

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

4.-CONSTANTS ELASTIQUES D'UN ALIATGE BINARI

L'apartat que segueix està dedicat a la possible aplicació dels resultats obtinguts anteriorment a l'estudi de l'estabilitat de sistemes binaris tals com : Cu-Zn, Ag-Zn, Ag-Cd, Au-Cd,..... d'estructura reticular b.c.c., que experimenten a temperatures relativament altes una transició ordre-desordre i a baixes temperatures una TM (5.19).

Concretament, estudiarem el comportament de la constant elàstica $C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$ en fase- β en funció de la concentració de l'aliatge quan aquest està totalment ordenat. Aquest primer estudi, ens permetrà d'avaluar fenomenològicament els paràmetres del potencial per a les diferents interaccions AA, BB i AB.

Posteriorment analitzarem quina és la dependència funcional de C' amb el paràmetre d'ordre de llarg abast per a un aliatge de concentració fixa, quan aquest és refredat bruscament des de diferents T_i fins a $T_f = 0K$. Les diferents configuracions d'ordre d'equilibri a T_i , s'obtidran mitjançant una simulació numèrica pel mètode de Monte-Carlo d'un model d'Ising tridimensional que descriu un aliatge d'estructura b.c.c. amb tendència a ordenar-se a baixa temperatura. Aquest estudi ens permetrà d'avaluar el grau de validesa de la funcionalitat de C' en el quadrat del paràmetre d'ordre atòmic de llarg abast obtinguda en el

capítol anterior a través d'un model de Camp Mig , suposat interaccions harmòniques entre les partícules del sistema.

4.1.- Constants Elàstiques per a un aliatge binari d'estructura b.c.c. a T=0K.

Per comoditat , a partir d'ara escriurem :

$$\tilde{\psi}^{(1)} = 4 \left. \frac{d^2 \psi(r)}{d(r^2)^2} \right|_{r_1} \quad [23]$$

$$\tilde{\psi}^{(2)} = 4 \left. \frac{d^2 \psi(r)}{d(r^2)^2} \right|_{r_2}$$

on r és la distancia a primers veïns i r_2 la corresponents a segons veïns. Recordem que per una xarxa d'estructura b.c.c. $r_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}$ i $r_2 = 1$ (en unitats del paràmetre a) .

En el cas d'un aliatge binari A-B, les expressions [10a] i [10b] es poden escriure de la forma següent :

$$C_{11} = \Omega^{-1} \left[N_{AA}^{(1)} \tilde{\psi}_{AA}^{(1)} + N_{BB}^{(1)} \tilde{\psi}_{BB}^{(1)} + N_{AB}^{(1)} \tilde{\psi}_{AB}^{(1)} \right] (a_x^1)^4 + \frac{\Omega^{-1}}{3} \left[N_{AA}^{(2)} \tilde{\psi}_{AA}^{(2)} + N_{BB}^{(2)} \tilde{\psi}_{BB}^{(2)} + N_{AB}^{(2)} \tilde{\psi}_{AB}^{(2)} \right] (a_x^2)^4 \quad [24a]$$

$$C_{12} = \Omega^{-1} \left[N_{AA}^{(1)} \tilde{\psi}_{AA}^{(1)} + N_{BB}^{(1)} \tilde{\psi}_{BB}^{(1)} + N_{AB}^{(1)} \tilde{\psi}_{AB}^{(1)} \right] (a_x^1)^2 (a_y^1)^2 \quad [24b]$$

on hem separat la contribució que prové de cada classe d'interacció (AA, BB i AB). $N_{ij}^{(1)}$ és el nombre de parelles primers veïns del tipus "ij" i $N_{ij}^{(2)}$ és el nombre corresponent a segons veïns.

Hem tingut en compte que per a una estructura b.c.c.

$(a_x^2)^2 = (a_y^2)^2 = 0$ i que dels $\gamma=6$ segons veïns, tan sols 2 tenen component x diferent de zero.

D'altra banda :

$$(a_x^2)^2 (a_y^2)^2 = (a_x^2)^4$$

i per tant, la constant elàstica C' s'escriu :

$$C' = \frac{\Omega^{-1}}{6} \left[N_{AA}^{(2)} \Psi_{AA}^{(2)} + N_{BB}^{(2)} \Psi_{BB}^{(2)} + N_{AB}^{(2)} \Psi_{AB}^{(2)} \right] \quad [25]$$

que tan sols depèn de les interaccions a segons veïns. Per tant, una estructura b.c.c. amb interacció a primers veïns és inestable respecte a una deformació de cisalladura.

Sabem, a més a més, que $N_{AA}^{(2)}$, $N_{BB}^{(2)}$ i $N_{AB}^{(2)}$ han de satisfer la condició :

$$N_{AA}^{(2)} + N_{BB}^{(2)} = \frac{\gamma N}{2} - N_{AB}^{(2)} = 3N - N_{AB}^{(2)}$$

amb : [26]

$$N_{AA}^{(2)} = 3N_A - \frac{1}{2} N_{AB}^{(2)}$$

$$N_{BB}^{(2)} = 3N_B - \frac{1}{2} N_{AB}^{(2)}$$

on $N_A + N_B = N$ i N_A i N_B són el nombre d'àtoms de tipus A i de tipus B respectivament.

Per tant :

$$\Omega C' = \frac{1}{L} \left[3(N_A \tilde{\Psi}_{AA}^{(2)} + N_B \tilde{\Psi}_{BB}^{(2)}) - \frac{1}{2} N_{AB} \tilde{\Psi}_J^{(2)} \right] \quad [27]$$

amb :

$$\tilde{\Psi}_J^{(2)} = \tilde{\Psi}_{AA}^{(2)} + \tilde{\Psi}_{BB}^{(2)} - 2 \tilde{\Psi}_{AB}^{(2)} \quad [28]$$

$\tilde{N}_{AB}^{(2)}$, dins d'una teoria de Camp Mig es pot escriure en funció de les probabilitats d'ocupació P_{ij} (Capítols 3 i 4) i es té :

$$N_{AB}^{(2)} = 3N (P_{A\alpha} P_{B\alpha} + P_{A\beta} P_{B\beta})$$

amb :

$$P_{A\alpha} + P_{A\beta} = 2x_A \quad [29]$$

$$P_{A\alpha} + P_{B\alpha} = P_{A\beta} + P_{B\beta} = 1$$

$$P_{B\alpha} + P_{B\beta} = 2x_B$$

Per tant sols un paràmetre d'ordre és independent. En funció de $P_{B\beta}$, $N_{AB}^{(2)}$ pren la forma :

$$N_{AB}^{(2)} = 3N (4x_B - 4x_B^2 + 4x_B P_{B\beta} - 2P_{B\beta}) \quad [30]$$

amb :

$$P_{B\beta} = \frac{N_B^\beta}{N_A} \quad , \quad N_\beta = N_\alpha = N/2$$

Finalment, per a la configuració d'ordre màxim, en funció de la concentració tindrem :

a) Si B és el component minoritari ($x_B \leq 0,5$) :

$$\frac{2\Omega C'}{N} = (1-x_B) \tilde{\Psi}_{AA}^{(2)} + x_B \tilde{\Psi}_{BB}^{(2)} - x_B (1-2x_B) \tilde{\Psi}_J^{(2)} \quad [31a]$$

b) Si B és el component majoritari ($x_B \geq 0,5$) :

$$\frac{2\Omega c'}{N} = (1-x_B) \psi_{AA}^{(2)} + x_B \psi_{BB}^{(2)} - (3x_B - 2x_B^2 - 1) \psi_J^{(2)} \quad [31b]$$

4.1.2. -Ajust dels Paràmetres del potencial

d'interacció a parelles

De les dades experimentals existents en la literatura sobre mesures de constants elàstiques en funció de la concentració en aliatges binaris d'estructura b.c.c. , se'n dedueix que el comportament de C' al voltant de $x_B = 0,50$ és :

$$\frac{dc'}{dx_B} > 0 \quad \text{per a} \quad x_B < 0,50 \quad [32a]$$

$$\frac{dc'}{dx_B} < 0 \quad \text{per a} \quad x_B \geq 0,50 \quad [32b]$$

presentant C' a $x_B = 0,50$ un màxim.

Utilitzant les expressions [31a] i [31b] deduïm que aquestes dues condicions es compliran ,en el nostre ,cas si :

$$1 - 4x_B < \frac{\psi_{BB}^{(2)} - \psi_{AA}^{(2)}}{\psi_J^{(2)}} \quad \text{per a} \quad x_B \leq 0,50 \quad [33a]$$

$$3-4x_B > \frac{\psi_{BB}^{(2)} - \psi_{AA}^{(2)}}{\psi_J^{(2)}} \quad \text{per a } x_B \geq 0.50 \quad [33b]$$

que es poden reduir a una sola condició :

$$1-4x_B^1 < \frac{\psi_{BB}^{(2)} - \psi_{AA}^{(2)}}{\psi_J^{(2)}} < 3-4x_B^2 \quad [34]$$

per $0.25 \leq x_B^1 \leq 0.50$ i $0.50 \leq x_B^2 \leq 0.75$. Amb aquesta condició, en els punts $x_B^1 = 0.25$ i $x_B^2 = 0.75$ hi ha un canvi en el comportament de C^1 . No es disposa de tota manera de dades experimentals per a justificar aquest canvi, per tant ens limitarem al rang de concentracions per al qual el comportament de C^1 és conegut ($0.75 > x_B > 0.25$).

Les dades utilitzables (5.19) estan obtingudes a temperatura ambient i corresponen a un rang de concentracions $0.45 < x_B < 0.55$ pel cas del Ag-Zn i de $0.45 < x_B \leq 0.50$ per l'aliatge Cu-Zn.

Utilitzant la condició [34], avaluarem els paràmetres del potencial que reproduïxen el comportament observat a temperatura ambient. Aquest comportament l'imposarem en l'expressió anàlitica de la constant elàstica C^1 a $T = 0K$ [25] i suposarem que es conserva a temperatures finites diferents de zero, no molt altes. Aquest punt serà confirmat posteriorment mitjançant una simulació numèrica realitzada a temperatura diferent de zero.

En el procediment següent, els paràmetres de

l'interacció AA i BB s'han escollit de tal manera que una xarxa cristal·lina b.c.c. formada únicament per àtoms A o bé per atòms B, fos mecànicament estable. L'interacció AB l'hem obtinguda aleshores tenint present el comportament experimental.

Primerament escriurem el potencial d'interacció en unitats reduïdes de la forma següent :

$$\frac{\Psi(r)}{\sigma} = \frac{P}{\sigma} e^{-2(\alpha a)r} - e^{-(\alpha a)r} \quad [35]$$

on P/Q determina , per a cada valor de αa , la distància d'equilibri r_0 [19].

Per tan podem escriure , en unitats de σ_{AA} :

$$\frac{\Psi_{AA}}{\sigma_{AA}} = \frac{P_{AA}}{\sigma_{AA}} e^{-2(\alpha a)_{AA}r} - e^{-(\alpha a)_{AA}r} \quad [36a]$$

$$\frac{\Psi_{BB}}{\sigma_{AA}} = \frac{P_{BB}}{\sigma_{BB}} \frac{\sigma_{BB}}{\sigma_{AA}} e^{-2(\alpha a)_{BB}r} - \frac{\sigma_{BB}}{\sigma_{AA}} e^{-(\alpha a)_{BB}r} \quad [36b]$$

$$\frac{\Psi_{AB}}{\sigma_{AA}} = \frac{P_{AB}}{\sigma_{AB}} \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AA}} e^{-2(\alpha a)_{AB}r} - \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AA}} e^{-(\alpha a)_{AB}r} \quad [36c]$$

mentre que la funció $\Psi^{(2)}$ [23], en aquestes unitats prendrà la forma :

$$\frac{\Psi_{AA}^{(2)}}{\sigma_{AA}} = \frac{P_{AA}}{\sigma_{AA}} \left[\left(\frac{2(\alpha a)_{AA}}{P} \right)^2 - \frac{2(\alpha a)_{AA}}{P^3} \right] e^{-2(\alpha a)_{AA}r} - \left[\left(\frac{(\alpha a)_{AA}}{P} \right)^2 - \frac{(\alpha a)_{AA}}{P^3} \right] e^{-(\alpha a)_{AA}r} \quad [37a]$$

$$\frac{N^{(2)} \psi_{BB}}{\sigma_{AA}} = \frac{P_{BB}}{\sigma_{BB}} \frac{\sigma_{BB}}{\sigma_{AA}} \left[\left(\frac{2(\alpha)_{BB}}{P} \right)^2 - \frac{2(\alpha)_{BB}}{P^3} \right] e^{-2(\alpha)_{BB} P} - \frac{\sigma_{BB}}{\sigma_{AA}} \left[\left(\frac{(\alpha)_{BB}}{P} \right)^2 - \frac{(\alpha)_{BB}}{P^3} \right] e^{-(\alpha)_{BB} P} \quad [37b]$$

$$\frac{N^{(2)} \psi_{AB}}{\sigma_{AA}} = \frac{P_{AB}}{\sigma_{AB}} \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AA}} \left[\left(\frac{2(\alpha)_{AB}}{P} \right)^2 - \frac{2(\alpha)_{AB}}{P^3} \right] e^{-2(\alpha)_{AB} P} - \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AA}} \left[\left(\frac{(\alpha)_{AB}}{P} \right)^2 - \frac{(\alpha)_{AB}}{P^3} \right] e^{-(\alpha)_{AB} P} \quad [37c]$$

La condició [34], no permet per si sola d'obtenir $\psi_{AA}^{(1)}$, $\psi_{BB}^{(2)}$ i $\psi_{AB}^{(2)}$.

Inclourem també entre les dades experimentals conegudes els canvis relatius de C^1 entre el valor per a $x_B = 0,50$ i el valor per a una fracció atòmica diferent (inferior o superior a $x_B = 0,50$), determinats com :

a) per a $x_B^1 \leq 0,50$

$$\frac{C_{x_B^1}^1 - C_{x_B = 0,50}^1}{C_{x_B = 0,50}^1} = k_1 \quad [38a]$$

b) per a $x_B^2 \geq 0,50$

$$\frac{C_{x_B^2}^1 - C_{x_B = 0,50}^1}{C_{x_B = 0,50}^1} = k_2 \quad [38b]$$

Treballant en unitats de Q_{AA} , els paràmetres

que cal avaluar són : $(\alpha)_{AA}$, $(\alpha)_{BB}$, $(\alpha)_{AB}$, $q_1 = \sigma_{BB}/\sigma_{AA}$ i $q_2 = \sigma_{AB}/\sigma_{AA}$. Tenint en compte les relacions [38], resulta que tan sols tres d'aquests paràmetres són independents.

Si ara tenim present l'expressió de C^1 en funció de x_B [31], [38a] i [38b] s'escriuen en la forma següent:

$$\psi_{AA}^{(2)} = R_1 \psi_{BB}^{(2)} \quad [39a]$$

$$\psi_{AA}^{(2)} = R_2 \psi_{AB}^{(2)} \quad [39b]$$

que porten a :

$$q_1 = \frac{\psi_{AA}^{(2)} / \sigma_{AA}}{R_1 \psi_{BB}^{(2)} / \sigma_{BB}} \quad [40a]$$

$$q_2 = \frac{R_1 q_1 \psi_{BB}^{(2)} / \sigma_{BB}}{R_2 \psi_{AB}^{(2)} / \sigma_{AB}} \quad [40b]$$

Aquests resultats, els hem aplicat al cas dels diferents aliatges, per als quals es disposa de dades experimentals (5.19). En els casos en que no es disposava d'un nombre de punts experimentals suficients, hem obtingut els paràmetres del potencial a parelles ajustant les nostres expressions a una llei empírica proposada per V. Verlinden i L. Delaey (5.20), que dona el comportament de C^1 en funció de la composició en els aliatges en que estem interessats. D'acord amb aquesta llei empírica, C^1 ve donada per :

$$C^1(GPa) = 25,5 (GF - 0,27) / \exp \{ |11,5 - e/a|^{0,5} \} \quad [41]$$

on $GF = (r_A - r_i) / r_i$ és un factor geomètric i r_A i r_i són el radi atòmic i iònic respectivament. e/a és el nombre mitjà d'electrons de conducció per àtom.

A) Aliatge Ag-Zn

El rang de concentracions per al qual existeixen dades experimentals és : $0,45 \leq X_B \leq 0,53$

Amb :

$$\begin{aligned} C_{X_B}^1 = 0,45 & \sim 5,68 \times 10^{10} \text{ N m}^{-2} \\ C_{X_B}^2 = 0,53 & \sim 6,50 \times 10^{10} \text{ N m}^{-2} \\ C_{X_B}^3 = 0,50 & \sim 7,25 \times 10^{10} \text{ N m}^{-2} \end{aligned} \quad [42]$$

Hem obtingut :

$$\begin{aligned} R_1 = 0,5836 & \quad \eta_1 = 2,6358 \\ R_2 = -0,6016 & \quad \eta_2 = 67,3614 \end{aligned} \quad [43]$$

El fet que $R_1 > 0$ i $R_2 < 0$, ens diu que $\psi_{AA}^{(2)}$ i $\psi_{BB}^{(2)}$ han de tenir el mateix signe, mentre que $\psi_{AB}^{(2)}$ ha de ser de signe contrari. Per tal que el valor de C per a $X_B = 0,50$ sigui positiu, predrem doncs :

$$\psi_{AA}^{(2)} > 0, \quad \psi_{BB}^{(2)} > 0 \quad ; \quad \psi_{AB}^{(2)} < 0$$

Per altra banda es pot veure que $\psi^{(2)}$ s'anul·la per al valor de $(\alpha)^6$ per al qual la xarxa b.c.c. esdevé inestable ($C_{11} / C_{12} = \Delta$). Si escollim doncs els paràmetres de l'interacció AA i BB tals que $\psi_{AA}^{(2)} / \psi_{AA} > 0$ i $\psi_{BB}^{(2)} / \psi_{BB} > 0$, això equival a suposar que una xarxa formada únicament per àtoms A o únicament per àtoms B seria

estable. El comportament observat experimentalment ens imposa aleshores que $\Psi_{AB}^{(2)} / \sigma_{AB}$.

Finalment per a l'aliatge Ag-Zn prenem :

	αa	P/Q	αr_0	
Ag-Ag	1,865	2,760	1,708	[44]
Zn-Zn	2,840	6,630	2,585	
Ag-Zn	6,545	171,232	5,836	

Per altra banda, recordem que per a cada valor d' αa (directament relacionada amb la distància d'equilibri αr_0 (Fig.5.4)), P/Q queda determinat per [15].

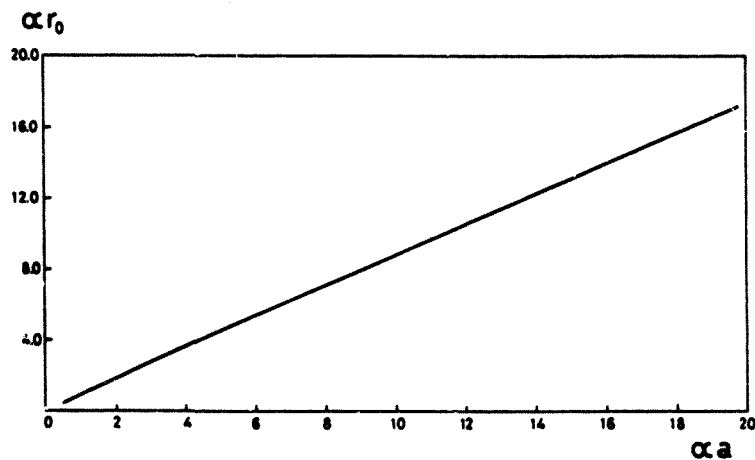


Fig.5.4.- Representació de la posició d'equilibri αr_0 en funció del paràmetre d'estabilitat αa per a una estructura b.c.c., considerant una interacció a parelles de tipus Morse.

A la Fig.5.5. es mostren els potencials d'interacció, en unitats de σ_{Ag-Ag} , per a parelles Ag-Ag, Zn-Zn i Ag-Zn.

A la Fig.5.6. presentem el resultat que s'obté per

a la constant elàstica C^I , utilitzant el conjunt de paràmetres [44]. L'ajust és qualitativament satisfactori.

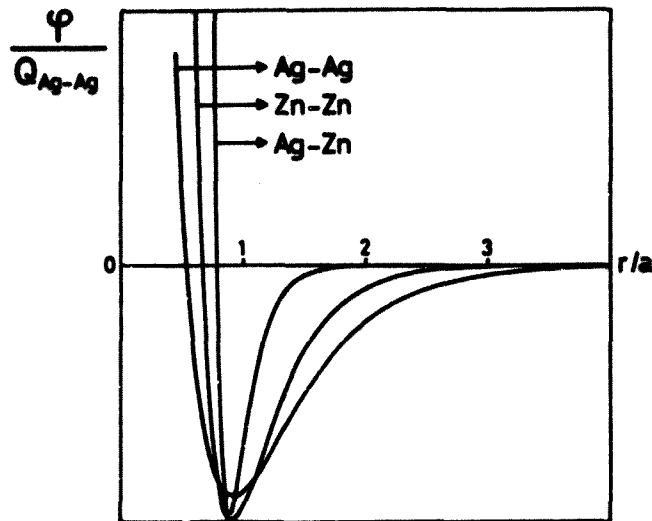


Fig. 5.5.- Potencials d'interacció per a les parelles Ag-Ag, Zn-Zn i Ag-Zn en unitats de $\frac{\varphi}{Q_{Ag-Ag}}$.

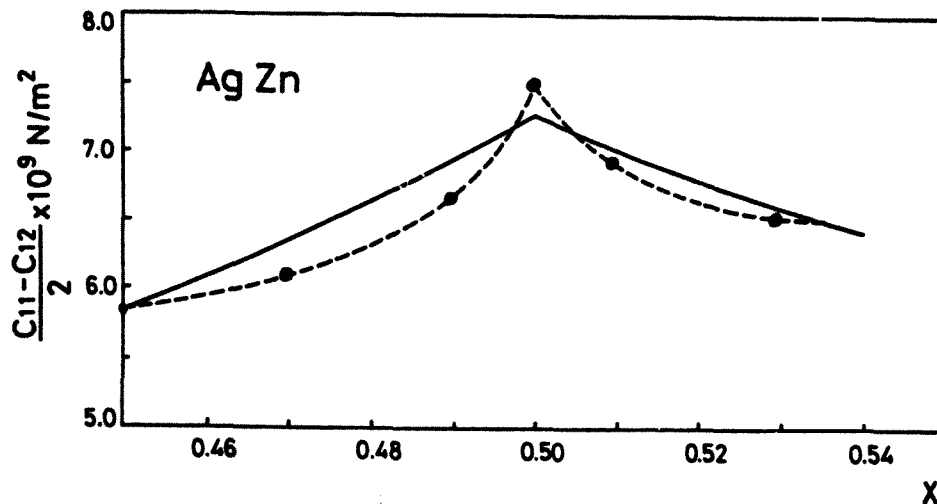


Fig. 5.6.- representació de la constant elàstica C^I en funció de la concentració pel cas de l'aliatge Ag-Zn. La corba contínua representa l'ajust que s'obté a partir de [31], mentre que la corba puntejada correspon a l'ajust empíric obtingut a partir de [41]. Els punts són les dades experimentals (5.19).

B) Aliatge Cu-Zn

El rang de concentració per al qual existeixen dades experimentals és $0,46 \leq X_B < 0,50$. Per a $X_B \geq 0,50$ i fins a $X_B \leq 0,52$, podem fer una avaluació a partir de l'ajust empíric (5.20).

Amb :

$$\begin{aligned} C'_{X_B} = 0,47 & \sim 1,02 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2} \\ C'_{X_B} = 0,51 & \sim 10,5 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2} \\ C'_{X_B} = 0,50 & \sim 11,7 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2} \end{aligned} \quad [45]$$

hem obtingut :

$$\begin{aligned} R_1 = 4,2764 & \quad q_1 = 0,3597 \\ R_2 = -9,4965 & \quad q_2 = 131,9205 \end{aligned} \quad [46]$$

De nou ens trobem amb :

$$\frac{\psi_{AA}^{(2)}}{\epsilon_{AA}} > 0, \quad \frac{\psi_{BB}^{(2)}}{\epsilon_{BB}} > 0, \quad ; \quad \frac{\psi_{AB}^{(2)}}{\epsilon_{AB}} < 0$$

Hem comprovat que fixades les condicions [46], el comportament final de C' en funció de X_B no depèn apreciablement dels paràmetres ϵ_{AA} , ϵ_{BB} , ϵ_{AB} de l'interacció escollits (al menys al voltant de $X_B = 0,50$). Hem optat doncs pels mateixos que en el cas anterior [44].

A la Fig.5.7. es mostren els tres potencials d'interacció avaluats en aquest cas , també en unitats de σ_{Cu-Cu} .

A la Fig.5.8. presentem el resultat corresponent que s'obté per a C' en funció de X_{Zn} . Anàlogament al cas

anterior, els punts són els punts experimentals (5.19) i la corba puntejada l'ajust empíric (5.20). Val a dir que, en aquest cas, l'ajust és força satisfactori.

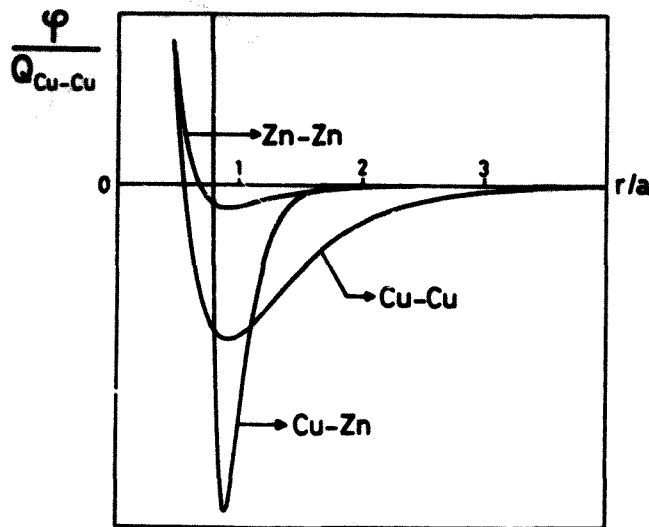


Fig.5.8.- Potencials d'interacció Cu-Cu, Zn-Zn i Cu-Zn en unitats de $\frac{\varphi}{Q_{Cu-Cu}}$

Com ja hem comentat, els aliatges considerats, presenten a temperatures baixes (per sota de T_c), tendència a ordenar-se (5.18). Això voldrà dir que s'hauria de verificar que :

$$\varphi_I = \varphi_{AA}(r_1) + \varphi_{BB}(r_1) - 2\varphi_{AB}(r_2) > 0$$

En tots els casos analitzats hem trobat que, per les interaccions proposades, es verifica $\varphi_I > 0$. Això ens permet de pensar que hi han una forta relació entre el peculiar comportament observat per a la constant elàstica C' en funció de la composició i la tendència a ordenar-se que presenten.

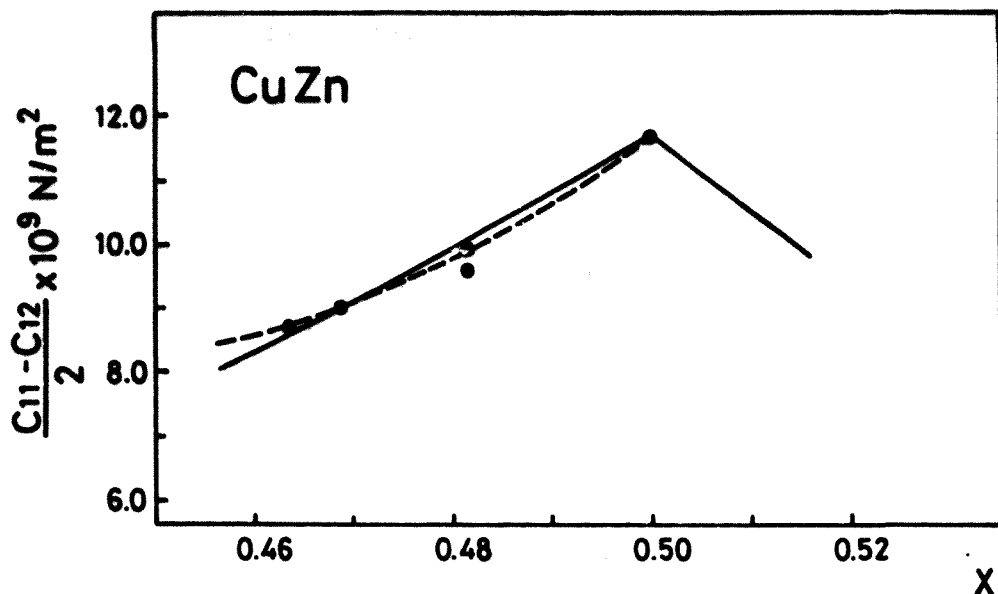


Fig.5.8.- Constant elàstica C' en funció de la concentració pel cas del Cu-Zn. La corba contínua s'obté a partir de l'expressió [31], mentre que la corba puntejada correspon a l'ajust empíric (5.20). Com abans, els punts són les dades experimentals (5.19).

4.2.- Constants Elàstiques Isotermes per a un

 Aliatge Binari d'Estructura B.C.C. a

 Temperatura Finita

Com ja hem comentat, el desenvolupament teòric inicial per al càlcul de les constants elàstiques d'una xarxa cristal·lina es deu a Born (5.10). Born restringí el seu estudi al cas d'una xarxa perfecta en el zero absolut de temperatura.

El cas, més complicat, de temperatura

finita, no es disposa de formulació analítica, però, es pot estudiar mitjançant la simulació numèrica. Concretament, veurem com és possible d'avaluar, pel mètode de Monte Carlo, les constants elàstiques d'una xarxa cristal·lina a temperatura constant diferent de zero.

4.2.1.- Constants Elàstiques Isotermes

Les constants elàstiques isotermes descriuen la resposta elàstica del sistema corresponent a canvis en l'energia lliure provocats per lleugeres distorsions de la xarxa cristal·lina.

En general, per un cristall de forma qualsevol, la funció de partició configuracional s'escriu :

$$Z \propto \int_{\Delta} \dots \int_{\Delta} dr^1 \dots dr^N d\tilde{r}^1 \dots d\tilde{r}^N e^{-H(r, \tilde{r})/k_B T} \quad [47]$$

N és el nombre de partícules i $H(r, \tilde{r})$ l'hamiltonià del sistema.

Δ significa que els desplaçaments de les partícules es realitzen al voltant de la seva posició d'equilibri.

L'energia lliure serà :

$$F = -k_B T \ln Z \quad [48]$$

Es defineixen les constants elàstiques isotermes (Annex-A) com :

$$C_{ijkl}^T = \Omega^{-1} \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \quad [49]$$

on ϵ_{ij} és el tensor de deformacions (Annex-A).

Suposant que l'energia potencial es pot escriure a partir d'un potencial d'interacció a parelles $\psi(r)$, que suposem central, per al cas d'un cristall de simetria cúbica s'obté :

$$C_{11}^T = C_{11}^B + C_{11}^F + C_{11}^C$$

$$C_{12}^T = C_{12}^B + C_{12}^F + C_{12}^C$$

$$C_{44}^T = C_{44}^B + C_{44}^F + C_{44}^C$$

[50]

Amb :

$$C_{11}^B = \Omega^{-1} \left[\left\langle \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}''}{(r_{mn})^2} (\Delta x)^4 \right\rangle - \left\langle \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{(r_{mn})^3} (\Delta x)^4 \right\rangle \right] \quad [51a]$$

$$C_{11}^F = \frac{\Omega}{k_B T} \left[\left\langle \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{r_{mn}} (\Delta x)^2 \right\rangle^2 - \left\langle \left[\sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{r_{mn}} (\Delta x)^2 \right]^2 \right\rangle \right] \quad [51b]$$

$$C_{11}^C = 2N k_B T \Omega^{-1} \quad [51c]$$

$$C_{12}^B = \Omega^{-1} \left[\left\langle \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}''}{(r_{mn})^2} (\Delta x)^2 (\Delta y)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{(r_{mn})^3} (\Delta x)^2 (\Delta y)^2 \right\rangle \right] \quad [51d]$$

$$C_{12}^F = \frac{\Omega^{-1}}{k_B T} \left[\left\langle \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{r_{mn}} (\Delta x)^2 \right\rangle \left\langle \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{r_{mn}} (\Delta y)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{r_{mn}} (\Delta x)^2 \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{r_{mn}} (\Delta y)^2 \right\rangle \right] \quad [51e]$$

[51f]

$$C_{12}^C = 0$$

$$C_{44}^B = C_{12}^B \quad [51g]$$

$$C_{44}^F = \frac{\Omega^{-1}}{k_B T} \left[\left\langle \sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{r_{mn}} \Delta x \Delta y \right\rangle^2 - \left\langle \left[\sum_{mn} \frac{\Phi_{mn}'}{r_{mn}} \Delta x \Delta y \right]^2 \right\rangle \right] \quad [51h]$$

$$C_{44}^C = N k_B T \Omega^{-1} \quad [51i]$$

On ara, remarquem que ja no es verifica la condició de Cauchy.

Observem que en l'expressió de cada constant elàstica, a més del terme de Born [8] C_{44}^B , C_{12}^B i C_{44}^B apareixen ara dos nous termes C_{44}^F , C_{12}^F i C_{44}^F que anomenem de fluctuacions i C_{44}^C , C_{12}^C i C_{44}^C que és el terme d'energia cinètica (en qualsevol cas sempre petit en el cas d'un sòlid). Obviament, aquests dos nous termes, són nuls a $T=0$ K.

En les expressions [51] de les constants

elàstiques , els termes del tipus $\langle X \rangle$, volen significar valors mitjans definits de la següent manera :

$$\langle X \rangle = \frac{\int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \cdot X e^{-H/k_B T}}{\int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-H/k_B T}} \quad [52]$$

Les expressions [52], s'hauran d'avaluar a partir d'un mètode de simulació numèrica.

4.2.2.- Procediment Numèric

L'avaluació numèrica de les expressions [51] corresponents a les constants elàstiques isoterms d'una estructura cúbica, l'hem realitzada mitjançant el mètode de Monte Carlo descrit anteriorment, aplicat al cas de variables clàssiques que varien contínuament (en el nostre cas , les coordenades espacials (x,y,z) de les partícules).

L'hamiltonià considerat per al sistema és :

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{NUM(i)} \psi(r_{ij}) \quad [53]$$

on $\psi(r)$ és el potencial central d'interacció a parelles.

Partint d'una configuració inicial generada a l'atzar i utilitzant condicions periòdiques de contorn adequades, el sistema , d' N partícules , a volum V i a temperatura T constants, evoluciona a través de l'espai de les fases segons les regles descrites en la secció 4.3. del capítol-II. En l'annex-E, es descriu l'algorisme

de càlcul emprat així com altres detalls de la simulació.

4.2.3.-Aplicació a un sistema monocomponent

Primerament, i per tal de comprovar la bondat del programa de càlcul desenvolupat, l'hem aplicat al cas d'un sistema d'una sola espècie, d'estructura f.c.c. amb interacció a parelles tipus Lennard-Jones. Els resultats es corresponen amb els obtinguts per E.R. Cowley (5. 22) en un estudi similar de simulació numèrica pel mètode de Monte Carlo.

4.2.4.- Aplicació al cas d'un Sistema Bicomponent:

Cu-Zn

A continuació hem extès el càlcul al sistema d'interès dins del contexte del treball que es presenta, és a dir per a un sistema format per dues espècies, d'estructura b.c.c. . El sistema està constituït per $N = 128$ partícules amb $N = N_A + N_B$, i ocupa un volum $V = (4a)^3$ on a és el paràmetre de la xarxa. La temperatura T del sistema és constant.

Les diferents partícules del sistema interactuen a través d'un potencial de tipus Morse [16]. Els paràmetres de les diferents interaccions AA, BB i AB són els avaluats anteriorment per al cas del Cu-Zn [44] i [46].

Cal notar que tots els paràmetres del model són coneguts a excepció de σ_{Cu-Cu} . Aquest es pot avaluar a partir de la següent expressió per a la temperatura de Debye a 0K (5.23) :

$$\theta_D^3 (T=0K) = \frac{9N}{4\pi\Omega} \left(\frac{h}{k_B}\right)^3 \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{3/2} \frac{9}{18+\sqrt{3}} f(s,t) \quad [54]$$

on $f(s,t)$ és un factor que depèn de l'anisotropia del cristall. En el cas de forces centrals $s = \frac{C_{11}-C_{12}}{2C_{44}}$ i $t=0$.

ρ és la densitat i h la constant de Planck.

Utilitzant, pel cas del Cu-Zn :

$$\theta_D \sim 288 \text{ K} \quad (5.24)$$

$$\rho \sim 8.42 \text{ gr cm}^{-3}$$

$$a \sim 2.94 \text{ \AA} \quad (5.25)$$

Finalment obtenim :

$$\sigma_{Cu-Cu} \sim 5.7 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

En aquest punt disposem de tota l'informació necessària per a poder presentar el resultat obtingut, mitjançant la simulació numèrica del sistema descrit, per a la constant elàstica C' en funció de la concentració a temperatura finita. Cal notar, que menys σ_{Cu-Cu} la resta de paràmetres utilitzats per als potencials d'interacció són els corresponents a l'ajust de mesures de C' en funció de la composició a temperatura ambient a partir d'una expressió de C' obtinguda a 0K.

La temperatura de treball en la simulació és $T \sim 297 \text{ K}$ i les composicions analitzades :

$$0.48, \quad 0.50, \quad 0.52$$

El paràmetre Δ , que limita els canvis de les

variables x_i, y_i, z_i (secció 4.3. Capítol-II) és

$\Delta \sim 1,25$. Amb aquest valor, els canvis acceptats en cada pas de Monte Carlo (un pas de MC = un intent per partícula) és del 50%.

Els resultats obtinguts es mostren a la figura 5.9. Es comprova que el comportament de C' en funció de la composició coincideix, com en el cas de l'ajust a 0K, amb l'experimental, al menys dins del marge d'error estadístic.

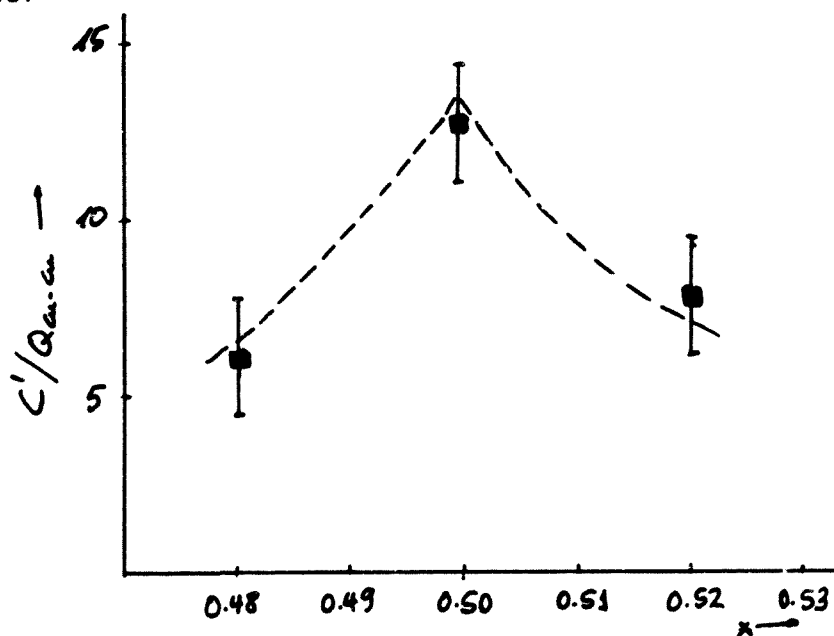


Fig.5.9 .- Constant elàstica C' en funció de la concentració a temperatura $T \sim T_{amb}$. Es comprova que, al menys dins del marge d'error estadístic, es conserva el comportament experimental observat.

A cada concentració, la configuració d'ordre atòmic és la corresponent a l'ordre màxim (és a dir a $T=0K$). Això s'ha fet, ja que a T_{amb} el paràmetre d'ordre de llarg abast que defineix l'estat d'ordre del sistema pren pràcticament el seu valor màxim.

Els promitjos , s'han fet ([28],Capítol-II)
menyspreant les 20000 primeres configuracions i s'han
avaluat sobre les \sim 50000 següentes no correlacionades.

5.- CONSTANTS ELÀSTIQUES EN FUNCIO DE L'ORDRE ATOMIC A CONCENTRACIO FIXA

En aquest apartat estudiarem , per a diferents
configuracions d'ordre d'equilibri d'un l'aliatge binari de
concentració fixa, corresponents cada una de elles a una
temperatura T_i , com varia la constant elàstica C' després
d'un refredament ràpid a T_f .

En el procediment que hem seguit , primerament hem
obtingut la configuració d'ordre d'equilibri en una xarxa
d'estructura b.c.c. mitjançant una simulació numèrica de
Monte Carlo.

5.1.- Simulació pel Mètode de Monte Carlo dels Processos d'Ordenació en una Estructura B.C.C.

A una concentració donada , i en funció de la
temperatura , la configuració d'ordre atòmic d'equilibri
es pot obtenir mitjançant una simulació numèrica pel mètode
de Monte-Carlo del model d'Ising per a un aliatge binari
descriu en el capítol-II. L'hamiltoniana del sistema és doncs:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad [55]$$

on $S_i = 1$ si el lloc "i" esta ocupat per una àtom "A" i $S_i = -1$ si el lloc "i" esta ocupat per una àtom "B". Recordem que la suma es realitza sobre tots els llocs i de la xarxa i sobre tots els j primer veïns de cada i.

5.1.2. Descripció del sistema i resultats

Hem partit d'una xarxa cristal·lina perfecta d'estructura b.c.c. amb un nombre total de partícules $N = (l)^3 \times 2$ i $N_A = N_B = N/2$. El volum del sistema, $(la)^3$ i la temperatura T són constants.

Seguint el procediment habitual, hem dividit la xarxa original en dues subxarxes α i β (Fig.2.2), definint el paràmetre d'ordre de llarg abast en la forma habitual definida anteriorment en el capítol-II ([12]).

Partint d'una configuració inicial generada a l'atzar, el sistema evoluciona amb una probabilitat de transició del tipus [33] (Capítol-II) i seguint el procediment descrit en el capítol-II.

A la figura 5.10 es mostra el resultat obtingut en funció de la temperatura, tant pel que fa al paràmetre d'ordre de llarg abast S com pel que fa al de curt abast α_A , definit de la següent manera (5.26):

$$\alpha_A = 1 - \frac{P_{AB}^{(1)}}{x_A} \quad [56]$$

on $P_{AB}^{(1)} = 2N_{AB}^{(1)} / 2N$ és la probabilitat de trobar una parella de primers veïns del tipus AB i x_A és la

fracció molar.

Els promijos s'han realitzat sobre un nombre de configuracions que va des de 15000 a 30000. S'han menyspreat les configuracions anteriors a que el sistema assoleixi l'equilibri.

La temperatura crítica és $T_c \approx 6,35 J/k_B$, que coincideix amb l'obtinguda per altres autors (5.27, 5.28). Pel cas del Cu-Zn, $T_c \approx 735 K$ (5.24), per tant $J/k_B \approx 115 K$

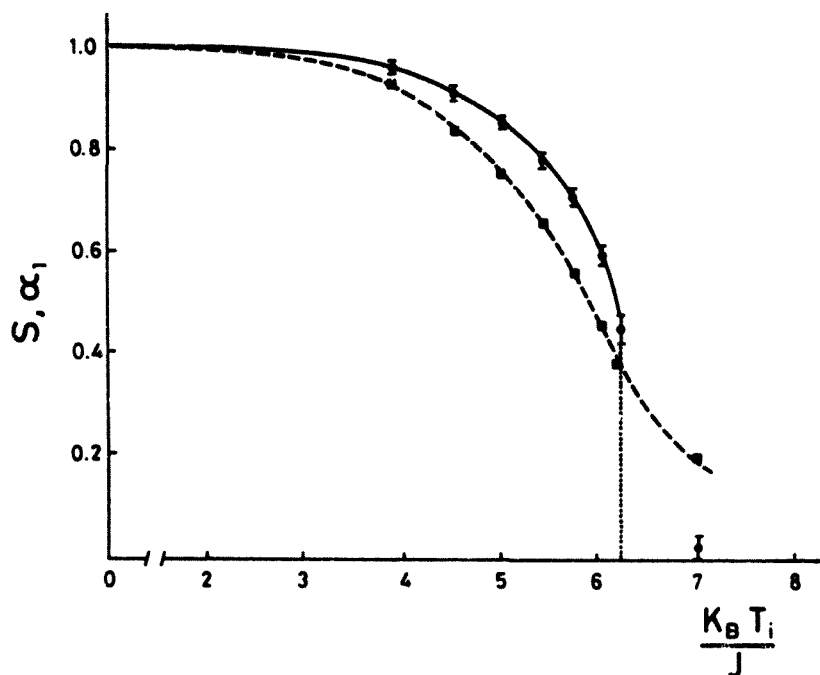


Fig.5.11- Paràmetre d'ordre de llarg abast S i paràmetre d'ordre de curt abast α_1 , en funció de la temperatura reduïda $T^* = k_B T / J$, segons el resultat obtingut per simulació del mètode de Monte Carlo.

5.2.- Constant Elàstica C' a $T=0K$ en Funció de

l'Estat d'Ordre Atòmic a T_i ($< T=0K$)

Suposem un aliatge binari A-B a una temperatura T_i caracteritzat per un estat d'ordre atòmic determinat per una paràmetre d'ordre de llarg abast S i per un de curt abast α_1 (en el nostre cas els obtenim mitjançant la simulació descrita a l'apartat anterior). Si refredem molt ràpidament el sistema des de T_i fins a T_f , immediatament després d'aquest procés el sistema conserva la configuració atòmica que presentava a T_i .

Ens interessa d'avaluar, en aquestes condicions, com varia la constant elàstica C' amb S i amb α_1 . Per tal de simplificar els càlculs, prendrem $T_f = 0K$ i suposarem que el resultat és vàlid a temperatura finita. Aquest últim punt es justifica en funció del resultat obtingut als apartats anteriors, on hem vist que qualitativament el comportament de C' en funció de la fracció atòmica és el mateix a $T=0K$ i a $T \sim T_{amb}$.

Per a cada configuració atòmica obtinguda per simulació numèrica hem obtingut doncs C' a partir de l'expressió [25] que dóna, per a un aliatge binari, C' a $T=0K$. El resultat obtingut es mostra a la Fig.5.11. S'observa que C' varia linealment amb α_1 . Per a $T_i < T_c$ (és a dir per a S no molt pròxim a zero) C' també presenta un

comportament lineal amb S^2 tal i com s'havia suposat al capítol anterior (sec. 2.2.1, Cap-IV). Aquests resultats justifiquen doncs el model termodinàmic presentat en el capítol -IV ,al menys per a temperatures de tractament T_i inferiors i no excessivament pròximes a T_c . Aquest és de fet el marge de temperatures per al qual havíem formulat el model.

Remarquem també que per a $\alpha_1 \leq 0,3$, C 'es fa negativa ,això suposaria que per aquests valors de $\alpha_1 \leq 0,3$ el sistema es fa inestable. En aquest treball no hem estudiat aquest problema de forma detallada , però el resultat és força suggestiu i ens indica que un canvi brusca en l'estat d'ordenació pot fer aparèixer una inestabilitat mecànica de la xarxa.

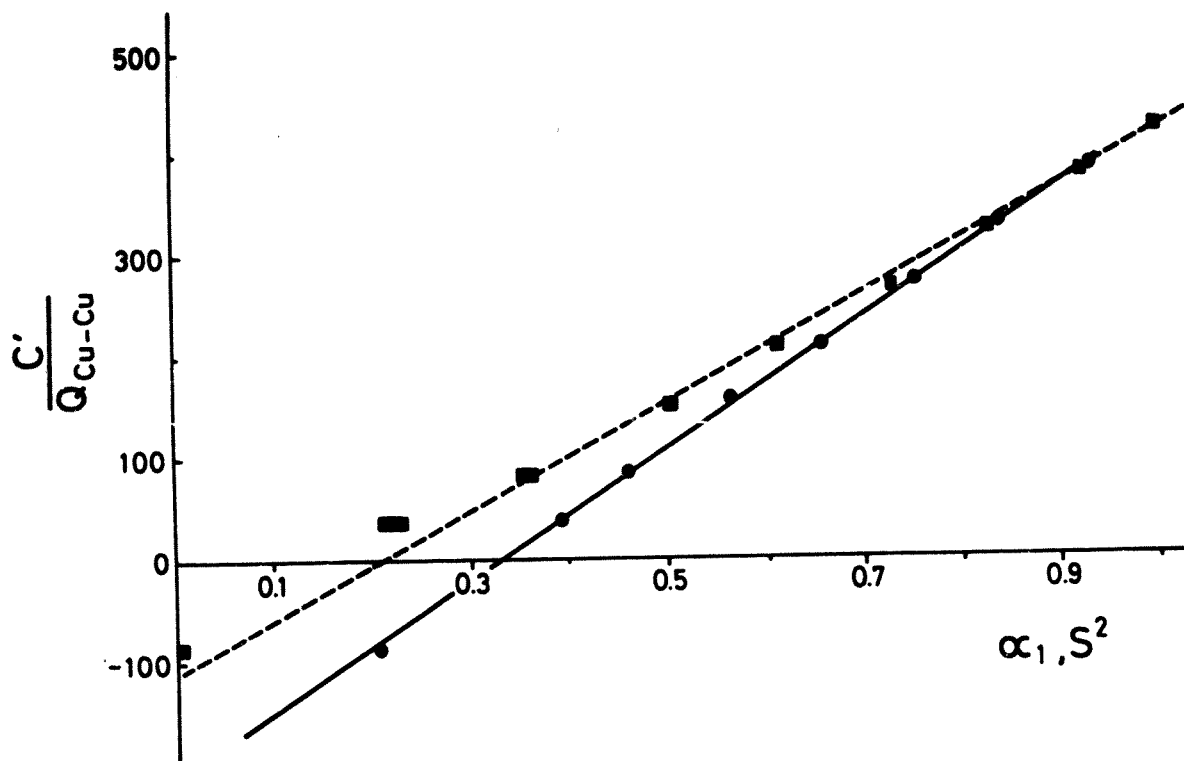


Fig.5.11.- Constant elàstica C' en funció de l'ordre atòmic de llarg abast (---) i de curt abast (—) congelat a $T=0K$.

REFERENCIAS

- 5.1.- R. Taylor , Physica B131 (1985) 103-113
- 5.2.- A.M. Stoneham , Physica B131 (1985) 69-73
- 5.3.- K. Naeda , V. Vitek and A.P. Sutton , Acta metall. 30
(1982) 2001-10
- 5.4.- V. Paidar, Czech. J. Phys. B22 (1972) 938-51
- 5.5.- V. Vitek and Y. Minonishi , Surface Sci. 144 (1984)
196-214.
- 5.6.- M.W. Finnis and V. Heine , J. Phys. F: Metal Phys. 4
(1974) 960.
- 5.7.- M.W. Finnis , J. Phys. F: Metal Phys. 4 (1974) 969.
- 5.8.- R.A. Johnson , Phys. Rev. B6 (1972) 2094.
- 5.9.- L.D. Landau , "Teoria de la Elasticidad". Ed. Reverte
Barcelona 1969.
- 5.10.- M. Born , Proc. Cambridge Phil. Soc. 36 (1940) 160-72,
36 (1940) 173-82. .
- 5.11.- M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Cristal
Lattices ". Clarendon Press. Oxford 1956.
- 5.12.- F. Milstein , Phys. Rev. B2 (1970) 512-18.
- 5.13.- K.P. Thakur, J. Phys. F: Metal Phys. 15 (1985) 2421-

43.

5.14.- E.S. Machlin and J. Shao , J. Phys. Chem. Solids 44
(1983) 435-44.

5.15.- D. Roy, A. Nauna and S.P. Sen Gupta , J. Phys. F:
Metal Phys. 4 (1974) 2145-51.

5.16.- J. Shao and E.S. Machin , J. Phys. Chem Solids 44
(1983) 289-300.

5.17.- K.P. Thakur , Phys. Rev. B26 (1982) 3001-9

5.18.- M.I. Baskes and C.F. Melius , Phys. Rev. B20 (1979)
3197-204.

5.19.- Y. Murakami and S. Kachi , Jap. J. Appl. Phys. 13
(1974) 1728.

5.20.- B. Verlinden and L. Delaey , I.C.O.M.A.T. , Nara Japó
, 1986.

5.21.- D.R. Squire . A.C. Holt and W.G. Hoover , Physica 42
(1969) 388.

5.22.- E.R. Cowley , Phys. Rev. B26 (1983) 3160.

5.23.- J. De Launay , Solid State Phys. Vol. 2 p.219

5.24.- G.M. MacManus , Phys. Rev. 129 (1962) 2004

5.25.- W.B. Pearson , "Handbook of Lattice Spacing and
Structures of Metals and Alloys " , Pergamon Press.

1967. Vol. 2.

5.26.- J.M. Cowley Phys. Rev. 77 (1950) 669

5.27.- D.P. Landau ,Phys. Rev. B16 (1977) 4196.

5.28.- L. Guttman ,J. Chem Phys. 34 (1961) 1024.

CONCLUSIONS

1. (a).- S'ha elaborat un model termodinàmic en l'aproximació de Bragg-Williams per a caracteritzar l'estat d'ordre atòmic d'aliatges ternaris $A_{1-x}(BC)_x$ que presenten una estructura d'ordenació B2 entre $T_c^{B_2}$ i $T_c^{D_0_3}$, i una estructura tipus DO_3 per a temperatures inferiors a $T_c^{D_0_3}$.

1. (b).- S'ha aplicat el model al cas de l'aliatge ternari Cu-Zn-Al i hem obtingut les energies d'ordenació corresponents a les diferents parelles de primers i de segons veïns.

2. (a) S'ha desenvolupat un model termodinàmic de camp mig per a tractar sistemes que experimenten transicions de fase de primer i de segon ordre amb interacció entre els corresponents modes d'ordenació. La interacció s'ha introduït a través d'un terme d'acoblament biquadràtic entre els paràmetres d'ordre que descriuen respectivament les dues transicions de fase.

3. (a).- S'ha aplicat el model anterior a l'estudi de l'efecte del grau d'ordre atòmic en sistemes que experimenten transicions martensítiques termoelàstiques (aliatges amb efecte de memòria de forma) i transicions ordre-desordre. El model prediu una variació lineal de la

constant elàstica C' de la fase- β amb el quadrat del paràmetre d'ordre atòmic de llarg abast del sistema. Aquest canvi en C' determina els canvis en les característiques termodinàmiques de la transició martensítica $(T_0, \Delta H^A \rightarrow B)$. Aquest comportament, ha estat justificat comparant els resultats teòrics amb les dades experimentals disponibles corresponents a l'aliatge Cu-Zn-Al.

4.(a).- S'ha generalitzat el model anterior per a tractar sistemes no homogènis i s'ha estudiat, a partir d'un formalisme de Fokker-Planck, com evoluciona, a temperatura constant T_f en fase- β , la constant elàstica C' durant un procés d'ordenació atòmic que segueix a un refredament ràpid des de $T_i < T_c^{D03}$.

4.(b).- El resultat obtingut en l'aproximació lineal és consistent amb les dades experimentals disponibles per al Cu-Zn-Al, corresponents a les últimes etapes de la relaxació.

5.(a).- S'ha posat a punt un programa de simulació numèrica pel mètode de Monte Carlo per a calcular les constants elàstiques en sòlids cristal·lins.

5.(b).- El programa s'ha aplicat al cas d'aliatges binaris AB d'estructura cristal·lina b.c.c., considerant interaccions a parelles a través d'un potencial de Morse.

4.(c).- Els paràmetres del potencial a parelles AA, BB i AB s'han obtingut mitjançant ajustos, a $T = 0K$, de dades conegudes de les constants elàstiques corresponents a

$T \sim T_{amb}$.

5. (d). - S'ha obtingut la variació de C' amb la fracció atòmica a temperatura finita . El comportament obtingut és qualitativament comparable amb l'obtingut a $0K$.

4. (e). - Finalment hem obtingut a $T_f=0K$, C' en sistemes parcial o totalment desordenats (correspon a un refredament ràpid des de T_i a $T_f=0K$). Les configuracions corresponents a diferents graus d'ordenació s'han obtingut mitjançant una simulació pel mètode de Monte Carlo d'un model d'Ising per a un aliatge binari. Els resultats justifiquen en forma satisfactòria la variació lineal de C' amb el quadrat del paràmetre d'ordre de llarg abast, al menys fins a valors d' $\xi^2 \gtrsim 0.3$. es a dir fins a temperatures no excessivament pròximes a T_c .

ANNEX - A

ENERGIA ELÀSTICA D'UNA ESTRUCTURA CÚBICA (A.1)

A.1.- TENSOR D'ESFORÇOS

L'esforç al qual està sotmés un cristall ve caracteritzat pel tensor de d'esforços $\underline{\sigma}$ (simètric i de segon ordre). La component σ_{ij} és defineix com la component i-èsima de la força aplicada que actua sobre la unitat de superfície de vector perpendicular j.

A l'aplicar un esforç sobre un material elàstic, un punt P, caracteritzat per un vector de posició \underline{r} , es desplaça a \underline{r}' .

El vector de desplaçament serà la diferència :

$$\underline{u}(P) = \underline{r}' - \underline{r} \quad [A.1]$$

i definim el tensor lineal de deformacions mitjançant:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad [A.2]$$

Es un tensor de segon ordre simètric per construcció. Això vol dir que té sis components independents.

En la teoria de l'Elasticitat es parteix d'una relació lineal entre l'esforç aplicat i la deformació provocada en el sòlid (Llei de Hooke generalitzada) : es té doncs que cada component σ_{ij} del tensor d'esforços està relacionada amb totes les components e_{ij} del tensor de deformacions a través de :

$$\sigma_{ij} = \sum_{\kappa, \lambda} C_{ijkl} e_{\kappa l} e_{\lambda j} \quad [A.3]$$

Els coeficients C_{ijkl} , s'anomenen constants elàstiques del medi i determinen un tensor de quart ordre, obviament simètric.

A.2.- ENERGIA ELÀSTICA

El problema que es planteja és : coneguts els esforços exterior aplicats sobre el sistema, trobar quina és la deformació en cada punt. El procediment a seguir consisteix en calcular-se l'energia lliure elàstica :

$$F = \frac{1}{2} \int_{\Omega} d\Omega \sum_{ijkl} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad [A.4]$$

i a continuació la configuració espacial de deformacions que la minimitza.

Fixem-nos que donat que tant e_{ij} com σ_{ij} són simètrics, la relació [A.3] ens diu que el tensor de constants elàstiques té 36 components independents. Si a més a més tenim present que l'energia elàstica de la xarxa [A.4] ha de ser invariant sota rotacions pures, el nombre de components independents es redueix a 21. Aquest nombre es pot reduir encara més, segons la simetria pròpia de cada sistema cristal·lí. En el cas d'un sistema amb simetria cúbica, el tensor de constants elàstiques té tres components

independents :

$$C_{xxxx} \quad C_{xyxy} \quad C_{xyxy}$$

on són nul·les aquelles components en que una qualssevol de les variables espacials (x,y,z) apareix un nombre imparell de vegades. Això se segueix de la simètria per inversió que presenta el sistema cúbic.

Introduïrem a continuació la notació de Voight segons la qual :

$$\begin{array}{ll} xx \rightarrow 1 & xy \rightarrow 4 \\ yy \rightarrow 2 & xz \rightarrow 5 \\ zz \rightarrow 3 & yz \rightarrow 6 \end{array} \quad [A.5]$$

L'energia elàstica d'una xarxa cúbica es podrà finalmet escriure com:

$$F = \int_{\Omega} \frac{1}{2} \left[C_{11} (e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) + 2C_{12} (e_1 e_2 + e_2 e_3 + e_1 e_3) + 4C_{44} (e_4^2 + e_5^2 + e_6^2) \right] d\Omega \quad [A.6]$$

A.3.- TENSOR DE CONSTANTS ELÀSTIQUES

La matriu de constants elàstiques en notació de Voight, per a una estructura cúbica, s'escriu de la forma següent :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & 4C_{44} & & \\ & & & & 4C_{44} & \\ & & & & & 4C_{44} \end{pmatrix} \quad [A.7]$$

que es pot diagonalitzar. Els autovalors corresponents són : un singlet $C_{11} + 2 C_{12}$, un doblet $C_{11} - C_{12}$ i un triplet C_{44} . L'autovector corresponent al primer singlet és $\epsilon_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (e_1 + e_2 - e_3)$

mentre que el doblet , està associat a dos vectors propis :

$$\epsilon_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \quad \epsilon_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_3)$$

relacionats amb una expansió sobre un dels eixos del cub i una contracció equivalent sobre l'eix perpendicular; el primer correspon a una deformació ortorròmbica mentre que el segon està relacionat amb una deformació tetragonal.

El tercer valor propi correspon a una cisalladura de la cel.la unitat.

La densitat d'energia lliure d'un sistema homogèni es podrà escriure de la forma següent :

$$F = \frac{1}{2} \int \left[(C_{11} + 2C_{12}) \epsilon_1^2 + (C_{11} - C_{12}) \epsilon_2^2 + (C_{11} - C_{12}) \epsilon_3^2 + 4C_{44} (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2 + \epsilon_6^2) \right] d\Omega \quad [A.9]$$

(A.1) L.D. Landau "Teoria de la Elasticidad ". Ed. Reverte Barcelona 1969.

ANNEX -B

DINÀMICA DE TRANSICIONS DE FASE DE PRIMER ORDRE (2.3,2.6)

La TM és una transició de primer ordre i per tant un fenomen essencialment de no-equilibri. Això voldrà dir que la descripció de les característiques estàtiques no serà suficient per a configurar completament la transició.

En l'estudi de la dinàmica de transicions de fase, hom està normalment interessat en l'evolució d'un sistema que es relaxa a l'equilibri des d'un estat inicial inestable o metastable. Un exemple típic d'aquesta situació correspon a la separació de fases que té lloc en un aliatge binari, refredat bruscament des d'una T_i ($>T_c$) fins a una T_f ($<T_c$). Igualment és possible d'estudiar la relaxació de la magnetització d'un sistema ferromagnètic després d'un canvi brusca de la temperatura o del camp extern aplicat o bé l'evolució d'un gas sobre-refredat. Aquests canvis introduïts en el sistema, fan que el seu estat esdevingui, en nombrosos casos, metastable o inestable amb una posterior evolució fins assolir un estat final d'equilibri termodinàmic. La transició des d'un estat a l'altre es realitza gràcies a l'aparició de fluctuacions espacials que porten al sistema, inicialment homogèni, al seu estat final, mitjançant una successió d'estats inhomogènis. Aquesta evolució es realitza fora de l'equilibri i és fortament no-lineal.

Qualitativament parlant, és possible de distingir tres processos:

a) NUCLEACIÓ : Amb aquest terme es coneixen els primers instants de l'evolució d'un estat metastable, provocada per l'inestabilitat que presenta el sistema respecte a fluctuacions localitzades d'amplitud finita, donant lloc a la formació de dominis de la nova fase, que sobreviuran (i posteriorment creixeran) si són de dimensions superior a una certa dimensió anomenada crítica. L'interès de la teoria és aleshores de descriure la velocitat d'aparició dels nuclis crítics de la nova fase, en el si de la fase inicial metastable.

b) DESCOMPOSICIO SPINODAL : S'entèn com l'evolució inicial d'un estat inestable, degut a l'aparició de fluctuacions no localitzades (de gran longitud d'ona) i d'amplitud infinitesimal. La posterior amplificació d'aquestes fluctuacions portarà a la desaparició de l'estat inestable.

c) CREIXEMENT : Es refereix a etapes posteriors de l'evolució. Els dominis existents de la nova fase estan caracteritzats per paràmetres propers a l'equilibri. La magnitud d'interès són les dimensions mitjanes dels dominis i la seva dependència amb el temps dona lloc a lleis de creixement.

En el cas d'una TM, la seva dinàmica vindrà caracteritzada per un procés inicial de nucleació i una posterior etapa de creixement dels dominis de la nova fase.

La formació de la nova fase, per nucleació, en el si de la fase inicial metastable, és una conseqüència de les fluctuacions existents en el sistema. Moltes d'aquestes fluctuacions són inestables en el sentit que comporten un increment net de l'energia lliure del sistema, decaient novament a la fase metastable. Quan aquestes fluctuacions superen un mínim relacionat amb les dimensions crítiques dels nuclis - l'energia lliure del sistema disminueix, si els nuclis de la nova fase es fan cada vegada més grans. El procés de formació de tals nuclis s'anomena nucleació.

Una vegada s'ha iniciat la nucleació-aparició d'una zona estable de la nova fase - el problema següent està relacionat amb el creixement dels dominis. En aquesta etapa, àtoms de la fase metastable, que es troben en les interfaces, són incorporats a la porció de fase estable ja nucleada.

Es pot distingir dos tipus de nucleació:

- a) **HOMOGENIA** : Apareix espontàniament com a conseqüència d'una fluctuació tèrmica.
- b) **HETEROGENIA** : La pertorbació que provoca la nucleació no és intrínscica al sistema, sinó que esta provocada per efectes estranys a la pròpia transició : defectes de la xarxa cristal·lina o bé conseqüència de l'interacció amb defectes en el recipient que conté al sistema.

ANNEX- C

APLICACIÓ DELS MODELS CLÀSSICS DE
NUCLEACIÓ A LES TRANSICIONS MARTENSÍTIQUES.
(1.21)

El punt de partida és un model d'embrió de martensita (Fig.C.1) en forma d'el·lipsoide, de radi r i gruix c . La raó de suposar justament aquest embrió està en el fet que el creixement observat pel microscòpi òptic és fortament anisotròpic.

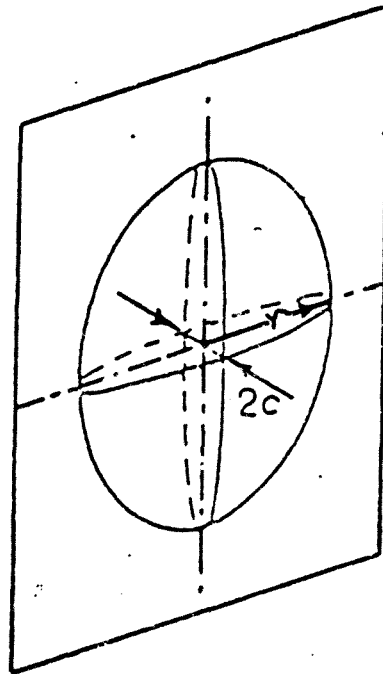


Fig.C.1-Representació esquemàtica d'un nucli de martensita

Si tenim en compte que :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^2 c$$

$$S = 2 \pi r^2$$

són respectivament el volum i la superfície del nucli representat en la figura.

La contribució de l'interfase a l'energia de formació del nucli és :

$$W_s = 2\pi r^2 \sigma \quad [C.1]$$

mentre que l'energia de volum , valdrà :

$$W_v = \frac{4}{3} \pi r^3 c \left(\frac{A_c}{r} \right) , \text{ on} \quad [C.2]$$

$\frac{A_c}{r}$: energia associada per unitat de volum a la formació de l'embrió

σ : Tensió superficial de l'interface

A és un factor , l'expressió del qual és :

$$A = \left\{ \pi (2-\nu) / 8(1-\nu) \right\} \mu v_0^2 + \frac{\pi}{4} \mu \epsilon_0^2 \quad [C.3]$$

ν : coeficient de Poisson

μ : mòdul de cisalladura

v_0 i ϵ_0 : són les deformacions de cisalladura i de volum associades a la deformació necessària per a produir l'embrió

La variació d'energia lliure total associada a la formació de l'embrió és :

$$\Delta F^{A \rightarrow M} = -\frac{4}{3} \pi r^3 c \Delta f_c^{B \rightarrow M} + 2\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 c \left(\frac{A_c}{r} \right) \quad [C.4]$$

amb : $\Delta f_c^{A \rightarrow M}$ variació d'energia lliure d'origen químic (o força motriu) per unitat de volum d'austenita transformada en martensita.

i és tal que :

$$\Delta f_c^{A \rightarrow M} = 0 \quad \text{en el punt de transició}$$

$$\Delta f_c^{B \rightarrow M} < 0 \quad \text{per a } T < M_s, \text{ ja que la fase estable és la martensita.}$$

Notis que és el terme d'origen químic qui aporta la força termodinàmica necessària per a produir la transformació.

D'acord amb la teoria de la nucleació clàssica, el radi crític està associat a un punt estacionari d'aquesta energia de formació, és a dir a les condicions :

$$\frac{\partial \Delta F^{B \rightarrow M}}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial \Delta F^{B \rightarrow M}}{\partial c} = 0 \quad [C.5]$$

que permeten d'obtenir les coordenades crítiques per a la nucleació :

$$r_c = \frac{4A\sigma}{(\Delta f_c^{B \rightarrow M})^2} \quad \Delta F_c^* = \frac{82\pi A^2 \sigma^3}{3(\Delta f_c^{B \rightarrow M})^4} \quad [C.6]$$

$$c_c = \frac{2\sigma}{(\Delta f_c^{B \rightarrow M})}$$

on ΔF_c^* és la barrera de nucleació que l'embrió ha de vencer per a poder assolir la dimensió crítica i iniciar el creixement espontaniament.

Aplicant el model anterior, és possible d'avaluar

els paràmetres crítics utilitzant dades experimentals de

$$\Delta f_c^{A \rightarrow M}, \text{ de A i B} :$$

Fe - 30% Ni:

$$M_s \sim 230 \text{ K}$$

$$\Delta f_c^{A \rightarrow M} \sim 1,1 \cdot 10^8 \text{ Jcm}^{-3}$$

$$A = 2 \times 10^9 \text{ Jcm}^{-3}$$

$$\sigma = 2 \times 10^{-1} \text{ Jc}$$

S'obté:

$$r_c \sim 500 \text{ \AA}$$

$$c_c \sim 22 \text{ \AA}$$

$$\Delta F^* \sim 7 \cdot 10^3 \text{ eV}$$

Un embrió d'aquestes característiques implica una barrera de nucleació de $\sim 3 \times 10^5 \text{ Jc}$.

En el cas de transformacions termoelàstiques el resultat és encara més desfavorable ja que $\Delta f_c^{A \rightarrow M}$ és aproximadament dos ordres de magnitud més petit. Concluem que el model clàssic de nucleació homogènia no pot ser aplicable a una TM.

Cal remarcar que models no-clàssics de nucleació homogènia, si bé disminueixen dràsticament la barrera de nucleació, no permeten de resoldre satisfactòriament el problema (C.1).

C.1. - G.B. Olson and M. Cohen, I.C.O.M.A.T 1982

ANNEX -D

EFFECTE D'UNA DEFORMACIÓ DE CISALLADURA $\langle 110 \rangle$ $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$
 SOBRE L'ESTABILITAT MECÀNICA D'UNA XARXA CRISTALLINA
 (1.21)

En els aliatges d'estructura b.c.c. , una cisalladura simple $\langle 110 \rangle$ $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$, descriu de forma satisfactòria el canvi d'estructura en una TM. Estudiarem doncs, l'estabilitat mecànica de la xarxa cristal·lina sotmesa a una deformació de cisalladura $\langle 011 \rangle$ $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$. Partirem del desenvolupament de l'energia lliure del sistema :

$$G - G_0 = \frac{1}{2!} \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} C_{ijk} \epsilon_i \epsilon_j \epsilon_k \quad [D.1]$$

La deformació de cisalladura és tal que :

$$\epsilon_2 = -\epsilon_3 = \epsilon/2 \quad \epsilon_{1,4,5,6} = 0 \quad [D.2]$$

Les derivades $G_{ij} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right)_{\epsilon}$, que defineixen les constans elàstiques efectives del sistema (Annex-), s'expressen , en aquest cas particular com :

$$\begin{aligned} G_{11} &= C_{11} \\ G_{22} &= C_{11} + \epsilon/2 (C_{111} - C_{112}) \\ G_{33} &= C_{11} - \epsilon/2 (C_{111} - C_{112}) \quad G_{44} = C_{44} \\ G_{55} &= C_{44} + \epsilon/2 (C_{144} - C_{166}) \\ G_{66} &= C_{44} - \epsilon/2 (C_{144} - C_{166}) \\ G_{21} &= G_{12} = C_{12} + \epsilon/2 (C_{112} - C_{123}) \quad G_{32} = G_{23} = C_{12} \\ G_{31} &= G_{31} = C_{12} - \epsilon/2 (C_{112} - C_{123}) \\ G_{14} &= G_{15} = G_{16} = G_{25} = G_{23} = G_{34} = \\ &= G_{35} = G_{36} = G_{45} = G_{46} = G_{56} = 0 \end{aligned} \quad [D.3]$$

Si prenem com a criteri d'estabilitat que els successius menors de la matriu de constants elàstiques efectives G_{ij} , siguin positius (criteri de Born generalitzat), tindrem:

$$G_{66} > 0 \quad G_{55} > 0 \quad G_{23} > 0 \quad [D.4]$$

$$G_{22} G_{33} - C_{12}^2 > 0 \quad [D.5]$$

$$C_{11} (G_{22} G_{33} - C_{12}^2) - G_{12} (G_{12} G_{33} - G_{13} C_{12}) + \\ + G_{13} (G_{12} C_{12} - G_{13} G_{22}) > 0 \quad [D.6]$$

La condició [D.6], resulta ser la més crítica. Introduint explícitament E , s'escriu:

$$(C_{11} - C_{12})^2 (C_{11} + 2C_{12}) + \frac{E^2}{4} [4abC_{12} - a^2C_{11} - \\ - 2(C_{11} + C_{12})b^2] > 0 \quad [D.7]$$

amb:

$$a = C_{11} - C_{12} \quad b = C_{12} - C_{23}$$

Si ara considerem que per aquests aliatges $C_{12} = C_{23}$ la condició anterior es redueix a:

$$(C_{11} - C_{12}) \pm \frac{E}{2\sqrt{3}} (a - 2b) > 0 \quad [D.8]$$

L'expressió [D.8] permet de calcular la deformació crítica:

$$E_c = \pm \frac{2\sqrt{3} (C_{11} - C_{12})}{a - 2b} \quad [D.9]$$

així com l'energia elàstica necessària per a produir l'inestabilitat :

$$G_c - G_0 = \frac{3(C_{11} - C_{12})^2}{(\alpha - 2b)^2} \quad [D.10]$$

La variació d'energia lliure de la xarxa deformada, amb una petita deformació suplementària superposada a la inicial, ve donada per l'expressió :

$$G^1 - G_0 = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \Delta \epsilon_i \Delta \epsilon_j \quad [D.11]$$

Quan la deformació $\Delta \epsilon_i$ se superposa en la mateixa direcció que la deformació inicial :

$$\pm \Delta \epsilon_2 = \pm \Delta \epsilon_3 = \frac{\Delta \epsilon}{2}$$

i per tant :

$$\begin{aligned} G^1 - G_0 &= \frac{1}{2} (\sigma_{22} + \sigma_{33}) \frac{\Delta \epsilon^2}{4} - \frac{1}{2} (\sigma_{33} + \sigma_{22}) \frac{\Delta \epsilon^2}{2} \\ &= (C_{11} - C_{12}) \frac{\Delta \epsilon^2}{4} \end{aligned} \quad [D.14]$$

La força de recuperació serà :

$$\frac{\partial^2 (G^1 - G_0)}{\partial \Delta \epsilon^2} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = C^1 \quad [D.13]$$

Quan la deformació superposada és idèntica, però en un altre sistema (a 60° de l'anterior) :

$$a) \mp \Delta \epsilon = \pm \Delta \epsilon_2 = \frac{\Delta \epsilon}{2}$$

$$\begin{aligned} G^1 - G_0 &= \frac{1}{2} (G_{11} + G_{22}) \frac{\Delta \epsilon^2}{4} - \frac{1}{2} (\sigma_{12} + \sigma_{21}) \frac{\Delta \epsilon^2}{4} \\ &= \left[(C_{11} - C_{12}) + \frac{E}{4} (\alpha - 2b) \right] \frac{\Delta \epsilon^2}{4} \end{aligned} \quad [D.14]$$

ara, la força recuperadora és :

$$\frac{\partial^2(G' - G)}{\partial \Delta \varepsilon^2} = c' + \frac{\varepsilon}{8} (a - 2b) \quad \text{[D. 15]}$$

$$b) \mp \Delta \varepsilon_1 = \pm \Delta \varepsilon_2 = \frac{\Delta \varepsilon}{2}$$

$$G' - G = \left[(c_1 - c_2) - \frac{\varepsilon}{4} (a - 2b) \right] \frac{\Delta \varepsilon^2}{4} \quad \text{[D. 16]}$$

i per tant

$$\frac{\partial^2(G' - G)}{\partial \Delta \varepsilon^2} = c' - \frac{\varepsilon}{4} (a - 2b) \quad \text{[D. 17]}$$

De les expressions [D. 13], [D. 15] i [D. 17] s'en dedueix que quan la deformació inicial es produeix en un sistema $\langle 110 \rangle$ $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$, la resposta elàstica d'aquest sistema no es modifica, mentre que en un sistema equivalent a 60° augmenta (o disminueix).

Concluïm doncs, que una cisalladura simple $\langle 110 \rangle$ $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ pot produir inestabilitat en la xarxa, la qual es manifesta per una reducció de la força recuperadora en un sistema $\langle 110 \rangle$ $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$, mentre que la corresponent resposta en el primer sistema no es modifica.

ANNEX - E


```

C
C
C   ESCRIVIM L' INFORMACIO INICIAL
C
      WRITE(6,5555)
5555  FORMAT(' DADES INICIALS : '//)
      WRITE(6,9999) XA,XB,XC,V1,V2,V3
9999  FORMAT(' XA= ',F7.4,2X,' XB= ',F7.4,2X,' XC= ',F7.4,2X,/,
+ ' V1= ',E14.6,2X,' V2= ',E14.6,2X,' V3= ',E14.6,/)
C
      WRITE(6,9996) TI,DT
9996  FORMAT(' TEMPERATURA INICIAL : ',F10.5,/,
+ ' INCREMENT : ',F9.1,/)
C
      WRITE(6,3399) NDAD
3399  FORMAT(' NOMBRE DE DADES : ',I4,/)
C
      WRITE(6,3398) ERROR
3398  FORMAT(' ERROR : ',E14.6,/)

      NP=10
      IER=0
C
      WRITE(6,9994) X6,X7
9994  FORMAT(' S1MIN : ',F9.5,5X,' S1MAX : ',F9.5,/)
C
C   COMENCA EL PROGRAMA D'EXPLORACIO
C
      C1=4.*XA-1.D-07
      IF(X7.GT.C1) X7=C1
      X8=((X7-4.*XC)/(12.*XB))+1.D-05
      X9=((X6+4.*XC)/(12.*XB))-1.D-05
C
C   ****PER XA=.663, EL VALOR MAXIM D'S1 ES 1.348*****
C
      IF(X7.GT.1.348) X7=1.3479
      IF(X9.GT.1.348) X9=1.3479
      IF(X8.LE.0.) X8=1.D-07
C
      C2=(1./3.)-1.D-05
      IF(X9.GT.C2) X9=C2
C
      CALL TBAT(IT0)
C
      DO 11 I=1,NDAD
      T(I)=TI+(I-1)*DT
C
      TT=T(I)
C
      S1MIN=X6
      S1MAX=X7
      S2MIN=X8
      S2MAX=X9
C
C

```

```

CALL SISEQ(S1MIN, S1MAX, S2MIN, S2MAX, ERROR, NP, IER, TT)
IF( IER.EQ.0) GOTO 14
WRITE(6,9993) IER
9993 FORMAT( ' IER= ', I4, '/')
C
GOTO 1
C
14 WRITE(6,9992) I, T(I), S1MIN, S2MIN
9992 FORMAT( ' I= ', I3, 5X, ' T= ', F10.5, 5X, ' S1= ', E18.12, /,
+ ' S2= ', E18.12, '/')
WRITE(8,9991) T(I), S1MIN, S2MIN
9991 FORMAT(F10.5, 2X, E18.12, 2X, E18.12)
C
11 CONTINUE
C
1 CALL TBAT(IT1)
ITT=IT1-IT0
WRITE(6,5599) ITT
5599 FORMAT( ' TEMPS GASTAT : ', I5, '/')
END
C
C
C*****
C*****
C
C SUBROUTINA DE RESOLUCIÓ D'UN SISTEMA DE DUES EQUACIONS NO-
C LINEALS AMB DUES INCOGNITES
C
C MÈTODE DE BISECCIÓ
C
C DEFINIM LES VARIABLES QUE S'UTILITZEN
C
C XMIN: ÉS L'EXTREM INFERIOR DE L'INTERVAL SOBRE L'EIX "X",
C DINS DEL QUAL EXPLORAREM PER A TROBAR LA SOLUCIÓ
C XMAX: ÉS L'EXTREM SUPERIOR DEL MATEIX INTERVAL D'EXPLO-
C RACIÓ
C YMIN: ÉS L'EXTREM INFERIOR DE L'INTERVAL D'EXPLORACIÓ PERÒ
C ARA SOBRE L'EIX "Y"
C YMAX: ES CORRESPON A L'EXTREM SUPERIOR DE L'INTERVAL SOBRE
C L'EIX "Y", ABANS CITAT.
C NP: NOMBRE DE PUNTS EN QUE ES DIVIDEIX L'INTERVAL D'EXPLO-
C RACIÓ.
C IER: ES UN CODI D'ERROR. IER=1 VOL DIR QUE NO S'HAN TRO-
C BAT CANVIS DE SIGNE EN LA PRIMERA EQUACIÓ. IER=2 IDEM PERÒ
C PER LA SEGONA EQUACIÓ.
C
C TREBALLEM AMB DOBLE PRECISSIÓ
C
C*****
C
SUBROUTINE SISEQ(S1MIN, S1MAX, S2MIN, S2MAX, ERROR, NP, IER, TT)
IMPLICIT REAL*8(A-H), REAL*8(O-Z)
DIMENSION T(200)
DIMENSION S1(100), S2(100)
COMMON XA, XB, XC, V1, V2, V3, IKL

```

```

ER=ERROR
IKL=1
2 DS=(S1MAX-S1MIN)/FLOAT(NP)
DS0=(S2MAX-S2MIN)/FLOAT(NP)
INDEX=1
XS1=S1MIN
I=0
1 I=I+1
XS2=S2MIN
CALL BISEC(XS1, XS2, S2MAX, DS0, ERROR, INDEX, IER, TT)
IF(IER.NE.0) GOTO 13
S1(I)=XS1
S2(I)=XS2
IMAX=I
XS1=XS1+DS
IF(I.LE.NP) GOTO 1
INDEX=2
CALL BDISC(S1, S2, INDEX, IMAX, IER, S1MIN, S1MAX, S2MIN, S2MAX, TT)
IF(IER.NE.0) GOTO 13
IKL=2
IF(DABS(S1MIN-S1MAX).GT.ER) GOTO 2
IF(DABS(S2MIN-S2MAX).GT.ER) GOTO 2
13 CONTINUE
RETURN
END

```

```

C
C*****
C*****
C
C
C SUBROUTINA QUE REALITZA LA BISSECCIÓ SOBRE LA FUNCIO CONTÍNUA
C
C*****
C

```

```

SUBROUTINE BISEC(S, S0, S0MAX, DS0, ERROR, INDEX, IER TT)
IMPLICIT REAL*8(A-H), REAL*8(O-Z)
DIMENSION T(200)
COMMON XA, XB, XC, V1, V2, V3, IKL
IF(IKL.EQ.1) GOTO 15
12 XS0=S0-1.00001*DS0
IF(XS0.GT.0.D0) GOTO 11
DS0=DS0/2.
GOTO 12
11 S0=XS0
S0MAX=S0MAX+1.00001*DS0
15 CALL FUNC(INDEX, S, S0, F0, TT)
2 S1=S0+DS0
IF(S1.LE.S0MAX) GOTO 7
IER=1
GOTO 4
7 CALL FUNC(INDEX, S, S1, F1, TT)
P1=F0*F1
IF(P1.LT.0.D0) GOTO 1
S0=S1
F0=F1

```

```

      GOTO 2
1     SM=(S0+S1)/2.D0
      CALL FUNC(INDEX,S,SM,FM,TT)
      P2=F0*FM
      IF(P2.GT.0.D0) GOTO 3
      S1=SM
      F1=FM
      IF(DABS(S1-S0).LE.ERROR) GOTO 4
      GOTO 1
3     S0=SM
      F0=FM
      IF(DABS(S1-S0).LE.ERROR) GOTO 4
      GOTO 1
4     CONTINUE
      RETURN
      END

```

C
C

C*****
C*****

C
C

C SUBROUTINA QUE BUSCA LA SOLUCIO A LA SEGONA EQUACIO SOBRE
C LA LINEA DISCRETA DE SOLUCIONS DE LA PRIMERA EQUACIO.

C
C

C*****
C

```

SUBROUTINE BDISC(S1,S2,INDEX,IMAX,IER,S1MIN,S1MAX,S2MIN,S2MAX,TT)
  IMPLICIT REAL*8(A-H),REAL*8(O-Z)
  DIMENSION T(200)
  DIMENSION S1(1),S2(1)
  COMMON XA,XB,XC,V1,V2,V3,IKL
  I=1
  X=S1(I)
  Y=S2(I)
  CALL FUNC(INDEX,X,Y,Z0,TT)
2     I=I+1
      IF(I.GT.IMAX) GOTO 1
      X=S1(I)
      Y=S2(I)
      CALL FUNC(INDEX,X,Y,Z1,TT)
      P1=Z0*Z1
      IF(P1.GT.0.) GOTO 2
      S1MIN=S1(I-1)
      S1MAX=S1(I)
      IF(S2(I-1)-S2(I)) 5,5,6
5     S2MIN=S2(I-1)
      S2MAX=S2(I)
      GOTO 3
6     S2MIN=S2(I)
      S2MAX=S2(I-1)
      GOTO 3
1     IER=2
3     CONTINUE
      RETURN

```



```

      END
C
C
C*****
C
C
C      SUBROUTINA DE CALCUL DE LES FUNCIONS F1(X,Y) I F2(X,Y)
C      SUPOSEM QUE LES FUNCIONS ESTAN IGUALADES A ZERO.
C      ES A DIR: F1(S1,S2)=0 I F2(S1,S2)=0.
C
C      INDEX=1 VOL DIR PRIMERA EQUACIO
C      INDEX=2 VOL DIR SEGONA EQUACIO
C
C      X I Y SON LES VARIABLES I Z ES EL VALOR DE LA FUNCIO
C*****
C
C
C      SUBROUTINE FUNC(INDEX,X,Y,Z,TT)
C      IMPLICIT REAL*8(A-H),REAL*8(O-Z)
C      DIMENSION T(200)
C      COMMON XA,XB,XC,V1,V2,V3,IKL
C      IF(INDEX.EQ.2) GOTO 1
C
C      PRIMERA EQUACIO. INDEX=1
C
C      X1=4.*XA+X
C      X2=4.*XC-12.*XB*Y+X
C      X3=4.*XA-X
C      X4=4.*XC+12.*XB*Y-X
C
C      P1=(X1*X2)/(X3*X4)
C      Z=6.*XB*(V2+V3-V1)*Y-V2*X+TT*DLOG(P1)/8.
C      GOTO 2
C
C      SEGONA EQUACIO. INDEX=2
C
C      X5=1.+3.*Y
C      X6=4.*XC-X+12.*XB*Y
C      X7=1.-3.*Y
C      X8=4.*XC+X-12.*XB*Y
C
C      P2=(X5*X6)/(X7*X8)
C      Z=(V2+V3-V1)*X-24.*XB*V3*Y+TT*DLOG(P2)/4.
C
C      2
C      CONTINUE
C      RETURN
C      END

```

C*****

C*

C***

PROGRAMA TCDO3

C*

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

PARÀMETRES D'ORDRE ATÒMIC D'EQUILIBRI PER A UN ALIATGE TERNARI EN FASE BETA (EN FASE D'ALTA TEMPERATURA) . ESTRUCTURA D'ORDENACIO TIPUS DO3

ANALITZEM EL CAS EN QUE EL NOMBRE D'ÀTOMS TIPUS "A" ES MÉS GRAN QUE EL NOMBRE DE LLOCS TIPUS "ALFA". AMB AIXÒ ESPEREM QUE A BAIXES TEMPERATURES L'ESTRUCTURA D'ORDENACIO ESTABLE SIGUI DEL TIPUS DO3.

LES DADES D'ENTRADA SON LES FRACCIONS ATÒMIQUES I LES ENERGIES D'INTERACCIO. D'ALTRA BANDA TAMBE NECESSITA ELS PARÀMETRES PROPIS DEL CALCUL LA TEMPERATURA INICIAL, LA TEMPERATURA FINAL , L'INTERVAL DE TEMPERATURA, AIXI COM EL DOMINI INICIAL DE RECERCA DE LES SOLUCIONS.

EL PROGRAMA ESTA PENSAT PERQUE PROPORCIONI S1(T) I S2(T).

TREBALLEM AMB DOBLE PRECISSIO

EL SISTEMA INICIAL D'EQUACIONS NO LINEALS ACOBLADES, HA ESTAT DESACOBLAT MITJACANT UNA APROXIMACIO. TENIM UNA EQUACIO QUE SOLS DEPEND DE S1 I UNA ALTRA QUE DEPEND D'S1 I D'S2.

LA PROBABILITAT DE QUE UN LLOC TIPUS "ALFA" ESTIGUI OCUPAT PER UN ÀTOM TIPUS "A" ES LA UNITAT PER XA COMPRES ENTRE .5 I .75 ; AIXÒ FA QUE S1 PUGUI SER SUPERIOR A LA UNITAT.

C*****

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

IMPLICIT REAL*8 (A-H), REAL*8 (O-Z)
DIMENSION T(200)
COMMON XA, XB, XC, V1, V2, V3, W1, W2, W3, S1

LLEGIM LES DADES D'ENTRADA

READ(7,*) XA, XB
READ(7,*) V1, V2, V3
READ(7,*) W1, W2, W3
READ(7,*) DT, NDAD

```

READ(7,*) DS
READ(7,*) ERROR
READ(7,*) TI
READ(7,*) SS20

C
C
XC=1.D0-(XB+XA)

C
C
ESCRIVIM L'INFORMACIÓ INICIAL
C
WRITE(6,9999)
9999 FORMAT(' DADES INICIALS : '/')
WRITE(6,9998) XA, XB, XC, V1, V2, V3, W1, W2, W3
9998 FORMAT(' XA= ',F9.5,2X,' XB= ',F9.5,2X,' XC= ',F9.5,2X,/,
+' V1= ',E14.6,2X,' V2= ',E14.6,2X,' V3= ',E14.6,/, ' W1= '
+',E14.6,2X,' W2= ',E14.6,2X,' W3= ',E14.6,/)

C
C
WRITE(6,9997) TI, DT, NDAD
9997 FORMAT(' TEMPERATURA INICIAL : ',F10.5,/, ' INCREMENT
+: ',F10.5,/, ' NDAD : ',I5,/)

C
C
WRITE(6,6999) ERROR
6999 FORMAT(' ERROR= ',E14.6,/)

C
WRITE(6,9996) DS
9996 FORMAT(' DS = ',E14.6,/)

C
C
WRITE(6,9994) SS20
9994 FORMAT(' SS20 ES : ',2E14.6,/)

C
C
DEFINIM ABREVIATURES
XC2=XC*XC
XB2=XB*XB
XBC=XB+XC

C
S1MAX=4.0D0*(1.0D0-XA)
WRITE(6,7797) S1MAX
7797 FORMAT(' S1MAX ES : ',E14.6,/)

C
WRITE(6,8878)
8878 FORMAT(///)

C
CALL TBAT(IT0)

C
DO 1 I=1,NDAD
T(I)=TI+(I-1)*DT
S20=SS20
INDEX=1

C
C
C
TT=T(I)
CALL BISEC(INDEX, S10, S1MAX, DS, ERROR, TT)

```

```

S1=1.2919999D0
S2S=S1/(12.*XBC)
C
C
INDEX=2
S2MAX=(1.0D0+S1/(2.0D0*XBC))/3.0D0-1.D-06
C
C
CALL BISEC(INDEX, S20, S2MAX, DS, ERROR, IT)
S2=S20
C
C
WRITE(6,9990) I, T(I), S1, S2, S2S
9990 FORMAT(' I= ', I3, 2X, ' T= ', F10.5, 2X, ' S1= ', E18.12, /,
+ ' S2= ', E18.12, 2X, ' S2S = ', E18.12, //)
C
WRITE(8,8888) T(I), S1, S2
8888 FORMAT(F10.5, 2X, E18.12, 3X, E18.12)
C
i CONTINUE
C
CALL TBAT(IT1)
ITT=IT1-IT0
WRITE(6,5599) ITT
5599 FORMAT(' TEMPS GASTAT : ', I4, /)
C
END
C
C
C*****
C
C ZEROS D'UNA FUNCIO ARBITRARIA. METODE DE BISSECCIO
C
C*****
C
SUBROUTINE BISEC(INDEX, S0, S0MAX, DS0, ERROR, TT)
IMPLICIT REAL*8(A-H), REAL*8(O-Z)
DIMENSION T(200)
COMMON XA, XB, XC, V1, V2, V3, W1, W2, W3, S1
C
C
CALL FUNC(INDEX, S0, F0, TT)
SS1=S0+DS0
C
IF(SS1.GE.S0MAX) GOTO 14
CALL FUNC(INDEX, SS1, F1, TT)
P1=F0*F1
IF(P1.LT.0.D0) GOTO 1
S0=SS1
F0=F1
GOTO 2
1
SM=(S0+SS1)/2.D0
CALL FUNC(INDEX, SM, FM, TT)
P2=F0*FM
IF(P2.GT.0.D0) GOTO 3

```

```

SS1=SM
F1=FM
IF(DABS(SM-S0).LE.ERROR) GOTO 4
GOTO 1
3 S0=SM
F0=FM
IF(DABS(SM-SS1).LE.ERROR) GOTO 4
GOTO 1
4 S0=SM
14 CONTINUE
RETURN
END

```

```

C
C

```

```

C*****

```

```

C
C SUBROUTINA DE CALCUL DE LES FUNCIONS F1(X,Y) I F2(X,Y)
C SUPOSEM QUE LES FUNCIONS ESTAN IGUALADES A ZERO.
C ES A DIR: F1(S1)=0 I F2(S1,S2)=0.
C

```

```

C INDEX=1 VOL DIR PRIMERA EQUACIO
C INDEX=2 VOL DIR SEGONA EQUACIO
C

```

```

C X ES LA VARIABLE I Z ES EL VALOR DE LA FUNCIO
C

```

```

C*****

```

```

C
C

```

```

SUBROUTINE FUNC(INDEX,X,Z,TT)
IMPLICIT REAL*8(A-H),REAL*8(O-Z)
DIMENSION T(200)
COMMON XA,XB,XC,V1,V2,V3,W1,W2,W3,S1

```

```

C

```

```

XA2=XA*XA
XB2=XB*XB
XC2=XC*XC
XBC=XB+XC

```

```

C

```

```

IF(INDEX.EQ.2) GOTO 1

```

```

C

```

```

C

```

```

PRIMERA EQUACIO. INDEX=1

```

```

C

```

```

X0=4.0D0*XA+X
X1=4.0D0+X/XBC
X2=4.0D0*XA-X
X3=4.0D0-X/XBC
X4=((XB*(V2+V3-V1)/(2.0D0*XBC))-V2)*X

```

```

C

```

```

P1=(X0*X1)/(X2*X3)
Z=X4+TT*DLOG(P1)/8.0D0
GOTO 2

```

```

C

```

```

C

```

```

SEGONA EQUACIO. INDEX=2

```

```

C

```

```

1

```

```

X5=1.0D0+3.0D0*X

```

X6=XA+(3.0D0*XBC*X)-S1/2.0D0
X7=XA-(3.0D0*XBC*X)
X8=1.0D0+(S1/(2.0D0*XBC))- (3.0D0*X)

C

P2=(X5*X6)/(X7*X8)
X9=3.0D0*(XB2*W1+XC2*W2+XB*XC*(W1+W2-W3))*((S1/XBC)-(12.0D0*X))
Z=X9+TT*XBC*DLOG(P2)/2.0D0

2

CONTINUE
RETURN
END

DIAGRAMA DE FLUX DE LA SIMULACIÓ NUMÈRICA PEL MÈTODE DE MONTE CARLO
D'UN MODEL D'ISING PER A UN ALIATGE BINARI

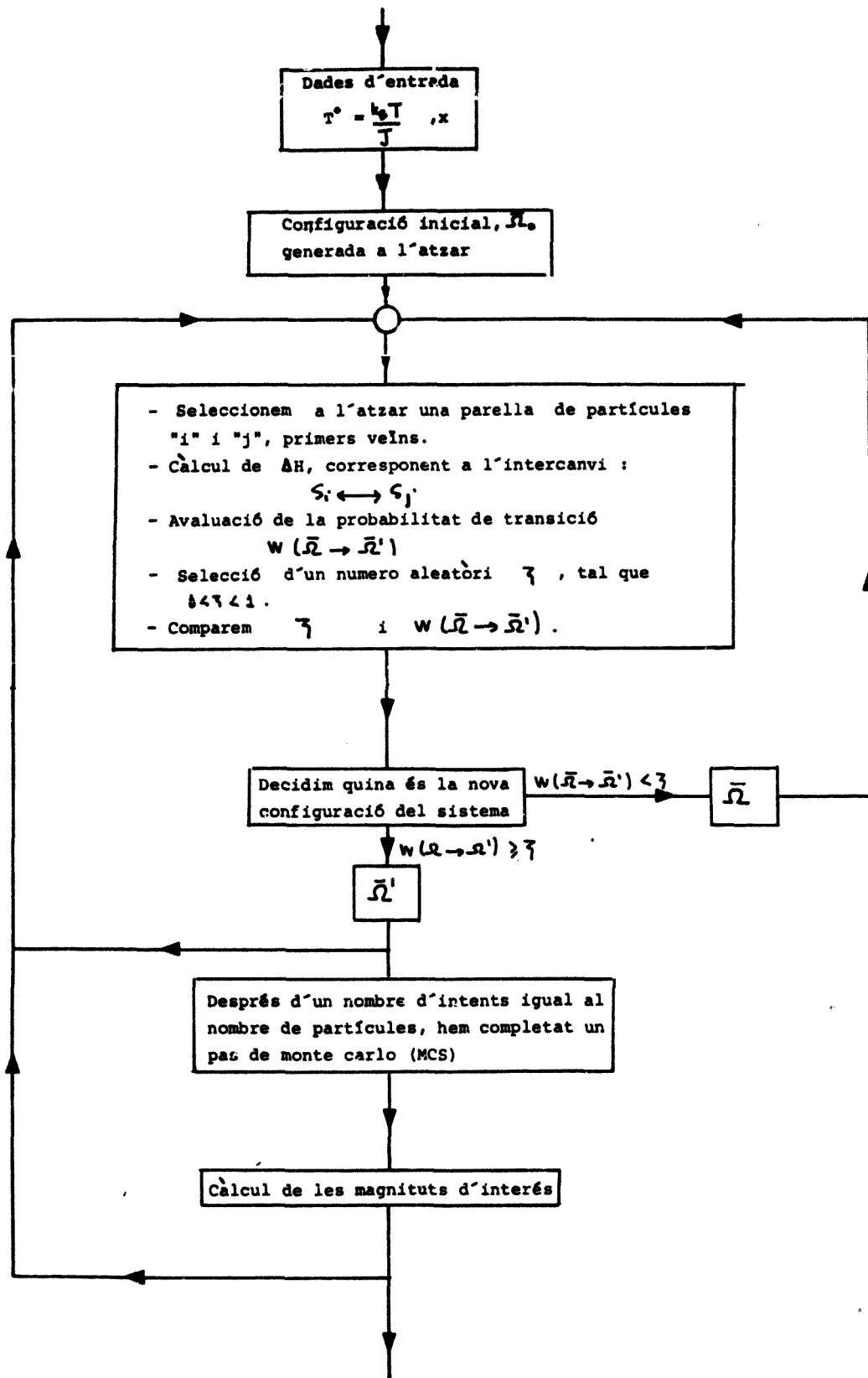


DIAGRAMA DE FLUX DE LA SIMULACIÓ NUMÉRICA PEL MÈTODE DE MONTE CARLO DEL PROGRAMA DE CÀLCUL DE LES CONSTANTS ELÀSTIQUES D'UN SÒLID CRISTALLÍ BINARI D'ESTRUCTURA CÚBICA

