

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

La formulació presentada [15], [16], [17], [18] i [3] permet de representar, dins del marc d'una aproximació de Camp Mig d'ordre zero, qualsevol estructura ordenada que aparegui en una xarxa b.c.c. amb $0.5 < X_A < 0.75$. Centrarem ara la nostra atenció en el cas de les estructures B2 i Do3 pel cas del $\beta - Cu_{1-x}(Z_n Al)_x$ [$A \equiv Cu$, $B \equiv Z_n$, $C \equiv Al$]

1.3.-Condicció de Formació d'Estructures

Ordenades B2 i Do3

A) Estructura B2

En l'estructura B2, (Fig.3.1.), a efectes d'ordenació, lles subxarxes β i γ són equivalents (3.12). Per tant:

$$P_{i\beta} = P_{i\gamma} \quad i = A, B, C \quad [19]$$

En l'estat totalment ordenat, la subxarxa " α " estarà ocupada per àtoms A, mentre que " β " i " γ " estaràn ocupades aleatòriament per àtoms A, B i C.

La condició [19] porta a la següent relació entre S_1 , S_2 , S_3 i S_4 :

$$S_4 = -S_3$$

$$S_4 = \frac{3X_B}{X_C} \left(S_2 - \frac{S_1}{12X_B} \right) \quad [20]$$

Per tant, sols dos paràmetres d'ordre són independents en aquesta representació. Prendrem S_1 i S_2 com a independents.

L'estat perfectament ordenat queda caracteritzat per

$$S1^{\max} = 4 (1 - x_A) \quad [S_1^{\max} = 4 \text{ si } x_A = 0,75]$$

$$S2^{\max} = 1/3$$

mentre que $S1 = S2 = 0$ determina l'estat totalment desordenat .

L'energia configuracional , tenint en compte [18], en funció de $S1$ i de $S2$, s'escriu com :

$$E_{B_2}^{(A)}(S_1) = E_0^{B_2} + N \left[- \frac{S_1^2}{2} V_2^{(A)} + \right. \\ \left. + 6x_B S_1 S_2 (V_2^{(A)} + V_3^{(A)} - V_1^{(A)}) - 72x_B^2 S_2^2 V_3^{(A)} \right] \quad [21]$$

amb : $E_0^{B_2} = 4N \sum_{i,j=A,B,C} x_i x_j N_{ij}^{(A)}$

i $V_1^{(A)}$, $V_2^{(A)}$, $V_3^{(A)}$ les energies d'ordenació a primers veïns definides de la següent manera :

$$V_1^{(A)} = \frac{1}{2} (N_{AA}^{(A)} + N_{BB}^{(A)}) - N_{AB}^{(A)}$$

$$V_2^{(A)} = \frac{1}{2} (N_{AA}^{(A)} + N_{CC}^{(A)}) - N_{AC}^{(A)} \quad [22]$$

$$V_3^{(A)} = \frac{1}{2} (N_{BB}^{(A)} + N_{CC}^{(A)}) - N_{BC}^{(A)}$$

Cal notar que tan sols hem considerat interacció a primers veïns. Això se segueix del fet que el rang d'estabilitat de l'estructura B2 correspon a temperatures relativament altes i suposem que els termes que

inclouen interaccions a segons veïns seran menyspreables en front de la contribució a l'energia lliure deguda a l'agitació tèrmica.

La contribució entròpica, prové del nombre de maneres en que N_A , N_B i N_C àtoms es poden col·locar en N_α , N_β i N_γ llocs de cada subxarxa. S'escriu :

$$\Omega(S_1, S_2) = \prod_{j=\alpha, \beta, \gamma} \Omega_j$$

$$\text{amb : } \Omega_j = \frac{N_j!}{\prod_{i=A, B, C} N_i^{P_{ij}}!} \quad \begin{array}{l} i = A, B, C \\ j = \alpha, \beta, \gamma \\ N_i^j = P_{ij} N_j \end{array} \quad [23]$$

En la Fig.3.1. es pot veure que $N_\alpha = N/2$, $N_\beta = N_\gamma = N/4$ on N és el nombre total de llocs en la xarxa (igual al nombre total de partícules ja que hem considerat una xarxa perfecta).

Tenint present l'expressió [11] i aplicant l'aproximació d'Stirling, l'energia lliure configuracional, en el cas d'una estructura B2, pren la forma :

$$\begin{aligned} F_{B_2}(S_1, S_2, T) = & E_0^{B_2} + N \left[-\frac{S_1^2}{2} V_2^{(4)} + 6x_B S_1 S_2 (V_2^{(1)} + V_3^{(1)} - V_1^{(1)}) - \right. \\ & \left. - 72x_B^2 S_2^2 V_3^{(4)} \right] + \frac{k_B T N}{2} \left[L \left(x_A + \frac{S_1}{4} \right) + L \left(x_A - \frac{S_1}{4} \right) + \right. \\ & \left. + L \left(x_B + 3x_B S_2 \right) + L \left(x_B - 3x_B S_2 \right) + \right. \end{aligned} \quad [24]$$

$$+ L(x_c - \frac{S_1}{4} + 3x_B S_2) + L(x_c + \frac{S_1}{4} - 3x_B S_2)]$$

amb : $L(x) = x \ln x$

B) Estructura D03

Per a obtenir l'energia lliure corresponent a aquesta nova estructura, imposarem, que a efectes d'ordenació els àtoms B i C siguin equivalents. Això es podrà expressar en la forma següent :

$$\frac{B_x}{x_B} = \frac{C_x}{x_C} \quad \frac{B_B}{x_B} = \frac{C_B}{x_C} \quad [25]$$

Les condicions anteriors, ens porten a les relacions següents entre els paràmetres d'ordre :

$$\begin{aligned} 2S_1 + S_3 &= 12(x_B + x_C)S_2 \\ S_3 &= 4(x_B + x_C)S_4 \end{aligned} \quad [26]$$

de nou considerarem tant sols S_1 i S_2 com a paràmetres independents.

En l'estat de màxima ordenació:

$$S_1^{\max} = 4(1 - x_A) \quad ; \quad S_2^{\max} = \frac{x_A}{3(1 - x_A)}$$

mentre que en l'estat completament desordenat : $S_1 = S_2 = 0$.

La Fig.3.4 mostra S_1^{\max} i S_2^{\max} en funció de X_A , tan per l'ordre B2 com pel DO3. En el rang de concentracions $0,50 \leq X_A \leq 0,75$ (d'interés en el treball), S_1^{\max} pot prendre valors superiors a la unitat. Això se segueix de la pròpia definició [1] . Sempre que $X_A > 0.5$, $P_{AA} = 1$ i per tant $S_1^{\max} > 1$.

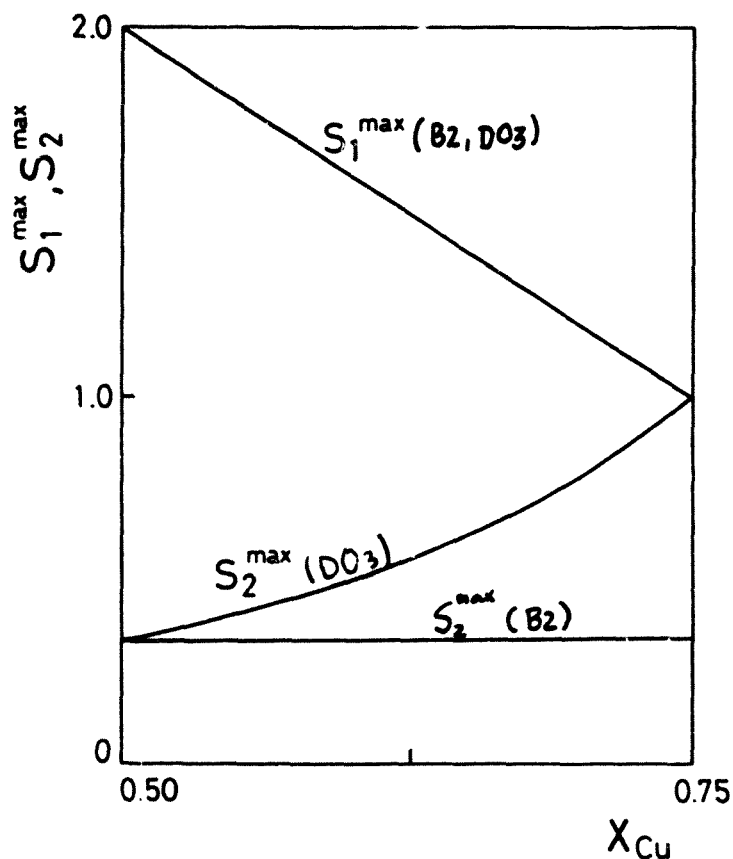


Fig.3.4.- S_1^{\max} i S_2^{\max} tan per a l'estructura B2 com per a la DO3, en funció de la concentració del component majoritari.

En una estructura d'ordenació DO3, els llocs "β" i "γ" no són equivalents (3.12) (Fig.3.2). Això ens obliga a introduir, al menys, interaccions fins a segons veïns, a fi que l'envoltura d'un lloc "β" no sigui equivalent a la d'un lloc "γ". Menyspreant la interacció a tercers veïns, que no és indispensable per assegurar l'estabilitat d'una estructura DO3, partim de l'expressió [11], i arribem a:

$$\begin{aligned}
 F_{DO_3}(S_1, S_2, T) = & E_{DO_3}^{(1)}(S_1) + E_{DO_3}^{(2)}(S_1, S_2) + \\
 & + \frac{N k_B T}{4} \left[2L \left(x_A + \frac{S_1}{4} \right) + 2L \left(x_B - \frac{x_B S_1}{4(x_B + x_C)} \right) + \right. \\
 & + 2L \left(x_C - \frac{x_C S_1}{4(x_B + x_C)} \right) + L \left(x_A + 3(x_B + x_C) S_2 - \frac{1}{2} S_1 \right) \\
 & + L \left(x_B + \frac{x_B S_1}{2(x_B + x_C)} - 3x_B S_2 \right) + L \left(x_C + \frac{x_C S_1}{2(x_B + x_C)} - 3x_C S_2 \right) + \\
 & + L(x_A - 3(x_B + x_C) S_2) + L(x_B + 3x_B S_2) + \\
 & \left. + L(x_C + 3x_C S_2) \right] \quad [27]
 \end{aligned}$$

on hem utilitzat, igual que en el cas de l'estructura B2, l'aproximació de Stirling.

$E_{DO_3}^{(1)}(S_1)$ és l'energia configuracional a primers veïns i $E_{DO_3}^{(2)}(S_1, S_2)$ la corresponent a segons veïns:

$$E_{D03}^{(1)}(S_1) = E_{D03}^{01} - \frac{NS_1^2}{(x_B + x_C)^2} (V_1^{(1)2} + V_2^{(1)2} + x_B x_C (V_1^{(1)} + V_2^{(1)} - V_3^{(1)})) \quad [28a]$$

$$E_{D03}^{(2)}(S_1, S_2) = E_{D03}^{02} + \frac{3N}{2} (V_1^{(2)2} + V_2^{(2)2} + x_B x_C (V_1^{(2)} + V_2^{(2)} - V_3^{(2)})) \left[\frac{S_1^2}{(x_B + x_C)^2} + \frac{3S_1 S_2}{(x_B + x_C)} - 18 S_2^2 \right] \quad [28b]$$

amb :

$$E_{01}^{D03} = 4N \sum_{ij} x_i x_j v_{ij}^{(1)} \quad [29]$$

$$E_{02}^{D03} = 3N \sum_{ij} x_i x_j v_{ij}^{(2)}$$

$V_i^{(2)}$ són les energies d'ordenació corresponents a segons veïns.

Cal notar que $E_{D03}^{(1)}(S_1)$ tan sols depèn d' S_1 . Donat que S_1 com veurem més endavant, descriu, bàsicament l'estructura B2, efectivament la interacció a segons veïns resulta indispensable per tal que aparegui el paràmetre d'ordre S_2 , que porta l'informació sobre l'estructura D03.

Les expressions [24] i [25] no corresponen a una energia lliure en el sentit termodinàmic, fins que els valors d' S_1 i S_2 no siguin els que minimitzin l'expressió corresponent. Necessitem, per tant, de conèixer a cada temperatura quins són els valors d'equilibri de S_1 i S_2 .

1.4.-Condicions d'Equilibri i Estabilitat

A una temperatura donada T , les condicions d'equilibri vindran determinades per : $(\delta F)_T > 0$. on F és F_{B_2} [24] o $F_{D_2O_3}$ [27]. Si desenvolupem en sèrie de potències :

$$\delta F = \sum_{k=1}^2 \frac{\partial F}{\partial S_k} \delta S_k + \frac{1}{2!} \sum_{k,j=1}^2 \frac{\partial^2 F}{\partial S_k \partial S_j} \delta S_k \delta S_j \dots [30]$$

A primer ordre doncs :

$$\delta F^{(1)} = \sum_{k=1}^2 \frac{\partial F}{\partial S_k} \delta S_k = 0 \quad k=1,2$$

Donat que S_1 i S_2 són independents, l'estat d'equilibri vindrà determinat per :

$$\frac{\partial F}{\partial S_k} = 0, \quad k=1,2 [31]$$

que correspon a minimitzar l'energia lliure respecte dels paràmetres S_1 i S_2 .

Considerant en [30] termes de segon ordre, s'obtenen les condicions d'estabilitat :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial S_k^2} > 0 \quad \text{per } k=1,2 [32]$$

$$\text{Det} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial S_j \partial S_k} \right] > 0 \quad k,j=1,2$$

A) Estructura B2 :

Minimitzant l'expressió [24] respecte de S1 i de S2, s'obté el següent sistema equacions no-lineals en S1 i S2 :

$$6x_B (V_2^{(A)} + V_3^{(A)} - V_1^{(A)}) S_2 - V_2^{(A)} S_1 + \frac{k_B T}{P} \ln \frac{(4x_A + S_1)(4x_C + S_1 - 12x_B S_2)}{(4x_A - S_1)(4x_C - S_1 + 12x_B S_2)} = 0 \quad [33a]$$

$$(V_2^{(A)} + V_3^{(A)} - V_1^{(A)}) S_1 - 24x_B V_3^{(A)} S_2 + \frac{k_B T}{4} \ln \frac{(1+3S_2)(4x_C - S_1 + 12x_B S_2)}{(1-3S_2)(4x_C + S_1 - 12x_B S_2)} = 0 \quad [33b]$$

La seva solució, S1(T) i S2(T) ens permet de caracteritzar el grau d'ordenació B2 en funció de la temperatura.

Si anomenem $T_c^{B_2}$ la temperatura a la qual l'estructura B2 deixa de ser estable en aquesta aproximació, vindrà determinada per la condició :

$$\text{Det} \left[\left(\frac{\partial^2 F_{B_2}}{\partial S_k \partial S_j} \right)_{\vec{S}=0} \right] = 0 \quad [34]$$

$k, j = 1, 2$

Hem imposat $\vec{S} = 0$, ja que el grup de simetria B2 és un subgrup del corresponent a la fase desordenada. Per tant el punt $T_c^{B_2}$ ha de verificar simultàniament les relacions per a S1 i per a S2 de les dues fases. Això tan sols és possible si $S1 = S2 = 0$.

finalment s'obté :

$$T_c^{B_2} = \frac{8}{k_B} \left(x_A x_B V_1^{(1)} + x_A x_C V_2^{(1)} + x_B x_C V_3^{(1)} \right) \times$$

[35]

$$\times \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4V_2^{(1)} V_3^{(1)} - (V_2^{(1)} + V_3^{(1)} - V_1^{(1)})^2}{\frac{V_1^{(1)}}{x_C} + \frac{V_2^{(1)}}{x_B} + \frac{V_3^{(1)}}{x_A}}} \right]$$

Per tant l'estructura d'ordenació B2, és estable per a $T < T_c^{B_2}$. L'expressió [35] coincideix amb l'obtinguda per Murakami i col.laboradors (3. 13) en el tractament d'un aliatge tipus Cu₂ - Mn - Al que presenta estructures d'ordenació B2 i Heusler.

B) Estructura DO3.

Després de minimitzar l'expressió [27] respecte d'S1 i S2 obtenim el següent sistema d'equacions que determina l'ordre d'equilibri per a l'estructura DO3 :

$$- \frac{S_1}{(x_B + x_C)^2} \left(V_1^{(1)2} x_B + V_2^{(1)2} x_C + x_B x_C (V_1^{(1)} + V_2^{(1)} - V_3^{(1)}) \right) +$$

$$+ \frac{3}{2} \left(V_1^{(2)2} x_B + V_2^{(2)2} x_C + x_B x_C (V_1^{(2)} + V_2^{(2)} - V_3^{(2)}) \right) \times$$

[36a]

$$\times \left[\frac{S_1}{4(x_B + x_C)^2} + \frac{3S_2}{(x_B + x_C)} \right] +$$

$$+ \frac{k_B T}{8} \ln \frac{(4x_A + S_1)(2(1-x_A) + S_1 - 6(1-x_A)S_2)}{(4(1-x_A) - S_1)(2x_A + 6(1-x_A)S_2 - S_1)} = 0$$

$$3 \left(x_B V_1^{(2)} + x_C V_2^{(2)} + x_B x_C (V_2^{(2)} + V_2^{(2)} - V_3^{(2)}) \right) \times$$

$$\times \left[\frac{S_1}{(x_B + x_C)} - 12S_2 \right] + \quad [36b]$$

$$+ \frac{k_B T}{2} \ln \frac{(1+3S_2) (1+3(1-x_A)S_2 - \frac{1}{2}S_1)}{(x_A - 3(1-x_A)S_2) \left(1 + \frac{S_1 - 3S_2}{2(1-x_A)}\right)} = 0$$

Per a temperatures inferiors a una temperatura que anomenarem $T_c^{D0_3}$ ($< T_c^{B_2}$) l'estructura estable és la $D0_3$. $T_c^{D0_3}$ marca doncs el limit d'estabilitat de l'estructura $D0_3$ i queda determinada per la condició :

$$\left(\frac{\partial F_{D0_3}}{\partial S_2} \right)_{S_2 = S_2^*} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F_{D0_3}}{\partial S_2^2} \right)_{S_2 = S_2^*} = 0 \quad [37]$$

Suposant que F_{D0_3} per a $T < T_c^{D0_3}$, és bàsicament una funció de S_2 .

A més a més, tenint en compte que el grup de simetria de l'estructura $D0_3$ és un subgrup del corresponent a la B_2 , el punt $T_c^{D0_3}$ ha de contenir els elements de simetria de les dues fases. Això és equivalent a dir que s'han de verificar simultàniament les relacions [20] i [26] entre els paràmetres d'ordre S_1 i S_2 . S'obté :

$$S_2^* = \frac{S_A^*}{12(x_B + x_C)} \quad [38]$$

I finalment :

$$T_c^{D03} = \frac{3}{4k_B} \left[x_B^2 V_1^{(2)} + x_C^2 V_2^{(2)} + x_B x_C (V_1^{(2)} + V_2^{(2)} - V_3^{(2)}) \right] \times \quad [39]$$

$$\times \frac{(4x_A - S_A^*) \cdot (4(1-x_A) + S_A^*)}{(1-x_A)^2}$$

Remarquem que T_c^{D03} sols depèn, com era d'esperar, de les energies d'ordenació a segons veïns $V_i^{(2)}$. En l'expressió [39] S_A^* és el valor d' S_A en el punt T_c^{D03} . En l'apartat següent es detalla, per a un cas particular, la manera de calcular S_A^* .

2.-Aplicació a l'aliatge β -Cu-Zn-Al

En el tractament desenvolupat, les energies d'ordenació $V_i^{(M)}$ ($M = 1, 2$) són paràmetres del model que ajustarem mitjançant dades experimentals.

En un primer pas, utilitzarem dades experimentals de T_c^{B2} i T_c^{D03} d'aliatges de composicions diferents realitzades per Rapacioli i Ahlers (3, 4) pel cas del β -Cu-Zn-Al. Posteriorment, compararem els resultats del model amb dades experimentals calorimètriques obtingudes al mesurar l'energia total lliurada durant un procés d'ordenació que segueix a una trempa des de T_i

($\langle T_c^{D03} \rangle$) a Tf ($\langle T1 \rangle$).

L'ajust de les dades experimentals de T_c^{B2} a l'expressió [35], ens permet d'avaluar les energies d'ordenació a primers veïns ($V_i^{(1)}$, $i = 1, 2, 3$). Els valors obtinguts són :

$$V_1^{(1)} = 188 \text{ k}_B, \quad V_2^{(1)} = 252 \text{ k}_B, \quad V_3^{(1)} = -55 \text{ k}_B \quad [V1]$$

Com es pot veure a la Taula I, amb els valors de $V_i^{(1)}$ ($i = 1, 2, 3$) proposats, l'acord és força satisfactòri.

Composició		T_c^{B2} (*) Tc (K)	T_c^{B2} (Δ) Tc (K)	$\left \frac{\Delta T}{T} \right $ (%)
X_{Cu}	X_{Zn}			
0.753	0.0	749.9	748.3	0.2
0.710	0.10	800.6	762.1	5.1
0.664	0.20	818.1	817.2	0.1
0.614	0.30	813.5	806.9	0.8
0.663	0.244	783.5	790.9	0.9

Taula I - Valors de les temperatures crítiques T_c^{B2} obtingudes en l'ajust de les energies d'ordenació [V1]. (*) representa el valor obtingut a partir de l'expressió [35], mentre que (Δ) són les dades experimentals de la referència (3.4)

Per a poder ajustar les dades de que es disposa a l'expressió de T_c^{D03} [39], necessitem de conèixer, a qualsevol temperatura, el valor de $S1^*$. Procedirem per aproximacions successives de la manera següent: obtindrem un primer valor $S1^*$ a partir de l'equació [33a], imposant la condició [38] i amb els valors de les energies d'ordenació a primers veïns

avaluades anteriorment [V1]. En tots els casos s'obté

$$S_1^* \approx 1$$

Amb aquest valor d' S_1^* , fem una primera avaluació de les energies d'ordenació a segons veïns, que ens permet de recalculer un nou valor més acurat de S_1^* per a cada punt experimental, mitjançant l'expressió [36a], imposant la condició [38]. Ara obtenim un nou conjunt de valors de les energies d'ordenació a segons veïns $V_i^{(2)}$ ($i = 1, 2, 3$). El procés es repeteix fins a obtenir un ajust satisfactori. Proposem el següent conjunt de valors $V_i^{(2)}$:

$$V_1^{(2)} = 151 \text{ k}_B, \quad V_2^{(2)} = 272 \text{ k}_B; \quad V_3^{(2)} = -108 \text{ k}_B \quad [V2]$$

A la Taula II donem els valors calculats amb aquestes energies d'ordenació i els valors experimentals de la temperatura $T_c^{DO_3}$, així com el valor de S_1^* per a aliatges de diferents composicions. És interessant d'observar que $S_1^* \approx S_1^{max}$. Això ens permet de suposar que si S_1 descriu l'ordre B_2 , en $T_c^{DO_3}$ aquest s'ha assolit pràcticament tot i per tant a $T < T_c^{DO_3}$ l'estructura DO_3 vindrà bàsicament descrita per un únic paràmetre d'ordre S_2 .

Remarquem que els valors de $V_3^{(1)}$ i $V_3^{(2)}$ que hem obtingut, són consistents amb la tendència que té el Zn-Al a la descomposició per un ampli marge de concentracions (3.14).

Composició		S_1^{max}	S_1^*	$T_c^{(a)}$ (K)	$T_c^{(b)}$ (K)	$\left \frac{\Delta T}{T} \right (\%)$
X_{Cu}	X_{Al}					
0.64	0.0	1.2400	1.2399	769.0	793.1	3.0
0.70	0.10	1.2000	1.1999	736.3	700.0	5.2
0.67	0.15	1.3200	1.3199	656.5	648.3	1.3
0.65	0.20	1.4000	1.2828	607.7	579.3	4.9
0.64	0.25	1.4400	1.3921	523.2	512.4	2.1
0.64	0.30	1.5600	1.5524	410.4	424.1	3.2
0.663	0.244	1.3482	1.2660	559.7	550.0	1.8

Taula II - Valors de les temperatures crítiques T_c obtingudes a partir del conjunt de valors [V2]. (*) són els valors obtinguts a partir de l'expressió [39], mentre que (Δ) són les dades experimentals (3.4). També es comparen els valors de S_A^{max} i de S_A^* .

A la Fig.3.5 es mostra el diagrama de fases del β -Cu-Zn-Al en funció de la composició, obtingut a partir de [35] i de [39] amb els valors de $V_i^{(1)}$ i $V_i^{(2)}$ ($i = 1, 2, 3$) avaluats anteriorment i que resumim en la taula següent:

	Cu - Zn	Cu - Al	Zn - Al
$V_i^{(1)} / k_B$	188	252	-52
$V_i^{(2)} / k_B$	151	272	-108

Cal fer notar que les energies d'ordenació que hem

avaluat, són diferents de les obtingudes per Rapacioli i Ahlers (3.4) a partir del model d'Inden (3.15). Remarquem, però, que els seus càlculs estan basats en models d'aliatges binaris o bé ternaris amb estructura Heusler.

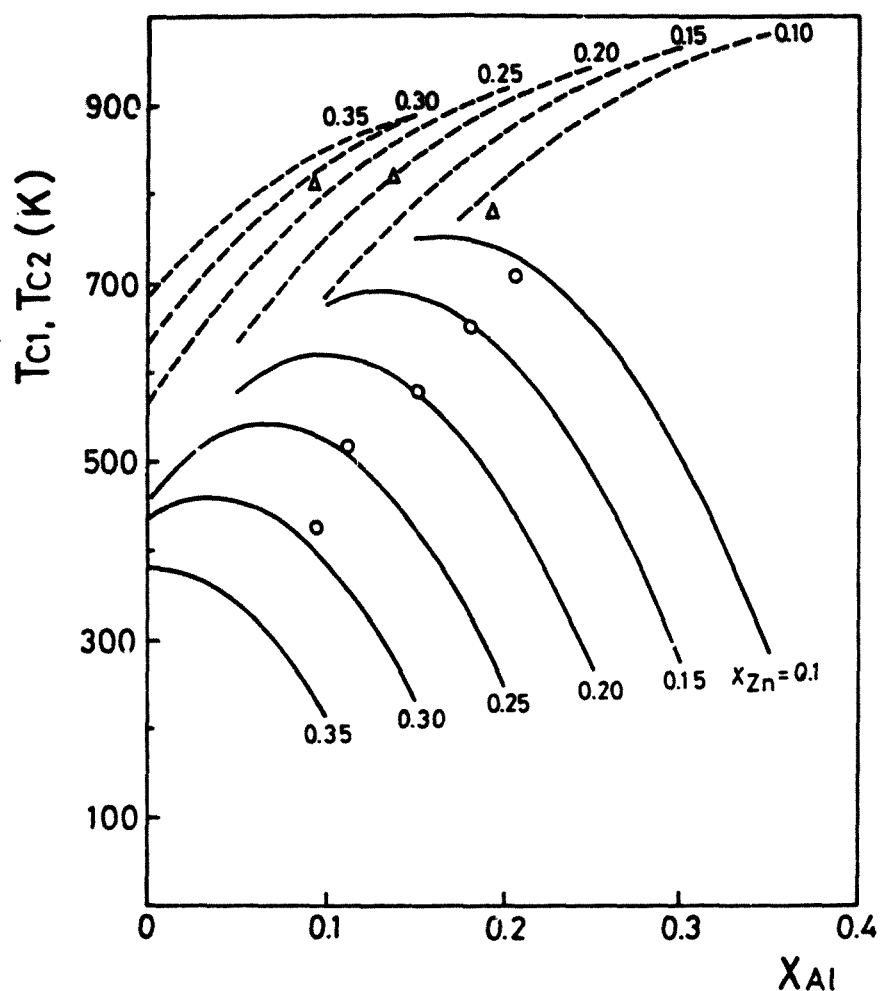


Fig.3.5.- Diagrama de fases de l'aliatge β - Cu-Zn-Al. en funció de la composició. (Δ) correspon a les dades experimentals de T_{c2} i (\circ) a les corresponents de T_{c1} (3.4).

Ara estem en condicions de resoldre els sistemes d'equacions [33] i [36] per tal d'obtenir els valors d'equilibri dels paràmetres d'ordre dins del rang de temperatures $T < T_c^{B_2}$.

La solució numèrica de [33] s'ha realitzat mitjançant el programa TcB2 (Annex-E) i la seva solució ens proporciona les corbes $S_1(T)$ i $S_2(T)$ per a l'estructura B_2 . Respecte del sistema [36], és difícil d'obtenir una solució exacta del sistema d'equacions no-lineals acoblades. No obstant, és possible en certes condicions de treballar en un esquema tal que permeti el seu desacoblament.

Tenint en compte que $S_1^{max} \approx S_1^*$ (per a qualsevol concentració d'interès (veieu Taula II)), és a dir $T_c^{B_2}$ i $T_c^{D_3}$ estan suficientment separades, es pot considerar que mentre el paràmetre d'ordre S_1 descriu bàsicament l'ordre B_2 i varia molt poc amb la temperatura per a $T < T_c^{D_3}$, l'estructura D_3 , en aquest interval de temperatures, ve descrita essencialment pel paràmetre d'ordre S_2 .

Per tant avaluarem la dependència de S_1 amb la temperatura a partir de l'equació [33a] junt amb la condició [38]. La condició [38], és estrictament certa en el punt $T_c^{D_3}$, però suposarem que segueix éssent vàlida per a $T < T_c^{D_3}$. És a dir, que S_1 s'obté com a solució de l'equació :

$$S_1 \left[\frac{X_B}{2(1-X_A)} (V_2^{(1)} + V_3^{(1)} - V_1^{(1)}) - V_1^{(1)} \right] + k_B T L_n \frac{(4x_A + S_1)(4(1-x_A) + S_1)}{(4x_A - S_1)(4(1-x_A) - S_1)} [40] = 0$$

que juntament amb [36b] ens permet de calcular $S_1(T)$ i $S_2(T)$ per $T < T_c^{DO_3}$. El sistema s'ha resolt numèricament mitjançant el programa TcDO3 (Annex-E)

La Fig.3.6. mostra la dependència dels paràmetres d'ordre S_1 i S_2 en funció de la temperatura per a un aliatge de composició : $X_{Cu} = 0,663$, $X_{Zn} = 0,244$ i $X_{Al} = 0,093$. Les línies AD i BE representen els valors d' S_1 i d' S_2 d'equilibri per a $T < T_c^{DO_3}$, mentre que per a $T > T_c^{DO_3}$ les línies corresponen a estats metastables.

Com es pot observar, la solució obtinguda presenta una discontinuïtat en el punt $T_c^{DO_3}$. Matemàticament això vol dir que si (S_1^*, S_2^*) és solució del sistema d'equacions [36], en el punt $T_c^{DO_3}$ no ho és del [33]. Físicament, una possible interpretació, suposaria que entre el límit d'estabilitat de la fase DO_3 , $T_c^{DO_3}$ (temperatura a la qual tindria lloc la transició si fos de segon ordre o contínua) i la fase B_2 , el sistema passa per un transitori d'estats metastables. A partir de mesures realitzades mitjançant la tècnica de l'anàlisi tèrmica diferencial, Murakami i col·laboradors (3.16) troben una situació similar a l'esmentada per a la transició entre les estructures Heusler i B_2 de l'aliatge β - $Au_x Cu_{55-x} Zn_{45}$. Per altra banda, alguns resultats experimentals recents semblen posar de manifest que la transició $B_2 \rightleftharpoons DO_3$ en l'aliatge β -Cu-Zn-Al té lloc amb un cert grau d'histèresi. (3.19).

Si bé, aquests resultats poden induir a suposar que la transició $DO_3 \rightleftharpoons B_2$, és de primer ordre, no es pot afirmar sense cap reserva ja que per altra banda les mesures experimentals no són definitives i l'aproximació de Bragg-Williams, que com ja hem indicat, permet d'obtenir

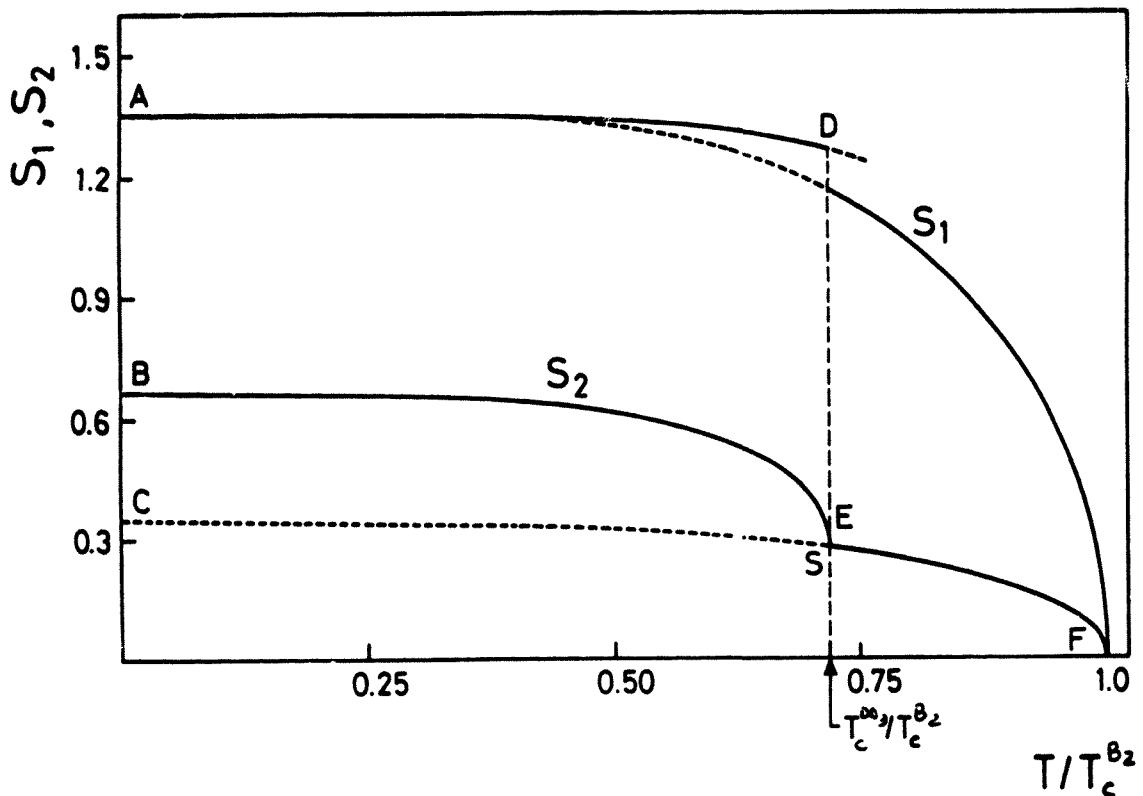


Fig.3.6.- Dependència dels paràmetres d'ordre de llarg abast S_1 i S_2 , en funció de la temperatura, per a l'estructura DO_3 ($T < T_c^{DO_3}$) i per a la B_2 ($T_c^{DO_3} < T < T_c^{B_2}$). Les línies contínues representen l'equilibri estable, mentre que les discontinües representen l'estat superrefredat de l'estructura B_2 per a $T < T_c^{DO_3}$.

resultats força correctes fora del punt crític, es mostra particularment incapaç de predir el comportament correcte dins de la zona crítica, on les fluctuacions, no considerades explícitament en la teoria, juguen un paper crucial.

Per tant i com a conclusió, proposem que són necessàries més mesures experimentals així com una millora del tractament emprat abans de donar com a definitiu un resultat referent a aquest problema.

3.-ENERGIA LLIURADA DURANT UN PROCES ISOTERM ----- D'ORDENACIÓ -----

A continuació, calcularem l'energia d'excés en un aliatge Cu-Zn-Al obtingut mitjançant un refredament ràpid des d'una temperatura T fins a una temperatura T_f . Els resultats es podran comparar amb mesures calorimètriques de l'energia total lliurada durant un procés de relaxació isoterm a l'equilibri. Aquestes mesures calorimètriques han estat realitzades a pressió constant i donen doncs el canvi d'entalpia corresponent a aquest procés, que s'obté integrant la potència exotèrmica lliurada a cada instant de temps entre l'instant inicial i un temps suficientment gran per assegurar que el sistema ha assolit l'equilibri (normalment, i per al cas d'aquestes mesures, alguns dies). És a dir:

$$\Delta H = H(t \rightarrow \tau) - H(t=0)$$

El canvi d'entalpia mesurat és pot relacionar amb el canvi d'energia (que calcularem teòricament) a través de :

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V + V \Delta P$$

Tenint en compte que les mesures es realitzen a pressió constant i que els canvis de volum es poden considerar menyspreables, resulta :

$$\Delta H \simeq \Delta E$$

Si T , i obviament T_f , són inferiors a T_c^{D03} , calcularem ΔE a partir de l'expressió obtinguda per a $E_{D03}(S_1, S_2)$ [28a]

El resultat obtingut és :

$$\begin{aligned} \Delta E = & -N \frac{[x_B^2 V_1^{(1)} + x_C^2 V_2^{(1)} + x_B x_C (V_1^{(1)} + V_2^{(1)} - V_3^{(1)})]}{2(x_B + x_C)^2} [S_1^2(T) - S_1^2(T_f)] + \\ & + \frac{3N}{2} \frac{[x_B^2 V_1^{(2)} + x_C^2 V_2^{(2)} + x_B x_C (V_1^{(2)} + V_2^{(2)} - V_3^{(2)})]}{P(x_B + x_C)^2} \left[\frac{S_1^2(T) - S_1^2(T_f)}{P(x_B + x_C)^2} \right] + \\ & + 3 \left[\frac{S_1(T) S_2(T) - S_1(T_f) S_2(T_f)}{(x_B + x_C)} - 18 (S_2^2(T) - S_2^2(T_f)) \right] \end{aligned}$$

Si seguim suposant que $S_1 \simeq \text{const}$ per a $T < T_c^{D03}$, tindrem $S_1(T) \simeq S_1(T_f)$ i escriurem :

$$\begin{aligned} \Delta E \simeq & \frac{2N}{3} [x_B^2 V_1^{(1)} + x_C^2 V_2^{(1)} + x_B x_C (V_1^{(1)} + V_2^{(1)} - V_3^{(1)})] \times \\ & \times \left[\frac{3S_1(T_f)}{(x_B + x_C)} (S_2(T) - S_2(T_f)) - 18 (S_2^2(T) - S_2^2(T_f)) \right] \end{aligned} \quad [42]$$

A la Fig. 3.7. es presenten els resultats obtinguts a partir de l'equació [41] (i [42]) en el cas de l'aliatge de composició $X_{Cu} = 0.663$, $X_{Zn} = 0.244$ i $X_{Al} = 0.093$. Hem utilitzat les energies d'ordenació, avaluades prèviament [V1] i [V2] per a l'aliatge considerat, així com els paràmetres d'ordre de llarg abast S1 i S2 d'equilibri (Fig. 3.6) corresponents a cada temperatura T.

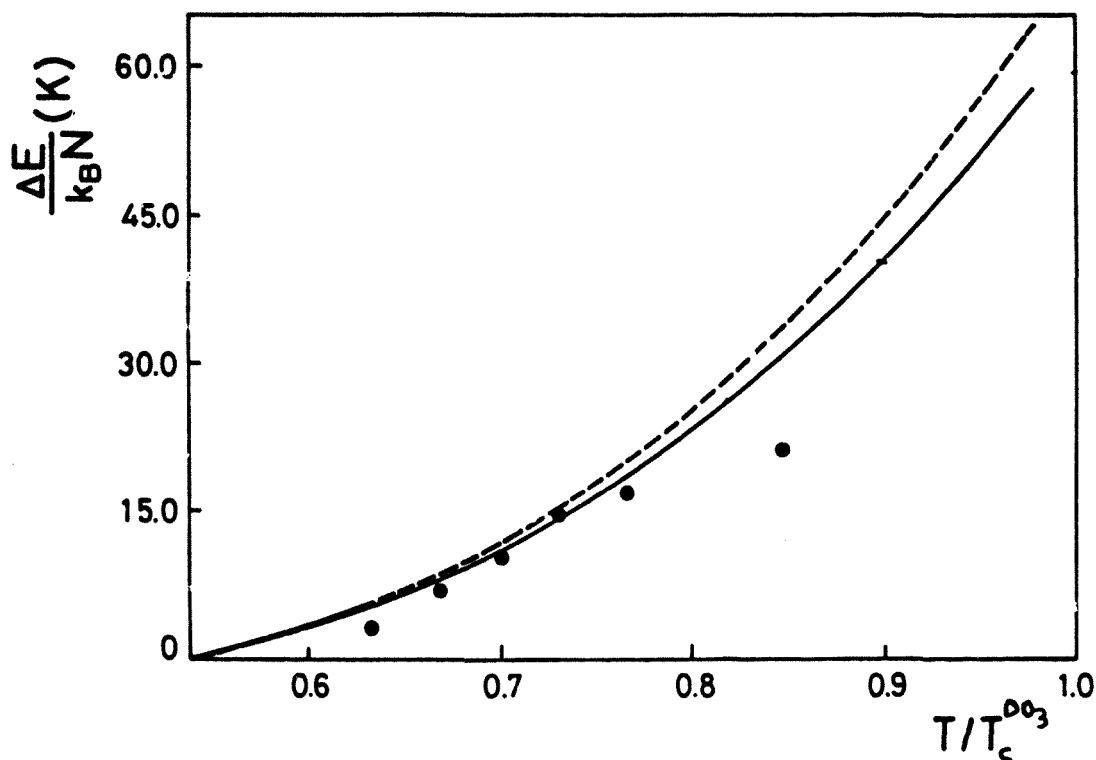


Fig. 3.7.-Energia total lliurada a $T_f = 300.5$ K en funció de la temperatura de tractament tèrmic reduïda T/T_c . La línia contínua correspon a considerar $S_1 \approx S_1^{oc3}$ [43], mentre que la línia discontinua correspon al cas en que tant S1 com S2 varien amb la temperatura [42]. Els punts (•) són dades experimentals obtingudes per Planes et al. (3.17).

Quan es comparen aquests resultats amb dades experimentals, obtingudes al mesurar, mitjançant un calorímetre de conducció, l'energia total lliurada durant un procés d'ordenació a $T_f = 300.5K$, després d'una trempa des de diferents temperatures inicials T . Observem que l'acord és bo al menys per a $Z = T/T_c^{D03} \leq 0.8$. Per a $Z > 0.8$, l'acord és insatisfactòri.

Sistemàticament s'observa que els resultats experimentals estan sempre per sota de la corva teòrica (sobre tot en el cas en que es considera la dependència de S_1 amb la temperatura). Això s'interpreta tenint en compte que els resultats experimentals han estat obtinguts després d'un refredament ràpid, però a velocitat finita, des d'una temperatura T a T_f . Aquesta limitació, fa que la configuració d'equilibri a T no pugui ser estrictament congelada a T_f . Aquest efecte es fa encara més important a temperatures elevades, contribuint a que l'acord entre teoria i experiència sigui força dolent. Aquesta dificultat ja ha estat senyalada en altres treballs anteriors, observant-se que per a $Z \geq 0.7$, l'efecte de la velocitat de refredament comença a ser molt important (3.18).

4.- MODEL DE LANDAU PER A L'ENERGIA LLIURE DO₃

Segons hem vist doncs, l'estructura DO₃, per a $T < T_c^{DO_3}$, pot ser descrita per un únic paràmetre d'ordre S_2 . En aquest punt volem redefinir S_2 de tal manera que en $T_c^{DO_3}$ prengui el valor zero. Introduïm:

$$\bar{S}_2 = \frac{3S_2}{2} - \frac{S_1}{8(X_B + X_C)} = \frac{1}{4X_B} (P_{BY} - P_{BY}) \quad [43]$$

que òbviament correspon a una combinació lineal dels paràmetres definits en [1].

A la Fig.3.8 mostrem com varia \bar{S}_2 amb la temperatura, per a un aliatge Cu-Zn-Al de composició:

$$X_{Cu} = 0.663, \quad X_{Zn} = 0.244, \quad X_{Al} = 0.093$$

\bar{S}_2 és doncs un paràmetre adequat per a descriure l'estructura DO₃ ($T < T_c^{DO_3}$). Es pot suposar que en aquest rang de temperatures l'energia lliure varia, principalment, amb \bar{S}_2 , és a dir que: $F_{DO_3}(S_1, \bar{S}_2, T) \cong F_{DO_3}(\bar{S}_2, T)$. Tenint en compte que prop de $T_c^{DO_3}$, \bar{S}_2 pren valors molt petits (Fig.3.8), F_{DO_3} admetrà un desenvolupament en sèrie de potències al voltant d' $\bar{S}_2 = 0$. En efecte, podem escriure:

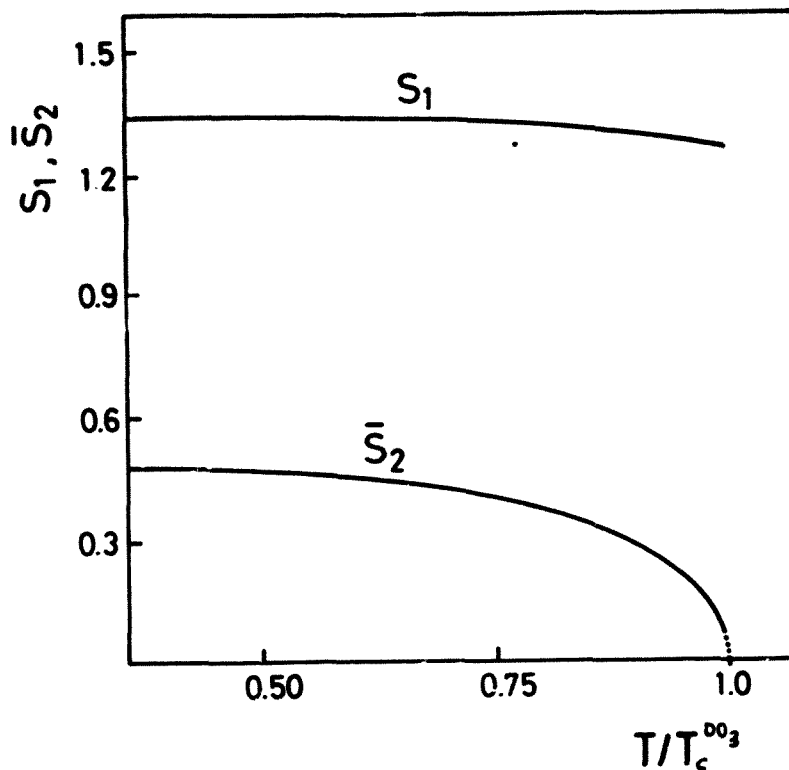


Fig. 3.8.- Dependència dels paràmetres d'ordre de llarg abast S_1 i S_2 en funció de la temperatura per a $T < T_c^{D03}$ per l'al·ligatge β -Cu-Zn-Al de composició, $x_{Cu} = 0,663$
 $x_{Zn} = 0,244$ · $x_{Al} = 0,093$

$$\begin{aligned}
 F_{D03}(\bar{S}_2, T) = & F^0(T, \bar{S}_2 = 0) + \left(\frac{\partial F_{D03}}{\partial \bar{S}_2} \right)_{\bar{S}_2 = 0} \delta \bar{S}_2 + \\
 & + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 F_{D03}}{\partial \bar{S}_2^2} \right)_{\bar{S}_2 = 0} (\delta \bar{S}_2)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 F_{D03}}{\partial \bar{S}_2^3} \right)_{\bar{S}_2 = 0} (\delta \bar{S}_2)^3 + \\
 & + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 F_{D03}}{\partial \bar{S}_2^4} \right)_{\bar{S}_2 = 0} (\delta \bar{S}_2)^4 + \dots
 \end{aligned} \quad [44]$$

on l'expressió d' $F_{D03}(\bar{S}_2, T)$ s'obté introduint [43] en [27]

i suposant que S_1 és un paràmetre que es manté constant :

$$\begin{aligned}
 F_{D03}(\bar{S}_2, T) = & 4N \sum_{ij} x_i x_j N_{ij}^{(1)} + 3N \sum_{ij} x_i x_j N_{ij}^{(2)} - \\
 & - N S_1^2 (V_1^{(1)} x_B + V_2^{(1)} x_C + x_B x_C (V_1^{(1)} + V_2^{(2)} - V_3^{(1)})) + \\
 & + \frac{3N}{4} (x_B^2 V_1^{(2)} + x_C^2 V_2^{(2)} + x_B x_C (V_1^{(2)} + V_2^{(2)} - V_3^{(2)})) \left[\frac{S_1}{2(x_B + x_C)^2} - 16 \bar{S}_2^2 \right] \quad [45] \\
 & + \frac{N k_B T}{4} \left[2L\left(x_A + \frac{S_1}{4}\right) + 2L\left(x_B - \frac{x_B S_1}{4(x_B + x_C)}\right) \right. \\
 & + 2L\left(x_C - \frac{x_C S_1}{4(x_B + x_C)}\right) + L\left(x_A - \frac{S_1}{4} + 2(x_B + x_C) \bar{S}_2\right) + \\
 & + L\left(x_B - 2x_B \bar{S}_2 + \frac{x_B S_1}{4(x_B + x_C)}\right) + L\left(x_C - 2x_C \bar{S}_2 + \frac{x_C S_1}{4(x_B + x_C)}\right) + \\
 & + L\left(x_A - \frac{S_1}{4} - 2(x_B + x_C) \bar{S}_2\right) + L\left(x_B + 2x_B \bar{S}_2 + \frac{x_B S_1}{4(x_B + x_C)}\right) \\
 & \left. + L\left(x_C + 2x_C \bar{S}_2 + \frac{x_C S_1}{4(x_B + x_C)}\right) \right]
 \end{aligned}$$

a partir de [44] s'obté :

$$\left(\frac{\partial F_{D03}}{\partial \bar{S}_2} \right)_{\bar{S}_2=0} = 0 \quad [46a]$$

$$\left(\frac{\partial^2 F_{D03}}{\partial \bar{S}_2^2} \right)_{\bar{S}_2=0} = - \frac{32(x_B + x_C)^2 N k_B (T_c^{D03} - T)}{(4x_A - S_1)(4(1-x_A) + S_1)} \quad [46b]$$

$$\left(\frac{\partial^3 F_{DO_3}}{\partial \bar{S}_2^3} \right)_{\bar{S}_2=0} = 0 \quad [46c]$$

$$\left(\frac{\partial^4 F_{DO_3}}{\partial \bar{S}_2^4} \right)_{\bar{S}_2=0} = 1024 N k_B T (x_B + x_C) \left(\frac{1}{(4x_A - S_1^*)^3} + \frac{1}{(4(1-x_A) + S_1^*)^3} \right) \quad [46d]$$

Per a petites variacions de T prop de T_c, escriurem :

$$\delta F_{DO_3} = F(T, \bar{S}_2) - F^*(T) = -\frac{1}{2} r_\eta(T) \bar{S}_2^2 + \frac{1}{4} b \bar{S}_2^4 \quad [47]$$

amb :

$$-r_\eta(T) = -a_\eta (T - T_c^{DO_3})$$

$$a_\eta = \frac{-64 (x_B + x_C)^2 N k_B}{(4x_A - S_1^*) (4(1-x_A) + S_1^*)} \quad [48a]$$

$$b = 4096 N k_B T_c^{DO_3} (x_B + x_C) \times \left[\frac{1}{(4x_A - S_1^*)^3} + \frac{1}{(4(1-x_A) + S_1^*)^3} \right] \quad [48b]$$

L'expressió [47] correspon a l'expressió de l'energia lliure que verifica les condicions suficients, en el sentit de Landau, per tal que la transició sigui contínua (3.19). Per $T < T_c^{DO_3}$ presenta dos mínims equivalents de valors :

$$S_2^L(T) = \pm \sqrt{\frac{r_\eta(T)}{b}} \quad [49]$$

entre que per a $T > T_c^{DO_3}$ l'única solució possible és $\bar{S}_2 = 0$

A la fig.3.9 es mostra la solució obtinguda a

partir de [49] , al mateix temps que es compara amb la solució numèrica de la Fig.3.8. Com es pot observar, al allunyar-se del punt crític , les dues corbes es distancien. De tota manera , el resultat demostra que un desenvolupament fenomenològic (amb paràmetres ajustables) tipus [47] , és adequat per a descriure l'estructura DO_3 . Aquest resultat serà utilitzat en el capítol següent.

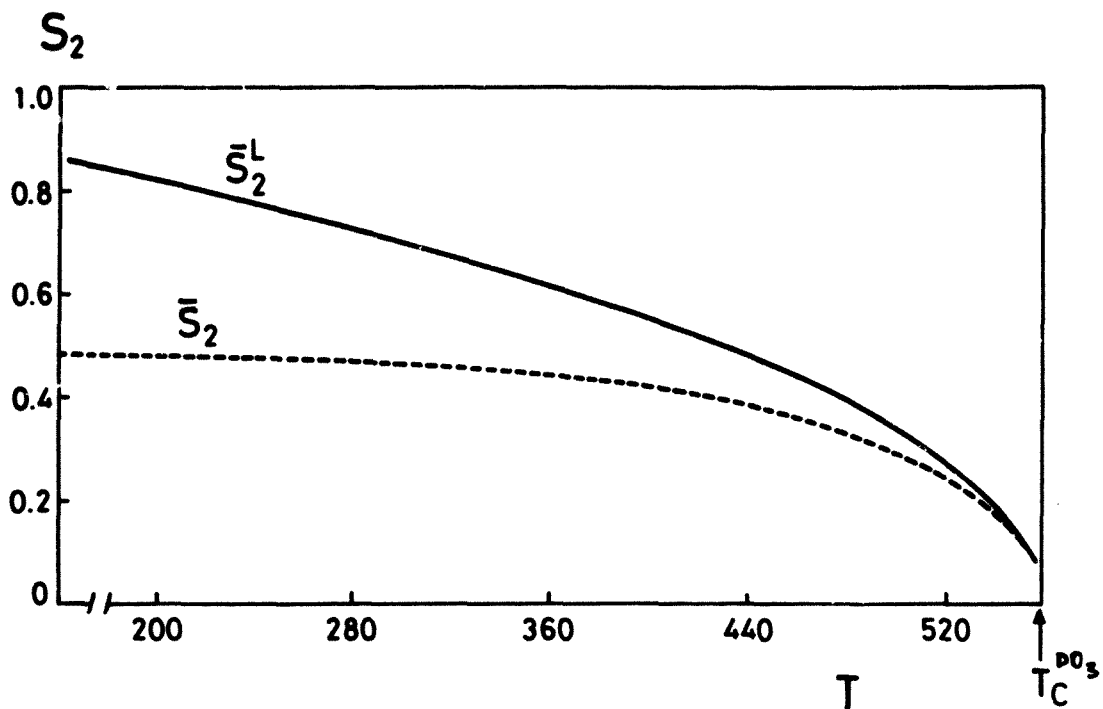


Fig.3.9. Paràmetre d'ordre de llarg abast $\bar{S}_2^L(T)$ obtingut a partir del desenvolupament [49], corresponent a una aproximació de Landau (—) i a partir de de l'energia lliure completa [36] (- - -).

REFERENCIES

- 3.1.- M. Toshiyosuke and Y. Takagi , "Theory of Order-Disorder Transitions in Alloys". Solid State Phys. F. Vol. 1 .Seitz and D. Turnbull Ed. Accademic Press. N.Y. 1955.
- 3.2.- R. M. White and T.H. Geballe , "Long Range Order in Solids " , Solid State Phys. Spp. 15. H. Ehrenreich F. Seitz and D. Turnbull Eds. Academic Press. N.Y. 1979.
- 3.3.- H. Warlimont i L. Delaey . Prog. mater. Sci. 18 1 (1974)
- 3.4.- R. Rapacioli i M. Ahlers , Scripta metall. 11 1147 (1977)
- 3.5.- R.C. Singh , Y. Murakami i L. Delaey , Scripta metall. 12 435 (1978)
- 3.6.- S. Chakravorty i C.M. Wayman , Acta metall. 25 989 (1977)
- 3.7.- R. Rapacioli and M. Ahlers , Acta metall. 27 (1979) 777
- 3.8.- A. Planes , J. Vifials i V. Torra , Phil. Mag. A48 (1983) 501.
- 3.9.- K.F. Wojciechowki , Acta metall. 7 376 (1959)

- 3.10.- R.K. Pathria , "Statistical Mechanics" Pergamon Press. 1972.
- 3.11.- H. Bethe , Proc. Roy. Soc. A150 (1935) 552.
- 3.12.- A. Finel, D. Gratias i R. Portier, " Applications de la Theorie de la Symetrie aux Transitions Ordre-Desordre dans les aliatges ". Assois 1984.
- 3.13.- Y. Murakami , S. Kachi , M. nakanishi and H. Tekehara . Acta metall. 11 (1971) 97.
- 3.14.- M. Vijayalaskhari , V. Seetharaman i V.S. Raghunathan , Acta metall 32 1371 (1984) .
- 3.15.- G. Inden, Z. Metaalfde. 66 (1975) 677 and 66 (1975) 648
- 3.16.- Y. Murakami , N. Nakamishi i S. Kachi , Acta metall 11 93 (1971).
- 3.17.- A. Planes , J.L. Macqueron , M. Morin and G. Guénin , Mat. Sci. Engng. 50 (1981) 53.
- 3.18.- J. Vifials, V. Torra , A. Planes i J.L. Macqueron , Phil. Mag. A50 (1984) 653 , i A. Planes , Ph. D. Tesia . Universitat de Barcelona 1981.
- 3.19.- M. Mantel, Comunicació privada.

CAPÍTOL - IV

ORDRE ATÒMIC I TRANSICIONS MARTENSÍTIQUES

Aquest és el capítol central d'aquest treball , en el qual analitzarem , tant des del punt de vista estàtic com dinàmic, la influència de l'ordre atòmic de la fase- β dels aliatges que presenten efecte de memòria de forma , en les característiques termodinàmiques de la TM.

Partirem dels resultats experimentals més significatius que palesen la correlació existent entre ambdós efectes , i analitzarem el problema en el marc de models fenomenològics , basats en la teoria de Landau. Els resultats obtinguts es contrastaran amb resultats experimentals corresponents a l'aliatge Cu-Zn-Al.

1. TEORIA DE LANDAU PER A LES TRANSICIONS

MARTENSÍTIQUES TERMOELÀSTIQUES

La Teoria de Landau (4.1), s'ha mostrat molt apropiada per a descriure transicions de fase en sistemes sòlids. Alguns exemples són les transicions : ferro-paraelèctrica (4.2), ferro-paramagnètica (4.3).....etc. Originàriament, la teoria va ser formulada per a estudiar transicions contínues , però ben aviat es va veure que en alguns casos es podia utilitzar per a estudiar transicions de primer ordre (4.4). Malgrat el gran nombre de treballs on la teoria de Landau s'ha emprat en l'estudi de sistemes del tipus citats anteriorment, no ha estat pràcticament utilitzada en el cas de les TM. En l'estudi d'aquestes transicions, el paràmetre d'ordre és la deformació. Conceptualment , la dificultat apareix pel fet que la deformació de la cel.la unitat no coincideix ,habitualment, amb la deformació macroscòpica (veieu Capítol I) . En el cas de considerar la deformació de la xarxa elemental com a paràmetre d'ordre, la teoria hauria de tenir en compte els desplaçaments observats en fase martensita , i que fan que l'energia elàstica emmagatzemada sigui mínima. En cas d'utilitzar la deformació macroscòpica com a paràmetre d'ordre, la deformació de la cel.la unitat no entraria en la teoria, la qual cosa dificulta la utilització de criteris de simetria (que s'apliquen als canvis microscòpics) per a

obtenir el desenvolupament adequat de l'energia lliure.

Una possibilitat aproximada és la de suposar un sistema homogèni i de considerar la deformació microscòpica (combinació apropiada de elements del tensor de deformacions) com a paràmetre d'ordre. Falk (4.5), ha considerat recentment aquesta possibilitat i ha formulat un model unidimensional. L'aproximació de Falk s'aplica a aliatges d'estructura b.c.c. (fase- β) en fase d'alta temperatura per als quals el mecanisme de transformació, que porta de la fase inicial a l'estructura 9R (Capítol- I), queda reduït a una cisalladura pura paral·lela als plans $\{110\}$ en la direcció $\pm \langle 1\bar{1}0 \rangle$. Aquesta cisalladura ve definida per :

$$\epsilon_1 = \pm \epsilon/2, \quad \epsilon_2 = \mp \epsilon/2, \quad \epsilon_{3,4,5,6} = 0 \quad [1]$$

i està, com hem vist, directament relacionada amb la constant elàstica $C^I = 1/2 (C_{44} - C_{42})$. Aquesta formulació simplificada, menysprea qualsevol component dilatacional del tensor de deformacions (que en tot cas és sempre molt petita (4.6)), deformacions de xarxa invariant i altres modes de deformació com els "shuffles". Malgrat la dràstica simplificació que això suposa, com veurem a continuació, el model permet d'obtenir algunes de les característiques essencials de les TM en aliatges que presenten efecte de memòria de forma. En el moment de formular explícitament el model d'energia lliure en aquesta aproximació, haurem de tenir en compte els tres requisits mínims següents :

1.- A altes temperatures l'energia lliure haurà de presentar un mínim en el punt en que el paràmetre d'ordre sigui nul (deformació nul·la).

2.- A temperatures suficientment baixes, tan sols la fase martensita ha de ser estable. El valor del paràmetre d'ordre ha de ser doncs diferent de zero a fi de donar compte de la deformació apareguda.

3.- A temperatures intermitges l'energia lliure ha de presentar mínims per a valors del paràmetre d'ordre corresponents a les dues fases que poden coexistir. Aquest requisit és conseqüència del fet que la transició és de primer ordre.

De les 24 variants, cristal·logràficament equivalents, que poden apareixer en un sistema real de simetria cúbica, tan sols se'n consideren dues amb deformació $+e$ i $-e$ respectivament (Fig.4.1).

L'equivalència d'aquestes dues cisalladures suposa que l'energia lliure ha de ser independent del signe del paràmetre d'ordre, e . Tenint en compte aquests arguments,

Falk proposa el següent desenvolupament per a la densitat d'energia lliure:

$$f(e, T) = \frac{1}{2} r_e(T) e^2 - \frac{1}{4} \beta e^4 + \frac{1}{6} \gamma e^6 \quad [2]$$

on $r_e(T) = a_e(T - T_e)$, a_e , T_e , β i γ són constants fenomenològiques positives i $f_0(T)$ és la densitat lliure de la fase no deformada.

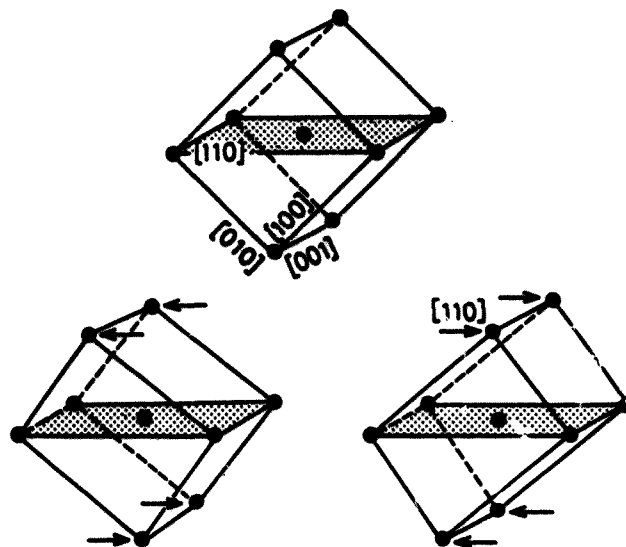


Fig.4.1.- Dues variants de martensita , cristal. logràficament equivalents , corresponents a la deformació [1].

Aplicant les condicions d'equilibri i estabilitat :

$$\frac{\partial f}{\partial e} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} > 0 \quad [3]$$

S'obté :

a) Per a $T > T_1 = T_e + \frac{\beta^2}{4\gamma_{ac}}$, la solució d'equilibri és $\bar{e} = 0$.

b) Per a T dins del rang de temperatures ($T_e < T < T_1$) existeixen mínims corresponents a les dues fases , en els punts :

$$\bar{e} = 0$$

$$\bar{e} = \pm \left[\frac{\beta}{2\gamma} + \frac{1}{2\gamma} \left(\beta^2 - 4\gamma_{ac} (T - T_e) \right)^{1/2} \right]^{1/2} \quad [4]$$

La temperatura T_0 , d'equilibri termodinàmic entre les dues fases ve donada per :

$$T_0 = T_c + \frac{3\beta^2}{16\gamma a c} \quad [5]$$

aleshores resulta :

- Per a $T_0 < T < T_1$, $\bar{e} \neq 0$ és la fase metastable, respecte de la fase $\bar{e} = 0$.

- Per a $T_c < T < T_0$ la fase més estable és la $\bar{e} \neq 0$, mentre que $\bar{e} = 0$ representa la fase metastable.

c) Per a $T < T_c$, l'única fase estable és la fase $\bar{e} \neq 0$. T_c és el límit inferior d'estabilitat de la fase d'alta temperatura.

A la Fig.4.2 és mostra globalment aquest comportament en funció de la temperatura.

En un sistema homogèni un camp extern h conjugat al paràmetre d'ordre contribuirà a l'energia lliure a través d'un terme $(-he)$. En el cas que ens interessa, h representarà un esforç extern. La densitat d'energia lliure del sistema serà doncs:

$$\tilde{f}(e, T, h) = f(e, T) - eh \quad [6]$$

de manera que l'esforç de cisalladura vindrà donat per :

$$h(e, T) = a_c (T - T_c) - \beta e^3 + \gamma e^5 \quad [7]$$

A partir de l'equació anterior, es pot obtenir el comportament termodinàmic del sistema sotmés a un esforç extern, que és perfectament assimilable al que mostren els

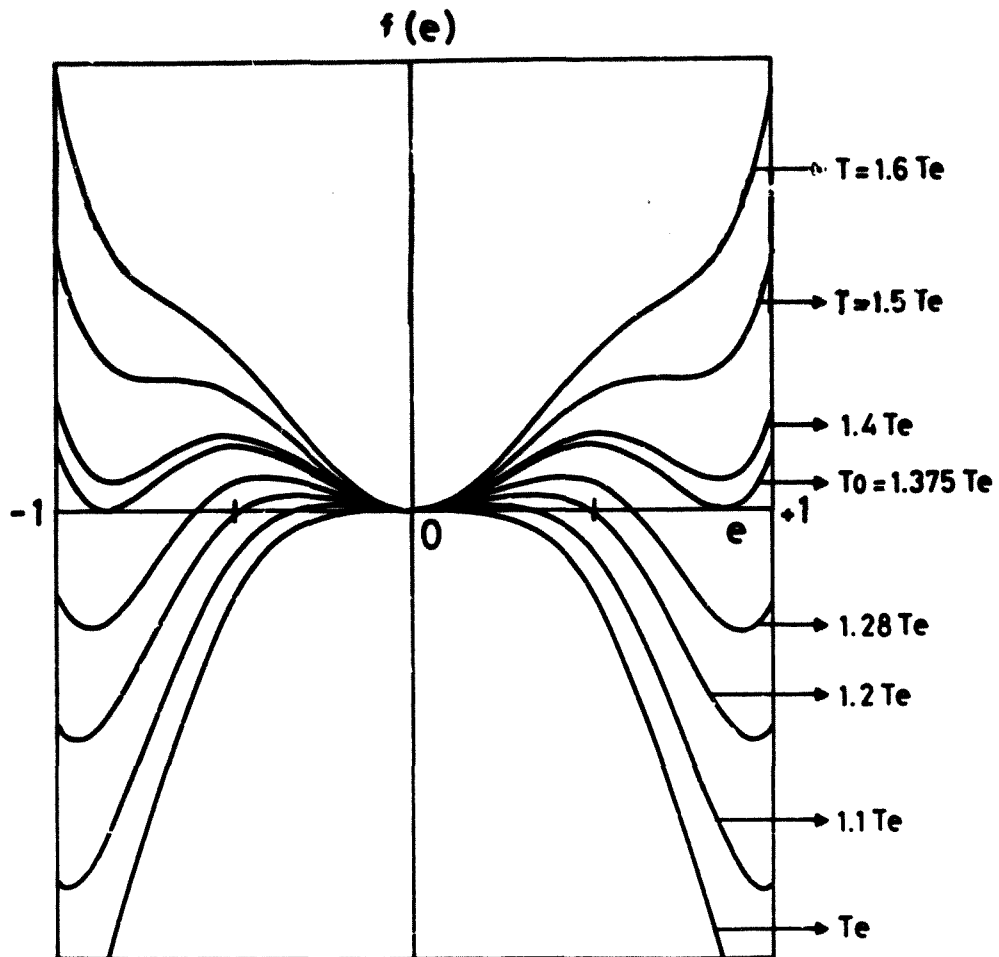


Fig.4.2.-Energia lliure [2] en funció de la deformació per a diferents temperatures. ($\alpha_c = \beta = \nu = 1$). A $T > T_1$, sols existeix un mínim corresponent a la fase $\bar{e} = 0$. Entre T_1 i T_e existeixen mínims per a les fases $\bar{e} = 0$ i $\bar{e} \neq 0$. Finalment per a $T < T_e$ sols la fase $\bar{e} \neq 0$ és estable.

al·liatges que presenten efecte de memòria de forma. A la Fig.4.3 es mostra com varia el camp d'esforços amb la deformació, en diferents intervals de temperatura. És interessant de comparar aquesta figura amb la fig.1.12,

del Capítol - I.

La constant elàstica associada a la deformació e , és C' , i en el model presentat ve donada per :

$$C' = \frac{\partial^2 f}{\partial e^2} = a\epsilon(T - T_c) - 3\beta e^2 + 5\gamma e^4 \quad [8]$$

En la fase- β , $\bar{e}=0$, i C' manifesta una variació lineal amb la temperatura tal i com mostren els resultats experimentals (Fig.1.13 del Capítol-I).

Recordem que una configuració qualsevol seria estable si $C' > 0$.

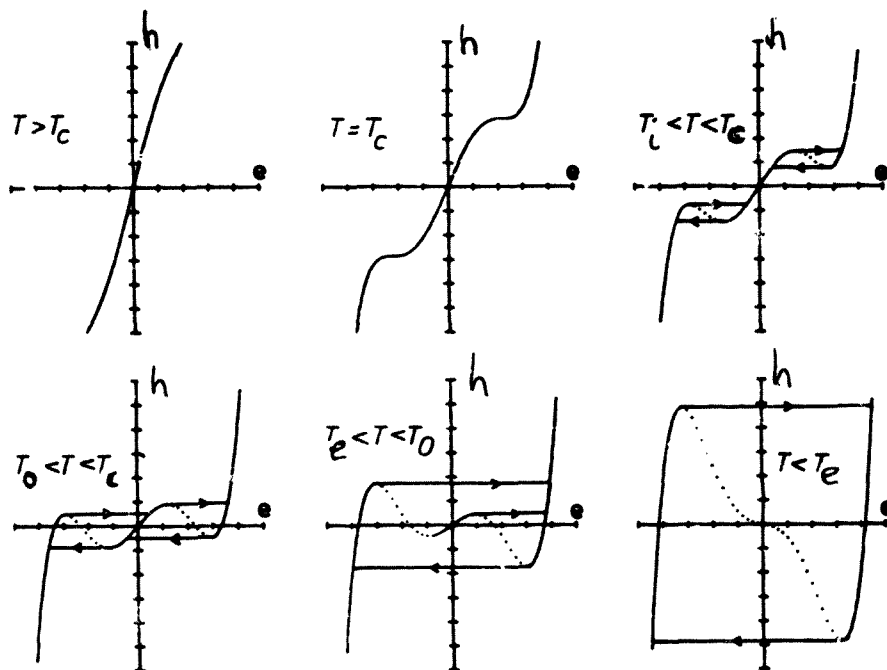


Fig.4.3.- Corbes esforç-deformació per a diferents temperatures. La temperatura decreix d'esquerra a dreta i de dalt a baix. Es poden observar, successivament, els següents comportaments: elàstic, pseudoelàstic i de memòria de forma. Les línies puntejades corresponen a estats metastable.

2.- INFLUÈNCIA DE L'ORDRE ATÒMIC EN LES ----- TRANSFORMACIONS MARTENSÍTIQUES -----

Experimentalment s'ha posat clarament en evidència que tant les propietats estàtiques com dinàmiques de la TM depenen fortament del tractament tèrmic previ al qual ha estat sotmesa la mostra. En particular, en el cas de l'aliatge Cu-Zn-Al, s'ha comprovat que un refredament ràpid des d'una temperatura moderada T_i , altera considerablement la temperatura M_s de transició (4.7, 4.8, 4.9) i l'entalpia de transformació (4.10), mentre que la variació d'entropia i la histèresi tèrmica no es veuen alterades pel tractament tèrmic. Comportament similars s'han observat en altres aliatges que presenten una TM termoelàstica, tal és el cas del Cu-Zn (4.11), Aliatges tipus A-15 (4.12), Fe_3Pt (4.13), etc... Per altra banda s'ha comprovat que aquest mateix tipus de tractament afecta algunes propietats de la fase d'alta temperatura, el canvi de les quals es pot correlacionar amb els que experimenta la pròpia transició. Així, per exemple, Rapacioli i Ahlers (4.11) han mesurat, en funció de la temperatura T_i , el canvi de resistivitat $\Delta\rho$ entre el sistema en equilibri i el mateix sistema després d'experimentar un refredament ràpid des de T_i , i remarquen que aquest canvi és proporcional al corresponent canvi de M_s (Fig. 4.4).

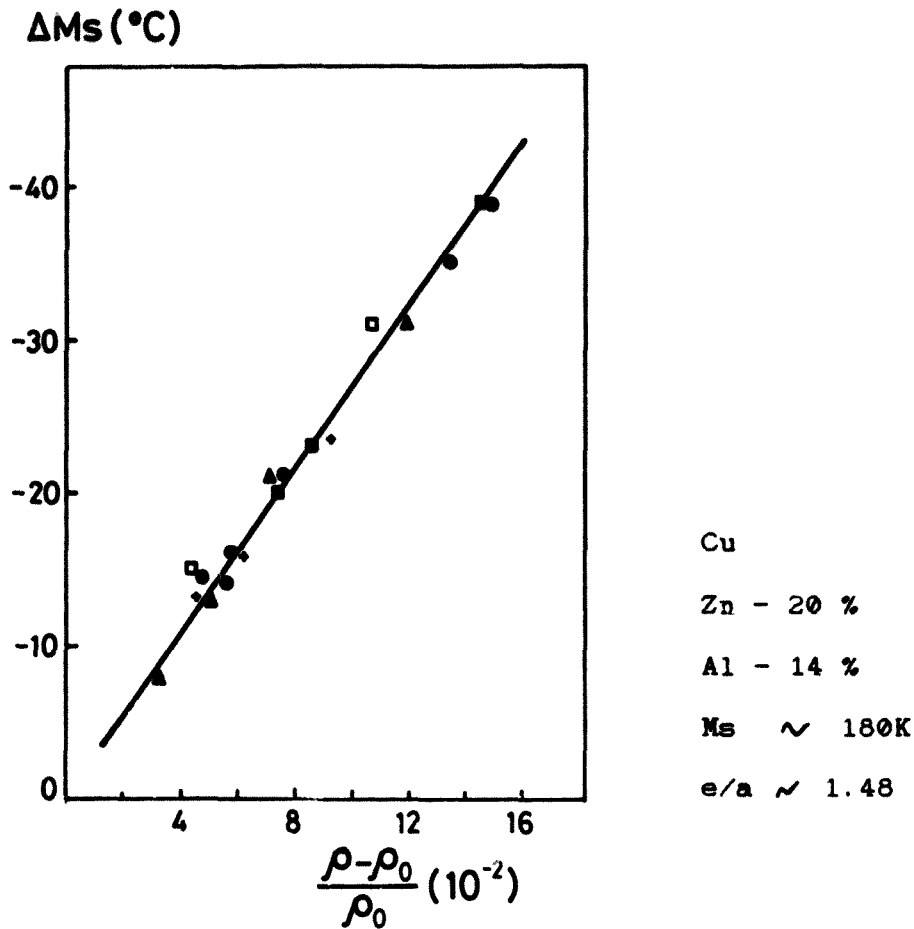


Fig.4.4.- Dependència de ΔM_s en funció del canvi de resistivitat per a tres mostres de Cu-Zn-Al de la mateixa composició. Si ΔM_s és la diferència de temperatures de TM entre M_s (després d'un refredament ràpid des de T_i) i M_s^* (corresponent a l'equilibri).

També s'ha mesurat, en funció de T_i , l'exces d'energia del sistema ΔE , respecte al sistema en equilibri després del refredament des de T_i . Aquesta energia és dissipada durant un procés d'envelliment. En aquest procés s'observa que la temperatura M_s també evoluciona i tendeix al valor M_s^* (4.14, 4.15), que correspon a la temperatura transició del sistema

en equilibri. A la Fig.4.5. es mostra el canvi de M_s en un instant de temps t després del quench en funció de l'energia

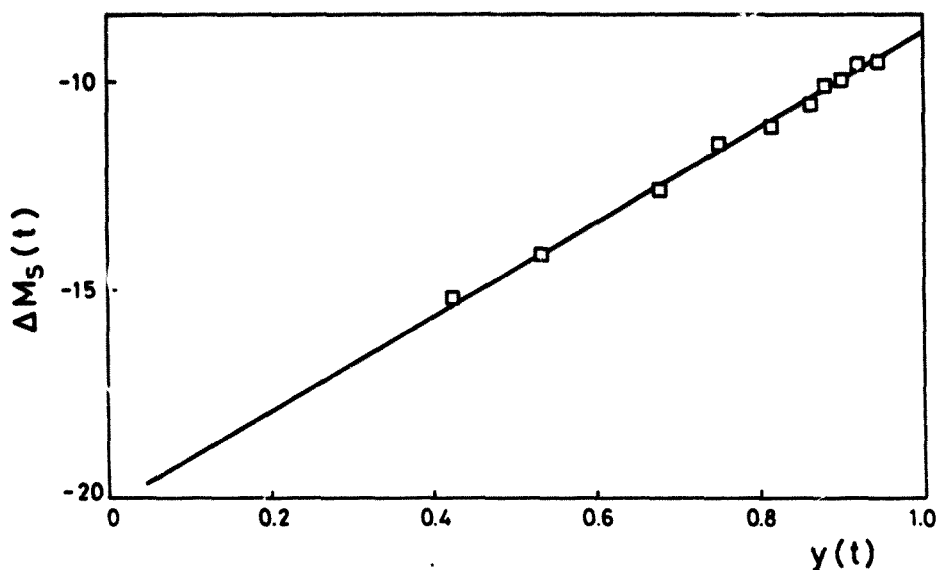


Fig.4.5.- Energia total normalitzada $y(t) \left[= \frac{1}{\Delta H(t \rightarrow \infty)} \int_0^t \frac{\partial \Delta H}{\partial t} dt \right]$ lliurada fins a un instant de temps t , durant un procés d'ordenació, en funció del corresponent canvi de $\Delta M_s (=M_s(t) - M_s^0)$. M_s^0 és la temperatura de transició nominal per a l'aliatge (Cu-Zn-Al) considerat. ($T_i = 473K$, $T_f = 300.5K$).

dissipada fins aquest instant de temps. S'observa de nou una relació lineal entre ambdues magnituds. Per altra banda, al Capítol -III ja hem vist que aquest excés d'energia és podia interpretar de forma satisfactòria tenint en compte la introducció de desordre configuracional en el sistema, com a conseqüència del refredament ràpid des de T_i a través del qual s'aconsegueix d'obtenir el sistema prop d' M_s amb una configuració posicional atòmica que aproximadament correspon a la d'equilibri a la temperatura T_i .

També les variacions de resistivitat de la fase d'alta temperatura s'han interpretat en funció dels canvis d'ordre configuracional del sistema. (4.9,4.16).

Aquests resultats permeten doncs d'interpretar els canvis observats en les propietats de la TM després d'un refredament molt ràpid des de T_i , en funció dels canvis d'ordre atòmic de la fase inicial, que també denominem, com ja hem dit, fase - β .

Cal tenir en compte que com a conseqüència d'un refredament ràpid des de T_i , també es poden congelar a temperatures baixes defectes puntuals, principalment vacants, que estaven en equilibri a la temperatura T_i . S'ha comprovat, en el cas del Cu-Zn-Al, que per a $T_i < T_c^{003}$, l'excés de vacants congelades és petit i no tenen un efecte apreciable en relació als canvis de les propietats de la TM. La seva influència es manifesta en la cinètica del procés de relaxació cap a l'equilibri (4.17). Per a temperatures $T_i > T_c^{003}$, la concentració de vacants congelades és gran i la seva influència ja no pot ser menyspreada (4.18). D'ara en endavant, ens limitarem a l'estudi de sistemes per als quals la temperatura T_i , des de la qual han estat obtinguts, mitjançant un refredament ràpid, és inferior a T_c^{003} i per tant no considerarem l'efecte dels defectes puntuals.

2.1.- Model Termodinàmic

Ens interessa ara d'introduir , dins del marc d'un model termodinàmic, la influència de l'estat d'ordre del sistema en les propietats de les TM. Des d'un punt de vista general es tracta d'estudiar un cert tipus de sistemes físics que experimenten una TM a baixes temperatures i una transició Ordre-Desordre a temperatures més elevades , amb acoblament entre les dues transicions.

Aquest ,és un problema general que es pot observar en sistemes físics molt diferents . Entre d'altres podem citar els aliatges amb interacció entre l'ordre atòmic i l'ordre magnètic (4.2), els sistemes magnètics amb competició entre l'ordre ferro i antiferromagnètic (4.3) o els sistemes amb interacció entre l'ordre ferroelèctric i antiferroelèctric (4.19). Aquests sistemes es poden estudiar a partir d'un desenvolupament tipus Landau de la densitat d'energia lliure en funció de paràmetres d'ordre adequats per a descriure les dues transicions que tenen lloc en el sistema. En aquesta aproximació la interacció entre els dos modes d'ordenació s'introdueix a través d'un terme d'acoblament entre els dos (o més , en casos més generals) paràmetres d'ordre. Aquest terme haurà de satisfer les condicions de simetria apropiades als dos paràmetres.

En el nostre cas, caldrà tenir en compte que la TM és una transició de primer ordre , mentre que la

transició Ordre-Desordre la tractarem com una transició contínua (és el cas habitual en sistemes d'estructura b.c.c.). Per altra banda , ja hem vist que el model fenomenològic proposat per Falk [2], permet d'obtenir , de forma satisfactòria, les propietats termodinàmiques de les TM en aliatges que presenten efecte de memòria de forma. Aquest model , de tota manera, no té en consideració l'estat d'ordenació del material.

La generalització del model passa per afegir, a la densitat d'energia lliure [2], un terme purament ordre-desordre i un terme d'acoblament entre els dos paràmetres d'ordre. Per al cas d'un aliatge binari d'estructura b.c.c. , amb degeneració $p=2$ del paràmetre d'ordre atòmic de llarg abast en l'estat fonamental , proposem el següent desenvolupament per a la densitat d'energia lliure (4.22):

$$f(e, T, S) = f_0(\tau) + \frac{1}{2} r_2(\tau) e^2 - \frac{\beta}{4} e^4 + \frac{\gamma}{6} e^6 - \frac{1}{2} r_3(\tau) s^2 + \frac{b}{4} s^4 + \frac{1}{4} \eta e^2 s^2 \quad (9)$$

on $r_2(\tau) = -a_2 (T - T_c)$ i a_2 , T_c i b són constants fenomenològiques positives . η és el paràmetre d'acoblament que pot ser positiu o negatiu.

Remarquem de primer que la component purament ordre-desordre , és en principi satisfactòria per a descriure (en l'aproximació de camp mig) una transició Ordre-Desordre contínua en un aliatge binari, però hem vist al Capítol-III que és a més suficient per a descriure

l'estat d'ordre de llarg abast en sistemes ternaris amb estructura DO3.

Respecte al terme d'acoblament biquadràtic, és interessant de fer notar, que és el terme mixt d'ordre més baix permès per les condicions de simetria (recordem que l'energia lliure ha de ser independent del signe d'e i també del signe d' S).

Estudiem ara les fases que es poden realitzar en un sistema descrit per l'energia lliure [9]. Ho farem minimitzant $f(e, T, S)$ respecte a e i S . Els estats d'equilibri , seràn solucions del sistema d'equacions :

$$\frac{\partial f}{\partial e} = a_e (T - T_c) e - \beta e^3 + \gamma e^5 + \frac{1}{2} k e s^2 = 0 \quad [10a]$$

$$\frac{\partial f}{\partial S} = - a_s (T - T_c) s + b s^3 + \frac{1}{2} k e^2 s = 0 \quad [10b]$$

L'estabilitat estarà assegurada si :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial e^2} > 0 \quad \frac{\partial^2 f}{\partial S^2} > 0 \quad [11]$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \right) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial S^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial e \partial S} \right)^2 > 0$$

mentre que :

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \right) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial S^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial e \partial S} \right)^2 = 0 \quad [12]$$

serà la condició que permetrà de determinar les temperatures de transició.

El sistema d'equacions [10], dona lloc a quatre grups possible de solucions :

FASE-1

$$\begin{aligned} \bar{e} &= 0 \\ \bar{S} &= 0 \end{aligned}$$

FASE-2

$$\begin{aligned} \bar{e} &= 0 \\ \bar{S} &\neq 0 \end{aligned}$$

FASE-3

$$\begin{aligned} \bar{e} &\neq 0 \\ \bar{S} &= 0 \end{aligned}$$

FASE-4

$$\begin{aligned} \bar{e} &\neq 0 \\ \bar{S} &\neq 0 \end{aligned}$$

FASE - 1

La fase $(\bar{e} = 0, \bar{S} = 0)$ és estable si :

$$ae > 0 \quad as > 0$$

$$T > Te \quad T > Tc$$

[13]

FASE -2

La fase $(\bar{e} = 0, \bar{S} \neq 0)$ correspon a la solució d'equilibri :

$$\bar{e} = 0$$

$$\bar{S} = \bar{S}_1 = (as/b (Tc - T))^{1/2}$$

[14]

que serà estable si :

$$as > 0 \quad Te < T < Tc$$

amb:

$$T_e(\kappa) = \frac{a_c T_c - \frac{a_s \kappa T_c}{2b}}{a_c - \frac{a_s \kappa}{2b}} \quad [15]$$

Cal remarcar que , per tal que $T_e(\kappa) > 0$, s'ha de verificar la condició :

$$\kappa < \frac{2ba_c}{a_s}$$

FASE -3

La fase ($\bar{e} \neq 0, \bar{s} = 0$) , té per solució d'equilibri :

$$\bar{e} = \bar{e}_1 = \left[\frac{\beta}{2r} + \frac{1}{2r} \left(\beta^2 - 4\gamma a_c (T - T_c) \right)^{1/2} \right]^{1/2}$$

$$\bar{s} = 0 \quad [16]$$

que és estable per a :

$$T_i < T < T_c(\kappa)$$

$$\text{amb : } T_i = T_c + \frac{\beta^2}{4\gamma a_c} \quad ;$$

$$T_c(\kappa) = T_c - \frac{\kappa T_c}{2\gamma a_s^2} (2\beta a_s + a_c \kappa) + \frac{T_c \kappa}{2\gamma a_s^2} \left([2\beta a_s + \kappa a_c]^2 + 16 a_s^2 \gamma a_c (T_c - 1) \right)^{1/2} \quad [17]$$

Z_0 ve donat per : $Z_0 = \frac{T_c}{T_c}$

FASE -4

Per a la fase ($\bar{e} \neq 0$, $\bar{s} \neq 0$),

$$\bar{e} = \bar{e}_2 = \left[\frac{1}{2r} \left(\beta + \frac{k^2}{2b} \right) + \frac{1}{2r} \left[\left(\beta + \frac{k^2}{2b} \right)^2 - 4r \left(r_c(T) + \frac{k}{2b} r_s(T) \right) \right]^{1/2} \right]^{1/2} \quad [18]$$

$$\bar{s} = \bar{s}_2 = \left[\frac{a_s(T_c - T)}{b} - \frac{k}{2b} \bar{e}_2^2 \right]^{1/2}$$

són les solucions d'equilibri estable, si :

$$T < T_i(k)$$

amb : $r > 0$ $k < \frac{2acb}{a_s}$ i

$$T_i(k) = T_c(k) + \frac{\left(\beta + \frac{k^2}{2b} \right)^2}{4r \left(ac - \frac{kas}{2b} \right)} \quad [19]$$

Cal notar que per a $k=0$, $T_i(k)$ i $T_c(k)$ coincideixen amb T_e i T_l [4], que són les temperatures límits d'estabilitat de les fases $\bar{e} \neq 0$ i $\bar{e} = 0$, quan no es considera l'efecte de l'ordre atòmic.

Es poden distingir tres casos diferents segons que $T_e > T_c$, $T_e < T_c$ o $T_e = T_c$. En el problema plantejat en aquest treball, se suposa que la TM té lloc a una temperatura inferior a la de la transició ordre-desordre. Aquest és el cas habitual que s'observa experimentalment. Per tant, si T_e és el límit d'estabilitat de la fase- β

($\bar{e} = 0$), quan no es té en compte l'ordre atòmic, i T_c és la temperatura de la transició ordre-desordre, ens interessarà el cas $T_e < T_c$. No obstant, estudiarem el diagrama de fases del sistema en els tres casos esmentats.

1.- $T_e < T_c$

Si $T_e < T_c$, la fase ($\bar{e} = 0, \bar{s} = 0$), és estable a $T > T_c$, mentre que la fase ($\bar{e} = 0, \bar{s} \neq 0$) ho és per a temperatures tals que :

$$T_e(\kappa) < T < T_c$$

on $T_e(\kappa)$ pot ser superior o inferior a T_e , segons el signe de l'acoblament. En efecte :

$$\kappa > 0 \longrightarrow T_e(\kappa) < T_e$$

$$\kappa < 0 \longrightarrow T_e(\kappa) > T_e$$

però, independentment de κ , $T_e(\kappa) < T_c$.

Anàlogament, la fase ($\bar{e} \neq 0, \bar{s} \neq 0$), és estable per a $T < T_i(\kappa)$ on $T_i(\kappa)$ pot ser superior o inferior a T_c , segons el signe de l'acoblament. Si κ^* és el paràmetre d'acoblament que verifica $T_i(\kappa^*) = T_c$, aleshores resulta :

- a) Si $|\kappa| < \kappa^*$, $T_i(\kappa) < T_c$. En aquest cas entre $T_i(\kappa)$ i $T_e(\kappa)$ poden existir les fases ($\bar{e} = 0, \bar{s} \neq 0$) i ($\bar{e} \neq 0, \bar{s} \neq 0$). $T_0(\kappa)$, és la temperatura d'equilibri termodinàmic entre ambdues fases. Imposant les condicions :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial e} \right)_{\bar{e}=0} = \left(\frac{\partial f}{\partial s} \right)_{\bar{s}=\bar{s}_1} = \left(\frac{\partial f}{\partial e} \right)_{\bar{e}=\bar{e}_2} = \left(\frac{\partial f}{\partial s} \right)_{\bar{s}=\bar{s}_2}$$

$$f(\bar{e}=0, \bar{s}=\bar{s}_1, T_0) = f(\bar{e}=\bar{e}_2, \bar{s}=\bar{s}_2, T_0)$$

S'obté :

$$T_0(k) = T_c(k) + \frac{3\left(\beta + \frac{k^2}{2b}\right)^2}{16r\left(a_c - \frac{ka_s}{2b}\right)} \quad [20]$$

b) Si $|k| > k^*$ aleshores, $T_i(k) > T_c$. En aquest cas entre $T_i(k)$ i T_c existeixen les fases $(\bar{e}=0, \bar{s}=0)$ i $(\bar{e} \neq 0, \bar{s} \neq 0)$. $\tilde{T}_0(k)$ és la corresponent temperatura termodinàmica d'equilibri, definida, analogament al cas anterior, mitjançant la condició :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial e}\right)_{\bar{e}=0} = \left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_{\bar{s}=0} = \left(\frac{\partial f}{\partial e}\right)_{\bar{e}=\bar{e}_2} = \left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_{\bar{s}=\bar{s}_2}$$

$$f(\bar{e}=0, \bar{s}=0, \tilde{T}_0) = f(\bar{e}=\bar{e}_2, \bar{s}=\bar{s}_2, \tilde{T}_0)$$

s'obté :

$$\left(\beta + \frac{k^2}{2b}\right)\bar{e}_2^4 - 4\left[r_c(\tilde{T}_0) + \frac{k}{2b}r_s(\tilde{T}_0)\right]\bar{e}_2^2 + \frac{3}{b}r_s^2(\tilde{T}_0) = 0 \quad [21]$$

A la Fig.4.6 es mostra el diagrama de fases corresponent al cas en que $T_e/T_c = 0.5$ en unes unitats tals que (4.20) : $a_c T_c = a_s T_c = b = r = 1$

A la fig.4.7 es mostra, per a un valor determinat de l'acoblament ($k = -1$), la variació amb la temperatura dels paràmetres d'ordre \bar{e} i \bar{s} . La característica més interessant a destacar és el canvi que manifesta el

paràmetre d'ordre atòmic \bar{S} com a conseqüència de l'aparició , a una determinada temperatura (entre T_e i T_0) d'una deformació espontània (canvi discontinu del paràmetre d'ordre estructural) . Aquesta discontinuïtat del paràmetre d'ordre atòmic es pot calcular a partir dels valors d' \bar{S} i d' \bar{e} en les fases ($\bar{e} \neq 0, \bar{S} \neq 0$) i ($\bar{e} = 0, \bar{S} \neq 0$) . El resultat obtingut és :

$$\frac{\Delta \bar{S}}{\bar{S}} = \frac{1}{\bar{S}(T, \bar{e}=0)} \left[\bar{S}(T, \bar{e} \neq 0) - \bar{S}(T, \bar{e}=0) \right] = \left(1 - \frac{k \bar{e}^2}{2a_s (T - T_c)} \right)^{1/2} - 1 \quad [22]$$

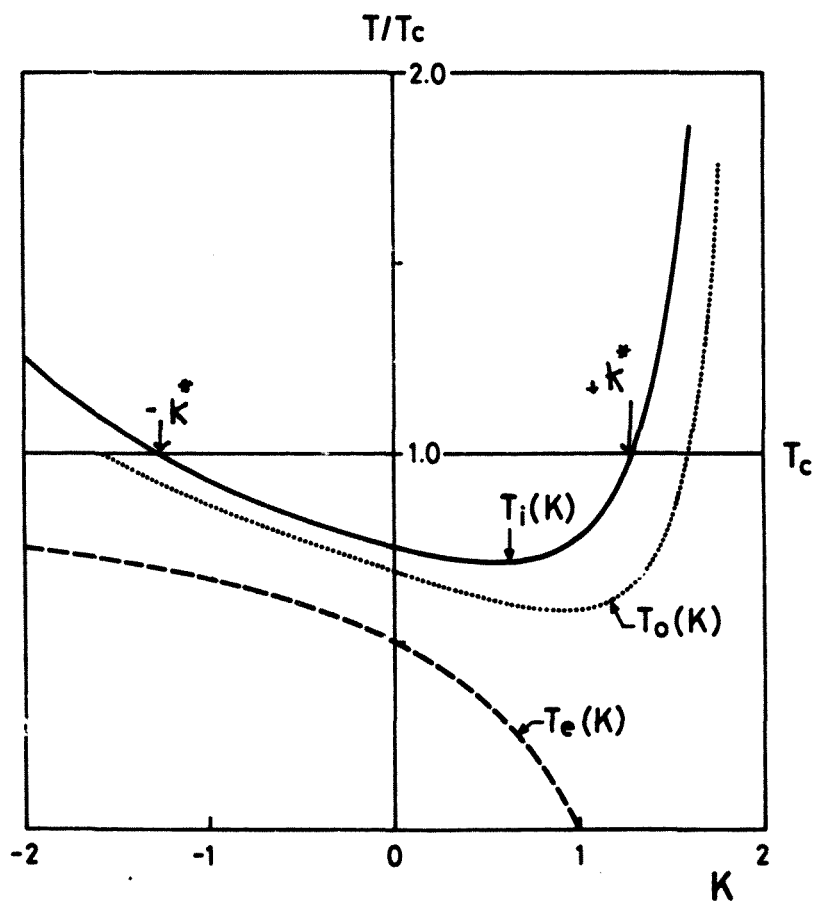


Fig.4.6.- Diagrama de Fases pel cas en que $T_e < T_c$. ($T_e/T_c = 0,5$
 $a_c T_c = a_s T_c = b = v = 1$). Es mostren T_i , T_e i T_0
 en funció de l'acoblament K .

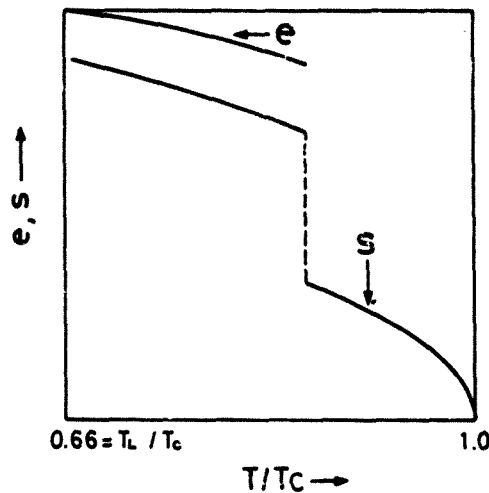


Fig.4.7.- Paràmetres d'ordre e i S en funció de la temperatura reduïda T/T_c . ($T_e/T_c = 0.5$, $a_s T_c = a_e T_c = b = \beta = \gamma = 1$, $\kappa = -1$).

Si $|k| \ll a_s (T - T_c) / \bar{e}^2$, resulta:

$$\frac{\Delta \bar{S}}{\bar{S}} \approx \frac{k \bar{e}^2}{4a_s (T_c - T)} \quad [23]$$

2.- $T_e > T_c$

Si $T_e > T_c$, la fase ($\bar{e} = 0, \bar{S} = 0$), és estable per a $T > T_e$ i ($\bar{e} \neq 0, \bar{S} = 0$) dins del rang: $T_c(\kappa) < T < T_c$.

on $T_c(\kappa)$ pot ser superior o inferior a T_e , segons el signe de l'acoblament κ . En funció del valor del paràmetre d'acoblament κ^* , definit per la condició $T_c(\kappa^*) = T_e$, es troba que:

$$\begin{aligned} \kappa > \kappa^* &\longrightarrow T_c(\kappa) < T_e \\ \kappa < \kappa^* &\longrightarrow T_c(\kappa) > T_e \end{aligned}$$

mentre que $T_c(\kappa) > T_c$ per a tot κ (excepte per a $\kappa = 0$, valor per al qual $T_c(0) = T_c$).

La fase ($\bar{e} \neq 0, \bar{S} \neq 0$), és estable per a $T < T_i(\kappa)$.

que pot ser superior o inferior a T_e segons el valor de K .

A la Figura 4.8 es mostra el diagrama de fases en el cas $T_e/T_c = 2$ i en les mateixes unitats del paràmetres fenomenològics que el cas anterior (Fig.4.6).

Per a valors de l'acoblament K compresos entre K^* i K_1 ($K^* < K < K_1$), es verifica que $T_1(K) < T_e$. En aquest cas entre $T_1(K)$ i $T_e(K)$ poden existir les fases $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} = 0)$ i $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} \neq 0)$ i $T_0'(K)$ és la temperatura de coexistència.

Per a valors de K tals que $K > K_1$ i $K < K^*$, resulta que $T_1(K) > T_e$, i s'obté :

- a) Entre $T_1(K)$ i T_1 poden existir les fases $(\bar{e} = 0, \bar{S} = 0)$ i $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} \neq 0)$
- b) Entre T_1 i T_e les fases $(\bar{e} = 0, \bar{S} = 0)$, $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} = 0)$ i $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} \neq 0)$
- c) Finalment entre T_e i $T_c(K)$ les fases $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} = 0)$, $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} \neq 0)$.

3.- $T_e = T_c$

Per a tot valor de l'acoblament η , es troba que :

$$T_e(\eta) = T_e = T_c = T^* > T_1$$

la fase $(\bar{e} = 0, \bar{S} = 0)$ és aleshores estable per $T > T^*$.

La fase $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} = 0)$ és estable dins del rang de temperatures $T_c(\eta) < T < T_1$, on $T_c(\eta)$ verifica que $T_c(\eta) \leq T_1$ per a tot valor de l'acoblament η .

La fase $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} \neq 0)$ és estable per a $T < T_1(\eta)$ amb $T_1(K) > T_1$, per a tot vaor de l'acoblament η .

Com es veu a la Fig.4.9., per a $K^* < K < 0$, entre $T_c(K)$ i T^* existeixen les fases $(\bar{e} = 0, \bar{S} = 0)$ i $(\bar{e} \neq 0, \bar{S} \neq 0)$,

mentre que per a K fora d'aquest rang, entre T_i i T^* pot existir, a més, la fase ($\bar{e} \neq 0, \bar{S} = 0$).

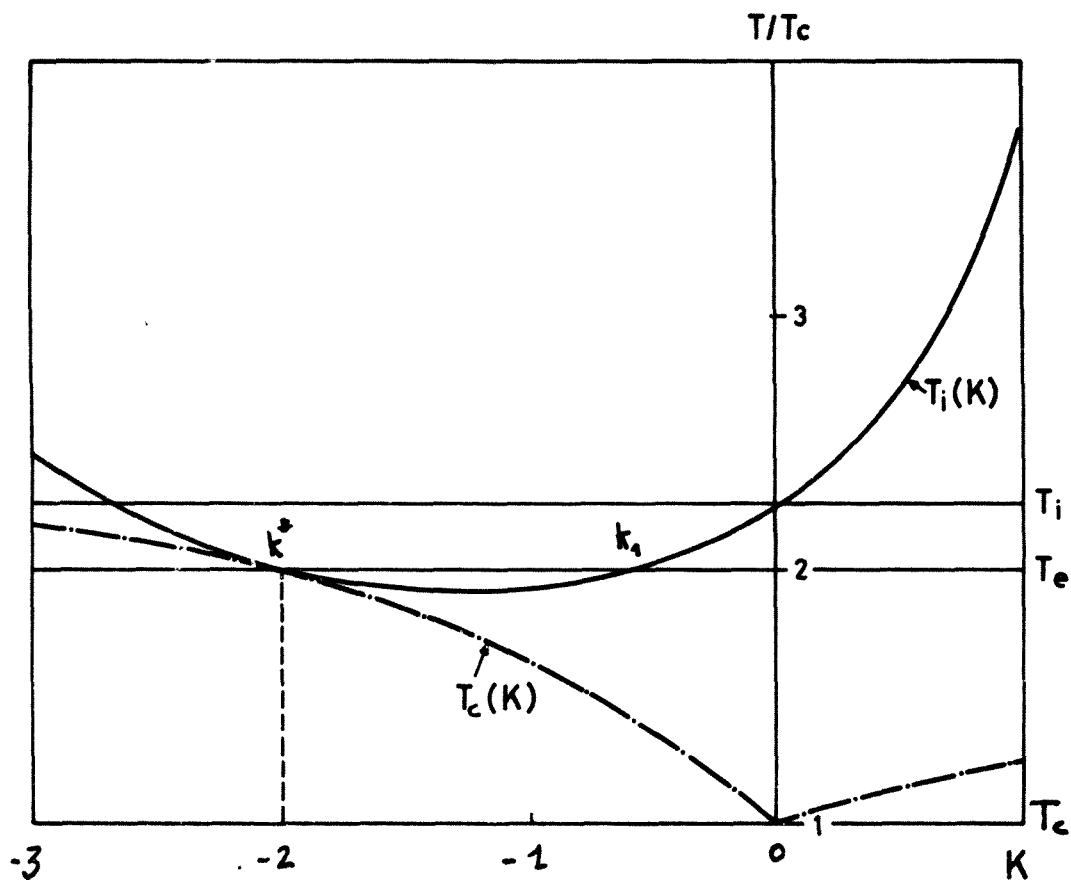


Fig. 4.8.- Diagrama de fases en el cas en que $T_e > T_c$ ($T_e/T_c = 2.0$, $a_c T_c = a_s T_c = b = \beta = \gamma = 1$). Es mostren $T_i(K)$, $T_c(K)$ i $T_e(K)$ en funció de l'acoblament.

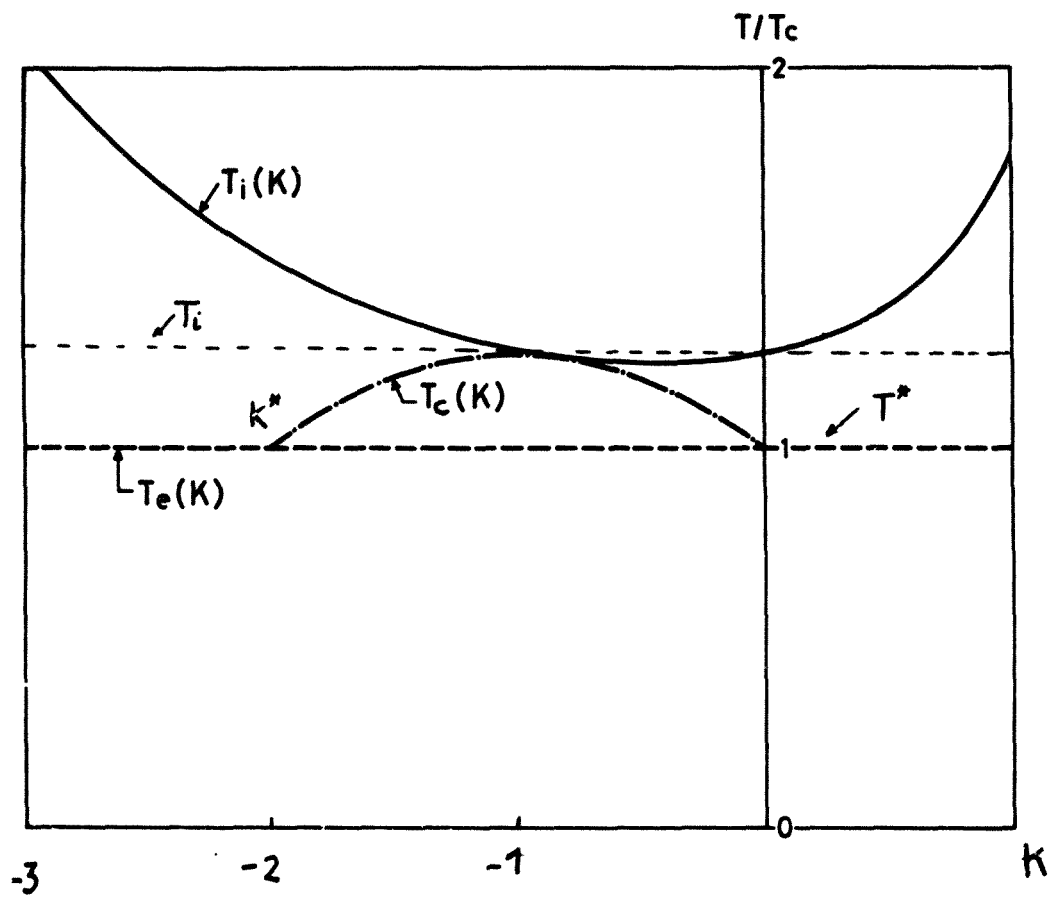


Fig.4.9.- Diagrama de fases corresponent al cas $T_e = T_c$ ($T_e = T_c$, $a_s T_c = a_c T_c = b = \beta = \gamma = 1$).

2.2.- Aplicacions

2.2.1.- Efecte del Tractament Tèrmic

Considerem de primer un aliatge binari d'estructura cristal·lina b.c.c. , que s'ordena segons una estructura de simetria B2. Si la temperatura de la transició ordre-desordre és molt més alta que la temperatura M_s , en equilibri ,el valor del paràmetre d'ordre atòmic serà pràcticament el màxim ,prop de M_s . Ja hem vist que aquesta situació es pot canviar si el sistema en qüestió se sotmet a un refredament ràpid des d'una temperatura T_i , per a la qual el valor del paràmetre d'ordre és diferent del màxim. Suposem ara que la fase martensítica hereta la mateixa configuració d'ordre atòmic que la fase- β . Això es pot justificar tenint en compte , de primer, el caràcter desplaçat de la TM , i en segon lloc , els llargs períodes de relaxació corresponents al procés d'ordenació (4.15). Per tant, resulta que encara que la transició pugui tenir lloc en sistemes amb diferents graus d'ordenació, per a intervals de temps suficientment petits, aquest no canvia apreciablement prop de M_s ,ni durant el procés de transformació. Se segueix doncs , que no és necessari de considerar una contribució purament ordre-desordre en el desenvolupament de la densitat d'energia lliure del sistema, i que per tant sols s'haurà d'estudiar l'estabilitat

del potencial termodinàmic respecte de la deformació. No obstant, remarquem que això no implica que l'ordre atòmic no participi en la transformació, de fet ara apareixerà en el model com un camp fixat externament (a través del tractament tèrmic), que s'acobla amb el paràmetre d'ordre estructural e . En aquest cas la densitat d'energia lliure del sistema serà del tipus:

$$f(e, S, T) = f_0(T) + \frac{1}{2} r_e(T) e^2 - \frac{A}{4} C' + \frac{r}{6} e^6 + \frac{1}{4} k e^2 s^2 \quad [24]$$

Hem vist que la constant elàstica C' , en la fase- β , ve donada per:

$$C' = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial e^2} \right)_{e=0} \quad [25]$$

que en aquest cas es podrà escriure de la forma:

$$C' = r_e(T) + \frac{1}{2} k s^2 \quad [26]$$

És a dir, que segons aquest model la influència de l'ordre atòmic en les característiques de la transició, s'inclou a través de la dependència quadràtica de la constant elàstica C' en el paràmetre d'ordre atòmic de llarg abast. Aquesta influència, a través del mòdul de cisalladura C' , és raonable si, per una banda es té en compte que el valor de C' depèn de la interacció efectiva en la xarxa cristal·lina, la qual és funció del tipus d'àtoms involucrats i de la freqüència relativa d'aparició de les diferents parelles d'àtoms possibles, i per altra banda si recordem (veieu el capítol-I) que el valor de C' prop d'Ns juga un paper fonamental en relació a les

proprietats d'aquest tipus de transicions (4.21). Dins d'una aproximació de camp mig es pot calcular explícitament la dependència de les constants elàstiques amb l'ordre atòmic (4.22, 4.23). En l'aproximació harmònica i considerant interaccions a primers i segons veïns, a $T = 0$ K, la constant elàstica C' s'escriu:

$$C' = K^{(2)} / 2a_0 \quad [27]$$

on $K^{(2)}$ és la constant de força corresponent a segons veïns, i a_0 és el paràmetre de la xarxa. Per a un aliatge binari, podem escriure:

$$C' = \frac{1}{2a_0} \left\{ P_{AA}^{(2)} k_{AA}^{(2)} + P_{BB}^{(2)} k_{BB}^{(2)} + P_{AB}^{(2)} k_{AB}^{(2)} \right\} \quad [28]$$

on $P_{ij}^{(2)}$ és la probabilitat de trobar una parella "ij" de segons veïns i $k_{ij}^{(2)}$ és la constant de força corresponent. Calculant el $P_{ij}^{(2)}$ en l'aproximació de camp mig a ordre zero, (Bragg-Williams), s'obté:

$$C' = \frac{x_B^2}{2a_0} \left\{ k_{AA}^{(2)} + k_{BB}^{(2)} - 2k_{AB}^{(2)} \right\} S^2 + A_0 \quad [29]$$

on x_B és la fracció atòmica del component minoritari. Resulta doncs una dependència quadràtica de C' en S , tal i com hem proposat en el model [24]. En aquesta aproximació la constant d'acoblament K val:

$$K = \frac{x_B^2}{2a_0} \left\{ k_{AA}^{(2)} + k_{BB}^{(2)} - 2k_{AB}^{(2)} \right\} \quad [30]$$

Ara la temperatura d'equilibri termodinàmic entre les fases β i martensita, ve donada per:

$$T_0^S = T_0 - \frac{K}{2a_0} S^2 \quad [31]$$

on T_0 és la corresponent temperatura d'equilibri quan $\xi = 0$.
 Si T_0^* és la temperatura d'equilibri en absència de tractament tèrmic, tindrem:

$$T_0^s - T_0^* = \frac{h}{\Delta \alpha c} (s^{*2} - s^2) \quad [32]$$

Tenint en compte que l'histèresi tèrmica d'una transformació no és funció del tractament tèrmic previ al qual ha estat sotmesa la mostra, al menys per a $T_1 < T_c^{D03}$ (4.17) es pot suposar que:

$$T_0^s - T_0^* \approx M_s - M_s^* = \Delta M_s \quad [33]$$

on M_s^* serà la temperatura de transició en absència de tractament tèrmic. Veiem doncs que si $h > 0$, un augment de l'ordre atòmic afavoreix l'existència de parelles d'àtoms iguals segons veïns, i això suposa un augment de la constant elàstica efectiva, i com a conseqüència una disminució de la temperatura de transformació. És per exemple el cas del Cu-Zn (4.11). Per contra, per a $h < 0$, un augment de l'ordre atòmic implica una disminució de la constant elàstica efectiva i un augment de la temperatura de transició.

És possible de calcular totes les magnituds termodinàmiques d'interès. Per exemple l'entalpia de transformació vindrà donada per:

$$\Delta H = T_0^s \Delta S \quad [34]$$

on ΔS és la variació d'entropia de transició donada per:

$$\Delta S = \frac{2}{3} \frac{\alpha c \beta}{\gamma} \quad [35]$$

És interessant de remarcar que ΔH varia amb l'ordre atòmic de la mateixa manera que la temperatura ja

que ΔS és independent de l'estat d'ordre del material (4.17). Aquest darrer resultat és una conseqüència del fet que en aquesta aproximació la fase- M hereta el mateix estat d'ordre configuracional que la fase- β .

Pel cas d'un aliatge ternari d'estructura Heusler o DO3 (les més habituals an el tipus d'aliatges en que estem interessats), l'estat d'ordenació de la mostra es descriu en general mitjançant dos paràmetres d'ordre de llarg abast S_1 i S_2 , tals com els definits al Capítol-III en el cas d'estructures DO3. El mateix tractament permet d'obtenir (4.24):

$$C'(S_1, S_2) = \frac{1}{2} (A_{00} + A_{11} S_1^2 + A_{22} S_2^2 + A_{12} S_1 S_2) \quad [36]$$

on els coeficients A_{ij} depenen de les fraccions atòmiques dels constituents i de les constants de força entre les diferents parelles de primers veïns. En aquest cas :

$$\begin{aligned} M_S - M_S^* &\simeq T_0(S_1, S_2) - T_0^*(S_1^*, S_2^*) = \\ &= \frac{1}{2Ac} \sum_{\substack{i,j=0 \\ i < j}}^2 A_{ij} (S_i^* S_j^* - S_i S_j) \end{aligned} \quad [37]$$

Al capítol-III hem vist que per a temperatures inferiors a T_c^{DO3} , l'estat d'ordre del sistema es pot descriure de forma adequada mitjançant un únic paràmetre d'ordre \bar{S}_2 definit a l'expressió [43] del capítol-III. D'acord amb els resultats que acabem d'obtenir es pot veure que en aquest cas :

$$\Delta M_S = M_S - M_S^* \simeq \frac{k}{2Ac} (\bar{S}_2^2 - \bar{S}_2^{*2}) \quad [38]$$

$$\text{on } \bar{S}_2^* \approx \frac{w_{Al}}{S_2} = \frac{1X_{Cu} - 1}{2(X_{Zn} + X_{Al})}$$

Per altra banda hem vist que en funció d' \bar{S}_2 i considerant $S_1 = \text{cnst.}$, l'energia lliure del sistema es pot escriure mitjançant un desenvolupament de Landau del tipus (Veieu Capítol-III [47]):

$$F_{D03} \approx -\frac{1}{2} a_s (T - T_c^{D03}) \bar{S}_2^2 - \frac{1}{4} b \bar{S}_2^4 \quad [39]$$

Per tant, resulta que:

$$\bar{S}_2^2 \approx \frac{a_s}{b} (T_c^{D03} - T) \quad [40]$$

on a_s/b depèn de la composició de l'aliatge.

Si definim $\epsilon_i = 1 - T_i / T_c^{D03}$, ens queda:

$$\bar{S}_2^2(\epsilon_i) = \frac{a_s T_c^{D03}}{b} \epsilon_i \quad [41]$$

i substituint a [38]:

$$\Delta N_s(\epsilon_i) = \frac{k}{2ac} \bar{S}_2^{*2} - k a_s \frac{T_c^{D03}}{2ac b} \epsilon_i \quad [42]$$

A la figura 4.10 mostrem la variació de la temperatura de transformació ΔN_s en funció de ϵ_i per al cas d'aliatges Cu-Zn-Al de diferents composicions. En representar aquesta corba, les diferents T_c^{D03} corresponents als diferents aliatges s'han obtingut a partir de la equació [39] del capítol-III, amb les energies d'ordenació avaluades per al Cu-Zn-Al. Les dades utilitzades es resumeixen a la taula-I.

Els resultats experimentals justifiquen de forma molt satisfactòria l'equació [42]. A més permeten de comprovar que $[\partial \Delta N_s / \partial \epsilon_i] = -k a_s T_c^{D03} / 2b ac > 0$

sembla independent de la composició i del nombre mitjà d'electrons de conducció per àtom (e/a), al menys per a $\epsilon_c \geq 0,1$. Per altra banda, tenint en compte que $a_s, a_e, b, i T_c^{D03}$ són essencialment positius, resulta que la constant d'acoblament η per al Cu-Zn-Al és negativa.

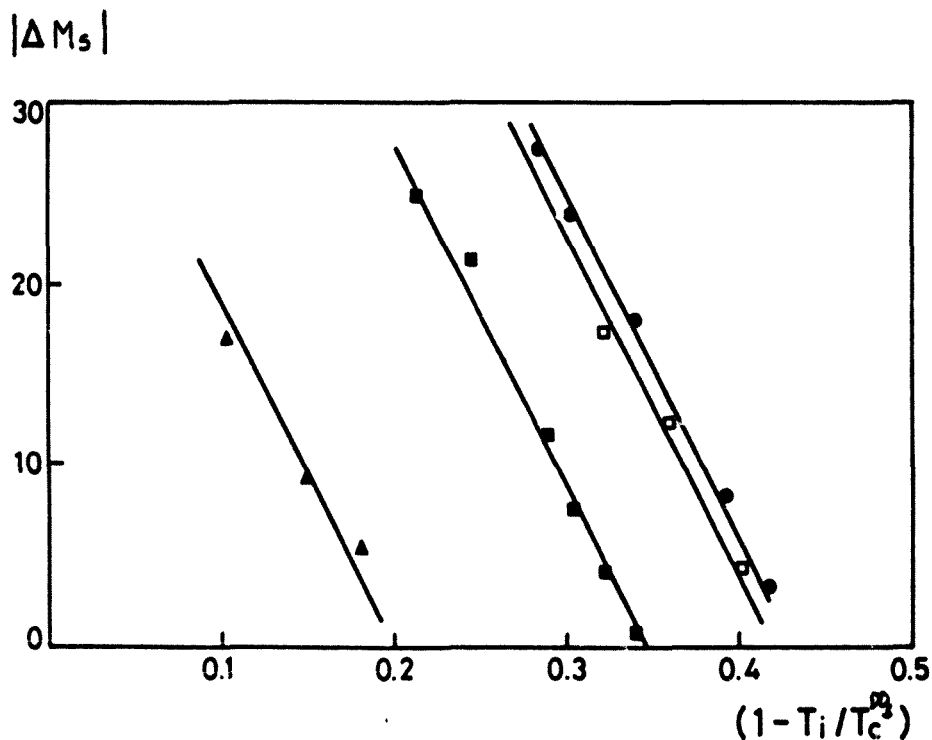


Fig. 4.10.- Variació de la temperatura de TM $|\Delta M_s|$, en funció de $\epsilon_c = 1 - T/T_c^{D03}$ per a quatre aliatges diferents.

- ▲ - 31,6 % Zn, 4,0 % Al ; $e/a = 1,395$
- - 25,0 % Zn, 8,8 % Al ; $e/a = 1,43$
- ◻ - 13,65 % Zn, 17,05 % Al ; $e/a = 1,48$
- - 19,3 % Zn, 13,0 % Al ; $e/a = 1,45$

Referència	composició	e/a	M _s (K)	T _c ⁰⁰³ (K)
(4.7) ▲	X _{Zn} = 31.6, X _{Ni} = 4.0	1.395	296	434.8
(4.7) ■	X _{Zn} = 25.0, X _{Ni} = 8.8	1.430	268	549.2
(4.24) □	X _{Zn} = 13.56, X _{Ni} = 17.05	1.480	260	696.4
(4.24) ○	X _{Zn} = 19.3, X _{Ni} = 13.0	1.450	280	619.3

Taula I - Dades utilitzades en la representació de Fig.4.10.

Resumint, direm que el model proporciona una dependència lineal de la temperatura i de l'entalpia de transformació amb el quadrat del paràmetre d'ordre atòmic de llarg abast, mentre que ΔS no en depèn. Com hem vist, els resultats experimentals confirmen en forma molt satisfactòria aquest comportament. Això permet de concloure que els canvis observats en les propietats de la TM després d'un refredament ràpid des d'una temperatura moderada T_i, es poden explicar tenint en compte el canvi d'ordre de llarg abast del material més que no pas canvis locals d'ordenació. Un tractament de camp mig, que no té en compte els efectes locals, és doncs suficient per al tractament d'aquest problema.

2.2.2.- Efecte de la Composició

A continuació intentarem de generalitzar els resultats

obtinguts a l'apartat anterior, a fi d'obtenir una expressió heurística de la temperatura de la TM en aliatges de diferents composicions. Ens limitarem ,però, a considerar el cas de l'aliatge Cu-Zn-Al . Suposarem que la temperatura de transició M_s^* del sistema , en l'estat de màxima ordenació (absència de tractament tèrmic, o el que és equivalent , mostra sotmesa a un procés d'envelliment a una temperatura pròxima a M_s) ve donada per (4.25):

$$M_s^* = M_s^0 + \chi \bar{S}_{2\max}^2 \quad [43]$$

En aquesta expressió suposem que M_s^0 és la part de M_s^* que no depèn del grau d'ordenació i χ és un paràmetre , en principi , fenomenològic.

Després d'un refredament ràpid des de la temperatura T_i , s'obté el sistema amb un grau d'ordenació \bar{S}_2^2 , per tant d'acord amb [43] , la temperatura de transformació serà :

$$M_s = M_s^0 + \chi \bar{S}_2^2 \quad [44]$$

resulta doncs :

$$\Delta M_s = \chi (\bar{S}_2^2 - \bar{S}_{2\max}^2) \quad [45]$$

Comparant amb l'expressió [38] , obtenim que , per consistència amb els resultats obtinguts a l'apartat anterior , caldrà que :

$$\chi = \frac{-h}{2ae} = \left(\frac{\partial \Delta M_s}{\partial \epsilon_i} \right) \left(\frac{b}{a_s} \right) T_c^{D0_3}^{-1} \quad [46]$$

A fi d'avaluar la validesa de l'equació [46] , hem considerat un conjunt d'aliatges Cu-Zn-Al amb diferents

composicions i diferents valors del paràmetre e/a (nombre mitjà d'electrons de conducció per àtom), compresos entre 1.39 i 1.50, i hem calculat la seva temperatura de TM mitjançant la fórmula empírica d'Ablers (4.26) :

$$N_s^*(k) = 2758 - 66.9 (1.355 X_{Al} + X_{Zn}) \quad [47]$$

Les temperatures de transició del aliatges escollits estan dins del rang comprés entre 50K i 400K . A la Fig.4.11 hem representat $Z_M = N_s^*/T_c^{D03}$ en funció de $\bar{S}_2^2 \max$. Per a cada aliatge considerat , T_c^{D03} ha estat calculat a

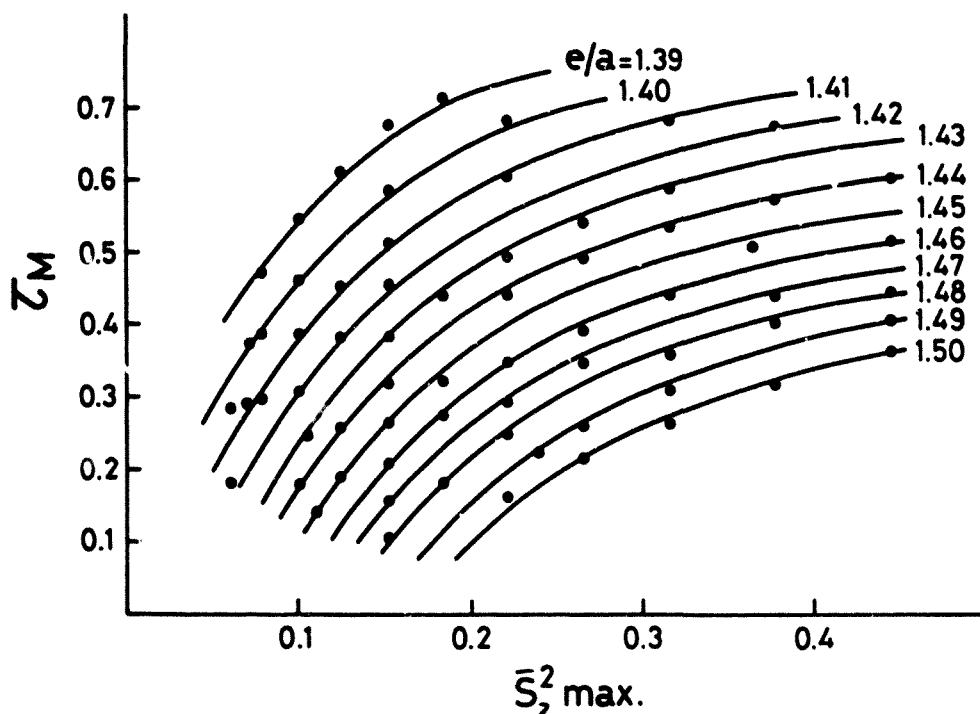


Fig.4.11 - Z_M en funció de $\bar{S}_2^2 \max$ per a conjunts d'aliatges corresponents a diferents concentracions e/a .

partir de ([39], capítol-III). És interessant de remarcar que per a cada subconjunt d'aliatges amb el mateix valor de e/a

s'obté un mateix comportament. Aquest resultat ens permet de concloure que efectivament la temperatura de transició reduïda Z_M té dues contribucions, una que només depèn del grau d'ordenació màxim de la mostra i l'altra que depèn de la concentració electrònica e/a. De tota manera la dependència en $\bar{S}_2^2 \text{ màx}$ no és lineal, tal com ho faria pensar l'equació [43]. En relació a aquest terme cal fer notar que per a $Z_M \sim 0.7$, les desviacions del quadrat del paràmetre d'ordre d'equilibri respecte al seu valor màxim són de l'ordre del 20%. De tota manera, quan es té en compte aquesta situació els resultats no són significativament diferents dels obtinguts a la Fig. 4.11. D'acord amb els resultats, és clar que $\partial Z_M / \partial \bar{S}_2^2 \text{ màx}$ només depèn de $\bar{S}_2^2 \text{ màx}$.

Si $Z_M^0 = \eta_s^2 / T_c^{D03}$, una expressió general de la temperatura reduïda de transformació seria del tipus:

$$Z_M - Z_M^0 = F(\bar{S}_2^2 \text{ màx}) \quad [48]$$

Per a petites variacions de $\bar{S}_2^2 \text{ màx}$ al voltant d'un valor determinat $\bar{S}_2^2 \text{ màx} = \eta$, resulta:

$$Z_M - Z_M^0 = F(\eta) + \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{S}_2^2 \text{ màx}} \right)_{\eta} (\bar{S}_2^2 \text{ màx} - \eta) + \dots \quad [49]$$

amb

$$\left(\frac{\partial Z_M}{\partial \bar{S}_2^2 \text{ màx}} \right)_{\eta} = \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{S}_2^2 \text{ màx}} \right)_{\eta} = \chi(\eta) T_c^{D03}{}^{-1} \quad [50]$$

Aquesta expressió ens permet d'avaluar χ per a un valor donat del paràmetre d'ordre $\bar{S}_2^2 \text{ màx} = \eta$, a partir de la corba 4.11, i per tal de justificar la

consistència d'aquesta aproximació heurística, aquesta càlcul hauria de coincidir amb l'obtingut a partir de la corba 4.6 , considerant un aliatge per al qual $\bar{S}_2^2 \omega_{\max}$ sigui precisament γ . Els resultats obtinguts per a quatre aliatges diferents es donen a la Taula-II, i al menys en ordre de magnitud, justifiques les equacions proposades. En cada cas . El terme as/b ha estat calculat ajustant l'expressió obtinguda en el capítol- III per al paràmetre d'ordre de llarg abast segons el model de Landau [49] a valors obtinguts com a solució del sistema d'equacions [36]. Es interessants de destacar, que aquests resultats suggereixen que per a l'aliatge Cu-Zn-Al,

Aliatge	$\bar{S}_2^2 \omega_{\max}$	$T_c^{D_{63}}$ (K)	$\gamma T_c^{D_{63}-1}$	$K/T_c^{D_{63}^2}$
x_{Zn} x_{Al} 0.376 0.04	0.163	435	2.14	1.53
0.250 0.08	0.229	549	1.25	0.73
0.1365 0.1705	0.395	696	0.65	0.60
0.193 0.130	0.300	619	0.98	1.06

Taula II - Valors dels paràmetres corresponents a l'ajust heurístic [44].

l'estabilitat relativa de la fase- β respecte a la martensita, està determinada per una primera contribució que resulta fonamentalment de la interacció dels electrons de conducció i de les zones de Brioullin i d'una segona contribució que resulta de l'energia configuracional de

cohesió. Aquest resultat és de fet consistent amb l'obtingut per Ahlers (4.27) en l'estudi de l'estabilitat dels aliatges del tipus Hume-Rothery, dels quals forma part el Cu-Zn-Al.

2.2.3.- Altres Sitacions:

----- Estabilització de la Fase Martensita -----

En el model [24], el paràmetre d'ordre atòmic S , juga el paper d'un camp fixat externament mitjaçant un tractament tèrmic. De tota manera a la temperatura T_f el sistema té tendència a relaxar-se de manera que l'estat d'ordre atòmic evoluciona per assolir la situació corresponent a l'equilibri. Com ja hem indicat, per a temperatures T_f pròximes a la temperatura ambient, el temps característic d'aquest procés de relaxació és llarg i això permet d'obtenir com evolucionen les característiques de la TM en funció del temps d'envelliment a T_f . (4.15,4.17).

En el pròxim apartat estudiarem detingudament aquesta situació. Quan el sistema d'interés té una temperatura de TM superior a la temperatura ambient ($\sqrt{T_f}$) el sistema experimenta un procés d'ordenació en fase martensita. Aquest canvi del grau d'ordenació és el responsable de l'efecte d'estabilització que experimenta la fase martensita, quan ha estat sotmesa a un procés d'envelliment (4.28,4.29). Com a conseqüència d'aquest

procés , s'observa un increment de la temperatura corresponent a la TM inversa. El fet interessant és que aquesta situació s'observa fins i tot en sistemes per als quals la fase martensita s'obté a partir d'una fase- β en un estat d'equilibri respecte al grau d'ordenació. Aquesta situació demostra que malgrat que el grau d'ordenació no canvia durant la transició de la fase- β a la fase-M , aquesta s'obté en un estat de no equilibri respecte a aquesta variable. A temperatures suficientment elevades , el sistema experimenta un procés de relaxació (envelliment) durant el qual l'estat d'ordre canvia. Mesures recents de difracció de raigs-X en l'aliatge Cu-Zn-Al confirmen de fet aquesta conclusió (4.30).

D'acord amb el model general [9], un canvi en el grau d'ordenació hauria de comportar un canvi en el paràmetre d'ordre estructural e . Els resultats experimentals , obtinguts en Cu-Zn-Al, confirmen aquesta conclusió (4.31). De tota manera cal remarcar que les simplificacions imposades al model termodinàmic [9], no permeten de preveure les característiques específiques d'aquest canvi. Els resultats de Delaey et al. (4.31), mostren que aquest canvi està associat amb el grau de distorsió ortorròmbica de la cel.la unitat.

En relació al problema de l'estabilització de la martensita , s'observa una situació més complexa en sistemes obtinguts per refredament ràpid des de temperatures elevades . Aquests aliatges contenen un excés de vacants que en alguns casos pot ser important.

Se suposa que les vacants bloqueigen el moviment de les interfaces de tal manera que la transformació inversa queda totalment suprimida tal i com es posa de manifest en el cas de l'aliatge Cu-Zn-Al (4.28.4,32). Aquest efecte és important des d'un punt de vista tecnològic car és el responsable de la pèrdua de la propietat de memòria de forma. De tota manera el model que hem proposat no permet de tenir en compte una situació tan complexa com aquesta.

2.3.- Efecte de la Relaxació de L'Ordre Atòmic en ----- Fase- β en la Transformació Martensítica -----

Seguint amb la idea suggerida en els apartats anteriors que la manera més natural d'introduir la influència de l'ordre atòmic de la fase d'alta temperatura (fase- β) sobre la TM, és a través de les constants elàstiques, es pot comprovar que durant un procés d'ordenació a la temperatura T_f que segueix un refredament ràpid des de T_i , la constant elàstica $C^1 = (C_{M1} - C_{A2})/2$ experimenta una evolució en el temps ben correlacionada amb la que experimenta la temperatura M_s durant aquest mateix procés (Fig.4.12)(4.17). Aquest resultat, dona suport a la idea que l'estudi del procés d'envelliment de la fase- β s'ha de realitzar a través de l'estudi de les constants elàstiques, és a dir a través de l'evolució temporal de les funcions de resposta elàstica del sistema.

En aquest apartat es proposa un mètode per abordar el problema de l'estudi de les constants elàstiques en fase- β en un sistema totalment o parcial desordenat en una situació de no-equilibri provocada per un refredament ràpid des de T_i a T_f . A tal fi analitzarem la dependència temporal de les

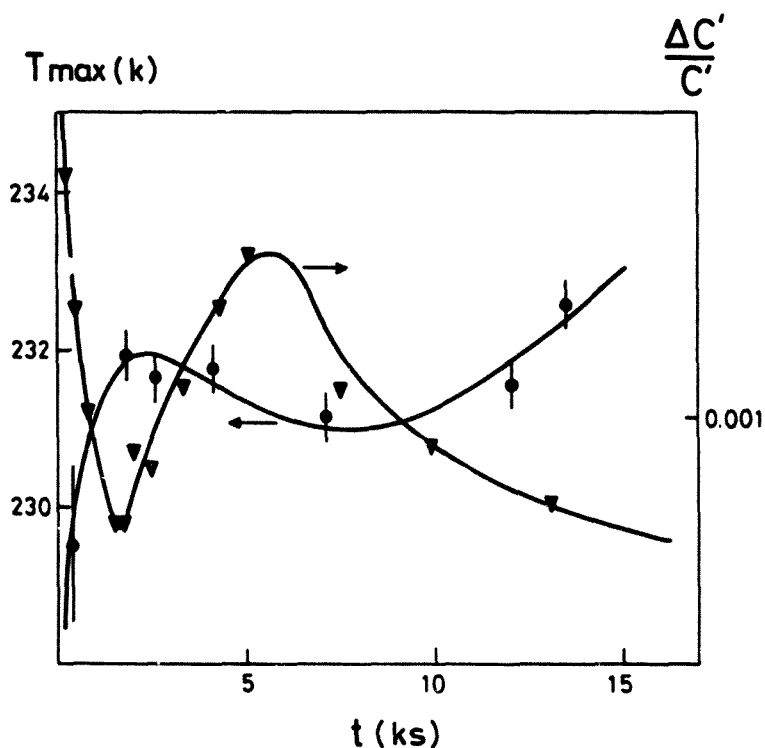


Fig.4.12.- Variació relativa de C' [$\Delta C'/C'$, amb $C' = 4,51 \cdot 10^{10}$ Pa] en funció del temps a $T_f = 290$ K, després d'una trempa ràpida des de $T_i = 473$ K. Es mostra també, la corresponent variació en Ms. Com es pot observar, la correlació entre ambdues magnituds és evident.

fluctuacions elàstiques - com veurem directament

relacionades amb les constants elàstiques- en un sistema que experimenta un procés d'ordenació. Partirem del model [9] i el generalitzarem per a tenir en compte situacions no-homogènies.

2.3.1.-Funcional D'Energia Lliure

A fi de generalitzar el model [9] més enlla de consideracions purament termodinàmiques, i d'analitzar l'acoblament entre les fluctuacions elàstiques i les fluctuacions d'ordre atòmic, és fa necessari d'incloure-hi , explicitament , una dependència espacial que doni compte de les inhomogeneïtats existents en el sistema (ingredient indispensable en l'estudi de qualsevol procés de relaxació a l'equilibri).

Seguint el procediment standard, tipus Ginzburg-Landau (2.15), conservarem la mateixa dependència funcional de l'energia lliure en els paràmetres d'ordre , que ara seran camps escalars funcion de la posició $e(\underline{r})$ i $S(\underline{r})$, però ,afigirem un gradient en cada un de ells. El funcional d'energia lliure serà doncs :

$$F\{e(\underline{r}), S(\underline{r})\} = \int \left[\frac{1}{2} r_e(\tau) e^2(\underline{r}) - \frac{\beta}{4} e^4(\underline{r}) + \frac{\gamma}{6} e^6(\underline{r}) - \frac{1}{2} r_s(\tau) S^2(\underline{r}) + \frac{b}{4} S^4(\underline{r}) + \frac{1}{4} \eta e^2(\underline{r}) S^2(\underline{r}) + \frac{1}{2} \zeta_e |\nabla e(\underline{r})|^2 + \frac{1}{2} \zeta_s |\nabla S(\underline{r})|^2 \right] d\underline{r} \quad [51]$$

Restringirem la nostra anàlisi a temperatures T_i , i T_f dins del rang $T_0 < T_f < T_c$. Això ens permet, donat que sempre estem en fase $-\beta$, de menysprear els efectes de no-linealitats associats a la pròpia TM. Amb aquestes condicions, [51] pren la forma:

$$F\{e(r), s(r)\} = \int \left[\frac{1}{2} r_e(\tau) e^2(r) - \frac{1}{2} r_s(\tau) s^2(r) + \frac{b}{4} s^4(r) + \frac{1}{4} k e^2(r) s^2(r) + \frac{1}{2} \bar{T}_e |\nabla e(r)|^2 + \frac{1}{2} \bar{T}_s |\nabla s(r)|^2 \right] dr \quad [52]$$

La solució d'equilibri de Camp Mig del model [52]

a T_f és:

$$\langle e \rangle_{eq} = 0, \quad \langle s \rangle_{eq} = \pm \left(\frac{a_s(T_c - T_f)}{b} \right)^{1/2} \quad [53]$$

Remarquem que en relació al diagrama de fases (Fig.4.6), això equival a situar-se en la zona compresa entre $k^* < k < 1$ amb la temperatura T_f superior a $T_0(K)$ però inferior a T_c .

La solució [53], és estable per a:

$$\begin{aligned} \hat{r}_e(T_f) &= r_e(T_f) + \frac{1}{2} k \langle s \rangle_{eq}^2 > 0 \\ \hat{r}_s(T_f) &= -2r_s(T_f) > 0 \end{aligned} \quad [54]$$

On :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial e^2} \right)_{\bar{e}=0} = \hat{r}_e(T_f) = C'_{eq}(T_f) \quad [55]$$

és la constant elàstica d'equilibri . El terme és la contribució no nul·la a la constant elàstica per a temperatures $T_f > T_c$, mentre que l'altre terme dóna compte de la contribució estàtica de l'ordre atòmic quan $T_f < T_c$.

Si ara linealitzem al voltant de l'estat final d'equilibri [53] , [52] pren la forma :

$$F_e \{ e(r), s(r) \} = \int \left[\frac{1}{2} \hat{r}_e(T) \delta e(r)^2 + \frac{1}{2} \hat{r}_s(T) \delta s(r)^2 + \frac{1}{4} k \delta e(r)^2 \delta s(r)^2 + \frac{1}{2} \hat{r}_e |\nabla e(r)|^2 + \frac{1}{2} \hat{r}_s |\nabla s(r)|^2 \right] dr \quad [56]$$

on

$$\delta e(r) = e(r) - \langle e \rangle_{eq}$$

$$\delta s(r) = s(r) - \langle s \rangle_{eq}$$

Representen una mesura de les fluctuacions dels paràmetres d'ordre respecte als valors mitjans d'equilibri corresponent.

2.3.2.-Funció de Resposta Elàstica Isoterma

Suposem ara , de forma general, un sistema elàstic descrit pel conjunt de variables locals $\{ e_{ij} \}$ que corresponen a les components del tensor de deformacions .

Definim les deformacions macroscòpiques $\{\varepsilon_{ij}\}$ (4.33) com:

$$\varepsilon_{ij} = \Omega^{-1} \int d\mathbf{r} \, e_{ij}(\mathbf{r}) \quad [56]$$

on Ω és el volum del sistema.

Si s'aplica sobre el sistema un camp de esforços extern, definit pel tensor $\underline{\sigma}$, les variables ε_{ij} s'acoblen a les σ_{ij} i l'hamiltonia del sistema es pot escriure en la forma :

$$H = H_0 - \Omega \varepsilon_{ij} \sigma_{ij} \quad [57]$$

on, se sobreentèn, la suma respecte d'índex repetits. H_0 és l'hamiltonia del sistema lliure de l'acció de camps externs..

El valor mitjà de ε_{ij} , a l'equilibri i en presència dels camps σ_{ij} es podrà escriure formalment com :

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle_{\sigma, T} = \frac{\text{Tr} \, e^{-H/k_B T} \, \varepsilon_{ij}}{\text{Tr} \, e^{-H/k_B T}} \quad [58]$$

Definirem ara la funció de resposta elàstica isoterma χ_{ijkl} , de la forma següent :

$$\chi_{ijkl} = \left(\frac{\partial \langle \varepsilon_{ij} \rangle}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{\sigma, T} \quad [59]$$

χ_{ijkl} no són més que les components de la inversa de la matriu de constans elàstiques .

Tenint present l'expressió [56], s'obté:

$$\chi_{ijkl} = \left[\frac{\text{Tr} e^{-H_0/k_B T} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl}}{\text{Tr} e^{-H_0/k_B T}} - \langle \epsilon_{ij} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle \right] = \quad [60]$$

$$= (k_B T \Omega)^{-1} \langle (\epsilon_{ij} - \langle \epsilon_{ij} \rangle) (\epsilon_{kl} - \langle \epsilon_{kl} \rangle) \rangle =$$

$$= (k_B T \Omega)^{-1} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle (\epsilon_{ij}(\mathbf{r}) - \langle \epsilon_{ij} \rangle) (\epsilon_{kl}(\mathbf{r}') - \langle \epsilon_{kl} \rangle) \rangle$$

que en notació de Voigth (Annex-A), es pot escriure en la forma:

$$\chi_{ij} = (k_B T \Omega)^{-1} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle (\epsilon_i(\mathbf{r}) - \langle \epsilon_i \rangle) (\epsilon_j(\mathbf{r}') - \langle \epsilon_j \rangle) \rangle \quad [61]$$

L'expressió [61] representa una integral sobre tot l'espai de les correlacions entre fluctuacions d' ϵ_i i ϵ_j separades una distància $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$.

Les constants elàstiques del sistema s'obtenen aleshores a través de:

$$C_{ij} = (\chi^{-1})_{ij} \quad [62]$$

Si ara tenim present la definició del tensor l'esforços (Annex-A), i que en aquesta representació, pel cas d'un sistema amb simetria cúbica, la matriu de constants elàstiques és diagonal, resulta que la constant elàstica de cisalladura C' , vindrà donada per:

$$C' = k_B T \Omega^{-1} \left[\iint d\underline{r} d\underline{r}' \langle e(\underline{r}) \cdot e(\underline{r}') \rangle \right]^{-1} \quad [63]$$

Passant a l'espai de Fourier , tindrem :

$$C'(\underline{q}) = k_B T \Omega^{-1} \langle e(\underline{q}) \cdot e(-\underline{q}) \rangle^{-1} \quad [64]$$

amb :

$$e(\underline{q}) = \Omega^{-1} \int d\underline{r} e(\underline{r}) e^{-i\underline{q} \cdot \underline{r}} \quad [65]$$

En condicions d'equilibri, és fàcil de veure que $C'(\underline{q} \rightarrow 0)$ es redueix a la definició usual de la constant elàstica C' [55] .

2.3.3. -Relaxació a l'Equilibri

Remarquem de nou , que estem interessats en calcular:

$$\chi''(t) = k_B T \Omega^{-1} \iint d\underline{r} d\underline{r}' \langle e(\underline{r}) \cdot e(\underline{r}') \rangle_{(t)} \quad [66]$$

generalització natural de la resposta elàstica del sistema , quan el sistema es relaxa cap a una situació d'equilibri.

En aquest punt la teoria necessita d'una dinàmica que ens permeti d'avaluar la cinètica d'evolució de la funció de resposta elàstica [66] . De forma general , la funció de correlació $\langle e(\underline{r}) \cdot e(\underline{r}') \rangle$, és podrà calcular a través de

l'expressió :

$$\langle e(\underline{r}) \cdot e(\underline{r}') \rangle = \iint d[e(\underline{r})] \cdot d[s(\underline{r})] \cdot P[e(\underline{r}), s(\underline{r}), t] e(\underline{r}) \cdot e(\underline{r}') \quad [67]$$

on $P[e(\underline{r}), s(\underline{r}), t]$ serà la probabilitat de tenir una configuració del sistema caracteritzada per un valor dels camps $e(\underline{r})$ i $s(\underline{r})$ en l'instant de temps t . La transformada de Fourier de [67] ens donarà, directament, l'evolució temporal de la funció de resposta elàstica :

$$[C(\underline{q}, t)]^{-1} = \frac{\rho}{k_B T} \langle e(\underline{q}) \cdot e(-\underline{q}) \rangle_{(t)} \quad [68]$$

L'evolució temporal per a la distribució de probabilitat $P[e(\underline{r}), s(\underline{r}), t]$ s'obté a partir d'un formalisme de Fokker-Plank que inclou explícitament el funcional d'energia lliure del sistema (4.34, 4.35). Resulta

$$\begin{aligned} \partial_t P[e(\underline{r}), s(\underline{r}), t] = & \sum_{\alpha, \beta = e, s} \Pi_{\alpha\beta} \int d\underline{r} \frac{\delta}{\delta \Psi_\alpha(\underline{r})} \left[k_B T \frac{\delta P}{\delta \Psi_\beta(\underline{r}')} + \right. \\ & \left. + P \frac{\delta F}{\delta \Psi_\beta(\underline{r}')} \right] \end{aligned} \quad [69]$$

En un formalisme semi-macroscòpic, com l'emprat, les $\Psi_\alpha(\underline{r})$ són les variables semi-macroscòpiques (o locals, en el nostre cas $\Psi_e(\underline{r}) \equiv e(\underline{r})$, $\Psi_s(\underline{r}) \equiv s(\underline{r})$), lentes i són les úniques variables que es consideren en l'expressió [67]. La resta de graus de llibertat, és a dir les denominades variables ràpides se suposa que contribueixen a l'evolució de les $\Psi_\alpha(\underline{r})$ a través d'un terme de soroll que apareix explícitament en les

corresponents equacions de Langevin associades a cada $\Psi_{\alpha}(r)$, en particular.

$\Gamma_{\alpha\beta}$ són els coeficients cinètics. En general són proporcionals a $\nabla^2 \Gamma$ en el cas que la variable associada estigui sotmesa a un principi de conservació o simplement proporcionals a Γ en cas contrari. En tots dos casos, Γ està relacionat amb l'escala de temps del problema i és pot considerar un paràmetre fenomenològic ajustable. Finalment, $F\{e(r), s(r)\}$ és el funcional d'energia lliure que ja hem introduït anteriorment.

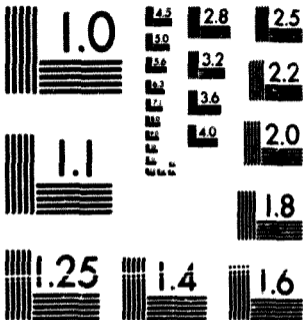
L'evolució temporal de la funció de correlació a dos punts r i r' en el mateix instant de temps $\langle e(r), e(r') \rangle$ vindrà determinada per :

$$\lambda_t \langle e(r) e(r') \rangle = \iint D[e(r)] D[s(r)] e(r) e(r') \lambda_t P[e(r), s(r), t] \quad [70]$$

que tenint en compte [69], s'escriu :

$$\begin{aligned} \lambda_t \langle e(r) e(r') \rangle &= \Gamma_e \int dr'' \iint D[e(r)] D[s(r)] e(r) e(r') \frac{\delta j_e(r'')}{\delta e(r'')} + \\ &+ \Gamma_{es} \int dr'' \iint D[e(r)] D[s(r)] e(r) e(r') \frac{\delta j_s(r'')}{\delta e(r'')} + \\ &+ \Gamma_{es} \int dr'' \iint D[e(r)] D[s(r)] e(r) e(r') \frac{\delta j_e(r'')}{\delta s(r'')} + \\ &+ \Gamma_s \int dr'' \iint D[e(r)] D[s(r)] e(r) e(r') \frac{\delta j_s(r'')}{\delta s(r'')} \end{aligned} \quad [71]$$

on :



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

corresponents equacions de Langevin associades a cada $\Psi_\alpha(r)$.
 en particular.

$\Gamma_{\alpha\beta}$ són els coeficients cinètics. En general són
 proporcionals a $\nabla^2 \Gamma$ en el cas que la variable
 associada estigui sotmesa a un principi de conservació o
 simplement proporcionals a Γ en cas contrari. En
 tots dos casos, Γ està relacionat amb l'escala de temps
 del problema i és pot considerar un paràmetre fenomenològic
 ajustable. Finalment, $F\{e(r), s(r)\}$ és el
 funcional d'energia lliure que ja hem introduït
 anteriorment.

L'evolució temporal de la funció de correlació a dos
 punts r i r' en el mateix instant de temps $\langle e(r) \cdot e(r') \rangle$
 vindrà determinada per :

$$\lambda_t \langle e(r) e(r') \rangle = \iint D[e(r)] D[s(r)] e(r) \cdot e(r') \cdot \lambda_t P[e(r), s(r), t] \quad [70]$$

que tenint en compte [69], s'escriu :

$$\begin{aligned} \lambda_t \langle e(r) \cdot e(r') \rangle &= \Gamma_e \int dr'' \iint D[e(r)] \cdot D[s(r)] \cdot e(r) \cdot e(r') \cdot \frac{\delta j_e(r'')}{\delta e(r'')} + \\ &+ \Gamma_{es} \int dr'' \iint D[e(r)] \cdot D[s(r)] \cdot e(r) \cdot e(r') \cdot \frac{\delta j_s(r'')}{\delta e(r'')} + \\ &+ \Gamma_{es} \int dr'' \iint D[e(r)] \cdot D[s(r)] \cdot e(r) \cdot e(r') \cdot \frac{\delta j_e(r'')}{\delta s(r'')} + \\ &+ \Gamma_s \int dr'' \iint D[e(r)] \cdot D[s(r)] \cdot e(r) \cdot e(r') \cdot \frac{\delta j_s(r'')}{\delta s(r'')} \end{aligned} \quad [71]$$

on :

$$f_e(r) = \frac{\delta F\{e(r), s(r)\}}{\delta e(r)} \quad P + k_B T \frac{\delta P\{e(r), s(r), t\}}{\delta e(r)} \quad [72]$$

$$f_s(r) = \frac{\delta F\{e(r), s(r)\}}{\delta s(r)} \quad P + k_B T \frac{\delta P\{e(r), s(r), t\}}{\delta s(r)}$$

Calculem per parts la primera integral de l'expressió [70] .

$$\begin{aligned} I_1 &= \Pi_e \iint dr' \iint dr'' \delta[e(r)] \cdot \delta[s(r)] \cdot e(r) \cdot e(r') \cdot \frac{\delta f_e(r'')}{\delta e(r'')} = \\ &= \Pi_e \int dr'' \delta[s(r'')] \left[\int dr' \delta[e(r')] e(r) \cdot e(r') \right]_{-\infty}^{+\infty} - \\ &= \Pi_e \int dr'' \delta[e(r'')] \left[\delta(r - r'') e(r') + e(r) \cdot \delta(r' - r'') \right] \end{aligned}$$

La primera contribució és nula, ja que $P \rightarrow 0$ per valors dels camps tendint a infinit.

Amb la la segona contribució , I1 queda de la forma :

$$\begin{aligned} I_1 &= - \Pi_e \int dr'' \delta[s(r'')] \int \delta[e(r)] \delta[e(r')] \cdot f_e(r'') \cdot e(r') \cdot \delta(r - r') - \\ &= - \Pi_e \int dr'' \delta[s(r'')] \int \delta[e(r)] \delta[e(r')] f_e(r'') e(r) \delta(r - r') = \\ &= - \Pi_e \int \delta[s(r)] \delta[e(r)] f_e(r) \cdot e(r) - \\ &= - \Pi_e \int \delta[s(r)] \delta[e(r)] f_e(r') \cdot e(r) \end{aligned}$$

tenint present la invariancia traslacional del sistema, resulta :

$$I_1 = - 2 \Pi_e \iint \delta[e(r)] \cdot \delta[s(r)] \cdot e(r) f_e(r') \quad [73]$$

Procedint anàlogament, la segona integral, que apareix en l'expressió [71], s'escriu:

$$I_2 = -2\Omega T_e \iint \delta[s(r)] \cdot \delta[e(r)] \cdot e(r) \cdot \dot{f}_s(r') \quad [74]$$

mentre que $I_3 = I_4 = 0$, ja que $e(r)$ i $s(r)$ són variables independents.

Utilitzant l'expressió de $f_e(r)$ [72], li pren la forma:

$$I_1 = -2\Omega T_e \left\langle e(r) \frac{\delta F[e(r'), s(r')]}{\delta e(r')} \right\rangle -$$

$$-2\Omega k_B T_e \iint \delta[e(r)] \delta[s(r)] e(r) \frac{\delta P[e(r'), s(r'), t]}{\delta e(r')}$$

i integrant per parts:

$$I_1 = -2\Omega T_e \left\langle e(r) \frac{\delta F[e(r'), s(r')]}{\delta e(r')} \right\rangle -$$

$$-2\Omega T_e k_B T \int \delta[s(r)] \left\{ [e(r) P[e(r'), s(r'), t]] \right\}_{-\infty}^{+\infty} -$$

$$- \int \delta[e(r)] P[e(r'), s(r'), t] \delta(r - r') \left\{ \right.$$

aplicant ara condicions de contorn per a la distribució de probabilitat:

$$I_1 = -2\Omega \Pi_e \left\langle e(r) \cdot \frac{\delta F[e(r'), s(r')]}{\delta e(r')} \right\rangle + 2\Omega \Pi_e k_B T \delta(r-r') \quad [75]$$

Anàlogament :

$$I_2 = -2\Omega \Pi_{es} \left\langle e(r) \cdot \frac{\delta F[e(r'), s(r')]}{\delta s(r')} \right\rangle \quad [76]$$

Finalment :

$$\begin{aligned} \partial_t \langle e(r) e(r') \rangle = & -2\Omega \Pi_e \left\langle e(r) \cdot \frac{\delta F[e(r'), s(r')]}{\delta e(r')} \right\rangle - \\ & -2\Omega \Pi_{es} \left\langle e(r) \cdot \frac{\delta F[e(r'), s(r')]}{\delta s(r')} \right\rangle + \\ & + 2\Omega \Pi_e k_B T \delta(r-r') \end{aligned} \quad [77]$$

on com era d'esperar tan sols apareix el terme de soroll que depèn de la part simètrica de la matriu de coeficients cinètics.

A) Règim Lineal

En general, l'equació que descriu l'evolució temporal de $\langle e(r) e(r') \rangle$, depèn de les funcions de correlació d'ordre superior, fins i tot en sistemes descrits per una sola variable (3.34, 3.35). El resultat

final s'expressa en funció d'una jerarquia d'equacions acoblades que només es pot resoldre dins d'un esquema proximat.

Focalitzarem la nostra atenció en l'estat final d'equilibri i resoldrem [77] dins del marc d'una aproximació lineal. Amb això esperem d'obtenir informació sobre com actua el procés d'ordenació sobre les fluctuacions elàstiques quan el sistema s'atança a l'estat final d'equilibri, independentment de l'estat inicial de no-equilibri. Utilitzant l'expressió de l'energia lliure [56], obtenim :

$$\begin{aligned} \partial_t \langle e(r) \cdot e(r') \rangle = & -2\Omega^2 \tau_e \left[\hat{\rho}_e(\tau_f) - \tau_c \nabla_{(r')}^2 \right] \langle e(r) \cdot e(r') \rangle - \\ & -2\Omega^2 \tau_{es} \left[\hat{\rho}_s(\tau_f) - \tau_s \nabla_{(r')}^2 \right] \langle e(r) \cdot \delta s(r') \rangle + \\ & + 2\Omega \tau_e k_B T \delta(r - r') \end{aligned} \quad [78]$$

que efectivament, sols depèn de funcions de correlació a dos punts.

Si podem suposar que el terme $\langle e(r) \cdot \delta s(r') \rangle \sim 0$, obtenim una equació tancada per a l'evolució temporal de $\langle e(r) \cdot e(r') \rangle$. Menysprear la funció de correlació creuada $\langle e(r) \cdot \delta s(r') \rangle$ equival a suposar que si bé les variacions d'ordre configuracional provoquen canvis en les fluctuacions elàstiques del sistema respecte a les corresponents a la situació d'equilibri, mai arriben a

induir una deformació neta en el sistema. Aquesta hipòtesi és raonable, treballant en el rang de temperatures considerat ($T_0 < T_f < T_i < T_c$), que restringeix el nostre estudi a la fase $-\beta$. Per altra banda, si aquesta aproximació no fos vàlida, aleshores, tampoc seria correcte d'utilitzar l'equació [78], ja que s'haurien d'incloure en l'expressió de l'energia lliure, termes en la deformació d'ordre superior a dos.

Amb aquesta aproximació, a l'espai de Fourier, podrem escriure:

$$\begin{aligned} \lambda_t \langle e(q), e(-q) \rangle = & -2T_e \Omega^2 [\hat{r}_e(T_f) + q^2 T_c] \langle e(q), e(-q) \rangle \\ & + 2T_e \Omega k_B T_f \end{aligned} \quad [79]$$

El resultat és una relaxació exponencial per a tots els valors de q , amb un temps de relaxació donat per:

$$\lambda_q^{-1}(T_f) = 2\Omega^2 T_e (T_c q^2 + \hat{r}_e(T_f)) \quad [80]$$

Tenint present la definició [64], per $q \rightarrow 0$ resulta:

$$(c')^{-1} = \frac{\Omega}{k_B T_f} \langle c^2 \rangle \sim \frac{\Omega}{k_B T_f} e^{-t/\tau_0} + \frac{1}{\hat{r}_e(T_f)} \quad [81]$$

i per tant a l'equilibri ($t \rightarrow \infty$):

$$c'(t \rightarrow \infty) \longrightarrow \hat{r}_e(T_f) \quad [82]$$

recuperant-se la definició usual [5].

Cal notar que en l'aproximació lineal, el temps de relaxació [80], no depèn del valor del paràmetre d'ordre a la temperatura T_i , ja que :

$$\hat{r}_e(T_f) = r_e(T_f) + \frac{1}{2} \eta \langle s(T_f) \rangle_{c_f}^2$$

El paràmetre d'ordre de llarg abast només intervé, en aquesta expressió, a través del seu valor d'equilibri a T_f .

A fi d'avaluar la validesa de l'equació [81], utilitzarem les dades experimentals disponibles del Cu-Zn-Al, tant de mesures estàtiques de $C^1(T)$ i de M_s (4.36), com de mesures cinètiques relacionades amb la relaxació de C a $T = T_f$ després d'un refredament ràpid des de diferents temperatures T_i (4.17, 4.37).

Abans de continuar, convé recordar que la teoria desenvolupada fins aquí, és vàlida per a aliatges binaris descrits, des del punt de vista de l'ordre atòmic, mitjançant un únic paràmetre d'ordre. Aquesta situació, és també extensible a aliatges ternaris amb estructura DO_3 . En efecte, hem vist en el capítol -III que per a temperatures $T < T_c^{DO_3}$ l'estat d'ordenació queda, bàsicament, descrit per un únic paràmetre d'ordre i l'energia lliure pren la forma típica de Landau ([47], capítol-III).

El conjunt de mesures estàtiques ens permet d'avaluar els paràmetres fenomenològics del model en el cas de dos aliatges diferents, utilitzant el resultat obtingut anteriorment $\xi_{as} T_c^{DO_3} / \lambda_{aeb} N_s^k = -0,6$

((Fig.4.10), expressió [42] del capítol -IV). Els resultats

es presenten a la Taula. III.

Fel que fa al conjunt de mesures cinètiques ens permeten d'obtenir τ_0 , per a diferents T_i i diferents T_f (Taula. IV). τ_0 ha estat avaluat en cada cas en la part final de la corba de relaxació, és a dir en la situació en que és vàlida l'aproximació lineal (Fig.4.13).

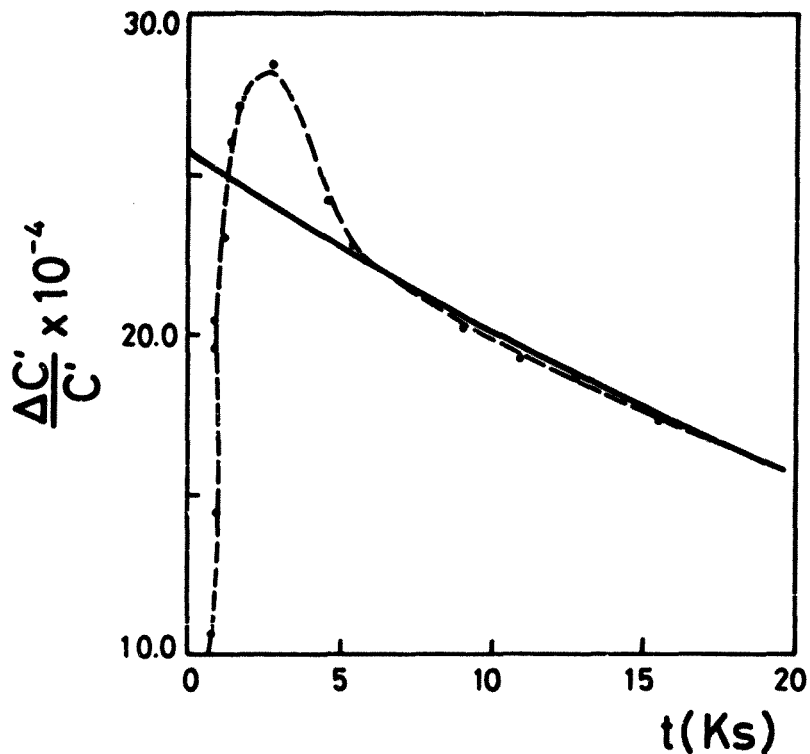


Fig.4.13.- Variació relativa de la constant elàstica C' en funció del temps que segueix a una trempa des de $T_i=473K$ a $T_f=303K$. La corba puntejada representa el resultat experimental (4.17) i la corba contínua el resultat que s'obté a partir de les dades que es presenten a les taules III i IV.

TAULA III

Referència	Aliatge	$M_S^*(K)$	$T_C(K)$	$a_g b(K^{-1})$	$T_f(K)$	$r_e(Jcm^{-3})$	$\hat{r}_e(Jcm^{-3})$	$k(Jcm^{-3})$
(4.18)	$x_{Cu} = .677$	275	619	$19.34 \cdot 10^4$	303	$68.7 \cdot 10^2$	$58.0 \cdot 10^2$	-849
	A $x_{Ni} = .193$				290	$69.5 \cdot 10^2$	$58.0 \cdot 10^2$	
(4.24)	$x_{Cu} = .680$ B $x_{Ni} = .160$	234	659	$19.09 \cdot 10^4$	298	$82.8 \cdot 10^2$	$68.0 \cdot 10^2$	-661

TAULA IV (Aliatge A)

$T_i(K)$	$T_f(K)$	$Z_0(ks)$
413	290	2.2 ± 0.5
473		
473	303	2.6 ± 0.6

TAULA IV (Aliatge B)

$T_i(K)$	$T_f(K)$	$Z_0(ks)$
413	298	2.4 ± 0.5
453		
473		
493		
523		
573		

Primerament remarquem que, no s'observa, dins d'un ampli marge de valors de T_f (a la mateixa T_f), diferència apreciable entre els valors obtinguts de ζ , al menys dins de l'incertesa experimental. Per a diferents T_f , les úniques dades de que es disposa corresponen a temperatures tan pròximes entre si que no permeten d'observar una variació apreciable de ζ_0 amb T_f . Sembla doncs necessària una sèrie de mesures sistemàtiques a diferents T_f per arribar a una conclusió final respecte d'aquest punt. A partir de ζ_0 i $\hat{r}_c(T_f)$ hem obtingut per a T_c el valor $\sim 10^{10} \text{ J cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

B) Règim no-lineal

Per a obtenir més informació sobre com el procés de relaxació afecta a les fluctuacions elàstiques considerarem que les propietats del sistema venen descrites pel funcional d'energia lliure [52]. Donat que $T_f > T_0$, tan sols seguim considerant una contribució quadràtica en la deformació, però ara no linealitzem al voltant de l'estat final d'equilibri, i considerem en el desenvolupament els termes d'ordre-desordre i d'acoblament complets.

L'equació que descriu l'evolució temporal de la funció de correlació a dos punts $\langle e(q) \cdot e(-q) \rangle$ pren la forma :

$$\begin{aligned} \partial_t \langle e(q) \cdot e(-q) \rangle = & -2\Omega^2 T_c [r_c(T_f) + T_c q^2] \langle e(q) \cdot e(-q) \rangle \\ & + \frac{\hbar}{2} \int [\langle e(r) \cdot s^2(r) \cdot e(r') \rangle] + 2 T_c k_B T_f \Omega \end{aligned} \quad [83]$$

on hem seguit considerant que $\langle e(r) s(r') \rangle \sim 0$

\mathcal{F} vol significar transformada de Fourier.

Aquesta equació amb condicions inicials adequades, ens hauria de proporcionar l'evolució de $C'(q, t)$ en el cas de que no existissin altres efectes no considerats i que poden ser rellevants. Tal és el cas de les vacants. És sabut que un canvi en la concentració de vacants (d'equilibri) pot alterar apreciablement les primeres etapes del procés de relaxació de C' (4.17). Malgrat aquest fet, donat que les vacants no apareixen explícitament en les nostres equacions, és encara interessant de seguir investigant sobre les possibilitats de l'equació [83], a fi d'obtenir més informació sobre com el procés d'ordenació en si mateix afecta a l'evolució de la funció de resposta elàstica. La solució es podrà considerar vàlida per a temps intermitjos i finals, quan la concentració de vacants es pot suposar constant.

A l'equació [83] l'acoblament entre la deformació i les fluctuacions d'ordre, apareix explícitament a través del terme $\langle e(r) s^2(r) e(r') \rangle$. Suposarem ara vàlida l'aproximació:

$$\langle e(r) s^2(r) e(r') \rangle \approx \langle s^2(r) \rangle \langle e(r) e(r') \rangle \quad [84]$$

Aquest esquema de desacoblament Gaussià implica que el procés d'ordenació no modifica la dependència espacial de la funció $\langle e(r) e(r') \rangle$, sino que únicament introdueix

un factor que depèn del temps a través del terme $\langle s^2(r) \rangle(t)$

Amb l'aproximació [84], l'equació de moviment [83] queda de la forma :

$$\begin{aligned} \partial_t \langle e(q) \cdot e(-q) \rangle &= 2\Gamma_0 k_B T_f \Omega - \\ &- 2\Gamma_0 \Omega^2 \left[\Gamma_0 (T_f) + \frac{1}{2} \eta \langle s^2 \rangle + \gamma_0 q^2 \right] \langle e(q) \cdot e(-q) \rangle \end{aligned} \quad [85]$$

que es pot resoldre si coneixem la dependència temporal de $\langle s^2 \rangle$, éssent :

$$\langle s^2 \rangle = \lim_{q \rightarrow 0} \langle s(q) \cdot s(-q) \rangle$$

Aplicant el mateix procediment utilitzat en el càlcul de la funció de resposta elàstica, s'obté :

$$\begin{aligned} \partial_t \langle s(q) \cdot s(-q) \rangle &= -2\Gamma_0 k_B T_f - \\ &- 2\Gamma_0 \Omega^2 \left[\Gamma_0 (T_f) + \gamma_0 q^2 \right] \langle s(q) \cdot s(-q) \rangle + b \mathcal{F} \left[\langle s^2(r) \cdot s(r') \rangle + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \eta \mathcal{F} \left[\langle s(r) \cdot e^2(r) \cdot s(r') \rangle \right] \right] \end{aligned} \quad [86]$$

Si de nou utilitzem un desacoblament de tipus Gaussià, podem escriure :

$$\begin{aligned} \langle s(r) \cdot e^2(r) \cdot s(r') \rangle &\approx e^2(r) \cdot \langle s(r) \cdot s(r') \rangle \\ \langle s^2(r) \cdot s(r) \cdot s(r') \rangle &\approx 3 \langle s^2(r) \rangle \langle s(r) \cdot s(r') \rangle \end{aligned} \quad [87]$$

Finalment :

$$\begin{aligned} \partial_t \langle s(q) \cdot s(-q) \rangle &= 2\Gamma_0 k_B T_f \Omega - \\ &- 2\Gamma_0 \Omega^2 \left[-\Gamma_0 (T_f) + 3b \langle s^2 \rangle + \gamma_0 q^2 + \frac{1}{2} \eta \langle e^2 \rangle \right] \langle s(q) \cdot s(-q) \rangle \end{aligned} \quad [88]$$

$$\text{amb : } \langle e^2 \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle e(\tau) \cdot e(-\tau) \rangle$$

Tenim doncs un conjunt de dues equacions diferencials de primer ordre acoblades [85] i [88]. Per $\tau \rightarrow 0$ resulta :

$$\partial_t \langle e^2 \rangle = 2\Gamma_e k_B T_f \Omega - 2\Gamma_e \Omega^2 \left[r_e(T_f) + \frac{k}{2} \langle s^2 \rangle \right] \langle e^2 \rangle \quad [89a]$$

$$\partial_t \langle s^2 \rangle = 2\Gamma_s k_B T_f \Omega - 2\Gamma_s \Omega^2 \left[R_s(T_f, t) + \frac{k}{2} \langle e^2 \rangle \right] \langle s^2 \rangle \quad [89b]$$

amb $R_s(T_f, t) = -r_s(T_f) + 3b \langle s^2 \rangle (t)$ que serà funció del temps.

A partir dels resultats de la Taula. III, es comprova que $r_e \sim 7 \cdot 10^3 \text{ J cm}^{-3}$, mentre que $R_s \sim 10^3 \text{ J cm}^{-3}$. Conseqüentment, suposarem que l'escala d'evolució per a la funció de resposta elàstica, és molt més ràpida que la corresponent al procés d'ordenació. Això també se segueix dels resultats experimentals obtinguts per Planes et al. (4.17) i que es mostren a la Fig. 4.12.. Per tant, resulta raonable d'escriure les equacions [89] en la forma :

$$\partial_t \langle e^2 \rangle = 2\Gamma_e k_B T_f \Omega - 2\Gamma_e \Omega^2 \left[r_e(T_f) + \frac{k}{2} \langle s^2 \rangle \right] \langle e^2 \rangle \quad [90a]$$

$$\partial_t \langle s^2 \rangle = 2\Gamma_s k_B T_f \Omega - 2\Gamma_s \Omega^2 R_s(T_f, t) \langle s^2 \rangle \quad [90b]$$

L'equació [90a] és lineal , però amb un coeficient que depèn del temps. La constant de temps de relaxació efectiva per a la funció de resposta elàstica és :

$$\tau_{ef}^{-1} \sim 2 \Gamma_c \Omega^2 \tau_c(T_f) \left[1 + \frac{\langle S^2 \rangle(t)}{\tau_c(T_f)} \right] \quad [91]$$

que dóna lloc a una relaxació que no és exponencial i que depèn explícitament de l'estat d'ordenació del sistema.

A fi de fer una descripció de la solució completa del problema, el sistema d'equacions [90] hauria de ser enfrontat amb la solució corresponent als primers temps del procés de relaxació, on s'accepta que l'efecte de les vacants congelades a T_f (i que estaven en equilibri a T_i) en el procés de trempa, són responsables de la complexitat observada (4.17). Això de tota manera suposarà un tractament molt més complex del problema , que hauria de tenir en compte, a més , que el temps característic de migració de les vacants de no-equilibri és diferent del corresponent a les vacants d'equilibri (4.38). Aquesta situació hauria de quedar reflectida en el fet que l'escala de temps del problema , i per tant el paràmetre Γ_c , fos funció del temps en procés de relaxació.

REFERENCIES

- 4.1 - L.D. Landau i E.M. Lifshitz. "Statistical Physics ". Pergamon Press 1980 .
- 4.2 - V.V. Weychemko and A.A. Smirnov , "Order-Disorder Transformations in Alloys", Ed. H. Warlimont , Springer-Verlag , Berlin 1974 p.80-112.
- 4.3 - T. Mosiya and K. Usani , Solid State Comun. 23 (1977) 935.
- 4.4 - A.F.Devonshire, Phil.Mag. 40 (1949) 140; 42 (1951) 1065; Adv. Phys. 3 (1954) 85.
- 4.5 - F.Falk , Acta metall. 28 (1980) 1773
- 4.6 - K.Shimizu i K.Otsuka in " Shape Memory Effectes in Alloys". Edited by J.Perkins .Plenum Press,N.Y.1975.
- 4.7 - D. Schofield i A.P. Miodownick, Metals Technol. 7 (1980) 169.
- 4.8 - J.M.Cook i L.M. Brown , Scrip. metall. 12 (1978) 949.
- 4.9 - R.Rapacioli , M. Chandrasekaran i L. Delaey in "Shape Memory Effects in Alloys ", Jeff Perkins Ed. Plenum Press., N.Y. 1975.
- 4.10 -A.Planes, "Discussion Metting on Cu-Zn-Al martensite " Ed. L. Delaey i J.Van Humbeck , Leuven (Belgium) 1984.

- 4.11 -R. Rapacioli and M. Ahlers , Acta Met. 27 (1979) 777.
- 4.12 - C.L. Snead, H. Kumakura and M. Snekega , Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 311.
- 4.13 -D.P. Dunne and C.M. Wayman , Metall. Trans. A4 (1973) 147.
- 4.14 -A. Planes , Tesi , Universitat de Barcelona 1981.
- 4.15 - A. Planes , J.L. Macqueron , M. Morin i G. Guénin , Mater. Sci. Engng. 50 (1981) 53.
- 4.16 - V.S. Clark, N. Brown, J. Chem. Phys. Solids 19 (1961) 291.
- 4.17 - A. Planes, G. Guénin and J.L. Macqueron , J. Phys. F : Met. Phys. 15 (1985) 1203.
- 4.18 - J.L. Macqueron, R. Rapacioli, G. Guénin and A. Planes unpublished results.
- 4.19 - A. Onodera, O. Cyuschi and Y. Shiozaki , J. Phys. C : Solid State Phys. 16 (1985) 2831-41.
- 4.20 - T. Castán i A. Planes "Study of Sytems with coupling between a first order and a continous phase transition " I.C.O.M.A.T 1986.
- 4.21 - G. Guénin and G. Gobin , Metal. Trans A23 (1982) 1127.

- 4.22 - A. Planes , J. Viñals i V. Torra , Phil. Mag. A48 (1983) 501.
- 4.23 - J. Viñals. Tesi. Universitat de Barcelona 1983.
- 4.24 - J. Viñals, V. Torra, A. Planes i J. L. Macqueron , Phil. Mag. A50 (1984) 653.
- 4.25 - T. Castán i A. Planes , "Martensite Transformations temperatures and Ordering in Cu-Zn-Al Alloy ". I.C. O. M. A. T. 1986.
- 4.26 - M. Ahlers, Scrip. metall. 8 (1974) 213.
- 4.27 - M. Ahlers , J. Phys. F : Metal Phys. 11 (1982) 1775.
- 4.28 - M. Mantel. Tesi. I. N. S. A. Lio 1985.
- 4.29 - G. Scarsbrook, J. M. Cook and W. M. Stobbs , Metall. Trans. A15 (1984) 1977.
- 4.30 - Y. Hashiguchi , H. Higuchi, J. Matsui, T. Niitan , H. Tokinock and Y. Jkai, Proc. I. C. O. M. A. T. 1986 , Nara (Japan) . To be published.
- 4.31 - L. Delaey, T. Suzuki and J. Van humbeeck , Scrip. metall. 18 (1984) 899.
- 4.32 - M. Mantel , G. Guénin, J. L. Macqueron , J. Muntasell R. Rapacioli and A. Planes , Scripta metall. (In the press.).

- 4.33. -L.E. Reichl , "Statistical Physics" ,Eduard Arnold
1980.
- 4.34.- J.D. Gunton and M. Droz, "Introduction to the Theory
of Metastable and Unstable States" ,Springer
Verlag, 1983.
- 4.35.-J.D. Gunton ,M. San Miguel and P.S. Sahni , "The
Dynamical of First-Order Phase Transitions". Academic
Press. ,London 1983.
- 4.36.- G. Guénin ,Tesi I.N.S.A. Lio 1979.
- 4.37.- T. Suzuki ,Y.Fujii and A. Nagasawa ,Porceedings
International Conference on Martensitic
Transformation ,Nara (Japó) Agost 1986. To be published
- 4.38.-H.Henion,D.Ronzad and P.Guyot, Acta Met. 30 (1982)
599.

CAPÍTOL -V

SIMULACIÓ NUMÈRICA DE LES CONSTANTS ELÀSTIQUES ----- D'UN ALIATGE BINARI -----

En aquest darrer capítol estudiarem ,mitjançant mètodes de simulació numèrica de Monte-Carlo , les constants elàstiques , i especialment $C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$, d'aliatges binaris d'estructura b.c.c. , tan en funció de la temperatura a una concentració donada com en funció de la concentració a temperatura fixa.

Els resultats que obtenim permeten de justificar el tractament fenomenològic que hem presentat en el capítol anterior.

1.-POTENCIALS D'INTERACCIÓ PER A SISTEMES METÀL·LICS

Les propietats , tant estàtiques com dinàmiques, dels sistemes metàl·lics poden ser , en principi , estudiades mitjançant tècniques standard de simulació numèrica .

El punt de partida és sempre el potencial d'interacció (5.1,5.2,5.3,5.4,5.5), que sol ser empíric amb paràmetres ajustables de manera que reproduueixi el comportament experimental. Generalment parlant, aquests potencials són repulsius a distàncies curtes, atractius a primers , sovint a segons veïns i ajustats de tal manera que s'anul·lin a distàncies properes a tercers veïns. En certs casos , és possible de descriure el comportament mitjançant un pseudopotencial obtingut a partir de primers principis (5.6,5.7). En qualsevol cas la forma del potencial interatòmic dependrà de com els electrons de conducció , que influencien fortament el comportament d'aquests sistemes, responen als moviments dels ions. Es possible de fer , en relació als sistemes metàl·lics, les següents distincions :

a) Metalls simples : Són aquells que es poden caracteritzar fàcilment per un gas d'electrons lliures on es troben sumergits els ions, formats per un nucli i pels electrons lligats. La força d'interacció entre els ions és la suma d'una part atractiva i una part repulsiva .

Aquesta última és deguda al solapament de la part de distribució electrònica lligada al nucli. Aquest solapament es pot considerar nul per a més de dos ions ja que l'interacció efectiva entre ells està apantallada per efecte dels electrons que l'envolten i que tendeixen a seguir-lo en el seu moviment. Conseqüentment, les forces d'interacció poden ser tractades com a forces additives.

Dins d'aquest grup de metalls simples s'inclouen tots els alcalins

b) Els metalls de Transició, de gran importància tecnològica, s'inclouen dins del grup anomenat metalls no-simples. Malauradament, des del punt de vista teòric, són molt més complicats de tractar i això fa que l'aproximació de forces d'interacció additives sigui més difícil de justificar. En efecte, els àtoms d'aquests metalls contenen bandes d parcialment plenes, que donen lloc a interaccions electròniques molt complexes. La configuració corresponent als electrons d ve determinada per la minimització de l'energia corresponent a les bandes d. Quan un ió es desplaça, l'efecte de minimització no necessàriament comporta un desplaçament de càrrega que segueix l'ió. No obstant, i les limitacions fonamentals inherents a l'aproximació de forces additives pel cas dels metalls de transició, és sovint utilitzada pel fet de que el model és matemàticament tractable a partir d'un potencial empíric (no es consideren interaccions a molts cossos que poden jugar un paper important). L'alternativa

més rigorosa d'una aproximació mecànico-quàntica és sovint matemàticament intractable quan s'aplica a un problema d'interès.

El Zn, malgrat ser un element de transició se sol incloure dins del grup de metalls simples, ja que el solapament de les bandes d no comporta efectes que alterin apreciablement el comportament dels electrons de conducció.

c) un altre grup de metalls, intermitjos entre els dos anteriors, són aquells que contenen bandes d totalment plenes o buides. Aquest grup inclou els metalls nobles i els alcalino-terreos. Des del punt de vista de la simulació numèrica, es poden agrupar amb els metalls simples.

2.-RELACIÓ ENTRE EL POTENCIAL INTERATÒMIC I LES CONSTANTS ELÀSTIQUES

Suposem un potencial central $\psi(r^{mn})$ d'interacció entre dos ions m i n separats una distància r^{mn} (els ions es consideren com a càrregues puntuals), aleshores l'energia total per unitat de volum és:

$$E = \Omega^{-1} \sum_{m,n} \psi(r^{mn}) \quad [1]$$

on, donat que $\psi(r^{mn})$ decreix molt ràpidament amb la distància, és suficient d'extendre la suma a primers i segons veïns. Ω és el volum del sistema.

Si ara deformem la xarxa, el vector de deformació

ve donat per :

$$\vec{u}^{mn} = \vec{r}^{mn} - \vec{a}^{mn}$$

quan \vec{a}^{mn} és el valor de \vec{r}^{mn} en la situació no deformada.

El tensor de deformacions vindrà donat per l'expressió

(Annex-A) :

$$E_{ij} = \frac{\partial u_j^{mn}}{\partial a_i^{mn}}$$

Per a desplaçaments petits , escriurem :

$$E = \Omega^{-1} \sum_{mn} \left[\varphi(r^{mn}) \Big|_0 + \frac{\partial \varphi(r^{mn})}{\partial r_j^{mn}} \Big|_0 u_j^{mn} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi(r^{mn})}{\partial r_j^{mn} \partial r_l^{mn}} \Big|_0 u_j^{mn} u_l^{mn} + \dots \right] \quad [2]$$

on r_j^{mn} és la component cartesiana j del vector \vec{r}^{mn} i l'avaluació de les derivades es fa en els llocs de la xarxa no deformada.

Pel cas d'una deformació homogènia pura , aleshores les sis components del tensor simètric de deformacions

E_{ij} són constants . Per tant :

$$u_i^{mn} = E_{ij} a_j^{mn} \quad [3]$$

i l'expressió [2] es podra escriure com (5.8):

$$E = A + A_{ij} E_{ij} + \frac{1}{2} C_{ijkl} E_{ij} E_{kl} \quad [4]$$

$$A = \Omega^{-1} \sum_{mn} \varphi(r^{mn}) \Big|_0 \quad [4a]$$

$$A_{ij} = \Omega^{-1} \sum_{mn} \frac{\partial \varphi(r^{mn})}{\partial r_j^{mn}} \Big|_0 a_i^{mn} \quad [4b]$$

$$C_{ijkl} = \Omega^{-1} \sum_{mn} \frac{\partial^2 \varphi(r^{mn})}{\partial r_j^{mn} \partial r_l^{mn}} \Big|_0 a_i^{mn} a_k^{mn} \quad [4c]$$

L'equilibri ve determinat per la condició :

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \Big|_0 = 0 \quad [5]$$

És a dir : $A_{ij} = \Omega^{-1} \sum_{mn} \frac{\partial \varphi(r^{mn})}{\partial r_j^{mn}} \Big|_0 a_i^{mn} = 0$

que es pot escriure com :

$$\sum_{mn} \frac{d\varphi(r^{mn})}{d(r^{mn})^2} \Big|_0 a_i^{mn} a_j^{mn} = 0 \quad [6]$$

La condició [6] determina la distància d'equilibri r_0 en absència de forces externes .

La teoria clàssica de l'Elasticitat (5.9), ens diu que la variació d'energia , per unitat de volum , respecte d'un sistema no deformat ve donada per l'expressió :

$$\Delta E = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots \quad [7]$$

$$\text{on : } C_{ijkl} = \left. \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right|_0$$

és tensor de constants elàstiques de quart ordre, que en funció del potencial d'interacció correspon a l'expressió [4c].

Escrivim a continuació l'expressió [4c] en forma equivalent. Tenint en compte que $\varphi(r_{mn})$ es central, podem escriure :

$$\begin{aligned} & \left. \frac{\partial^2 \varphi(r_{mn})}{\partial r_i^{mn} \partial r_k^{mn}} \right|_0 a_i^{mn} a_k^{mn} = \\ & \left[\frac{r_i^{mn} r_j^{mn}}{(r_{mn})^2} \left(\frac{d^2 \varphi(r_{mn})}{dr_{mn}^2} - \frac{1}{r_{mn}} \frac{d\varphi(r_{mn})}{dr_{mn}} \right) \right]_0 a_i^{mn} a_k^{mn} = \\ & = \left[\frac{1}{(r_{mn})^2} \left(\frac{d^2 \varphi(r_{mn})}{dr_{mn}^2} - \frac{1}{r_{mn}} \frac{d\varphi(r_{mn})}{dr_{mn}} \right) \right]_0 a_i^{mn} a_j^{mn} a_k^{mn} a_l^{mn} \end{aligned}$$

per tant :

$$C_{ijkl} = \Omega^{-1} \sum_{mn} \frac{1}{(r_{mn})^2} \left[\Phi_{mn}'' - \frac{1}{r_{mn}} \Phi_{mn}' \right] a_i^{mn} a_j^{mn} a_k^{mn} a_l^{mn}$$

amb :

$$\Phi_{mn}' = \left. \frac{d\varphi(r_{mn})}{dr_{mn}} \right|_0$$

$$\Phi_{mn}'' = \left. \frac{d^2 \varphi(r_{mn})}{dr_{mn}^2} \right|_0$$

[8]

o bé, donat que :

$$\Phi_{mn}'' - \frac{1}{r_{mn}} \Phi_{mn}' = 4(r_{mn})^2 \frac{d^2 \Psi(r_{mn})}{(d(r_{mn})^2)^2}$$

resulta :

$$C_{ijkl} = 4\Omega^{-1} \sum_{mn} \frac{d^2 \Psi(r_{mn})}{(d(r_{mn})^2)^2} \Big|_0 \begin{matrix} a_i^{mn} & a_j^{mn} & a_k^{mn} & a_l^{mn} \end{matrix} \quad [9]$$

Pel cas d'un cristall cúbic, les úniques constants elàstiques independents són (Annex-A): C_{xxxx} , C_{xyxy} i C_{xyyx} , que en notació de Voigth (Annex -A) escriurem :

$$C_{11} = 4\Omega^{-1} \sum_{mn} \frac{d^2 \Psi(r_{mn})}{(d(r_{mn})^2)^2} \Big|_0 (a_x^{mn})^4 \quad [10a]$$

$$C_{12} = C_{44} = 4\Omega^{-1} \sum_{mn} \frac{d^2 \Psi(r_{mn})}{(d(r_{mn})^2)^2} \Big|_0 (a_x^{mn})^2 (a_y^{mn})^2 \quad [10b]$$

La condició $C_{12} = C_{44}$ (Condició de Cauchy), se segueix de que el potencial és central i de que no hi ha cap força externa que actui sobre el sistema.

La condició d'equilibri [6] s'escriurà, per a un cristall cúbic com :

$$A_1 = A_2 = A_3 = \sum_{mn} \frac{d \Psi(r_{mn})}{d(r_{mn})^2} \Big|_0 (a_x^{mn})^2 = 0 \quad [11]$$

3.-CRITERIS D'ESTABILITAT

La cohesió mecànica d'una xarxa cristal·lina és una conseqüència directa de les interaccions interatòmiques. Born (5.10) estudià les condicions sota les quals el sistema és termodinàmicament estable i establí com a condició necessària que la xarxa cristal·lina ha de ser estable mecànicament respecte a petites deformacions homogènies. Això s'expressa per la condició que la forma quadràtica [7] sigui definida positiva, és a dir que l'energia de deformació ha d'augmentar per a qualsevol combinació de ϵ_{ij} i ϵ_{kl} .

Matemàticament això es tradueix en que tots els valors pròpries de la matriu de constants elàstiques C_{ijkl} siguin positius, o encara que tots els menors successius siguin positius.

En el cas d'un cristall cúbic s'obté :

$$\begin{aligned} C_{11} + 2C_{12} &> 0 \\ C_{11} - C_{12} &> 0 \\ C_{44} &> 0 \end{aligned} \quad [12]$$

i quan $C_{12} = C_{44}$, aquestes condicions es redueixen a :

$$C_{11} / C_{12} > 1 \quad C_{12} > 0 \quad [13]$$

Les condicions [12,13] es coneixen com a criteris d'estabilitat de Born. Representen condicions necessàries

però no suficients per a l'estabilitat termodinàmica.

Posteriorment, Born i Huang (5.11) van demostrar que aquests criteris tampoc asseguren totalment l'estabilitat mecànica en els casos següents :

- Sistemes amb més d'un àtom per malla, amb àtoms fora de les posicions d'equilibri.
- Sistemes amb deformacions no homogènies que es produeixen com a conseqüència de la propagació de vibracions de petita longitud d'ona.

Aquests autors estableixen que la xarxa serà estable respecte a qualsevol petita deformació si tots els modes normals de vibració corresponen a freqüències reals. Es a dir si $\omega^2 > 0$ independentment de $q \left(\sim \frac{q}{\lambda} \right)$. Si la freqüència és imaginària, el sistema sotmés a un petit desplaçament, no oscilarà al voltant de la seva posició d'equilibri, sinó que experimentarà una distorsió que variarà exponencialment amb el temps. Per tant l'estabilitat respecte de petites deformacions homogènies sols assegura que les freqüències corresponents a modes de llarga longitud d'ona, que depenen de les propietats elàstiques, són reals. Les condicions [12,13] corresponen al cas particular de $q \rightarrow 0$ (ones acústiques).

3.1.-Aplicació a un potencial de Morse

En general, el primer punt que cal analitzar en relació a l'aplicabilitat d'un potencial interatòmic a parelles a l'estudi de sistemes sòlids, és el d'estabilitat

de la xarxa cristal·lina. A més a més s'haurà de veure fins a quin punt el potencial en qüestió és capaç de reproduir el comportament experimental (5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18) .

En aquest apartat estudiarem l'estabilitat d'una estructura cúbica en la qual els àtoms interaccionen a través d'un potencial del tipus :

$$\psi(r) = D \left[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2 e^{-\alpha(r-r_0)} \right] \quad [14]$$

on D i α són constants amb dimensions d'energia i d'inversa de distància respectivament. El potencial presenta un mínim en el punt $r = r_0$ i $\psi(r_0) = -D$. La funció definida en [14] és coneguda amb el nom de potencial de Morse.

Per a simplificar la notació escriurem :

$$\begin{aligned} P &= D e^{2\alpha r_0} \\ \theta &= 2D e^{\alpha r_0} \end{aligned} \quad [15]$$

i per tant :

$$\psi(r) = P e^{-2\alpha r} - \theta e^{-\alpha r} \quad [16]$$

A fi d'obtenir que les condicions d'estabilitat en funció d'una única variable α , introduïm la següent variable adimensional :

$$P = \frac{r}{a} = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2} \quad [17]$$

on a és el paràmetre de la xarxa.

Si N és el nombre de partícules del sistema, i $\text{NUM}(l)$ és el nombre de veïns que es consideren, aleshores les constants elàstiques es poden escriure com :

$$C_{11} = \Omega^{-1} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^{\text{NUM}(m)} \left[P \left[\left(\frac{2\alpha a}{p_{mn}} \right)^2 + \frac{2\alpha a}{(p_{mn})^3} \right] e^{-2\alpha a p_{mn}} - \theta \left[\left(\frac{\alpha a}{p_{mn}} \right)^2 + \frac{\alpha a}{(p_{mn})^3} \right] e^{-\alpha a p_{mn}} \right] p_x^4 \quad [18a]$$

$$C_{12} = \Omega^{-1} \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^{\text{NUM}(m)} \left[P \left[\left(\frac{2\alpha a}{p_{mn}} \right)^2 + \frac{2\alpha a}{(p_{mn})^3} \right] e^{-2\alpha a p_{mn}} - \theta \left[\left(\frac{\alpha a}{p_{mn}} \right)^2 + \frac{\alpha a}{(p_{mn})^3} \right] e^{-\alpha a p_{mn}} \right] p_x^2 p_y^2 \quad [18b]$$

mentre que la posició d'equilibri, per a cada valor de αa ve determinada per la condició :

$$\frac{P}{\theta} = \frac{\sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^{\text{NUM}(m)} \frac{\alpha a}{p_{mn}} e^{-\alpha a p_{mn}} p_x^2}{\sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^{\text{NUM}(m)} \frac{2\alpha a}{p_{mn}} e^{-2\alpha a p_{mn}} p_x^2} \quad [19]$$

on d'acord amb [15] : $\frac{P}{\theta} = \frac{1}{2} e^{\alpha r_0}$

Introduint [19] en [18a] i [18b], i anomenant:

$$F(\alpha a) = \sum_{m=1}^N \sum_{n>m} \frac{NUM(m)}{p_{mn}} \frac{\alpha a}{p_{mn}} e^{-\alpha a p_{mn}} p_x^2 \quad [20a]$$

$$G(\alpha a) = \sum_{m=1}^N \sum_{n>m} \left[\left(\frac{\alpha a}{p_{mn}} \right)^2 + \frac{\alpha a}{(p_{mn})^3} \right] e^{-\alpha a p_{mn}} p_x^4 \quad [20b]$$

$$H(\alpha a) = \sum_{m=1}^N \sum_{n>m} \left[\left(\frac{\alpha a}{p_{mn}} \right)^2 + \frac{\alpha a}{(p_{mn})^3} \right] e^{-\alpha a p_{mn}} p_x^2 p_y^2 \quad [20c]$$

s'obté :

$$\frac{C_{11}}{C_{12}} = \frac{G(2\alpha a) \frac{F(\alpha a)}{F(2\alpha a)} - G(\alpha a)}{H(2\alpha a) \frac{F(\alpha a)}{F(2\alpha a)} - H(\alpha a)} \quad [21]$$

1

$$C_{12} = \Omega^{-1} \left[H(2\alpha a) \frac{F(\alpha a)}{F(2\alpha a)} - H(\alpha a) \right] \quad [22]$$

Per tant les condicions d'estabilitat [13], depenen finalment del valor de αa .

Hem aplicat aquest resultat a una estructura f.c.c., b.c.c. i s.c. . En el primer cas, cada partícula

interactua amb 18 veïns (12 primers veïns i 6 segons veïns), en el segon cas amb 14 veïns (8 primers veïns i 6 segons veïns) , finalment en el cas de l'estructura s.c. el nombre de veïns és 18 (6 primers veïns i 12 segons veïns). En les figures 5.1, 5.2 i 5.3 es mostren les condicions d'estabilitat en funció d' αa per a les tres estructures . S'observa , que l'estructura f.c.c. és sempre estable, mentre que la s.c. no ho és mai. En el cas de la b.c.c. sols és estable per a $(\alpha a) = (\alpha a)^* \approx 5,8$.

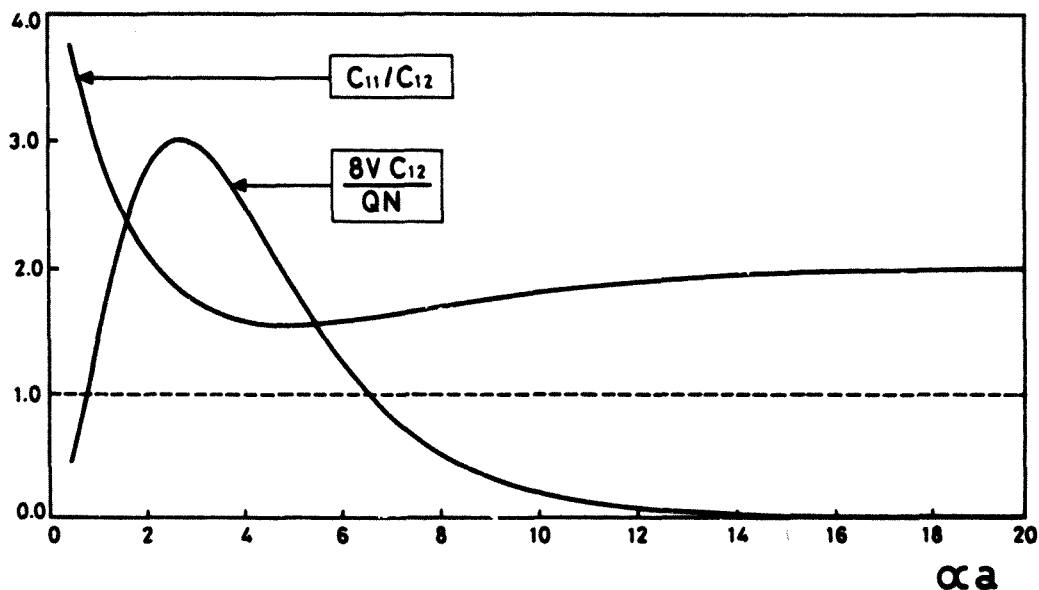


Fig.5.1. Representació de C_{44}/C_{42} [21] i C_{A2} [22] en el cas d'una estructura f.c.c. , en funció d' αa . Les condicions d'estabilitat [13] , es verifiquen per a tot el marge de valors de αa estudiat.

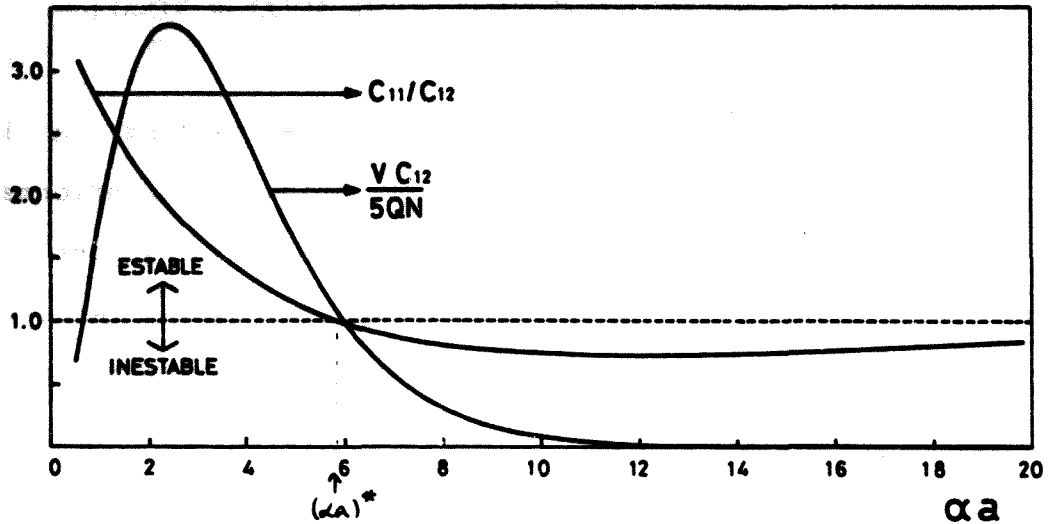


Fig.5.2.- representació de C_{11}/C_{12} [21] i $\frac{V C_{12}}{5QN}$ [22] en funció d' αa , en el cas d'una estructura cúbica b.c.c.. Com es pot observar, per a $\alpha a = (\alpha a)^*$ es deixen de complir les condicions d'estabilitat [13].

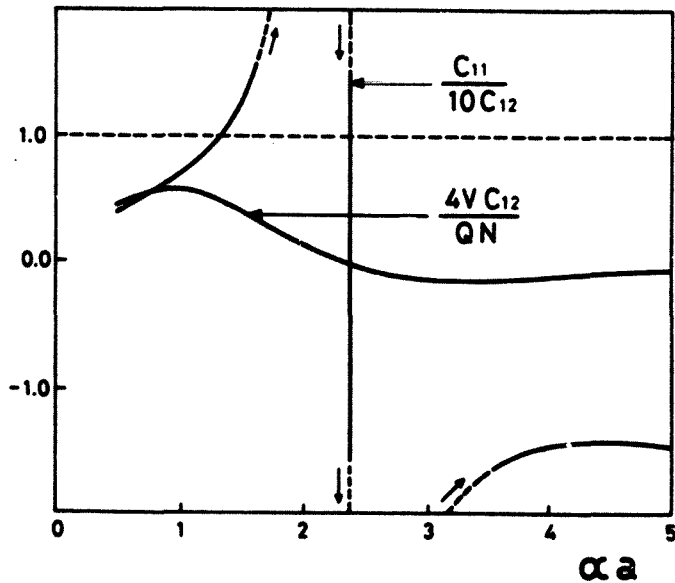


Fig.5.3.- Representació de C_{11}/C_{12} [21] i $\frac{4V C_{12}}{QN}$ [22] en funció d' αa , pel cas d'una estructura s.c.. S'observa que, pel cas del potencial estudiat [16], el sistema no és estable.