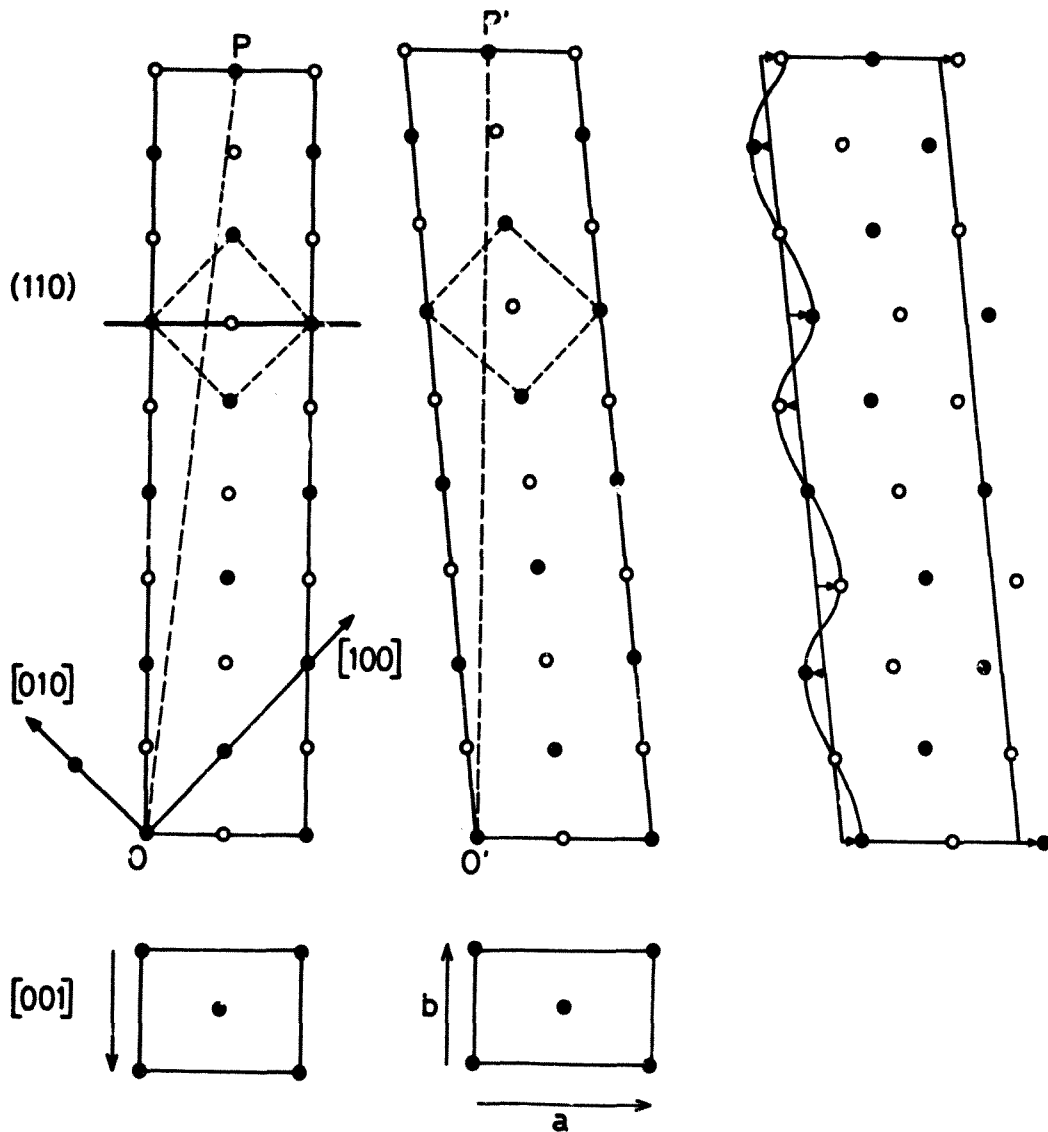


Fig.1.15 - Esquematzació dels passos seguits per a passar d'una estructura b.c.c. a una 9R.
 A) Deformació homogènia : $OP \longrightarrow OP'$, amb les cel·les unitat corresponents.
 B) Aparició dels shuffles.

2.8.- ALTRES ASPECTES I CONCLUSIONS

Un punt important que es deriva del caràcter displaciu de la TM és que la fase-M hereta totes les característiques de la fase- β que depenguin de la difusió tèrmica: composició de la mostra, ordre atòmic, així com els defectes existents en la xarxa inicial.

Concretament, la referència a l'ordre atòmic, és important ja que les TM es presenten sovint en aliatges metàl·lics que experimenten una transició ordre-desordre a temperatures superiors a M_s . Donat que l'ordre atòmic varia amb la temperatura i que la TM és atèrmica, es prodria plantejar el problema de l'existència d'un procés difusiu durant la transformació. Afortunadament, és possible de separar els dos processos, ja que l'escala temporal en la qual es realitza la transformació és petita en relació al procés de difusió. És habitual per tant de parlar d'estat d'ordre "congelat". Això permet d'afirmar que existeix una correspondència biunívoca entre les posicions relatives dels àtoms en ambdues fases.

Aquest aspecte particular de les TM, que es presenta en certs aliatges termoelàstics, és el punt crucial que ha motivat el plantejament d'aquest treball. Com es veurà en el seu desenvolupament, centrarem la nostra atenció en com l'estat d'ordre atòmic afecta a la TM, tant des del

punt de vista estàtic com dinàmic.

Pel que fa referència a la informació experimental de que es disposa per a l'estudi d'aquestes transicions, és de fet dispersa i centrada principalment en aliatges basats en ferro. De tota manera, les transicions termoelàstiques han estat força estudiades recentment com a conseqüència del comportament termomecànic peculiar que manifesten (pseudoelasticitat, efecte de memòria de forma, ...) i que les fa de gran interès des del punt de vista tecnològic (1.47, 1.48, 1.28). Aquest desplegament experimental, ha permès de desenvolupar aproximacions fenomenològiques al problema, però sense, fins ara, arribar a la física del mecanisme últim que provoca la transició. Deixant a part la seva importància tecnològica, la comprensió de les TM s'hauria de veure com a bàsica dins del marc general de l'anàlisi de l'estructura i propietats dels materials cristal·lins (1.49, 1.50, 1.51). Des del punt de vista físic constitueixen un exemple de transicions de fase de primer ordre en el qual els defectes inherents a l'estructura del cristall juguen, com hem vist, un paper decisiu en la transformació. En aquest sentit, no s'ha observat nucleació homogènia en aquests aliatges i la cinètica de creixement de la nova fase està directament influïda per la concentració i distribució de defectes estructurals de la xarxa (dislocacions, vacants, ...). En els casos en que la nucleació s'ha estudiat en detall, s'ha vist que la formació del nucli crític és molt difícil, degut a les

energies elàstiques i d'interface que s'han de tenir en compte i té lloc al voltant de zones específiques de la xarxa , normalment prop de defectes , donant lloc a la nucleació heterogènia. Aquests defectes poden ja existir en la fase d'alta temperatura o bé es poden generar autocatalíticament durant la transformació.

Malgrat tots els aspectes altament atractius des del punt de vista fonamental, que involucren aquestes transicions , han estat objecte de poca atenció dins del camp de treball dels físics , en relació al gran nombre de treballs generats al voltant d'altres transicions : ordre-desordre, para-ferromagnetisme, para-antiferromagnetisme, etc.

REFERENCIRS

- 1.1- K.A.Muller, "Structural Phase Transitions I", K.A. Muller and H.Thomas Ed. Springer-Verlag , Berlin 1981.
- 1.2- M.J. Buerger, "Phase Transformations in Solids ", S: Wiley , N.Y. 1951 , p. 183
- 1.3- A.L. Roitburd, Solid state Physics. Vol.33. H.Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull Eds. Academic Press, N.Y. 1978. p.317.
- 1.4- C.M.Wayman, Poc. International Conference on Solid Phase Transformation , H I. Aaronson, D.E. Laughlin , R.F. Sekerka and C.Wayman Ed.. Pittsburh 1982. p.1119.
- 1.5- B.A.Bilby and J.W. Christian , "Mechanism of Phase Transformation in Metals ", Monograph n 18, The Institute of Metals London 1956 .p.121
- 1.6.- L. Kaufman, M. Cohen, Progress in Metal Physics 7, 165 (1958).
- 1.7.- L. Delaey, R.V. Krishnam, R.V. Tas, H. Warlimont, J. Mater. Sci. 9, 1521, (1974).
- 1.8- H.Warlimont and L.Delaey , Prog. Mater. Sci. 18 (1974)
1
- 1.9- H. Tong, C. Wayman, Acta Metall. 22,807,(1974)
- 1.11- J.C. Fischeer,Acta Metall. 1 (1953) 32.

- 1.12- J.B Olson, M. Cohen and P.C.Clapp. Proc. of the International Conference on Martensitic Transformation, J.C.O.M.A.T. 1979.
- 1.13.- M.Cohen , International Summer Course on Martensitic Transformations , Leuven 1982.
- 1.14.- G.V. Kurdjumov, G. Sachs, Z. Phys. 64, 325, (1930).
- 1.15 - A.B. Greninger, A.R. Troiano, Trans. A.I.M.E., 185, 590, (1949).
- 1.16.- J.S. Bowles, J.K. Mackenzies, Acta Metall. 2, 129, (1959).
- 1.17.- M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, T.A. Read, Trans. A.I.M.E., 197, 1503 (1953).
- 1.18.- S. Kajiwara, Trans. J.I.M., 17, 435 (1976).
- 1.19.- L. Kaufman, Trans. A.I.M.E., 215, 218 (1959).
- 1.20.- W.S. Owen, A. Gilbert, J. Iron and Steel Inst, 197, 122 (1961).
- 1.21.- A. Planes , J.L. Macqueron, M. Morin , G. Guénin, phys. stat. sol. (a) 66 (1981) 717.
- 1.22.- R. Rapcioli and A. Ahlers , Acta metall. 27 (1979) 777.
- 1.23.- K. Mukherjee in Proc. of the International Summer Course on Martensitic transformations. Departement Metaalkunde, Katholieke Universiteit

Leuven, August 1982;

- 1.24.- L. Kaufman, M. Cohen, Trans. A.I.M.E., 206, 1393
(1956).
- 1.25.- H.C. Ling and W.S. Owen, Scripta metall. 16 (1982)
819.
- 1.26.- J. Ortin and A. Planes, Acta metall. Submitted.
- 1.27.- G.F. Bolling, R.H. Richman, Scrip. metall. 4, 539,
(1979); Phil. Mag., 19, 247, (1969); Acta metall.,
18, 673, (1970); Metallurgical Trans., 2, 2451, (1971).
- 1.28- K. Otsuka and K. Shimizu, Proc. of the International
Summer Course on Martensitic Transformations.
Departament Metaalkunde Universeit Leuven 1982
p.8.1.
- 1.29.- R.V. Krishnam, L. Delaey, H. Tas, H. Warlimont, J. of
Mater. Sci., 9, 1536, (1974).
- 1.30.- H. Warlimont, L. Delaey, R.V. Krishnam, H. Tas, J.
of Mater. Sci., 9, 1945, (1974).
- 1.31- L. Delaey, A. Deruyttere, E. Aernoudt, J.R. Roos,
Report No. 78R1, "Shape Memory Effect, Super-
Elasticity and Damping in Cooper-Zinc-Aluminium Alloys"
Departement Metaalkunde, Katholieke Universeit Leuven
1978.

- 1.32.- M. Cohen, Trans. A.I.M.E., 171, (1958), Menu. Scien.
Rev. Met. LXIX, 199 (1972).
- 1.33- K.E. Easterling and H.M. Miettinen-Oja, Acta metall. 15
(1967) 1133.
- 1.34- K.E. Easterling, G.C. Weatherly, Acta metall. 17
(1969) 845.
- 1.35.- G.B. Olson, M. Cohen, Metal. Trans., 7A, 1897 (1976).
- 1.36.- G.B. Olson, M. Cohen, Metal. Trans., 7A, 1905 (1976).
- 1.37.- G.B. Olson, M. Cohen, Metal. Trans., 7A, 1915 (1976).
- 1.38.- P.C. Clapp, phys. stat. sol. (b) 57, 561, (1973)
- 1.39.- G. Guénin, Tesi, I.N.S.A. Lyon (1979).
- 1.40.- G. Guénin, P.F. Gobin, Metall. Trans. A13, 1127
(1982).
- 1.41.- G. Guénin and P.C. Clapp I.C.O.M.A.T. Nara (Japan)
1986.
- 1.42.- N. Nakanishi, Prog. Mat. Sci. 24 (1979) 143, N.
Nakanishi and Y. Murakami, Scrip. metall. 5 (1971) 443.
- 1.43.- F. Milstein, Phys. Rev. B3 (1971) 1130.
- 1.44.- K. Shimizu and K. Otsuka, " Shape Memory
Effects in Alloys ". J. Perkins Ed. Plenum
Press., N.Y. 1975, p.59.
- 1.45.- F. Falk, Acta metall., 28, 1773 (1980).

- 1.46.- A. Planes, J. Vifals, V. Torra, *J. Il. Mag.*, A48, 501,
(1983).
- 1.47- L. Delaey and H. Warlimont, "Shape Memory Effects in
Alloys", J. Perkins Ed. Plenum Press., N.Y. 1975, p.89
- 1.48- L. Delaey, K. Mukherjee and M. Chandrasekaran, Proc of
the Summer Course on Martensitic Transformations.
Departament Metaalkunde, Katholieke Univeriteit Leuven
1982, p.7.1.
- 1.49.- J.W. Christian, "Theory of Transformation in Metals
and Alloys", Pergamon Press, Oxford 1965.
- 1.50- J.W. Christian, "Physical Properties of Martensite and
Bainite", Spec. Rep. NO 93. Iron and Steel Institute
1965. p.1.
- 1.51- J.W. Christian, "Mechanisme of Phase Transformation
in Crystalline Solids", Monograph No 33, Institute of
Metals, London 1969, p.129.

CAPÍTOL - II

TRANSICIONS ORDRE - DESORDRE

En aquest capítol , descriurem breument els diferents models i aproximacions més utilitzats en l'estudi de les transicions ordre-desordre, detallant els de més interès en relació al present treball i que seran utilitzats posteriorment.

Aquest capítol, dins del context de l'estudi de les TM, és important en tant que, com ja hem comentat anteriorment, aquestes , sovint , tenen lloc en aliatges que experimenten una transició de tipus ordre-desordre a temperatures molt més altes que la temperatura de TM , i que seran , bàsicament, els que considerarem en aquest treball.

1.-MODEL D'ISING PER A UN ALIATGE BINARI

El sistema considerat en el model d'Ising esta format per N punts ordenats en una xarxa periòdica n -dimensional, l'estructura de la qual pot ser cúbica, hexagonal,etc. A cada punt se li associa una variable local, que sols pot prendre dos valors $+1$ o -1 (no es contemplan altres variables). Cada punt, "i" interacciona amb els seus z primers veïns "j", via una interacció d'intercanvi E_{ij} , la qual es pren constant per a cada tipus de geometria.

Aquest model fou originàriament introduït per Ising l'any 1925 (2.1) per a estudiar les transicions ferro-antiferromagnètica. De fet, existeixen nombrosos sistemes, que experimenten una transició de fase 1 que es poden modelitzar (de forma més o menys exacta) de la manera descrita, proporcionant una base teòrica unificada per a entendre una gran varietat de fenòmens. La importància del model d' Ising radica, en part, en la seva relativa simplicitat, però també en l'informació física que porta, ja que malgrat que representa una dràstica simplificació d'un sistema real, conté els fets essencials associats amb la propagació de l'ordre de llarg abast en el sistema, permetent l'aparició d'una transició de fase com a resultat d'un fenomen cooperatiu.

En al cas d'un aliatge binari, format per dues espècies AB, estem interessats en conèixer la distribució

dels dos tipus d'atòms en els llocs de la xarxa. Per això descriurem la configuració del sistema definint un conjunt de variables (2.2,2.3) $\{C_i\}$, $i=1, \dots, N$, de manera que:

$$C_i = \begin{cases} +1 & \text{si "i" és ocupat per un B} \\ 0 & \text{si "i" és ocupat per un A} \end{cases} \quad [1]$$

en el supost de que la xarxa és perfecta.

Per tant, una configuració del sistema vindrà determinada pel conjunt $\{C_i\}$ i l'energia corresponent sera :

$$E = E_{AA} N_{AA}^{(1)} + E_{BB} N_{BB}^{(1)} + E_{AB} N_{AB}^{(1)} \quad [2]$$

on $N_{ij}^{(1)}$ ($i, j=A, B$) és el nombre de parelles de primers veïns del tipus "ij" i E_{ij} l'interacció corresponent. En funció de les variables d'ocupació [1], [2] pren la forma :

$$E = \sum_{\langle i, j \rangle}^{(*)} \left[C_i C_j E_{BB} + (1-C_i)(1-C_j) E_{AA} + E_{AB} \left(C_i (1-C_j) + C_j (1-C_i) \right) \right] \quad [3]$$

La suma s'extent a tots els llocs de la xarxa "i" i a tots els "j" primers veïns de cada "i", amb la restricció (*), que implica :

$$\sum_{i=1}^N C_i = N \bar{c} = \text{const} \quad [4]$$

on \bar{c} és la composició mitjana de l'aliatge.

A continuació definim el següent conjunt de variables

$\{S_i\}$, tals que :

$$S_i = 1 - 2C_i \begin{cases} -1 & \text{si } C_i = 1 \\ +1 & \text{si } C_i = 0 \end{cases} \quad [5]$$

i les anomenarem variables de pseudospin .

En funció d'aquestes noves variables $\{S_i\}$, [3] pren la forma :

$$H = E_0 - J \sum_{\langle i, j \rangle}^{(*)} S_i S_j - h \sum_i^{(*)} S_i \quad [6]$$

amb :

$$\sum_{i=1}^N S_i = \text{const} \quad [7a]$$

$$E_0 = \frac{Nz}{4} (E_{AA} + E_{BB} + 2E_{AB}) \quad [7b]$$

$$h = \frac{z}{2} (E_{BB} - E_{AA}) \quad [7c]$$

$$J = -\frac{1}{4} (E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}) \quad [7d]$$

A partir de la funció de partició $Z = \sum_{\{S_i\}}^{(*)} e^{-H/k_B T}$ ((*) fa referència a la restricció [7a]), i de l'expressió [6], podem obtenir totes les propietats termodinàmiques d'interès del sistema .

Tenint en compte la restricció [7a] en el càlcul de la funció Z , pot ser més convenient de treballar en la col·lectivitat Gran Canònica on el nombre de partícules no és constant. En aquest cas es fixa el potencial químic com una variable independent. Mitjançant la següent transformada de Legendre :

$$\bar{H} = H - \mu N_A \quad [8]$$

escrivim :

$$\bar{H} = E'_0 - J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \bar{h} \sum_i S_i \quad [9]$$

amb :

$$\bar{h} = \frac{z}{2} (E_{BB} - E_{AA} + \mu)$$

i les propietats d'equilibri es podran obtenir si podem calcular la funció de partició Gran Canònica :

$$Z_{GC}(\mu, N_A, T) = \sum_{N_A=0}^N \left(e^{\mu/k_B T} \right)^{N_A} \sum_{\{S_i\}}^{(*)} e^{-H/k_B T} = \quad [10]$$

$$= \sum_{\{S_i\}} e^{-\bar{H}/k_B T}$$

on ara la suma sobre $\{S_i\}$ es fa sense cap restricció, després d'haver redefinit $\bar{h} = h + \mu$.

En relació a l'equació [9] cal destacar :

1.- El terme E'_0 pot contenir la contribució a l'energia total de tots els graus de llibertat no considerats explícitament en el model : contribució electrònica, vibracions de la xarxa,

2.- Notis que amb la definició de les variables d'ocupació [1], implícitament estem imposant una xarxa perfecta. No es contempla l'existència de cap tipus de defectes, que normalment existeixen en una xarxa real : vacants, dislocacions,

3.- Les energies d'interacció E_{ij} , que hem suposat independents de la concentració i de la temperatura,, són paràmetres del model que caldria obtenir al comparar

els resultats amb dades experimentals.

Finalment, direm que en el conjunt Gran Canònic existeix un isomorfisme perfecte entre l'hamiltonià d'un aliatge binari i l'hamiltonià d'Ising per a un sistema de spins en el si d'un camp magnètic extern :

$$H_I = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h_I \sum_i \sigma_i \quad [11]$$

Mitjançant una adequada identificació de les variables es pot veure que la funció de partició canònica, en aquest cas, $Z^I = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-H_I/k_B T}$ és equivalent a la funció de partició Gran Canònica d'un aliatge binari (2.4) [10]. Amb aquesta identificació, el camp extern, es relaciona amb el potencial químic. Treballar a concentració fixa és equivalent a considerar magnetització fixa. Això permet d'utilitzar tots els resultats coneguts previament a partir de [11] i aplicar-los al cas d'un aliatge binari. És sabut que [9] no té solució exacta (excepte en una i dues dimensions a camp extern nul) (2.5), no obstant, existeixen diferents aproximacions, mitjançant les quals es pot obtenir informació valuosa del model d'Ising : Aproximacions de Camp Mig, Mètode de Monte-Carlo, Expansions en sèrie, Grup de Renormalització.....etc.

En principi, el grup de renormalització és el mètode més potent, des del punt de vista teòric, mentre que el mètode de Monte-Carlo permet de dur a terme càlculs sovint molt satisfactoris. Respecte a les Aproximacions de Camp

Mig, proporcionen resultats exactes en sistemes amb forces d'interacció de llarg abast, però sols qualitatiu quan les forces són de curt abast. Els resultats bàsics que s'obtenen per $J > 0$, i per a $J < 0$ són :

a) $J > 0$: per sota d'una certa temperatura T_c , l'estat d'equilibri correspon a dues fases separades que coexisteixen, una d'elles és rica en el component A i l'altra en el B, mentre que per a $T > T_c$ l'estat d'equilibri correspon a una barreja dels dos components.

En la Fig.2.1 es representa la corba de coexistència en el pla concentració-temperatura (c-T). L'efecte del camp sobre aquest diagrama és trencar la simetria respecte de $\bar{c} = 0$. La corba puntejada (corba spinodal clàssica) separa la zona d'estats metastables de la d'estats inestables.

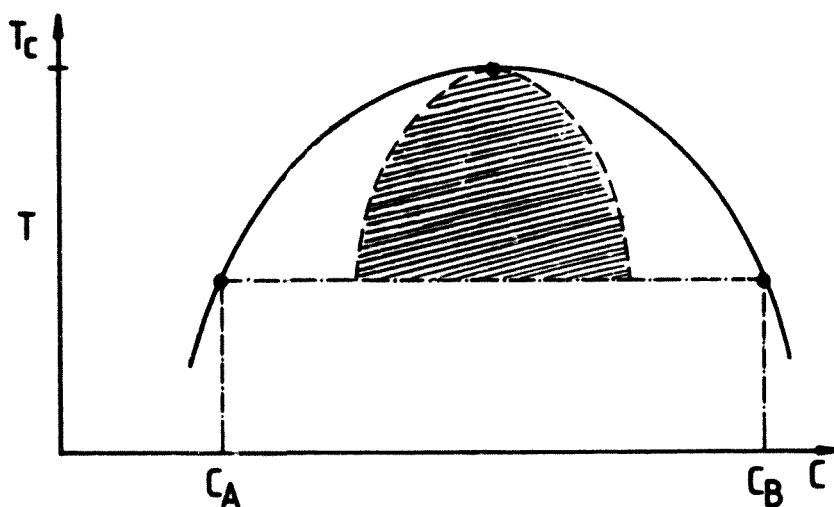


Fig.2.1.- Corba de coexistència (—) i corba spinodal (---) per a un sistema binari. La zona ratllada representa la zona d'estats inestables i la zona sense ratllar és la d'estats metastables.

Un aliatge de concentració determinada $\bar{c} = (N_A - N_B) / N$ refredat brusquement des de $T_2 > T_c$ fins a $T_1 < T_c$, es

descomposa en dues fases "1" i "2". La fase "1", rica en el component B de concentració C_B i la "2" rica en A de C_A . Aquest procés s'anomena separació de fases (o descomposició espinodal). El paràmetre d'ordre de la transició és la concentració, que com hem vist, està sotmès a un principi de conservació. Alguns exemples d'aliatges que experimenten una separació de fases són : Al-Zn, Cu-Ti, Ni-Si, Au-Pt,.....

b) $J < 0$: Per a temperatures superiors a una certa T_c , els àtoms s'ordenen a l'atzar sobre els llocs de la xarxa, però per sota de T_c es trenca la simetria i cada tipus d'àtom tendeix a ocupar uns llocs determinats de la xarxa de tal manera que cada àtom té tendència a envoltar-se, tant com sigui possible, d'àtoms de l'espècie contrària. En aquest cas es divideix la xarxa en subxarxes on tendeixen a situar-se els diferents tipus d'àtoms. L'exemple més senzill és el corresponent al llautó - β que té una estructura b.c.c. La seva cel.la unitat (de paràmetre a_0) es pot dividir en dues subxarxes α i β , tal i com indica la Fig.2.2.

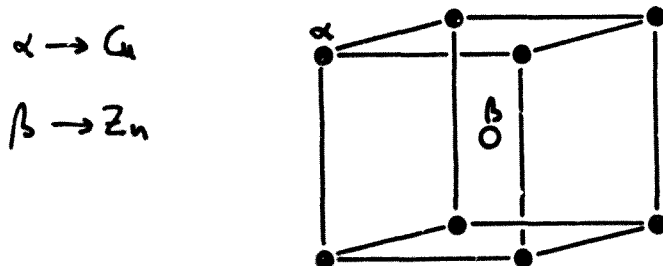


Fig.2.2- Cel.la unitat del llautó - β ordenat, segons dues subxarxes diferents α i β .

Per a $T > T_c$, tant els àtoms de Cu com els de Zn ocupen amb igual preferència les dues subxarxes, mentre que per a $T < T_c$ (T_c depèn de la composició de l'aliatge) els àtoms de Cu s'ordenen en la subxarxa " α " i els de Zn en la " β ".

En aquest cas la concentració \bar{c} segueix éssent constant, però ja no és el paràmetre d'ordre adequat per a descriure la transició. És convenient de definir el següent paràmetre d'ordre :

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (-1)^i S_i \quad [12]$$

Notis que, en aquest cas S no és un paràmetre d'ordre conservat, (canvia per intercanvis d'àtoms entre les dues subxarxes) i que $T_c = T_c(\bar{c})$ és la temperatura a la qual S s'anul·la. Aquesta transició s'anomena ordre-desordre, i es presenta en sistemes tals com : Au-Cd, Mg-Cd, Cu-Zn, Au-Cu,.....etc. A la Figura 2.3. es

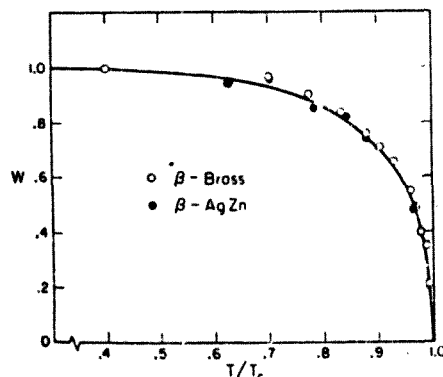


Fig.2.3.- Variació del paràmetre d'ordre de llarg abast dels aliatges β -Cu-Zn i β -Ag-Zn en funció de la temperatura per a $\bar{c} = 1/2$ (2.27).

mostra la variació del paràmetre d'ordre en funció de la temperatura, en el cas dels aliatges binaris d'estructura b.c.c. β -Cu-Zn i β -Ag-Zn.

A la Figura 2.4. es pot observar quin és resultat que s'obté per a la densitat d'energia lliure d'equilibri en funció de la concentració, per a una temperatura $T_2 < T_c$.

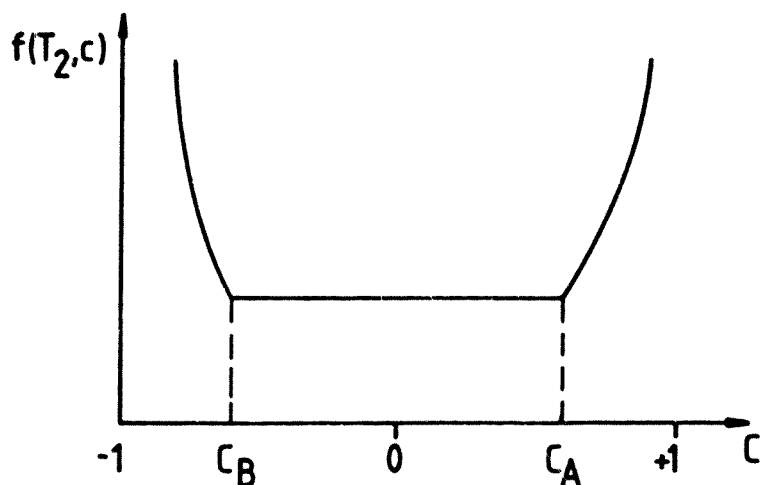


Fig.2.4 - Energia lliure d'equilibri en funció de la concentració a una temperatura $T_2 < T_c$.

Resumint, en el model d'Ising, es poden considerar, quatre situacions diferents, segons el signe de J i segons que hi hagi o no llei de conservació per al paràmetre d'ordre i per a les partícules (2.6, 2.7):

1.- $J > 0$ i $\bar{c} = \text{cnst}$: correspon a una separació de fases. El paràmetre d'ordre de la transició és la concentració.

2.- $J > 0$ i $\bar{c} \neq \text{cnst}$: correspon a un sistema

de spins amb interacció ferromagnètica . El paràmetre d'ordre de la transició és també la concentració (o magnetització).

3.- $J < 0$ i $\bar{c} = \text{cnst}$: correspon a una transició ordre-desordre. El paràmetre d'ordre és [12] S , que no és conserva.

4.- $J < 0$ i $\bar{c} \neq \text{cnst}$: correspon a un sistema de spins amb interacció antiferromagnètica. El paràmetre d'ordre és l'imanació de cada subxarxa [12] .

En qualsevol d'aquests casos , una variació brusca del camp extern (o del potencial químic) o de la temperatura, provoca un procés de relaxació a un estat final d'equilibri des d'un estat inicial inestable o metastable. Si l'estat inicial i l'estat final (d'equilibri) pertanyen a fases diferents, aleshores el procés de relaxació inclou a més una transició de fase. Un exemple típic , en el cas d'un aliatge binari que experimenta una transició ordre-desordre, correspondria a disminuir bruscament la temperatura des de T_i fins a T_f ($< T_c$) . El sistema es relaxaria fins assolir el valor del paràmetre d'ordre d'equilibri a la temperatura T_f . Si $T_i > T_c$, el procés comporta l'aparició i creixent de dominis ordenats fins assolir l'equilibri.

Si hom estés interessat en estudiar aquest procés dinàmic de relaxació des d'un estat inicial de no-equilibri fins a un estat final d'equilibri o fins i tot en estudiar la dinàmica de fluctuacions d'un estat d'equilibri, necessitaria d'un model cinètic, ja

que d'Ising no té dinàmica en si mateix.

A continuació , partint de la formulació microscòpica del model d'Ising connectarem amb els models de Camp Mig , en la manera habitual, menyspreant les fluctuacions del sistema.

2.-APROXIMACIÓ DE CAMP MIG DEL MODEL D'ISING.

Els models de Camp Mig han representat un paper molt important en la comprensió del les Transicions de Fase . Actualment, a l'hora de resoldre certs problemes, relativament complicats, són encara l'única eina possible.

Malgrat la cruesa de l'aproximació que comporten, i que a vegades els resultats que s'extrauen no són del tot exactes , els models de Camp Mig segueixen ocupant un lloc destacat dins de la Mecànica Estadística.

Com veurem, el model d'Ising és un punt de partida molt apropiat per a extraure els fets essencials inherents a l'aproximació.

2.1.-Aproximació d'Ordre Zero del model d'Ising

Partim de l'hamiltonià [9] :

$$\bar{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i$$

que escriurem en la forma :

$$\bar{H} = - \sum_i \left(J \sum_j S_j + \bar{h} \right) S_i \quad [12]$$

substituïm ara S_j per $\langle S_j \rangle$ per a tot valor de j , [13]

$$\langle S_j \rangle = \langle S \rangle$$

i s'obté :

$$\bar{H} = - \sum_i \left(\frac{1}{2} z J \langle S \rangle + \bar{h} \right) S_i = - \sum_i H_i \quad [14]$$

amb :

$$H_i = \left(\frac{1}{2} z J \langle S \rangle + \bar{h} \right) S_i = H_{ef} S_i$$

El factor $1/2$ s'introdueix a fi de no considerar en la suma total dues vegades les interaccions de parelles de primers veïns. Finalment s'obté :

$$H_0 = H_{ef} \sum_i S_i \quad [15]$$

Hem reemplaçat el problema inicial d' N cossos interactuant entre si, pel d' N cossos isolats situats cadascun en el si d'un camp efectiu, que conté els efectes dels altres spins $\left(\frac{1}{2} z J \langle S \rangle \right)$ i el d'un possible camp extern (\bar{h}) (2.1, 2.8, 2.9) .

La idea bàsica de tota teoria de Camp Mig és de proporcionar el comportament crític d'un sistema mitjançant la introducció d'un camp mig intern d'intensitat adequada, que depèn de la configuració del sistema . L'aproximació d'ordre zero , és la més senzilla que pot posar de manifest la importància, que en una transició de fase, juguen les interaccions (que en [15] se suposen de llarg abast) entre els constituents del sistema. Les teories de Camp Mig han estat el punt de partida en la comprensió de transicions de fase en sistemes tant diferents com : fluids

(Van der Waals), sistemes magnètics (Camp Molecular de Weiss), Dissolucions Sòlides (Bragg-Williams),.....

Si bé lluny del punt crític, els resultats són força correctes, aquestes teories no donen el comportament exacte a l'atansar-se al punt de transició. L'explicació està en que no es tenen en compte les fluctuacions del sistema, les quals transporten l'interacció. La teoria no contempla que les correlacions, en el punt de transició esdevenen de llarg abast (encara que les interaccions siguin de curt abast), jugant un paper crucial en T_c , on les propietats col·lectives són molt importants.

Els resultats que s'obtenen s'esquemmatitzen globalment en la figura 2.5.

En les teories de Camp Mig, els exponents crítics, que, en general, caracteritzen quantitativament l'apropament al punt crític de certes magnituds termodinàmiques, són els anomenats exponents clàssics (2.7):

$$\begin{array}{lll} \text{Calor específica} & : & \sim (T_c - T)^{-\alpha} \quad \alpha = 0 \\ \text{Paràmetre d'ordre} & : & \sim (T_c - T)^\beta \quad \beta = 1/2 \\ \text{Susceptibilitat} & : & \sim (T_c - T)^{-\gamma} \quad \gamma = 1 \end{array}$$

- $\alpha = 0$ està relacionat amb la discontinuïtat que la teoria prediu per a la calor específica, mentre que experimentalment s'observa una divergència caracteritzada per un exponent $\alpha \sim 0,1$.
- $\gamma = 1$ està relacionat amb una divergència de la susceptibilitat, relativa al paràmetre d'ordre, en el punt de transició. Experimentalment $\gamma \sim 1,2$.

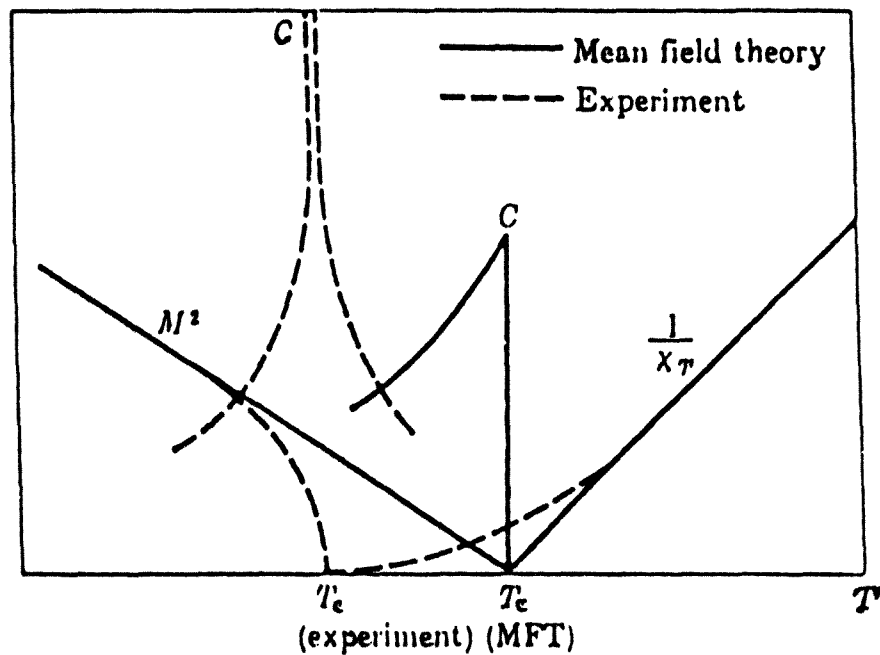


Fig.2.5- Comportament prop del punt crític de la calor específica (C), paràmetre d'ordre (M^2) i inversa de la susceptibilitat associada al paràmetre d'ordre (χ_T^{-1}), segons una teoria de Camp Mig (—). La línia puntejada correspon al comportament observat experimentalment. Com es pot veure, la teoria falla quantitativament en utansar-se al punt crític.

- $\beta = 1/2$ està relacionat amb el comportament lineal que presenta el quadrat del paràmetre d'ordre prop del punt de transició. Experimentalment $\beta \sim 0,3, 0,4$.

Aquests exponents, apareixen en qualsevol teoria

que no contempli explícitament les fluctuacions del sistema.

Es remarcable que els valors que s'obtenen experimentalment d'aquests exponents, són molt similars fins i tot per a sistemes força diferents, però com hem dit difereixen dels valors clàssics obtinguts a través de les aproximacions de Camp Mig (2.10).

2.2.-Aproximació de Primer Ordre del Model d'Ising

L'aproximació de primer ordre del model d'Ising, o aproximació de Bethe, tracta d'una manera més acurada l'interacció d'una partícula donada amb els seus primers veïns. Si S_0 , és el centre d'un grup format per un àtom i els seus z primers veïns, a l'hora d'escriure l'hamiltonià, aquesta interacció es considera explícitament mentre que l'interacció dels z primers veïns de amb la resta del sistema se substitueix per una camp efectiu H'_{ef} .

$$\begin{aligned}
 H_1 &= -\bar{h} S_0 - (\bar{h} + H'_{ef}) \sum_{j=1}^z S_j - J \sum_{j=1}^z S_0 S_j = \\
 &= -\bar{h} S_0 - \left[(\bar{h} + H'_{ef}) - JS_0 \right] \sum_{j=1}^z S_j
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

H'_{ef} es determina per la condició d'autoconsistència, segons la qual $\langle S_0 \rangle$ ha de ser igual al valor $\langle S_j \rangle$ dels z primers veïns.

Aquesta aproximació, és de fet la primera correcció

natural d'ordre superior a l'aproximació descrita en l'apartat anterior. Si bé els resultats que s'obtenen són més correctes, quantitativament parlant, són encara incorrectes, donat que si bé s'introdueixen les correlacions (de forma aproximada) , aquestes no reproduïxen el comportament crític .

3.-TEORIA DE LANDAU (2.8,2.10,2.11,2.12,2.13)

En aquesta revisió, la Teoria de Landau, requereix un punt i a part ,per tot el que ha representat en el desenvolupament i comprensió de les transicions de fase.

Es tracta d'una teoria fenomenològica, que no té per tant cap fonament microscòpic .Els seus punts de partida es basen en :

- Conceptes Termodinàmics
- Teoria de Grups (consideracions sobre la simetria del sistema)

Permet d'interpretar les característiques -observables experimentalment- més notables de les transicions de fase, amb uns resultats que essencialment corresponen als de Camp Mig.

Històricament ,aquesta teoria introdueix per primera vegada el concepte de paràmetre d'ordre com una magnitud lligada al canvi de simetria que té lloc en el punt de transició. Posteriorment, aquest concepte ha estat llargament utilitzat i generalitzat per a estudis

de transicions en equilibri i fora de l'equilibri.

3.1.-Classificació de les Transicions de Fase

La primera temptativa de classificació, deguda a Ehrenfest, representa un primer esforç de síntesi dins de la gran varietat de sistemes on s'observa l'existència de transicions de fase. Partint de resultats experimentals sobre calors específics obtinguts per W. H. Keeson (1932), Ehrenfest (1933) (2.14) proposa la següent classificació :

- 1.- Transicions de Primer Ordre : són aquelles que van acompanyades de discontinuïtats en magnituds tals com l'entropia, volum,....., relacionades amb les primeres derivades del potencial termodinàmic $G = U - TS + PV$.
- 2.- Transicions de Segon Ordre (i d'ordre superior) : són aquelles que van acompanyades de discontinuïtats en les derivades segones (i d'ordre superior) del potencial termodinàmic : calor específica, susceptibilitat,....., mentre que les derivades primeres són contínues.

La teoria d'Ehrenfest no presenta avui dia més interès que un interès històric.

Una idea més fecunda fou introduïda posteriorment per Landau (2.11), el qual remarca que les transicions de fase que no porten associada una calor latent de transformació, es caracteritzen per :

- a) Variació contínua dels potencials termodinàmics en el punt de transició.

b) Canvi discontinu de la simetria en el punt de transició.

c) Variació contínua del paràmetre d'ordre en el punt de transició .

D'acord amb la teoria de Landau, en transicions d'aquestes característiques , les fases es distingeixen per la seva simetria i contràriament al cas de les transicions de primer ordre (en el sentit d'Ehrenfest), no és possible d'observar les dues fases simultàniament en coexistència. En aquest cas hi ha un pas continu d'una fase a l'altra, éssent les dues fases idèntiques en el punt de transició. Parlant en termes de Teoria de Grups, això implica que si G_1 és el grup de simetria de la fase ordenada ($T < T_c$), i G_0 el corresponent a la fase desordenada ($T > T_c$), una condició necessària , però no suficient, per tal que una transició sigui de segon ordre o continua és :

$$G_1 \subset G_0$$

mentre que el punt de transició conté els elements de les dues fases.

Si no hi ha cap relació entre G_0 i G_1 , la transició és de primer ordre , mentre que si $G_0 = G_1$, la transició tant pot ser de primer com de segon ordre.

Landau associa al canvi de simetria en les transicions contínues un paràmetre d'ordre que reflecteix el canvi de simetria que té lloc en el punt de transició. Aquesta magnitud física de caracter intensiu, és tal que verifica :

$$\eta = 0 \quad \text{per a } T \geq T_c$$

$$\eta \neq 0 \quad \text{per a } T < T_c$$

Un cas molt il·lustratiu és el del llautó- β , que experimenta una transició ordre-desordre i per al qual el paràmetre d'ordre es pot identificar fàcilment. Com ja hem vist anteriorment (Fig.2.2), la fase desordenada correspon a una estructura b.c.c. , mentre que la fase ordenada correspon a dues subestructures cúbiques simples interpenetrades (subxarxa α i subxarxa β). La fase ordenada, per a la qual el grau d'ordenació no és nul, és menys simètrica que la fase desordenada. Les dues subxarxes cúbiques simples interpenetrades , equivalents en la fase desordenada , deixen de ser-ho en el punt de transició, constituint una subestructura que es pot detectar experimentalment (per exemple , mitjançant difracció de raigs-X) i que desapareix a la temperatura T_c . El canvi de simetria correspon a la pèrdua de certes operacions de simetria (les operacions de translació disminueixen).

Malgrat que la teoria de Landau fou inicialment introduïda per a transicions de segon ordre (o contínues), és també extensible a certes transicions de primer ordre, per a les quals es pot definir un paràmetre d'ordre. Tal és el cas del Titanat de Bari per al qual el paràmetre d'ordre és la polarització (2.12). Les simetries de les dues fases són diferents però en canvi , en aquest cas, el pas de l'una

a l'altra no té lloc per pèrdua de certs elements de simetria, com és el cas del β -Cu-Zn.

La noció de paràmetre d'ordre i les relacions de simetria entre fases, permet una nova classificació:

- Transicions per a les quals no es pot definir un paràmetre d'ordre i tals que els grups de simetria de les dues fases G_1 i G_0 no verifiquen estrictament la condició $G_1 \subset G_0$. Aquestes transicions són totes de primer ordre.

- Transicions amb paràmetre d'ordre per a les quals el grup de simetria de la fase menys simètrica és un subgrup de la fase més simètrica. Si el paràmetre d'ordre és discontinu en el punt de transició, la transició és de primer ordre, si, al contrari, el paràmetre d'ordre és continu en aquest punt, la transició és de segon ordre.

3.2.-Hipòtesis de Landau

Es refereixen a la forma que pot tenir el potencial termodinàmic en el punt de transició :

1.- Prop de T_c , existeix una energia lliure $G(T, P, \eta)$, funció de paràmetres intensius i del paràmetre d'ordre η . Aquesta és una funció variacional en el sentit de que l'equilibri correspon al valor del paràmetre d'ordre per al qual la funció té un mínim.

a T i P fixats :

$$\frac{\partial G(T, P, \eta)}{\partial \eta} = 0 \quad \frac{\partial^2 G(T, P, \eta)}{\partial \eta^2} = 0 \quad [17]$$

Si η_0 és el valor d'equilibri a T i P del paràmetre d'ordre, $G(T, P, \eta_0)$ és l'energia lliure termodinàmica.

2.- La continuïtat a través de T_c , s'expressa matemàticament pel fet que prop de T_c , η pren valors molt petits. Suposant que $G(T, P, \eta)$ és analítica en T_c (no es té en compte que en el punt de transició G presenta una singularitat), G es pot desenvolupar en sèrie de potències del paràmetre d'ordre al voltant del punt de transició :

$$G(T, P, \eta) = G^0(T, P) + \alpha \eta + \frac{1}{2} A \eta^2 + \frac{1}{3} B \eta^3 + \frac{1}{4} C \eta^4 + \dots [18]$$

on α , A, B i C són funcions contínues de T i P i $G^0(T, P)$ és el valor de $G(T, P, \eta)$ per a $\eta = 0$.

En cas de que el sistema sigui invariant sota el canvi $\eta \rightarrow -\eta$, tots els coeficients de potències ímparelles del paràmetre d'ordre en el desenvolupament [18], són nuls.

3.3.-Consideracions sobre els Coeficients

A) Transició de Segon Ordre.

- Coeficient α :

Si $\eta = 0$ ha de ser un extrem de $G(T, P, \eta)$, $\alpha = 0$

independentment del valor dels altres coeficients.

- Coeficient A :

Donat que per a $T > T_c$, $\eta = 0$ ha de ser un mínim estable de $G(T, p, \eta)$, s'haurà de verificar que :

$$\text{per a } T > T_c, A > 0$$

D'altra banda, per a $T < T_c$, el valor de η que minimitza $G(T, p, \eta)$ ha de ser diferent de zero, mentre que per a

$\eta = 0$, G ha de presentar un màxim. Per tant :

$$\text{per a } T < T_c, A < 0$$

A més a més, en una transició de segon ordre, T_c és la temperatura a partir de la qual la fase ordenada esdevé inestable en relació a la fase desordenada. A fi que

η creixi contínuament a partir del valor $\eta = 0$, quan T disminueix per sota de T_c , s'haurà de verificar que :

$$\text{per a } T = T_c, A = 0$$

Donat que en la teoria de Landau els coeficients del desenvolupament no presenten singularitats, habitualment s'escriu :

$$\begin{aligned} A(p, T) &= a(p) (T - T_c) \\ B(p, T) &= B(p) \\ &\vdots \end{aligned} \quad \text{amb } a(p) > 0$$

Normalment es treballa a pressió constant i no s'explicita la dependència dels coeficients an la pressió.

$a > 0$ i $C > 0$ són les condicions necessàries per a una transició de segon ordre quan la resta dels coeficients són nuls. Cal notar que, aquestes condicions s'obtenen simplement de consideracions sobre l'estabilitat

de la fase $\eta=0$ per a $T > T_c$, i de l'hipòtesi d'analicitat dels coeficients. En aquest cas, el desenvolupament més simple que satisfà aquesta condició és del tipus :

$$G(T, \eta) = G^{\circ}(T) + \frac{1}{2} a (T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{4} C \eta^4 \quad [19]$$

B) Transicions de Primer Ordre

Una anàlisi similar permet de veure que, per a una transició de primer ordre, el desenvolupament més simple de tipus [18] és de la forma :

$$G(T, \eta) = G^{\circ}(T) + \frac{1}{2} a (T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{3} B \eta^3 + \frac{1}{4} C \eta^4 \quad [20]$$

amb : $a > 0$, $B < 0$ i $C > 0$

En el cas en que el sistema presenti simetria respecte al canvi $\eta \rightarrow -\eta$, aleshores el desenvolupament que dóna compte de les propietats essencials d'aquest tipus de transicions és del tipus :

$$G(T, \eta) = G^{\circ}(T) + \frac{1}{2} a (T - T_c) \eta^2 + \frac{1}{4} C \eta^4 + \frac{1}{6} D \eta^6 \quad [21]$$

amb : $a > 0$, $C < 0$ i $D > 0$

3.4.- Resultats

Com ja hem vist, Landau suposa que l'energia lliure

és una funció analítica del paràmetre d'ordre i de la temperatura en el punt de transició. En el cas de transicions contínues aquesta hipòtesi, necessàriament implica que prop del punt crític el paràmetre d'ordre tendeix a zero com $(T_c - T)^{1/2}$. Això suposa una discontinuïtat en la calor específica i una divergència del tipus $|T_c - T|^{-1}$ per a la susceptibilitat relativa al paràmetre d'ordre en T_c . Es a dir, els exponents que es deriven de la teoria de Landau, són idèntics als de Camp Mig. Això era d'esperar car la teoria de Landau no contempla les fluctuacions del sistema. D'altra banda, l'existència d'un paràmetre d'ordre juntament amb l'hipòtesi d'analiticitat del potencial termodinàmic, implica que en el punt T_c , o bé l'entropia és discontinua si el paràmetre d'ordre és discontinu, o bé ho és la calor específica si el paràmetre d'ordre és continu.

L'aparició de la teoria de Landau, posa fi a un període de temptatives que va començar després dels treballs de Pierre Curie (1908). Si bé no permet de clarificar els mecanismes propis de la transició, interpreta de forma senzilla, dins del marc d'una teoria fenomenològica, certs resultats experimentals.

3.5.-Fluctuacions en la Teoria de Landau

Els resultats exposats fins aquí, s'obtenen partint d'un sistema homogèni en equilibri sense fluctuacions.

No obstant, es presenta una incongruència, en el sentit que una divergència de la susceptibilitat, forçosament ha de portar a una divergència de la longitud de correlació. D'alguna manera, això vol dir que les fluctuacions juguen un paper molt important, al menys prop de T_c , i que, de fet, caldria considerar-les explícitament

La generalització de la teoria de Landau, que inclou explícitament les fluctuacions, es coneix amb el nom de Teoria de Ginzburg-Landau (2.15). Parteix d'un funcional d'energia lliure del tipus :

$$G(\eta(\underline{r})) = \int d\underline{r} \left(g(\eta(\underline{r})) + \frac{1}{2} \kappa_\eta |\nabla \eta(\underline{r})|^2 \right) \quad [22]$$

se suposa ara que el paràmetre d'ordre $\eta(\underline{r})$ és una funció de la posició, el terme $\frac{1}{2} \kappa_\eta |\nabla \eta(\underline{r})|^2$ dona compte de les inhomogeneïtats espacials i el terme $g(\eta(\underline{r}))$ és de la forma [18].

La teoria de Landau en la seva versió [22] s'utilitza extensament en l'estudi de fenòmens crítics així com en l'estudi de sistemes tan en situacions de no-equilibri. Representa, com veurem més endavant, un punt de partida de molts models cinètics que estudien processos de relaxació a un estat final d'equilibri, des d'un estat inicial inestable o metastable (2.2, 2.3, 2.6).

4.-TÈCNiques DE SIMULACIÓ PER ORDINADOR (2.16,2.17)

La simulació per ordinador, representa actualment una nova dimensió dins del camp de la recerca científica, jugant un paper tant important com l'experiència o la teoria

Mentre la Física experimental, està interessada en obtenir informació directa i objectiva sobre els processos, la Física teòrica té com a objectiu explicar els resultats mitjançant el desenvolupament de models, més o menys idealitzats, dins del marc d'una formulació matemàtica adequada que normalment fa que la seva anàlisi sigui molt complicada. Habitualment, a fi d'obtenir conclusions, hom es veu forçat d'introduir certes simplificacions. El resultat final és que la validesa de la comparació entre la predicció teòrica i el resultat experimental és sovint questionable, ja sigui com a conseqüència de l'incertitud en la mesura experimental ja sigui per la simplicitat de la solució teòrica final. Això fa que existeixin en la literatura mesures sense interpretar i al mateix temps serioses limitacions fonamentals a l'hora de dur a terme les mesures proposades per un model teòric d'interés per a l'estudi d'un fenomen determinat.

Les simulacions per ordinador tenen un gran valor en aquelles situacions en que existeix una desconexió entre les

mesures experimentals i les prediccions teòriques. En aquest sentit, representen una manera de superar el buit que aquesta situació comporta en el progrés posterior d'un problema determinat. Les no-linealitats, la falta de simetria així com l'existència d'un gran nombre de graus de llibertat... , que són grans obstacles en qualsevol formulació analítica, poden ser tractats d'una manera més accessible mitjançant una simulació per ordinador. Els resultats obtinguts poden servir de guia per als desenvolupaments teòrics i fins i tot suplir l'experiència directa en aquells casos en que sigui difícil d'obtenir.

El punt de partida per a qualsevol experiència física per ordinador, és la definició d'un model més o menys idealitzat del sistema d'interés. La descripció matemàtica del model vindrà donada per les lleis físiques que l'han de governar, per condicions periòdiques de contorn i condicions inicials, que s'expressen mitjançant algorismes numèrics. La seqüència d'instruccions que constitueix el procediment numèric a seguir defineix el programa de càlcul, el qual quan s'implementa en l'ordinador, simula l'evolució del sistema físic particular donant lloc a allò que denominem l'experiència per ordinador o simplement l'experiència.

4.1.-Les Transicions de Fase i la Simulació Numèrica

Com ja hem vist, les transicions de fase es caracteritzen per canvis bruscos, discontinuïtats i grans fluctuacions. És conegut que aquest comportament singular és conseqüència d'un fenomen cooperatiu intimament relacionat amb les interaccions entre els constituents microscòpics del sistema. El nombre d'aquests constituents és de l'ordre de $\sim 10^{23}$ i cada un d'ells pot tenir diversos graus de llibertat. És per tant obvi que una descripció teòrica que parteixi d'una descripció microscòpica és força complicada. En qualsevol cas la base teòrica de partida la proporciona la Mecànica Estadística, mitjançant un conjunt de regles que connecten matemàticament la descripció microscòpica amb la descripció macroscòpica (Termodinàmica) d'un sistema físic, en el supòsit que les lleis fonamentals que governen les interaccions entre els constituents són conegudes. El resultat són relacions matemàtiques que involucren integrals multi-dimensionals, sovint difícils de resoldre analíticament. És en aquest punt on les simulacions per ordinador representen una eina molt valuosa en el desenvolupament d'aquest tipus de problemes.

Existixen dos grans grups de tècniques de simulació llargament utilitzades en l'estudi de transicions de fase :

- Dinàmica Molecular : s'estudia l'evolució temporal

determinista d'un sistema de partícules, mitjançant l'integració numèrica de les equacions de Newton del moviment (2.18,2.19,2.20).

- Mètode de Monte Carlo : S'introdueixen elements estocàstics que faciliten l'avaluació de les equacions fonamentals de la Mecànica Estadística (2.21,2.22,2.23).

4.2.-Descripció del Mètode de Monte Carlo

Conjunt Canònic

Partim d'un sistema format per N partícules en un volum V a la temperatura T.

Descrivim cada partícula "i", per un conjunt de variables dinàmiques $\{\alpha_i\}$, de manera que contingin tots els graus de llibertat. De tota manera, la tria depèn en últim cas del model emprat i del sistema particular que es vol descriure. El conjunt $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ constitueix un punt $\bar{\alpha}$ de l'espai de les fases del sistema, mentre que $\{\bar{\alpha}\}$ representa tots els possibles microstats del sistema. Les propietats del sistema vindran determinades per l'hamiltonià $H(\bar{\alpha})$. A cada microstat $\bar{\alpha}$ se li associa una probabilitat $p(\bar{\alpha})$, donada per (2.1):

$$p(\bar{\alpha}) = \frac{e^{-H(\bar{\alpha})/k_B T}}{Z} \quad [23]$$

amb :

$$Z = \int_{\{\bar{\Omega}\}} e^{-H(\bar{\Omega})/k_B T} d\bar{\Omega} \quad [24]$$

Donada la distribució de probabilitat dels microstats [23], el valor termodinàmic d'una magnitud observable $f(\bar{\Omega})$ s'obté com :

$$\langle f \rangle = \int_{\{\bar{\Omega}\}} f(\bar{\Omega}) p(\bar{\Omega}) d\bar{\Omega} \quad [25]$$

Aquesta equació, constitueix la connexió formal entre el punt de vista microscòpic i el macroscòpic.

Suposem que els α_i prenen només valors discrets. En aquest cas, l'espai de les fases serà també discret ($\{\bar{\Omega}_i, i=1, \dots\}$). Això equival a fer una divisió de l'espai en cel·les. L'equació [25] pren la forma :

$$\langle f \rangle = \sum_i f(\bar{\Omega}_i) p(\bar{\Omega}_i) \quad [26]$$

que no és possible de tractar analíticament.

És en aquest punt on s'introdueixen elements estocàstics en la formulació.

El procediment numèric més simple per a tractar aquest problema, correspon a escollir uniformement a l'atzar un conjunt de punts en l'espai de les fases. Aquest procediment és altament ineficaç ja que el terme $e^{-H(\bar{\Omega})/k_B T}$ varia molt (alguns ordres de magnitud).

El Mètode de Monte Carlo introduït per Metropolis i

collaboradors (2.19) representa un algorisme que selecciona un conjunt finit de punts $\{\bar{\Omega}_i\}_{i=1, \dots, N}$ a l'espai de les fases, amb una probabilitat $P(\bar{\Omega}_i)$ de manera que :

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N f(\bar{\Omega}_i) P^{-1}(\bar{\Omega}_i) e^{-H(\bar{\Omega}_i)/k_B T}}{\sum_{i=1}^N P^{-1}(\bar{\Omega}_i) e^{-H(\bar{\Omega}_i)/k_B T}} \quad [27]$$

La possibilitat més senzilla consisteix en pendre :

$$P(\bar{\Omega}_i) = P_{eq}(\bar{\Omega}_i) \propto e^{-H(\bar{\Omega}_i)/k_B T}$$

aleshores resulta :

$$\langle f \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N f(\bar{\Omega}_i) \quad [28]$$

Es possible de construir una seqüència aleatoria de punts $\{\bar{\Omega}_i\}$ en l'espai de les fases, mitjançant un procés de Markov, tal que $P(\bar{\Omega}_i)$ tendeixi a $P_{eq}(\bar{\Omega}_i)$ per a tot i , quan $M \rightarrow \infty$.

A fi que el procés de Markov verifiqui realment la condició anterior, és suficient d'imposar la condició de balanç detallat :

$$P_{eq}(\bar{\Omega}_i) W(\bar{\Omega}_i \rightarrow \bar{\Omega}_j) = P_{eq}(\bar{\Omega}_j) W(\bar{\Omega}_j \rightarrow \bar{\Omega}_i) \quad [29]$$

que significa que a l'equilibri, dues configuracions del sistema $\bar{\Omega}_i$ i $\bar{\Omega}_j$, s'equilibren independentment de les altres.

$W(\bar{\Omega}_i \rightarrow \bar{\Omega}_j)$ és la probabilitat de transició que

governa la dinàmica del sistema i tan sols està restringida per la condició :

$$\frac{w(\bar{\omega}_i \rightarrow \bar{\omega}_j)}{w(\bar{\omega}_j \rightarrow \bar{\omega}_i)} = e^{-\Delta H / k_B T} \quad [30]$$

amb : $\Delta H = H(\bar{\omega}_j) - H(\bar{\omega}_i)$

Cal fer notar que la definició completa del model queda explicitada en la forma de la probabilitat de transició, la qual, de tota manera, no queda univocament determinada per la condició [30].

Existeixen en la literatura diferents probabilitats de transició, que verifiquen [30]. Totes elles es poden dividir en dos grups segons que hi hagi o no llei de conservació per a les partícules (2.24).

A) Cas no conservat :

La probabilitat de transició es refereix a una sola partícula. La transició des d'una configuració $\bar{\omega}_i$ a una $\bar{\omega}_j$ és deguda al canvi d'una (o més variables) d'una única partícula. Les més habituals són :

- Regla de Metropolis (2.19) :

$$w = \alpha \quad \text{si} \quad \Delta H < 0$$

$$w = \alpha e^{-\Delta H / k_B T} \quad \text{si} \quad \Delta H \geq 0 \quad [31]$$

- Probabilitat de Transició α de Glauber (2.25) :

$$w = \frac{\alpha}{2} \left[1 - \tanh \left(\frac{\Delta H}{2k_B T} \right) \right] \quad [32]$$

α és un paràmetre que fixa l'escala de temps i és una funció de la temperatura.

B) Cas Conservat :

La probabilitat de transició corresponent al cas conservat, fou introduïda per Kawasaki (2.26). Les úniques transicions permeses entre configuracions diferents $\bar{\Omega}_i$ i $\bar{\Omega}_j$ són degudes a l'intercanvi de variables entre dues partícules. S'escriu :

$$W = \frac{\alpha}{2} \frac{|\alpha_i - \alpha_j|}{2} \frac{1}{d} \left(1 - \tanh \left(\frac{\Delta H}{2k_B T} \right) \right) \quad [33]$$

4.3.-Manera Pràctica de dur a Terme l'Esquema de ----- Metropolis -----

En una primera fase, s'especificuen unes condicions inicials per al conjunt $\{\alpha, \gamma\}$ de variables dinàmiques de cada partícula. És a dir, s'especifica la configuració inicial $\bar{\Omega}_i$ del sistema, que normalment es genera d'una manera aleatòria.

A continuació, se selecciona aleatòriament (o no) una partícula "i", per a la qual una (o més) variable(s) es canvien aleatòriament :

$$\alpha_i \longrightarrow \alpha'_i \quad [34]$$

Aquest canvi equival formalment a la transició :

$$\bar{\Omega}_i \longrightarrow \bar{\Omega}_j \quad [35]$$

A continuació es calcula el canvi d'energia ΔH associat al canvi de variables anterior i seguidament la

probabilitat de transició .

En cas de que la variable α_i estigui sotmesa a una principi de conservació se seleccionen dues partícules "i" i "j" i s'intercanvien les respectives variables :

$$\alpha_i \longleftrightarrow \alpha_j$$

Anàlogament , es calcula el canvi d'energia associat i la probabilitat de transició corresponent .

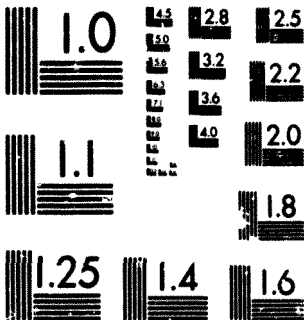
El següent pas és seleccionar un numero aleatori ζ tal que : $0 < \zeta < 1$, i es procedeix de la forma següent :

Si $W < \zeta$: El canvi proposat no s'accepta i es conserva $\bar{\alpha}_i$ com a configuració del sistema.

Si $W > \zeta$: El canvi proposat s'accepta i $\bar{\alpha}_j$ és la nova configuració del sistema .

El procediment descrit es repeteix tantes vegades com sigui necessari fins a generar una cadena de markov de M configuracions . Cal tenir en compte que les configuracions generades consecutivament, poden diferir tant sols per una coordenada. Això voldrà dir que poden estar fortament correlacionades. Per tant el procediment s'haurà de repetir fins a obtenir M configuracions (amb M suficientment gran) que representin una cadena de configuracions en l'espai de les fases amb una probabilitat proporcional al factor de Boltzman, com requereix [28] .

Per a certes transicions , resulta que $\Delta H \gg k_B T$, aleshores la probabilitat que la transició s'accepti és molt petita i la convergència és molt lenta, és a dir :



MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART
 NATIONAL BUREAU OF STANDARDS-1963-1

probabilitat de transició .

En cas de que la variable α_i estigui sotmesa a una principi de conservació se seleccionen dues partícules "i" i "j" i s'intercanvien les respectives variables :

$$\alpha_i \longleftrightarrow \alpha_j$$

Anàlogament , es calcula el canvi d'energia associat i la probabilitat de transició corresponent .

El següent pas és seleccionar un numero aleatori ζ tal que : $0 < \zeta < 1$, i es procedeix de la forma següent :

Si $W < \zeta$: El canvi proposat no s'accepta i es conserva $\bar{\alpha}_i$ com a configuració del sistema.

Si $W > \zeta$: El canvi proposat s'accepta i $\bar{\alpha}_j$ és la nova configuració del sistema .

El procediment descrit es repeteix tantes vegades com sigui necessari fins a generar una cadena de markov de M configuracions . Cal tenir en compte que les configuracions generades consecutivament, poden diferir tant sols per una coordenada. Això voldrà dir que poden estar fortament correlacionades. Per tant el procediment s'haurà de repetir fins a obtenir M configuracions (amb M suficientment gran) que representin una cadena de configuracions en l'espai de les fases amb una probabilitat proporcional al factor de Boltzman, com requereix [28] .

Per a certes transicions , resulta que $\Delta H \gg k_B T$, aleshores la probabilitat que la transició s'accepti és molt petita i la convergència és molt lenta, és a dir :

el sistema evoluciona molt lentament a través de l'espai de les fases. Una exemple d'aquesta situació correspon al cas d'un sistema clàssic, on les variables α_i varien contínuament. Tal és el cas d'un sòlid on el canvi en les variables correspon a desplaçaments en les coordenades espacials.

S'introdueix aleshores un paràmetre Δ que limita els canvis permesos i es generen les configuracions d'acord amb les següents regles:

- Se selecciona una partícula "i"
- Se seleccionen a l'atzar desplaçaments $\Delta x_i, \Delta y_i$ i Δz_i de les seves coordenades, distribuïts uniformement sobre l'interval $\left[-\Delta/2, +\Delta/2\right]$
- Es calcula el canvi d'energia associat ΔH .
- El procediment segueix de la manera descrita anteriorment.

Un model tal com aquest, pot ser aplicat en condicions adequades al càlcul de funcions de resposta elàstica, tal i com veurem en el capítol -5.

Cal indicar que, normalment, a efectes de calcular els valors mitjans de les magnituds d'interès a partir de [28], no es consideren les configuracions inicials, ja que corresponen a situacions de no-equilibri.

REFERRENCIES

- 2.1.- R.k. Pathria. " Statistical Mechanics ". Pergamon Press. 1984, p.392
- 2.2.- J.D. Gunton and M. Droz , " Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States ". Springer-Verlag 1983, p.14
- 2.3.- J.D. Gunton, M. San Miguel and P.S. Sahni, " The Dynamical of First-Order Phase Transitions ". Academic Press , London 1983, p.375.
- 2.4.- K. Huang " Statistical Mechanics " , John Wiley and Sonc. Inc. N.Y. 1966, p.329
- 2.5.- L. Onsager, Phys. Rev. 65 117 (1944)
- 2.6.- M. San Miguel, Proceedings of the International School in Stochastic Process Applied to Physics .Santander 1984. Ed. L. Pesquera , M.A. Rodriguez . World Scientific publishing Phil. 1985.
- 2.7.- A. Sadiq and K. Binder , J. Stat. Phys. 35 (1984) 517
- 2.8.- H.E. Stanley " Introduction to the Phase Transitions and Critical Phenomena " , Clarendon Press. Oxford , 1971.
- 2.9.- S.K. Ma , "Statistical Mechanics ", World Scientific Phil. 1985. p.458.

- 2.10.- G. Careri " Order and Disorder in Matter ", Reading ,
Mass. 1984. p. 79
- 2.11.- L.D. Landau et E. Lifchitz , "Statistical Physics".
Pergamon Press. 1980 . p.446.
- 2.12.- N. Boccara, "Symmetries Brisses. Theorie des
Transitions avec parametre d'ordre ", Hermann Eds.
Paris 1976.
- 2.13.- L.E. Reichl , " Statistical Physics " . Eduard Arnold
, 1980.
- 2.14.- P.Ehrenfest , Comun. Leide Suppl. n 75b Proc. Roy.
Acad. Amsterdam 36 153 1933
- 2.15.- M. Cyrot, Rep. Prog. Phys. 36 (1973) 103.
- 2.16.- F.F. Abraham , Adv. Phys. 35 (1985) 1
- 2.17.- O.G. Mouritsen, "Computer Studies of Phase
Transitions and Critical Phenomena ", Springer-Verlag
1973.
- 2.18.- A.Rahman, Phy. Rev. A136 (1964) 405
- 2.19.- J.J. Erpenbeck and W.W. Wood , "Statistical
Mechanics", B.J.Berne Ed. Vol.6 P.1, Plenum Press N.Y.
1977.
- 2.20.- J. Kushick and B.J. Berne , "Statistical Mechanics ",
B.J. Berne Ed. Vol. 6 p. 41. Plenum Press. N.Y. 1977.

- 2.21.- N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller and E. Teller , J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087.
- 2.22.- K. Binder " Monte Carlo Methods in Statistical Physics " , Edited by K. Binder , Springer-Verlag 1979
- 2.23.- K. Binder " Applications of Monte Carlo Method in Statistical Physics " , Edited by K. Binder , Springer Verlag 1984
- 2.24.- H. Muller-Krumbhaar and K. Binder , J. Statis. Phys. 8 (1973) 1 .
- 2.25.- R.J. Glauber , J. Math. Phys. 4 294 (1963)
- 2.26.- K. Kawassaki , Phy. Rev. 145 224 (1966)
- 2.27.- P.A. Flinn and G.M. Mcmanus , Phys.Rev 124 (1961) 54.

CAPÍTOL -III

TERMODINÀMICA D'UN SISTEMA $A_{1-x}(BC)_x$ QUE S'ORDENA

B₂ I DO₃

En aquest capítol, estudiem, en l'aproximació de camp mig, la termodinàmica de l'aliatge ternari β -Cu_{1-x}(ZnAl)_x, suposant que presenta estructures d'ordenació DO₃ ($T < T_{c2}$) i B₂ ($T_{c1} < T < T_{c2}$). Amb aquest estudi pretenem caracteritzar el grau d'ordenació, de la fase- β , en funció de la temperatura.

Aquesta caracterització prèvia de la fase- β , és molt important en relació a les aplicacions a casos concrets del model que desenvoluparem en el capítol següent que ens permetrà d'avaluar l'efecte del grau d'ordenació en les característiques de les TM.

1.- TERMODINÀMICA D'UN SISTEMA $A_{1-x}(BC)_x$

D'acord amb l'evidència experimental, la formació d'estructures ordenades en les quals àtoms diferents tendeixen a estar propers mentre que àtoms iguals tendeixen a estar més separats, té lloc a temperatures relativament baixes. Al creixer la temperatura, l'amplitud de les vibracions tèrmiques dels àtoms al voltant de la seva posició d'equilibri també augmenten, i parelles (o petits grups) d'àtoms adquireixen energia suficient per abandonar el seu lloc original i bescanviar la seva posició amb altres àtoms. Això implica que a temperatures altes l'ordenació a l'atzar dels àtoms en la xarxa esdevé la situació més estable (3.1,3.2).

Si a baixes temperatures l'ordenació perfecta és la més estable i a altes temperatures ho és l'ordenació a l'atzar, és lògic pensar en l'existència d'una temperatura crítica T_c , a la qual l'estructura d'ordenació deixa de ser estable. Entre aquests dos estats extrems, existirà una sèrie contínua d'estats amb graus d'ordenació intermitjos.

El nostre objectiu és, de caracteritzar el grau d'ordenació atòmica, és a dir, la distribució d'equilibri dels àtoms en la xarxa, per a cada temperatura T ($0 < T < T_c$) en certs aliatges que experimenten una TM.

Tenir ben caracteritzat el sistema és, com ja hem dit, molt important en el moment d'avaluar el seu efecte en les propietats de la TM, i obviament per calcular qualsevol propietat termodinàmica per sobre d' M_s , relacionada o no explícitament amb la transició.

En particular, ens interessem en l'aliatge $Cu_{4-x}(ZnAl)_x$, amb $0.30 < x < 0.35$ (*), que ha estat objecte d'un continuat estudi tan teòric com experimental a causa de les seves propietats termo-mecàniques: Efecte de Memòria de Forma, Pseudoelasticitat.... (Veieu Capítol-1), les quals estan íntimament relacionades amb la TM termoelàstica que experimenta a baixes temperatures (3.3).

Les dades experimentals mostren que l'estructura B2 (Fig.3.1) apareix per sota d'una temperatura T_{c_2} . Per sota de $T_{c_2} < T_{c_1}$, l'estructura estable és diferent (3.4,3.5). A causa del rang de concentracions fixat (*), aquesta segona estructura estaria compresa entre una DO3 (Fig.3.2) i una Heusler (o $L2_1$) (Fig.3.3). Chakravorty i Wayman (3.6) han analitzat, per difracció de raigs-X aquest rang particular de concentració esmentat i sembla que es decanten per l'estructura DO3 (en comptes de la Heusler). De tota manera, això no és definitiu ja que la distinció entre aquestes dues estructures s'ha de fer comparant spots lumínosos de baixa intensitat ((111) i (200)) en el microscòpi electrònic.

(*) Les concentracions de Zn i d'Al, poden variar dins d'aquest rang.

En el desenvolupament d'aquest capítol, nosaltres , seguint Chakravorty i Wayman, suposarem que l'estructura d'ordenació estable a baixes temperatures del $\text{Cu}_{1-x}(\text{ZnAl})_x$ és de tipus DO3 i que per tant, els àtoms de Cu que falten són substituïts per àtoms de Zn o d'Al.

Els paràmetres d'ordre atòmics de llarg abast , que queden fixats mitjançant un tractament tèrmic previ a una determinada temperatura , poden ser determinats si som capaços de desenvolupar un model que permeti d'obtenir la dependència amb la temperatura dels paràmetres d'ordre de llarg abast corresponents a l'equilibri.

En aquest sentit inicialment establirem , en el marc d'una teoria de Bragg-Williams , l'energia lliure del sistema. Posteriorment , mitjançant tècniques standard , obtindrem numèricament els paràmetres d'ordre d'equilibri. L' última part del capítol la dedicarem a avaluar els paràmetres del model (en aquest cas les energies d'ordenació) a partir de dades experimentals disponibles.

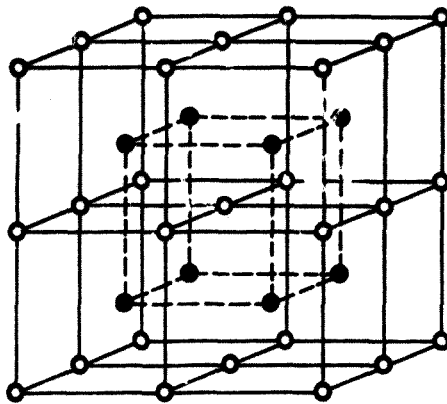


Figura 3.1.- Cel.la unitat de l'estructura B2 ordenada dividida en dues subxarxes : $\alpha(o)$; $\beta(o)$.

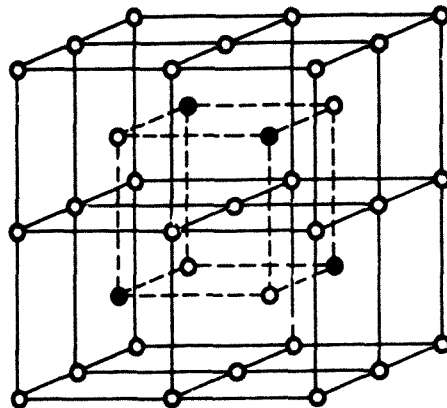


Figura 3.2.- Cel.la unitat de l'estructura DO3 ordenada dividida en tres subxarxes : $\alpha(o)$, $\beta(o)$; $\gamma(o)$.

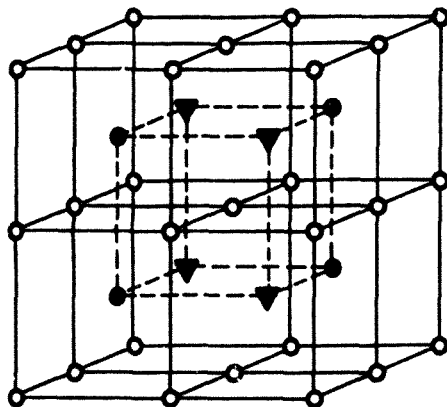


Figura 3.3.- Cel.la unitat de l'estructura Heusler dividida en tres subxarxes : $\alpha(o)$, $\beta(o)$; $\gamma(o)$.

1.1.- Definició dels Paràmetres d'Orde de Llarg

Abast

A efectes de descriure les configuracions atòmiques de les estructures d'ordenació B2 i DO3 en l'aliatge esmentat, classificarem la cel.la unitat (de paràmetre 2a) en tres subxarxes diferents α , β i γ (Fig.3.2.) Definirem els paràmetres d'ordre de llarg abast en la forma usual de Bagg-Williams (3.1,3.2) :

$$S_k = \frac{P_{ij} - x_i}{\bar{P}_{ij} - \bar{x}_i} \quad \begin{matrix} k = 1, \dots, m \\ i = 1, \dots, n \\ j = 1, \dots, l \end{matrix} \quad [1]$$

on $m = (n - 1) (l - 1)$, és el nombre de paràmetres d'ordre independents (3.9), quan n és el nombre d'espècies i l el de subxarxes diferents. En el nostre cas : $n = 3$, $l = 3$ i per tant $m = 4$. P_{ij} ($= N_i^j / N_j$) és la probabilitat de trobar un àtom de l'espècie "i" en la subxarxa "j", quan N_i^j és el nombre d'àtoms de l'espècie "i" en la subxarxa "j", i N_j el nombre de llocs de la subxarxa "j". x_i és la fracció atòmica del component "i" i \bar{P}_{ij} , \bar{x}_i són els valors màxims possibles corresponents a un aliatge estequiomètric completament ordenat. En el cas que estudiem la composició estequiomètrica correspon a $\bar{x}_A = 0.75$ i $\bar{x}_B + \bar{x}_C = 0.25 = .25$. En aquest cas es té doncs :

$$\bar{P}_{A\alpha} = \bar{P}_{A\beta} = 1, \quad \bar{P}_{B\alpha} = \bar{P}_{B\beta} = \bar{P}_{C\alpha} = \bar{P}_{C\beta} = 0 \quad [2]$$

Les probabilitats d'ocupació P_{ij} (en nombre total de 9), verifiquen les següents relacions de normalització :

$$\begin{aligned} P_{A\alpha} + P_{B\alpha} + P_{C\alpha} &= 1 \\ P_{A\beta} + P_{B\beta} + P_{C\beta} &= 1 \\ P_{A\gamma} + P_{B\gamma} + P_{C\gamma} &= 1 \\ 2P_{A\alpha} + P_{A\beta} + P_{A\gamma} &= 4x_A \\ 2P_{B\alpha} + P_{B\beta} + P_{B\gamma} &= 4x_B \\ 2P_{C\alpha} + P_{C\beta} + P_{C\gamma} &= 4x_C \end{aligned} \quad [3]$$

Resulta doncs que només quatre d'elles són independents.

Prendrem com a independents : $P_{A\alpha}$, $P_{B\gamma}$, $P_{A\beta}$ i $P_{C\beta}$

les quals estan relacionades respectivament amb els següents paràmetres d'ordre [1] :

$$S_1 = \frac{P_{A\alpha} - x_A}{\bar{P}_{A\alpha} - \bar{x}_A} \quad S_2 = \frac{P_{B\gamma} - x_B}{\bar{P}_{B\gamma} - \bar{x}_B} \quad [4]$$

$$S_3 = \frac{P_{A\beta} - x_A}{\bar{P}_{A\beta} - \bar{x}_A} \quad S_4 = \frac{P_{C\beta} - x_C}{\bar{P}_{C\beta} - \bar{x}_C}$$

Tenint en compte [2] :

$$\begin{aligned} \bar{P}_{A\alpha} &= \bar{P}_{A\beta} = 1 \\ \bar{P}_{B\gamma} &= 4x_B \end{aligned}$$

$$\bar{P}_{CB} = 0$$

$$\bar{x}_A = 0,75$$

$$\bar{x}_B + \bar{x}_C = 0,25$$

Finalment resulta :

$$S_1 = 4(P_{AC} - x_A)$$

$$S_2 = \frac{1}{3x_B} (P_{BC} - x_B)$$

[5]

$$S_3 = 4(P_{AB} - x_A)$$

$$S_4 = \frac{1}{x_C} (x_C - P_{CB})$$

Utilitzant aquests quatre paràmetres d'ordre podrem descriure l'ordenació de les tres espècies atòmiques en les tres subxarxes diferents, en funció de la temperatura.

1.2.-Aproximació de Bragg-Williams

Per poder estudiar les propietats d'equilibri d'una transició ordre-desordre en una dissolució sòlida, des del punt de vista de la Mecànica Estadística, és indispensable el càlcul de la funció de partició configuracional. En el tractament que segueix, es menyspreen a efectes de simplicitat, qualsevol influència de l'ordenació atòmica sobre les vibracions de la xarxa, i sobre la simetria del cristall. Per tant, suposarem que la xarxa és sempre perfecta i que en el punt crític no experimenta cap canvi. Així doncs, tindrem que la funció de partició configuracional serà :

$$Z(T, \vec{S}) = \sum_z e^{-W_z / k_B T} \quad [6]$$

on T és la temperatura absoluta i $\vec{S} = (S_i, i = 1, \dots, M)$ és el paràmetre d'ordre de llarg abast. W_z és l'energia configuracional de l'estat z caracteritzat per T i \vec{S} i la suma es fa per a tots els estats z compatibles amb un valor d' \vec{S} .

L'energia lliure configuracional vindrà donada per :

$$F(T, \vec{S}) = -k_B T \ln Z(T, \vec{S}) \quad [7]$$

El nombre d'estats $\Omega(\vec{S})$, corresponents a un valor determinat del paràmetre d'ordre \vec{S} , es pot avaluar com :

$$\Omega(\vec{S}) = \frac{l!}{\prod_{i=1}^n N_i!} \quad [8]$$

A continuació definim $E^*(\vec{S})$ a través de la relació següent :

$$\sum_z e^{-W_z / k_B T} = \Omega(\vec{S}) e^{-E^*(\vec{S}) / k_B T} \quad [9]$$

i l'energia mitjana $\langle W_z \rangle$ l'obtindrem en la forma habitual :

$$\langle W_z \rangle = \frac{\sum_z W_z e^{-W_z / k_B T}}{\sum_z e^{-W_z / k_B T}} \quad [10]$$

Segons [9] tindrem :

$$F(\vec{S}, T) = E^*(\vec{S}) - k_B T L \Omega(\vec{S}) \quad [11]$$

i donat que per un valor donat d' \vec{S} , $\Omega(\vec{S})$ és independent de T , podem escriure :

$$\frac{\partial \left(\frac{E^*(\vec{S})}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{\sum_Z W_Z e^{-W_Z/k_B T}}{\sum_Z e^{-W_Z/k_B T}} = \langle W_Z \rangle \quad [12]$$

L'aproximació de Bragg-Williams (3.1, 3.2, 3.10), consisteix en substituir el valor d' W_Z per $\langle W_Z \rangle = E^*(\vec{S}) = E$ per a tots els estats Z corresponents al mateix valor d' \vec{S} . Amb això es determina la possible distribució d'energia de cada estat particular Z al voltant d' $\langle W_Z \rangle$.

Cal notar que l'aproximació de Bragg - Williams equival a una aproximació d'ordre zero del Model d'Ising (Secció 2. 1. capítol-II).

Escriurem l'expressió de l'energia configuracional $E(\vec{S})$ en funció de les energies d'interaccions a parelles entre les diferents espècies atòmiques en la forma següent :

$$E(\vec{S}) = \sum_{\mu} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^l Q_{ij}^{(\mu)} N_{ij}^{(\mu)} \quad [13]$$

on $Q_{ij}^{(\mu)}$ és el nombre de parelles de tipus "ij" que són μ -èssims veïns i $v_{ij}^{(\mu)}$ és l'energia d'interacció corresponent.

Els $v_{ij}^{(\mu)}$ els suposarem constants i independents de la composició, temperatura, ordenació,.....etc. Per tant són paràmetres del model que s'hauran d'ajustar a partir de mesures experimentals. Donat que les forces d'interacció decreixen molt ràpidament amb la distancia , no tractarem el cas $\mu \geq 3$.

En aquest model no es contemplen explícitament les fluctuacions locals de l'ordenació atòmica, cada tipus d'àtom es col·locarà aleatòriament sobre qualsevol lloc de la subxarxa escollida com a preferent , sense tenir en compte la distribució d'àtoms al voltant seu (ordre de curt abast) . En una teoria d'ordre zero, no apareix explícitament l'ordre de curt abast . L'únic ordre de curt abast present en la teoria apareix estadísticament a través de l'ordre de llarg abast.

Si definim el paràmetre d'ordre de curt abast en la forma usual de Bethe (3.11):

$$\sigma = \frac{q - q_r}{q_m - q_r} \quad [14]$$

on $q = \frac{\theta_{AB}^{(1)}}{\theta}$ és la fracció de parelles d'àtoms diferents primers veïns

i $Q = zN/2$ és el nombre total de parelles primers veïns, quan z és el nombre de coordinació a primers veïns .

q té un valor màxim q_m , en l'estat d'ordre màxim i un valor mínim q_r , en l'estat totalment desordenat. Per tant :

σ mesura la manera en la qual, en promig, cada àtom està envoltat pels seus veïns, en contra d' \bar{S} , que està lligat a l'ordenació sobre cada subxarxa, éssent tots els llocs equivalents.

És obvi que l'ordre de curt abast σ , no està determinat unívocament per l'ordre de llarg abast \bar{S} . $\{\bar{S}\} = 1$ implica $\sigma = 1$, pero $\{\bar{S}\} = 0$, no implica $\sigma = 0$. Això voldrà dir que T_c marca sols la desaparició de l'ordre de llarg abast. Les distribucions estadístiques definides per un paràmetre d'ordre de llarg abast \bar{S} , involucren un gran nombre de distribucions definides per un paràmetre d'ordre de curt abast σ . En altres paraules, l'ordre de curt abast σ , es pot considerar com una mesura de les fluctuacions locals d'una distribució atòmica caracteritzada per un paràmetre d'ordre de llarg abast \bar{S} . En l'aproximació de Bragg-Williams, es pot veure que $\langle \sigma \rangle = S^2$.

En l'aproximació de Bragg-Williams, $Q_{ij}^{(A)}$ es pot escriure, en funció de les probabilitats d'ocupació, de la següent manera. Per a parelles primers veïns:

$$\begin{aligned}
 Q_{AA}^{(A)} &= \frac{1}{2} (2N_A - Q_{AB}^{(A)} - Q_{AC}^{(A)}) \\
 Q_{AB}^{(A)} &= \frac{2N}{4} (P_{AA}(P_{BA} + P_{BV}) + P_{BA}(P_{AB} + P_{AV})) \\
 Q_{AC}^{(A)} &= \frac{2N}{4} (P_{AA}(P_{CA} + P_{CV}) + P_{CA}(P_{AA} + P_{AV})) \\
 Q_{BB}^{(A)} &= \frac{1}{2} (2N_B - Q_{AB}^{(A)} - Q_{BC}^{(A)}) \\
 Q_{BC}^{(A)} &= \frac{2N}{4} (P_{BA}(P_{CB} + P_{CV}) + P_{CA}(P_{BB} + P_{AV})) \\
 Q_{CC}^{(A)} &= \frac{1}{2} (2N_C - Q_{AC}^{(A)} - Q_{BC}^{(A)})
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

1 per a parelles segons veïns :

$$\begin{aligned}
 D_{AA}^{(2)} &= \frac{1}{2} (y N_A - C_{AB}^{(2)} - D_{AC}^{(2)}) \\
 D_{AB}^{(2)} &= \frac{yN}{4} (2 P_{Ax} P_{Bx} + P_{Ay} P_{By} + P_{Az} P_{Bz}) \\
 D_{AC}^{(2)} &= \frac{yN}{4} (2 P_{Ax} P_{Cx} + P_{Ay} P_{Cy} + P_{Az} P_{Cz}) \\
 D_{BB}^{(2)} &= \frac{1}{2} (y N_B - D_{AB}^{(2)} - D_{BC}^{(2)}) \\
 D_{BC}^{(2)} &= \frac{yN}{4} (2 P_{Bx} P_{Cx} + P_{By} P_{Cy} + P_{Bz} P_{Cz}) \\
 D_{CC}^{(2)} &= \frac{1}{2} (y N_C - D_{BC}^{(2)} - D_{AC}^{(2)})
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

on $z = 8$ és el nombre de primers veïns i $y = 6$ el de segons veïns per a una estructura cristal·lina b.c.c.

Finalment escriurem les probabilitats d'ocupació P_{ij} en funció d' $\vec{S} = (S_1, S_2, S_3, S_4)$, tenint en compte [5] i les relacions de normalització [3].

$$\begin{aligned}
 P_{Ax} &= x_A + \frac{1}{4} S_1 \\
 P_{Ay} &= x_A + \frac{1}{4} S_3 \\
 P_{Az} &= x_A - \frac{1}{2} S_1 - \frac{1}{4} S_3 \\
 P_{Bx} &= x_B - \frac{3x_B}{2} S_2 - \frac{x_C}{4} S_4 + \frac{1}{8} S_3 \\
 P_{By} &= x_B - \frac{1}{4} S_3 + x_C S_4 \\
 P_{Bz} &= x_B + 3x_B S_2 \\
 P_{Cx} &= x_C - \frac{1}{4} S_1 - \frac{1}{4} S_3 + \frac{3x_B}{2} S_2 + \frac{x_C}{2} S_4 \\
 P_{Cy} &= x_C - x_C S_4 \\
 P_{Cz} &= x_C + \frac{1}{2} S_2 - \frac{1}{4} S_3 + 3x_B S_2 + x_C S_4
 \end{aligned}
 \tag{18}$$