

FM

FENOMENOS DE ORDEN EN ALEACIONES TERNARIAS.

Trabajo que para obtener el grado  
de Maestro en Ciencias, presenta  
SALVADOR ANTONIO PALOMARES SANCHEZ.  
Instituto de Física de la U.A.S.L.P.  
Agosto de 1986.

## C O N T E N I D O .

-RESUMEN

-SISTEMAS TERNARIOS DE ALEACIONES

-CALCULO DE DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS TERNARIOS

-FENOMENOS DE ORDEN EN ALEACIONES TERNARIAS DEL TIPO  
HEUSLER

-CONCLUSIONES

-FIGURAS

-BIBLIOGRAFIA

## R E S U M E N

Este trabajo está dividido en tres partes. En la primera se estudia la interpretación y la aplicación de la regla de fases a los diagramas de fases de sistemas ternarios. El triángulo de Gibbs se emplea para representar secciones isotérmicas del diagrama de fases. También se estudia el concepto de líneas de unión (tie-line).

En la segunda parte se aplica el Método de Variación de Cúmulos (CVM) junto con el Método de Iteración Natural (NIM), para construir secciones isotérmicas de sistemas ternarios ordenantes y segregantes. En lugar de emplear la energía libre de Helmholtz, se usa el gran potencial manteniendo los potenciales químicos fijos en lugar de las concentraciones, para calcular los extremos de las líneas de unión.

En la tercera parte se estudian los fenómenos de orden en aleaciones ternarias del tipo Heusler. En estas aleaciones el orden químico está estrechamente relacionado con el orden magnético. Se presentan gráficas de los parámetros de orden químico y magnético. Se usa una teoría de campo medio con contribuciones a la energía interna de interacciones entre pares de átomos primeros y segundos vecinos, para la parte química. Para la parte magnética se toman interacciones entre pares de átomos magnéticos primeros vecinos.

## SISTEMAS TERNARIOS DE ALEACIONES

Un sistema formado por varios componentes que permanecen en equilibrio entre sí, en un intervalo amplio de temperatura y presión se conoce con el nombre de solución. Dos o más elementos o compuestos sólidos se pueden mezclar para formar una solución. Este tipo de soluciones reciben el nombre de aleaciones en el caso en que los componentes sean metales. Si las aleaciones están formados por dos metales se llaman aleaciones binarias; aleaciones ternarias si tienen tres componentes, etc.

El estudio de aleaciones es importante por su gran aplicación en todos los campos de la industria y la tecnología. El conocimiento de las propiedades de las aleaciones a diferente temperatura, presión o composición es esencial para su correcta aplicación.

Uno de los métodos más útiles para indicar los intervalos de presión, temperatura y composición de una aleación son los Diagramas de Fases.

Los diagramas de fases se desarrollan a partir de suposiciones básicas simples aplicando el concepto de energía libre a las soluciones sólidas.

En este trabajo nos referimos exclusivamente a diagramas de fases de aleaciones ternarias en los que varía la temperatura y la composición, mientras que la presión se mantiene constante a una atmósfera de presión.

Para describir la composición de aleaciones ternarias hay que considerar dos valores de composición independientes, pues los tres componentes X, Y y Z están ligadas por la relación  $X+Y+Z=1$ , lo que implica que son necesarias dos dimensiones para presentar la composición en un diagrama de fases completo. Las variables que deben considerarse en un sistema ternario son, --



entonces, temperatura, presión, composición X y composición Y. Para construir un diagrama completo que represente todas las variables se requiere un espacio tetradimensional. Sin embargo, ya que se tomaron la presión constante (presión atmosférica) el diagrama de fases es tridimensional con la temperatura y dos variables de composición como parámetros. La composición en un diagrama de fases tridimensional es usualmente representada en un plano horizontal, con la temperatura como eje vertical a este plano. Generalmente, se <sup>requiere</sup> refiere tomar secciones bidimensionales horizontales (isotermas) de este espacio, a varios niveles de temperatura, pues su uso es más conveniente que el modelo espacial. La interpretación y construcción de dichas secciones se discutirá en lo que sigue.

#### INTERPRETACION DE DIAGRAMAS DE FASES TERNARIOS

##### Triángulo de Gibbs.

Un triángulo equilátero proporciona el medio más simple para graficar secciones isotérmicas de sistemas ternarios. En este triángulo, llamado Triángulo de Gibbs, cada uno de los componentes puros está representado por uno de los vértices A, B y C del triángulo. (figura 1). Cada composición binaria es presentada por un lado del triángulo. Esto es, los sistemas binarios AB, AC y BC. La composición ternaria es representada dentro del área del triángulo, por ejemplo el punto P en la figura 1. Si se dibujan líneas paralelas a cada uno de los lados del triángulo que pasen a través del punto P, se observa que se forman tres triángulos equiláteros más pequeños: aaa, bbb y ccc. La suma de los lados de todos estos triángulos es igual al perímetro del triángulo ABC. La suma de un lado de cada uno de los triángulos menores es igual a la longitud de un lado del triángulo mayor:  $a+b+c=AB=AC=BC$ . Si los lados del triángulo de Gibbs se dividen en 100 partes iguales, de tal manera que cada vértice representa el 100% del correspondiente elemento en la escala de composición binaria, se encuentra que las mismas unidades pueden usarse para medir la composición ternaria en el --

punto P.

Debe observarse que el porcentaje de A está dado por la distancia perpendicular de P al lado opuesto al vértice A y lo mismo ocurre con B y C. La composición sobre el triángulo de Gibbs del punto P, por ejemplo, es  $P=20\% A + 70\% B + 10\% C$ . (Figura 2). En este punto el porcentaje de A es representado por la línea Pa, que tiene 20 unidades de longitud; el porcentaje de B por la línea Pb con 70 unidades de longitud y el porcentaje de C por la línea Pc con 10 unidades. Otros ejemplos de composiciones mostrados en la misma figura, son  $R=30\% A + 40\% B$ ,  $S=80\% A + 10\% B + 10\% C$  y  $T=60\% A + 40\% B$ .

#### Líneas de Unión (Tie-lines).

Si mezclamos dos cantidades de una aleación ternaria, la composición de la mezcla total está sobre la línea que une las dos composiciones originales. Esto es independiente de las proporciones de las cantidades originales de la mezcla. Un ejemplo de esto se ilustra en la figura 3. Los puntos S y L representan dos aleaciones ternarias, con la composición:  $20\% A + 70\% B + 10\% C$  y  $40\% A + 30\% B + 30\% C$  respectivamente. Supongamos que mezclamos una parte de S y tres partes de L. El resultado es:

$$0.25 \times 20\% A + 0.75 \times 40\% A = 35\% A$$

$$0.25 \times 70\% B + 0.75 \times 30\% B = 40\% B$$

$$0.25 \times 10\% C + 0.75 \times 30\% C = 25\% C$$

esta composición resultante se halla en el punto P, que es un punto que está sobre la línea recta que une S y L. A esta línea se le llama Línea de Unión (Tie-line) y es isobárica e isotérmica, pues está en el plano perpendicular al eje de temperatura y corresponde al paso de presión atmosférica.

También, si una aleación se descompone en dos fracciones de diferente composición, las composiciones de cada una de las



porciones están en los puntos finales de una línea recta que --  
 pasa a través del punto de composición original. Aplicamos ---  
 ahora el principio de la palanca a esta línea. La línea recta  
 SL representa la condición de una aleación de composición P, --  
 parcialmente enfriada, con composición sólida S de 25% y 75% de  
 composición líquida L; esto es:

$$\% S = \frac{P-L}{S-L} \times 100$$

$$\% L = \frac{S-P}{S-L} \times 100$$

como puede demostrarse.

### El Diagrama Espacial.

La figura 4 muestra un diagrama de temperatura-composición  
 (TXY) de un sistema ternario isoformo. El plano de composición  
 forma la base de la figura, y la temperatura se mide vertical--  
 mente. Aquí el liquidus y solidus se convierten en superficies  
 que limitan el espacio L+a. Arriba de liquidus las aleaciones  
 están completamente fundidas; abajo de solidus. Como en siste--  
 mas binarios, la región de dos fases L+a está compuesta de --  
 líneas de unión que unen la fase líquida con la fase sólida. (2--  
 Sin embargo, en sistemas ternarios, las líneas de unión no es--  
 tán confinadas a un área, sino que están como un haz de líneas  
 con dirección variable, pero todas horizontales, llenando el -  
 espacio tridimensional de dos fases.

La localización de las líneas de unión puede visualizarse  
 tomando secciones isotérmicas cortadas a través del diagrama -  
 espacial a diferentes niveles de temperatura. En la figura 5 -  
 se muestra el diagrama espacial con tres secciones isotérmicas  
 (T1>T2>T3). En cada una de ellas se presenta la región de dos  
 fases L+a y las regiones de una sola fase L y a. A una tem--  
 peratura dada, la primera línea de unión en la región L+a es  
 la línea de unión binaria. Por ejemplo, a T1 en la figura 5  
 hay dos líneas de unión binarias: una sobre la línea de composi--  
 ción binaria <sup>A</sup>AC, otra sobre BC. Las direcciones de las líneas  
 de unión varían gradualmente de una línea de unión binaria a -

otra; pero a la misma temperatura no hay dos líneas que se crucen. Las secciones isométricas proporcionan el medio más adecuado para representar equilibrio de sistemas ternarios. Sin embargo, el método para calcular estas secciones se vuelve un poco incómodo cuando hay que tomar muchas secciones isotérmicas para delinear la estructura del diagrama espacial. No existe un método alternativo para superar esta dificultad. Algunas veces es posible agrupar un conjunto de isoterma en un solo diagrama. Por ejemplo, las líneas isotermas empleadas para delinear la superficie de líquidus en la figura 4, pueden ser proyectadas en un plano, dando la proyección de líquidus, como puede verse en la figura 6. Cada temperatura se indica sobre la isoterma proyectada. De manera similar la superficie de solidus, y cualquier otras superficies en diagramas más complejos, pueden presentarse como proyecciones.

#### Secciones Verticales.

Las secciones verticales, pueden ser de dos tipos (1) las que salen de una esquina del diagrama espacial y, por lo tanto, representan secciones de razón fija de dos componentes (2) paralelas a un lado del diagrama espacial, lo que representa una razón constante de uno de los componentes. En estas secciones, las temperaturas de líquidus y solidus pueden leerse directamente.

#### Aplicación de la Regla de Fases.

Dentro de las regiones de una fase, la región L y la región a en la figura 4, el equilibrio es tetravariante; esto es, hay cuatro grados de libertad: presión, temperatura, concentración X y concentración Y. Ya que la presión se fija en una atmósfera, el equilibrio estará descrito por un valor de la temperatura y por dos concentraciones. Cuando dos fases coexisten, por ejemplo, la región L+a en la figura 4, sólo puede haber tres grados de libertad. Nuevamente la presión se toma constante y entonces sólo quedan dos grados de libertad, que pueden



ser la temperatura y el valor de una concentración o dos valores de concentración.

El equilibrio de tres fases en sistemas ternarios ocurre sobre un rango de temperatura. Después de que la presión ha sido establecida, sólo queda seleccionar la temperatura o un valor de la concentración para fijar las condiciones de equilibrio de tres fases en un diagrama de fases, se requiere el uso de una unidad estructural que designe, a cualquier temperatura, la composición de las tres fases conjugadas. Esta unidad es el triángulo de tres fases. Si tres aleaciones de un sistema ternario se mezclan, la composición de la mezcla estará dentro del triángulo formado al unir los tres puntos de composición original con líneas rectas. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 7. Ahora la palanca es el triángulo plano RSL con fulcro en el punto P. Para efectos de cálculo, es conveniente separar la palanca plana en dos palancas lineales, tales como SPO y ROL en la figura 7; dibujando una línea recta desde cualquier vértice del triángulo, que pase por el punto P, hasta el lado opuesto del triángulo. La cantidad de la aleación S en la mezcla P es, entonces:

$$\% S = \frac{P-O}{S-O} \times 100$$

$$\% O = \frac{S-P}{S-O} \times 100$$

la composición O representa la mezcla de aleaciones R y L, de tal forma que:

$$\% R = \frac{O-L}{R-L} \times \frac{S-P}{S-O} \times 100$$

$$\% L = \frac{R-O}{R-L} \times \frac{S-P}{S-O} \times 100$$

Entonces, el triángulo RSL puede emplearse para conectar tres fases que se asocian para formar una composición total o, contrariamente, tres fases en las que el punto P se descompone.

Nuestra tarea ahora, es calcular las secciones isotérmicas de diagramas de fases de sistemas ternarios.

## CALCULO DE DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS TERNARIOS

El Método de Variación de Cúmulos (CVM) y el Método de Iteración Natural (NIM).

La interpretación y el cálculo de diagramas de fases de sistemas de aleaciones son de particular importancia para el metalurgista. Para calcular teóricamente diagramas de fases se han empleado métodos estadísticos, en los cuales se aplica el concepto de energía libre y de entropía. La entropía se ha calculado en varias aproximaciones. La aproximación de Bragg-Williams (B-W) es la más usada a causa de su simplicidad matemática, a pesar de su poca exactitud numérica. Una aproximación numéricamente mejor que la B-W es la aproximación de Bethe, aunque es matemáticamente más complicada. En los últimos años se ha venido utilizando un método que engloba una jerarquía de aproximaciones con el cual se obtienen resultados numéricos bastante exactos. En cada aproximación de este método, las variables de distribución para un cúmulo básico juegan el papel principal: la energía libre es escrita en términos de estas variables y después es minimizada con respecto a ellas. El método recibe el nombre de Método de Variación de Cúmulos (CVM), (2). La aproximación de B-W y la de Bethe son las aproximaciones más bajas de la jerarquía, y son llamadas la aproximación de "sitios" y la aproximación de "pares", respectivamente, pues la primera emplea un punto de la red como cúmulo básico, mientras que la segunda utiliza un par de puntos de la red.

El principal esfuerzo en el método CVM, es empleado en resolver ecuaciones simultáneas que resultan de la minimización, con respecto a las variables de distribución, de la energía libre del sistema. Las ecuaciones del sistema son algebraicas o trascendentales, y la técnica empleada en resolverlas había sido el método iterativo de Newton-Raphson (N-R). Este método tiene la desventaja de que la iteración diverge a menos que los valores iniciales sean escogidos muy cerca de los finales.

La nueva técnica empleada (3), llamada Método de Iteración Natural (NIM), se encuentra libre de estos problemas, pues cualesquiera valores iniciales llevan a la solución. Este método ha sido exitosamente empleado en calcular diagramas de fases de sistemas ordenados fcc (4) y bcc (5) de aleaciones binarias. Aplicaremos ahora el método CVM junto con el NIM para calcular diagramas de fases de sistemas ternarios con estructura fcc. En lugar de minimizar la energía libre y mantener constante la composición, minimizamos el gran potencial mientras que la temperatura y el potencial químico son mantenidos constantes. La aproximación que emplearemos es la de Bethe o aproximación de pares.

#### Aproximación de Pares.

En esta sección describiremos cómo es resuelta la aproximación de pares del método CVM, usando la técnica NIM, para el caso de diagramas de miscibilidad. Después nos extenderemos a diagramas de fases de sistemas ordenantes. La energía de interacción es sólo entre átomos primeros vecinos y la estructura de la red es tomada en cuenta a través del número de coordinación  $2w$ . Para el cálculo de diagramas de miscibilidad, cada punto de la red es estadísticamente equivalente, por lo que no es necesario considerar subredes, las cuales se emplean en el caso de transiciones de orden-desorden. Cada punto de la red es ocupado por una de las tres especies  $i=1,2$  y  $3$ . La fracción molar de la  $i$ -ésima especie es  $x_i$ . La normalización de las fracciones molares es:

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1$$

La fracción molar  $x_i$  se interpreta como la probabilidad de encontrar la especie  $i$  en un punto de la red. Junto con estas probabilidades de sitio, se usa un conjunto de variables  $Y_{ij}$  que indican la probabilidad de encontrar el par  $i-j$  entre sitios de la red primeros vecinos. La equivalencia de todos los



puntos de la red requiere las siguientes dos ecuaciones

$$X_i = \sum_{j=1}^3 Y_{ij} \quad ; \quad x_j = \sum_{i=1}^3 Y_{ij} \quad 2$$

La energía interna del sistema de N puntos de la red es

$$E = \omega N \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \epsilon_{ij} Y_{ij} \quad 3$$

donde  $\epsilon_{ij}$  es la energía del par i-j y  $2\omega$  es el número de coordinación. La entropía del sistema es escrita como

$$S = k \ln \Omega \quad 4$$

donde k es la constante de Boltzmann y  $\Omega$  es el número de maneras de distribuir  $X_i N$  átomos ( $i=1,2,3$ ) en N puntos de la red de tal forma que el número de pares i-j es  $\omega Y_{ij} N$ . En la aproximación del par:

$$\Omega = \frac{\left[ \prod_{i=1}^3 (N X_i)! \right]^{2\omega-1}}{\left[ \prod_{i=1}^3 \prod_{j=1}^3 (N Y_{ij})! \right]^\omega (N!)^{\omega-1}} \quad 5$$

En el tratamiento matemático de diagramas de fases, se usan dos aproximaciones diferentes. En una, la composición es fija y se minimiza la energía libre de Helmholtz. En el otro método, que es el que usamos aquí, se fijan los potenciales químicos en lugar de la composición. Recordamos la definición de potencial químico para la i-ésima especie

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{N_j, N_k} \quad 6$$

con  $i, j, k = 1, 2, 3$  y cambios cíclicos de los subíndices. En esta ecuación  $F=E-TS$  es la energía libre de Helmholtz y  $N_i$  es -

el número de moles de la  $i$ -ésima especie en el sistema. La definición de potencial químico indica que la relación

$$G \equiv F - \sum_{i=1}^3 \mu_i N_i \quad 7$$

es un mínimo cuando se fijan los  $\mu_i$  en lugar de las composiciones, a causa de que la derivada de  $G$  con respecto a  $N_i$  es cero para valores fijos de  $\mu_i$ . Llamamos a  $G$  el gran potencial porque la función de partición es llamada la gran función de -- partición cuando los  $\mu_i$  son fijos. Usando la energía libre  $E$ , la entropía  $S$  y aplicando la aproximación de Sterling para los factoriales en  $\Omega$ , escribimos  $G/N$  como

$$g \equiv \frac{G}{N} = \omega \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \epsilon_{ij} y_{ij} - kT \left\{ \frac{2\omega-1}{2} \left[ \sum_{i=1}^3 L(x_i) + \sum_{j=1}^3 L(x_j) \right] \right.$$

8.a

$$- \omega \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 L(y_{ij}) + (\omega-1) \left. \right\} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\mu_i + \mu_j) y_{ij}$$

$$+ \lambda \left[ 1 - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 y_{ij} \right]$$

donde el operador  $L(x)$  es definido como

$$L(x) = x \ln x - x \quad 8.b$$

En el método NIM, obtenemos el máximo provecho en la simetría de la formulación; es por esto que usamos el multiplicador de Lagrange y los términos  $L(x_i)$  y  $L(x_j)$ . El multiplicador se usa para tomar en cuenta la normalización de las  $y_{ij}$ 's. La derivada de  $g$  con respecto a  $y_{ij}$  es

$$-\frac{\partial g}{\partial y_{ij}} = \epsilon_{ij} - kT \left[ \frac{2\omega-1}{2} \ln(x_i x_j) - \omega \ln y_{ij} \right] - \frac{1}{2} (\mu_i + \mu_j) - \lambda = 0 \quad 9.a$$

o

$$y_{ij} = (x_i x_j)^{\frac{2\omega-1}{2\omega}} \exp\left\{ \left[ -\epsilon_{ij} + (\mu_i + \mu_j) / 2\omega + \lambda / \omega \right] / kT \right\} \quad 9.b$$

Escribimos las  $y_{ij}$  como sigue

$$y_{ij} = \mathbf{y}_{ij}^{\circ} \exp(\beta \lambda / \omega) \quad 10$$

donde:

$$y_{ij}^{\circ} \equiv \exp\left[ -\epsilon_{ij} \beta + (\mu_i + \mu_j) \beta / 2\omega \right] (x_i x_j)^{\frac{2\omega-1}{2\omega}}$$

y

$$\beta \equiv 1/kT$$

El NIM trabaja como sigue: se fijan los valores de  $\beta$  y de los potenciales químicos (también se fijan los parámetros de interacción  $\epsilon_{ij}$ ). Consideramos  $x_i$  y  $x_j$  como entrada y  $y_{ij}$  como salida. Usamos un "gorro" para las salidas. Los primeros valores de  $x_i$  son adivinados. i).- Con los valores de entrada calculamos

$$y_{ij}^{\circ} = \exp\left[ -\epsilon_{ij} \beta + (\mu_i + \mu_j) \beta / 2\omega \right] (x_i x_j)^{\frac{2\omega-1}{2\omega}} \quad 11$$

para todos los valores  $i$  y  $j$ . El factor de normalización  $\exp(\beta \lambda / \omega)$  se calcula usando la condición de normalización de las  $y_{ij}$ 's.

$$\exp(\beta \lambda / \omega) = \left[ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 y_{ij}^{\circ} \right]^{-1} \quad 12$$

Obtenemos las  $\hat{y}_{ij}$  multiplicando  $y_{ij}^{\circ}$  por  $\exp(\beta \lambda / \omega)$ .

ii).- Usamos ahora las  $y_{ij}$  para calcular los siguientes valores iniciales  $x_i$  y  $x_j$  usando las ecuaciones (2). Entonces regresamos al paso (i) y repetimos el ciclo. Un diagrama esquemático de la iteración se presenta en la figura 1.

Los potenciales químicos se pueden escoger, sin pérdida de generalidad, de tal forma que el cero de los  $\mu_i$ 's sea el promedio aritmético de los tres  $\mu_i$ . Esto es equivalente a pedir que la condición

$$\sum_{i=1}^3 \mu_i = 0 \quad 13$$

sea siempre satisfecha.

#### Diagramas de Miscibilidad.

Vamos a usar el método de iteración natural para construir diagramas de miscibilidad de aleaciones ternarias a través del cálculo de las líneas de unión (tie-lines). La energía E la podemos escribir como

$$E = \omega N \left\{ \sum_{i=1}^3 \epsilon_{ii} x_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j \neq i} \left[ \epsilon_{ij} - \frac{1}{2} (\epsilon_{ij} + \epsilon_{ji}) \right] y_{ij} \right\} \quad 14$$

como los términos en x en esta expresión no contribuyen a los diagramas, redefinimos las  $y_{ij}$  y usamos la expresión de energía E

$$E = \omega N \sum_{i=1}^3 \sum_{j \neq i} \epsilon_{ij} y_{ij} \quad 15$$

Y

$$\epsilon_{ij} = 0 \quad (i=1,2,3)$$

El procedimiento para calcular problemas de miscibilidad es como sigue. Primero se dan valores para la temperatura  $kT$  y el número de coordinación  $2\omega$ . También se fijan los tres - - -



parámetros de interacción  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$  (1,2,3). El valor de  $\mu_3$  se fija y entonces se usa el NIM para determinar estados de equilibrio para diferentes valores de  $\mu_2$  (y por lo tanto de  $\mu_1 = -\mu_2 - \mu_3$ ). Cuando graficamos el valor de equilibrio del gran potencial  $g$  contra  $\mu_2$ , la gráfica que se obtiene es como la que se muestra en la figura 2.

En el procedimiento de iteración natural, primero calculamos el punto A. Entonces usamos los valores de equilibrio  $x_i$  del punto A como las nuevas entradas para el valor de  $\mu_2$  ligeramente movido hacia el punto B. Obtenemos así un nuevo valor de equilibrio para  $g$  y unas nuevas  $x_i$  correspondientes a este nuevo valor de  $\mu_2$ . Cuando este procedimiento se repite, el punto de equilibrio se mueve desde A a B, cruza B y llega hasta C. Los puntos sobre la parte B-C son metaestables, pero el método de iteración natural puede calcularlos porque el gran potencial es localmente un mínimo en esos puntos.

Después de que el punto espinodal C es alcanzado, el método de iteración natural no puede calcular la parte de equilibrio inestable C-H-G porque no existe localmente un mínimo. Cuando tomamos un valor de  $\mu_2$  mayor que el correspondiente a C, el estado en el cual se alcanza el equilibrio brinca desde C a un punto de equilibrio D, aún cuando los valores iniciales de  $x_i$  son los del punto C. Esta discontinuidad señala la existencia de la rama E-D-B que puede ser calculada tomando valores de  $\mu_2$  disminuyendo hacia B en el que se cruzan las dos ramas de los valores de  $\mu_2$  y, por lo tanto de  $\mu_1$ . Con todas estas cantidades conocidas, usamos el método de iteración natural (NIM), descrito anteriormente, para calcular las líneas de unión (tie-lines) y construir diagramas completos de miscibilidad en el triángulo de Gibbs.

Existen dos conjuntos de valores ( $x_i$ ) que corresponden al equilibrio. Cada conjunto es un extremo de la línea de unión (tie-line). Cuando el conjunto de la  $x_i$  de entrada está

próximo a un extremo de la línea de unión, las  $x_i$ 's calculadas siempre convergen en ese extremo. Si están cerca del otro extremo, la convergencia es en el otro extremo de la línea de unión. Esto se muestra en la figura 3.

Para calcular una línea de unión nueva, se da un nuevo valor de  $\mu_3$  y se repite el procedimiento descrito antes. Un diagrama de fases de sistemas ternarios en el triángulo de Gibbs es el de la figura 4.

La línea de unión B de la figura 4 es la que se muestra en la figura 3. Como hemos visto, el potencial químico juega un papel muy importante en el método de iteración natural; por lo tanto, es útil hacer un diagrama de potencial químico junto con el diagrama de composición. El diagrama de potencial químico se construye usando tres ejes separados  $120^\circ$  cada uno con el origen en  $\mu_i=0$  ( $i=1,2,3$ ). El diagrama de potencial químico de la figura 5 corresponde al diagrama de composición de la figura 4.

Se pueden obtener varias reglas prácticas comparando el diagrama de composición con el de potencial químico.

- I.- Una línea de unión en el diagrama de composición corresponde a un punto sobre una curva en el diagrama de potencial químico.
- II.- Cuando la brecha de miscibilidad es cerrada y no toca el lado binario, la curva correspondiente en el diagrama de potencial químico termina en un punto finito.
- III.- Cuando la brecha de miscibilidad toca el lado  $x_i=0$  en el diagrama de composición, la curva de composición químico se aproxima a valores negativos de  $\mu_i$  anisóticamente.
- IV.- Cuando coexisten tres fases se forma un triángulo en el diagrama de composición, mientras que en el diagrama de potencial químico tres curvas se encuentran en un punto.

En este caso, un punto en el diagrama de potencial químico corresponde a tres líneas de unión.

V.- Para temperaturas más altas, las curvas de potencial químico están más alejadas del origen  $\mu_1$ .

VI.- Una línea de unión, en el diagrama de composición, es ortogonal a la tangente a la curva de potencial químico correspondiente, siempre que ambos diagramas estén orientados -- como en las figuras 4 y 5.

El tratamiento anterior se aplica al caso en que los puntos de la red son equivalentes. Los diagramas de miscibilidad son determinados únicamente por los  $\epsilon_{ij}$ 's; por lo tanto, por la naturaleza de la separación de fases en las tres binarias -- correspondientes. Esta dependencia de sistemas ternarios en -- sus componentes binarios es una característica de modelos que -- incluyen interacción de dos cuerpos.  $\epsilon_{ij}$  positiva indica una tendencia a la separación de fases de la binaria i-j, mientras que  $\epsilon_{ij}$  negativa indica ordenamiento.

Sabemos que las superficies ternarias espinodales están -- definidas por

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1^2}\right) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^2 = 0 \quad 16$$

cuando esto se aplica en la aproximación B-W se llega a la -- siguiente ecuación para superficies espinodales ternarias

$$(kT)^2 - 2kT(\epsilon_{12} x_1 x_2 + \epsilon_{23} x_2 x_3 + \epsilon_{31} x_3 x_1) - L x_1 x_2 x_3 = 0 \quad 17$$

con

$$L = \epsilon_{12}^2 + \epsilon_{23}^2 + \epsilon_{31}^2 - 2\epsilon_{12}\epsilon_{23} - 2\epsilon_{23}\epsilon_{31} - 2\epsilon_{31}\epsilon_{12} \quad 18$$

En estas ecuaciones el número de coordinación 2 está incluido implícitamente en los parámetros de interacción. La existencia de un punto crítico binario está garantizada por el espinodal



$$kT = 2\epsilon_{ij} x_i x_j$$

que existe para valores finitos de temperatura, siempre que  $\epsilon_{ij}$  sea positivo. Por lo tanto, se esperan cuatro tipos básicos de ternarias, dependiendo si tienen 0, 1, 2 ó 3 puntos críticos binarios. Esta es la base para la clasificación de Meijering en cuatro categorías básicas. Cada categoría básica es dividida -- como se indica en la tabla 1 (6).

Vamos a tratar ahora el caso en que existe ordenamiento en aleaciones ternarias con estructura fcc. Cuando se toman interacciones entre pares primeros vecinos, la aproximación B-W -- da diagramas de fase incorrectos (7); CVM en la aproximación de pares no da transformación de fases; así que debe usarse la -- aproximación de tetrahedros que da diagramas de fases cualitativamente correctos.

Cuando se toman interacciones a primeros vecinos en redes fcc, sólo puede haber ordenamiento del tipo  $L1_0$  (CuAu) y  $L1_2$  -- ( $A_3B$ ). Aquí escogeremos el tipo de ordenamiento  $L1_0$  para la -- binaria A-C y B-C. La binaria A-B será escogida como un -- sistema segregante. Tendremos, entonces

$$\epsilon_{AB} \equiv \epsilon_{12} > 0$$

$$\epsilon_{BC} \equiv \epsilon_{23} < 0$$

$$\epsilon_{AC} \equiv \epsilon_{13} < 0$$

como los parámetros son constantes, todas las diagramas de fase binarias son simétricos alrededor de la composición central.

La red fcc se divide en cuatro subredes cúbicas simples -- como se indica en la tabla 2 y la figura 6. Las subredes deben introducirse para tratar las fases ordenantes. Para una estructura fcc de N sitios, la entropía es  $S = kT \ln \Omega$ , donde  $\Omega$  en la -- aproximación de tetrahedros viene dado por (2).

$$\Omega = \frac{\left[ \prod_{i=1}^3 (Ny_{ij})! \right]^6 N!}{\left[ \prod_{i,j,k=1}^3 (Nz_{ijkl})! \right]^2 \left[ \prod_{i=1}^3 (Nx_i)! \right]^5} \quad 20$$

donde  $x_i$  es la probabilidad de sitio,  $y_{ij}$  la probabilidad de par y  $z_{ijkl}$  es la probabilidad de tatrahedro, e,  $i, j, k,$  y  $l$  - toman los valores 1, 2 y 3.

Con esto se construye el gran potencial  $g$  que se minimiza con respecto a las probabilidades del cúmulo  $z_{ijkl}$ .

La minimización está sujeta a las siguientes restricciones:

i.- Para la fase desordenada D

$$y_{ij} = \sum_{k, \ell=1}^3 z_{ijkl} \quad ; \quad x_i = \sum_{j=1}^3 y_{ij} \quad 21$$

ii.- Para la fase  $L1_2$

$$y_{ij}^{\alpha\alpha} = \sum_{k, \ell=1}^3 z_{ijkl} \quad ; \quad y_{i\ell}^{\alpha\beta} = \sum_{j, k=1}^3 z_{ijkl} \quad 22$$

iii.- Para la fase  $L1_0$

$$y_{ij}^{\alpha\alpha} = \sum_{k, \ell=1}^3 z_{ijkl}$$

$$y_{ik}^{\alpha\beta} = \sum_{j, \ell=1}^3 z_{ijkl}$$

$$y_{k, \ell}^{\beta\beta} = \sum_{i, j=1}^3 z_{ijkl}$$

iii.- Para el caso  $Ll_0$

$$X(Ll_0) = x_i^\alpha x_j^\alpha x_k^\beta x_l^\beta$$

$$Y(Ll_0) = y_{ij}^{\alpha\alpha} y_{ik}^{\alpha\beta} y_{il}^{\alpha\beta} y_{jk}^{\alpha\beta} y_{jl}^{\alpha\beta} y_{kl}^{\beta\beta}$$

29

Como se hizo antes para los diagramas de miscibilidad, se escoge un conjunto de valores  $\epsilon_{ij}$ , se fija la temperatura y -- los valores iniciales de  $x_i$  y  $y_{ij}$  son adivinados. Las variables  $z_{ijkl}$  son calculadas con la ecuación (25) y después nuevas variables  $x_i$  y  $y_{ij}$  se determinan con las ecuaciones (21)-(24). Estos nuevos valores son reintroducidos a la ecuación -- (25) a través de (27), (28) ó (29) hasta que la convergencia es alcanzada.

Cuando todas las variables han sido determinadas, junto -- con el multiplicador de Lagrange, se evalúa y se grafica el -- gran potencial contra valores de dos potenciales químicos independientes. Se construyen también gráficas de los potenciales químicos. Con esto podemos calcular líneas de unión y entonces construir secciones isotérmicas de sistemas ternarios.

Veremos un ejemplo de un sistema ternario ordenante-segregante. A-B es segregante y B-C y A-C son tipo ordenante con el mismo tipo de orden (CuAu). La sección isotérmica de esta aleación se muestra en la figura 7 junto al diagrama de potenciales químicos correspondiente. El símbolo D en la figura 7 es para A y B que se espera que estén distribuidas al azar -- en las fases ordenadas  $Ll_0$  y  $Ll_2$ . La brecha de miscibilidad termina en un punto crítico en la región  $D_3C$ . Para concentración más baja de C, existe separación en  $A_3C$  y  $B_3C$ . A concentración de C aun más baja, la separación de fases está entre -- dos fases desordenadas.

Estas regiones están separadas por un trapezoide de cuatro fases anómalo (sombreado), prohibido por la regla de fases, --

iii.- Para la fase  $L1_0$  y  $L1_2$

$$x_i^\alpha = \sum_{j=1}^3 Y_{ij}^{\alpha\beta} \quad ; \quad x_j^\beta = \sum_{i=1}^3 Y_{ij}^{\alpha\beta} \quad 24$$

En estas ecuaciones los supraíndices indican ocupación de la subred.

La minimización del gran potencial lleva a la expresión

$$z_{ijkl} = \phi Y^{1/2} X^{-5/8} \quad 25$$

para las variables del tetrahedro con

$$\phi = \exp \left[ -(\epsilon_{ij} + \epsilon_{ik} + \epsilon_{il} + \epsilon_{jk} + \epsilon_{jl} + \epsilon_{kl}) \beta / 2 \right. \\ \left. + (\mu_i + \mu_j + \mu_k + \mu_l) \beta / 8 + \lambda \beta / 2 \right] \quad 26$$

dónde  $\lambda$  es un multiplicador de Lagrange e  $i, j, k$ , y  $l$  indican especies químicos.

Los factores  $X$  y  $Y$  dependen de las variables de cúmulo como sigue

i.- Para el caso desordenado D

$$X(D) = x_i x_j x_k x_l$$

$$Y(D) = Y_{ij} Y_{ik} Y_{il} Y_{jk} Y_{jl} Y_{kl} \quad 27$$

ii.- Para el caso  $L1_2$

$$X(L1_2) = x_i^\alpha x_j^\alpha x_k^\alpha x_l^\beta$$

$$Y(L1_2) = Y_{ij}^{\alpha\alpha} Y_{ik}^{\alpha\alpha} Y_{il}^{\alpha\alpha} Y_{jk}^{\alpha\beta} Y_{jl}^{\alpha\beta} Y_{kl}^{\alpha\beta} \quad 28$$

pero permitido aquí a causa de la simetría del diagrama ternario:  $\epsilon_{BC} = \epsilon_{CA} = -5$ . Este equilibrio de cuatro fases está representado en el diagrama de potenciales químicos por el cruce de - - cuatro líneas de equilibrio de dos fases alrededor de  $\mu_3 = -35$ .

Meijering predijo este equilibrio anómalo de cuatro fases para el caso de ternarias segregantes simétricas (8).



## FENOMENOS DE ORDEN EN ALEACIONES TERNARIAS DEL TIPO HEUSLER

Prácticamente todos los materiales magnéticos naturales contienen hierro, y hasta principio de este siglo los materiales sintéticos magnéticos contenían al menos uno de los metales de transición ferromagnéticos como el hierro, cobalto o níquel. Fué en 1903 cuando F. Heusler descubrió que es posible hacer aleaciones ferromagnéticas con elementos no-magnéticos. Este descubrimiento produjo gran excitación y dió como resultado que nuevas aleaciones ferromagnéticas formadas con elementos no-magnéticos fueran descubiertas.

Estas aleaciones presentan la estructura del tipo  $L2_1$ . En la aleación  $A_2BC$ , los átomos de A ocupan los sitios  $\alpha(0,0,0)$  y  $\delta(1/2,1/2,1/2)$ , los átomos B los sitios  $\beta(1/4,1/4,1/4)$  y los los sitios  $\gamma(3/4,3/4,3/4)$ . Figura 1.

El interés de estas aleaciones no ha decaído, pues se ha establecido que sus propiedades magnéticas pueden alterarse cambiando el grado o tipo de orden químico.

Uno de los grupos de aleaciones en los que se han encontrado estas características es el basado en la composición  $Pd_2MnX$ , donde X puede ser indio, estaño o antimonio. Se realizaron estudios de patrones de difracción de neutrones a 78°K y 293°K y se encontró que son magnéticas y tienen estructura del tipo Heusler (9).

El patrón de difracción de neutrones de la aleación  $Pd_2MnIn$  (slow cooled) a 78°K presenta reflexiones de una celda magnética unitaria con parámetro de red el doble del de la celda química unitaria. Figura 2. La celda magnética es semejante a la determinada para MnO (10). Esta celda está formada por planos (111) paralelos, en los cuales los átomos de Mn están alineados ferromagnéticamente. Planos (111) vecinos están acoplados antiferromagnéticamente.

Las aleaciones  $\text{Pd}_2\text{MnSn}$  y  $\text{Pd}_2\text{MnSb}$  muestran un incremento en los picos de difracción a  $78^\circ\text{K}$  debido a la superposición de contribuciones dispersadas ferromagnéticamente. La concordancia entre valores medidos y calculados del factor de estructura nuclear en las tres aleaciones, muestra que los momentos magnéticos están confinados en los átomos de Mn (9). Además, estos átomos en las aleaciones  $\text{Pd}_2\text{MnSn}$  y  $\text{Pd}_2\text{MnSb}$  están altamente ordenados en una subred fcc y ésta pudiera ser una condición para ferromagnetismo.

La temperatura de Curie para cada una de estas aleaciones es  $142^\circ\text{K}$  para  $\text{Pd}_2\text{MnIn}$ ,  $189^\circ\text{K}$  para  $\text{Pd}_2\text{MnSn}$  y  $247^\circ\text{K}$  para  $\text{Pd}_2\text{MnSb}$ . Basándonos en este grupo haremos el estudio teórico de fenómenos de orden en aleaciones ternarias con las siguientes suposiciones: i) Sólo los átomos de Mn son magnéticos; ii) estos átomos contribuyen magnéticamente sólo cuando ocupan la subred que les corresponde en el orden total, es decir la subred  $\beta$ . La aleación considerada es  $\text{A}_2\text{BC}$  con una componente magnética B. Las interacciones químicas son entre pares de átomos únicamente y la aproximación que usaremos para la entropía es la de Bragg-Williams. Entre átomos primeros vecinos ( $z_1=8$ ) las interacciones químicas son  $\epsilon_{ij}$  y entre átomos segundos vecinos ( $z_2=6$ ) son  $\sigma_{ij}$  con  $i, j, = A, B, C$ .  $J_1$  es la interacción magnética entre átomos primeros vecinos magnéticos ( $z_3=12$ ) de planos diferentes -- (111) y  $J_2$  entre átomos de un solo plano.

Tomamos la subred  $\alpha$  equivalente a la subred  $\delta$ . La subred  $\beta$  la subdividimos en dos subredes  $\beta'$  y  $\beta''$ , de tal manera que si existe ordenamiento magnético,  $\beta'$  está ocupada por átomos B con espín hacia arriba y  $\beta''$  por átomos con espín hacia abajo, en la aleación antiferromagnética. En las aleaciones ferromagnéticas ambas subredes están ocupadas por átomos con espín en una sola dirección. Si consideramos sólo paramagnetismo no es necesario subdividir la subred

Para describir el orden magnético y químico definimos - -



dieciseis probabilidades  $p_I^v$  ( $I=A, B\uparrow, B\downarrow, C$ ;  $v=\alpha, \beta', \beta'', \gamma$ ), que cumplen con las condiciones de normalización

$$p_A^v + p_{B\uparrow}^v + p_{B\downarrow}^v + p_C^v = 1 \quad ; \quad (v=\alpha, \beta', \beta'', \gamma). \quad 30$$

Las concentraciones vienen dadas por

$$x_A = \frac{1}{2} p_A^\alpha + \frac{1}{8} p_A^{\beta'} + \frac{1}{8} p_A^{\beta''} + \frac{1}{4} p_A^\gamma$$

$$x_B = \frac{1}{2} (p_{B\uparrow}^\alpha + p_{B\downarrow}^\alpha) + \frac{1}{8} (p_{B\uparrow}^{\beta'} + p_{B\downarrow}^{\beta'}) + \frac{1}{8} (p_{B\uparrow}^{\beta''} + p_{B\downarrow}^{\beta''}) + \frac{1}{4} (p_{B\uparrow}^\gamma + p_{B\downarrow}^\gamma) \quad 31$$

$$x_C = \frac{1}{2} p_C^\alpha + \frac{1}{8} p_C^{\beta'} + \frac{1}{8} p_C^{\beta''} + \frac{1}{4} p_C^\gamma$$

Puesto que el desorden de una aleación ternaria no es completamente al azar, no es posible describir el estado de orden con un solo parámetro de orden. Definimos entonces, un conjunto de cuatro parámetros de orden químico

$$\eta_1 = (2p_A^\alpha - (p_A^{\beta'} + p_A^{\beta''})/2 - p_A^\gamma)/2$$

$$\eta_2 = ((p_{B\uparrow}^{\beta'} + p_{B\downarrow}^{\beta'} + p_{B\uparrow}^{\beta''} + p_{B\downarrow}^{\beta''}) - (p_{B\uparrow}^\alpha + p_{B\downarrow}^\alpha) - (p_{B\uparrow}^\gamma + p_{B\downarrow}^\gamma))/2$$

$$\eta_3 = (2p_C^\gamma - p_C^\alpha - (p_C^{\beta'} + p_C^{\beta''})/2)/2$$

$$\eta_4 = ((p_{B\uparrow}^{\beta'} + p_{B\downarrow}^{\beta'} + p_{B\uparrow}^{\beta''} + p_{B\downarrow}^{\beta''})/2 + p_C^\gamma - p_B^\gamma - p_B^\gamma - p_C^{\beta'} - p_C^{\beta''})/2$$

32

Para la descripción del orden magnético, definimos dos parámetros de orden magnético

$$\xi_1 = \frac{1}{2} (p_{B\uparrow}^{\beta'} - p_{B\downarrow}^{\beta'})$$

$$\xi_2 = \frac{1}{2} (p_{B\uparrow}^{\beta''} - p_{B\downarrow}^{\beta''})$$

33

Si no existe magnetismo en la aleación, los parámetros (33) son iguales a cero y los parámetros de orden químico (32) se reducen a

$$\begin{aligned} \eta_1 &= (2p_A^\alpha - p_A^\beta - p_A^\gamma)/2 = \eta_1^M & \eta_3 &= (2p_C^\gamma - p_C^\alpha - p_C^\beta)/2 \\ \eta_2 &= (2p_B^\beta - p_B^\alpha - p_B^\gamma)/2 & \eta_4 &= (p_B^\beta + \underbrace{p_C^\gamma - p_C^\beta - p_B^\gamma})/2 \end{aligned} \quad 34$$

Para un estado intermedio de la aleación, la energía interna viene dada por

$$U = U_1 + U_2 + U_m \quad 35$$

donde  $U_1$  y  $U_2$  son las contribuciones de primeros y segundos vecinos, respectivamente.  $U_m$  es la contribución magnética. Cada sitio de las subredes  $\beta'$ ,  $\beta''$  y  $\gamma$  tienen ocho sitios  $\alpha$  como primeros vecinos. Como segundos vecinos, cada sitio  $\alpha$  tiene seis  $\alpha$ ;  $\beta'$  tiene seis  $\gamma$  y  $\beta''$  tiene seis  $\gamma$ . Los números de pares entre átomos primeros vecinos vienen dados por

$$\begin{aligned} N_{\alpha\beta'}^{IJ} &= \frac{1}{8} Nz_1 p_I^\alpha p_J^{\beta'} \\ N_{\alpha\beta''}^{IJ} &= \frac{1}{8} Nz_1 p_I^\alpha p_J^{\beta''} \\ N_{\alpha\gamma}^{IJ} &= \frac{1}{4} Nz_1 p_I^\alpha p_J^\gamma \end{aligned} \quad (I, J=A, B^\dagger, B^\ddagger, C) \quad 36$$

y los números de pares segundos vecinos son

$$\begin{aligned} N_{\alpha\alpha}^{IJ} &= \frac{1}{4} Nz_2 p_I^\alpha p_J^\alpha \\ N_{\beta'\gamma}^{IJ} &= \frac{1}{8} Nz_2 p_I^{\beta'} p_J^\gamma \\ N_{\beta''\gamma}^{IJ} &= \frac{1}{8} Nz_2 p_I^{\beta''} p_J^\gamma \end{aligned} \quad (I, J=A, B^\dagger, B^\ddagger, C) \quad 37$$

Con las expresiones (36) y (37), la contribución a la energía interna de interacciones entre átomos primeros vecinos es

$$\epsilon_{II} = 0$$

$$U_1 = \frac{1}{8} N Z_1 \left[ \epsilon_{AB} (P_A^\alpha P_B^{\beta'} + P_B^\alpha P_A^{\beta'} + P_A^\alpha P_B^{\beta''} + P_B^\alpha P_A^{\beta''} + 2P_A^\alpha P_B^\gamma + 2P_B^\alpha P_A^\gamma) \right. \\ \left. + \epsilon_{AC} (P_A^\alpha P_C^{\beta'} + P_A^\alpha P_C^{\beta''} + P_C^\alpha P_A^{\beta'} + P_C^\alpha P_A^{\beta''} + 2P_A^\alpha P_C^\gamma + 2P_C^\alpha P_A^\gamma) \right. \\ \left. + \epsilon_{BC} (P_B^\alpha P_C^{\beta'} + P_C^\alpha P_B^{\beta'} + P_B^\alpha P_C^{\beta''} + P_C^\alpha P_B^{\beta''} + 2P_B^\alpha P_C^\gamma + 2P_C^\alpha P_B^\gamma) \right]$$

$$U_{III} = 0$$

$$U_2 = \frac{1}{8} N Z_2 \left[ U_{AB} (2P_A^\alpha P_B^\alpha + 2P_B^\alpha P_A^\alpha + P_A^{\beta'} P_B^\gamma + P_B^{\beta'} P_A^\gamma + P_A^{\beta''} P_B^\gamma + P_B^{\beta''} P_A^\gamma) \right. \\ \left. + U_{AC} (4P_A^\alpha P_C^\alpha + 4P_C^{\beta'} P_A^\gamma + P_A^{\beta'} P_C^\gamma + P_C^{\beta''} P_A^\gamma + P_A^{\beta''} P_C^\gamma) \right. \\ \left. + U_{BC} (4P_B^\alpha P_C^\alpha + P_C^{\beta'} P_B^\gamma + P_B^{\beta'} P_C^\gamma + P_C^{\beta''} P_B^\gamma + P_B^{\beta''} P_C^\gamma) \right]$$

$$U_2 = \frac{1}{8} N Z_2 \left[ U_{AB} (4P_A^\alpha P_B^\alpha + P_A^{\beta'} P_B^\gamma + P_B^{\beta'} P_A^\gamma + P_A^{\beta''} P_B^\gamma + P_B^{\beta''} P_A^\gamma) \right. \\ \left. + U_{AC} (4P_A^\alpha P_C^\alpha + P_A^{\beta'} P_C^\gamma + P_C^{\beta'} P_A^\gamma + P_A^{\beta''} P_C^\gamma + P_C^{\beta''} P_A^\gamma) \right. \\ \left. + U_{BC} (4P_B^\alpha P_C^\alpha + P_A^{\beta'} P_C^\gamma + P_C^{\beta'} P_A^\gamma + P_B^{\beta'} P_C^\gamma + P_C^{\beta''} P_B^\gamma) \right]$$

$$\begin{aligned}
U_1 = \frac{1}{8} Nz_1 & \left[ \epsilon_{AA} (p_A^\alpha p_A^{\beta'} + p_A^\alpha p_A^{\beta''} + 2p_A^\alpha p_A^\gamma) + \epsilon_{BB} (p_B^\alpha p_B^{\beta'} \right. \\
& + p_{B\uparrow}^\alpha p_{B\uparrow}^{\beta'} + p_{B\downarrow}^\alpha p_{B\downarrow}^{\beta'} + p_{B\uparrow}^\alpha p_{B\downarrow}^{\beta'} + p_{B\downarrow}^\alpha p_{B\uparrow}^{\beta'} + p_{B\uparrow}^\alpha p_{B\downarrow}^{\beta''} + p_{B\downarrow}^\alpha p_{B\uparrow}^{\beta''} + p_{B\uparrow}^\alpha p_{B\downarrow}^{\beta''} \\
& + 2p_{B\uparrow}^\alpha p_{B\uparrow}^\gamma + 2p_{B\downarrow}^\alpha p_{B\downarrow}^\gamma + 2p_{B\uparrow}^\alpha p_{B\downarrow}^\gamma + 2p_{B\downarrow}^\alpha p_{B\uparrow}^\gamma) + \epsilon_{CC} (p_C^\alpha p_C^{\beta'} + p_C^\alpha p_C^{\beta''} \\
& + 2p_C^\alpha p_C^\gamma) + \epsilon_{AB} (p_A^\alpha p_{B\uparrow}^{\beta'} + p_A^\alpha p_{B\downarrow}^{\beta'} + p_{B\uparrow}^\alpha p_A^{\beta'} + p_{B\downarrow}^\alpha p_A^{\beta'} + p_A^\alpha p_{B\uparrow}^{\beta''} \\
& + p_A^\alpha p_{B\downarrow}^{\beta''} + p_{B\uparrow}^\alpha p_A^{\beta''} + p_{B\downarrow}^\alpha p_A^{\beta''} + 2p_A^\alpha p_{B\uparrow}^\gamma + 2p_A^\alpha p_{B\downarrow}^\gamma + 2p_{B\uparrow}^\alpha p_A^\gamma \\
& + 2p_{B\downarrow}^\alpha p_A^\gamma) + \epsilon_{AC} (p_A^\alpha p_C^{\beta'} + p_A^\alpha p_C^{\beta''} + p_C^\alpha p_A^{\beta'} + p_C^\alpha p_C^{\beta''} \\
& + 2p_A^\alpha p_C^\gamma + 2p_C^\alpha p_A^\gamma) + \epsilon_{BC} (p_{B\uparrow}^\alpha p_C^{\beta'} + p_{B\downarrow}^\alpha p_C^{\beta'} + p_C^\alpha p_{B\uparrow}^{\beta'} \\
& + p_C^\alpha p_{B\downarrow}^{\beta'} + p_{B\uparrow}^\alpha p_C^{\beta''} + p_{B\downarrow}^\alpha p_C^{\beta''} + p_C^\alpha p_{B\uparrow}^{\beta''} + p_C^\alpha p_{B\downarrow}^{\beta''} \\
& \left. + 2p_C^\alpha p_{B\uparrow}^\gamma + 2p_C^\alpha p_{B\downarrow}^\gamma + 2p_{B\uparrow}^\alpha p_C^\gamma + 2p_{B\downarrow}^\alpha p_C^\gamma) \right]
\end{aligned}$$

$$\epsilon_{\Gamma\Gamma} = 0$$

38

$$p_B^\mu = p_{B\uparrow}^\mu + p_{B\downarrow}^\mu !$$

y la contribución de segundos vecinos es

$$\begin{aligned}
U_2 = \frac{1}{8} Nz_2 & \left[ U_{AA} (2p_A^\alpha p_A^\alpha + p_A^{\beta'} p_A^\gamma + p_A^{\beta''} p_A^\gamma) \right. \\
& + U_{BB} (2p_{B\uparrow}^\alpha p_{B\uparrow}^\alpha + 2p_{B\downarrow}^\alpha p_{B\downarrow}^\alpha + 4p_{B\uparrow}^\alpha p_{B\downarrow}^\alpha + p_{B\uparrow}^\beta p_{B\uparrow}^\gamma + p_{B\downarrow}^\beta p_{B\downarrow}^\gamma \\
& + p_{B\uparrow}^{\beta'} p_{B\uparrow}^\gamma + p_{B\downarrow}^{\beta'} p_{B\downarrow}^\gamma + p_{B\uparrow}^{\beta''} p_{B\uparrow}^\gamma + p_{B\downarrow}^{\beta''} p_{B\downarrow}^\gamma + p_{B\uparrow}^{\beta''} p_{B\downarrow}^\gamma + p_{B\downarrow}^{\beta''} p_{B\uparrow}^\gamma) \\
& + U_{CC} (2p_C^\alpha p_C^\alpha + p_C^{\beta'} p_C^\gamma + p_C^{\beta''} p_C^\gamma) + U_{AB} (2p_A^\alpha p_{B\uparrow}^\alpha + 2p_A^\alpha p_{B\downarrow}^\alpha \\
& + 2p_{B\uparrow}^\alpha p_A^\alpha + 2p_{B\downarrow}^\alpha p_A^\alpha + p_A^{\beta'} p_{B\uparrow}^\gamma + p_A^{\beta'} p_{B\downarrow}^\gamma + p_{B\uparrow}^{\beta'} p_A^\gamma + p_{B\downarrow}^{\beta'} p_A^\gamma \\
& + p_A^{\beta''} p_{B\uparrow}^\gamma + p_A^{\beta''} p_{B\downarrow}^\gamma + p_{B\uparrow}^{\beta''} p_A^\gamma + p_{B\downarrow}^{\beta''} p_A^\gamma) + U_{AC} (4p_A^\alpha p_C^\alpha \\
& + p_C^{\beta'} p_A^\gamma + p_A^{\beta'} p_C^\gamma + p_C^{\beta''} p_A^\gamma + p_A^{\beta''} p_C^\gamma) + U_{BC} (2p_{B\uparrow}^\alpha p_C^\alpha + 2p_{B\downarrow}^\alpha p_C^\alpha \\
& + 2p_C^\alpha p_{B\uparrow}^\alpha + 2p_C^\alpha p_{B\downarrow}^\alpha + p_{B\uparrow}^{\beta'} p_C^\gamma + p_{B\downarrow}^{\beta'} p_C^\gamma + p_C^{\beta'} p_{B\uparrow}^\gamma + p_C^{\beta'} p_{B\downarrow}^\gamma \\
& + p_{B\uparrow}^{\beta''} p_C^\gamma + p_{B\downarrow}^{\beta''} p_C^\gamma + p_C^{\beta''} p_{B\uparrow}^\gamma + p_C^{\beta''} p_{B\downarrow}^\gamma) \left. \right]
\end{aligned}$$

$$U_{\Gamma\Gamma} = 0.$$

39

$$= \frac{1}{4} N z_1 \left[ \epsilon_{AB} (P_A^\alpha P_B^\beta + P_B^\alpha P_A^\beta + P_A^\alpha P_B^\gamma + P_B^\alpha P_A^\gamma) \right.$$

$$+ \epsilon_{AC} (P_A^\alpha P_C^\beta + P_C^\alpha P_A^\beta + P_A^\alpha P_C^\gamma + P_C^\alpha P_A^\gamma) \left. \right]$$

$$+ \epsilon_{BC} (P_B^\alpha P_C^\beta + P_C^\alpha P_B^\beta + P_C^\alpha P_B^\gamma + P_B^\alpha P_C^\gamma) \left. \right].$$

$$\frac{1}{4} N z_1 \Big|_{z_1=8} \rightarrow 2N$$

$$= 2N \left[ \epsilon_{AB} \left\{ P_A^\alpha (P_B^\beta + P_B^\gamma) + P_B^\alpha (P_A^\beta + P_A^\gamma) \right\} \right.$$

$$\epsilon_{AC} \left\{ P_A^\alpha (P_C^\beta + P_C^\gamma) + P_C^\alpha (P_A^\beta + P_A^\gamma) \right\}$$

$$\left. \epsilon_{BC} \left\{ P_B^\alpha (P_C^\beta + P_C^\gamma) + P_C^\alpha (P_B^\beta + P_B^\gamma) \right\} \right]$$

o.k.



Para la parte magnética, sólo consideramos la subred fcc formada por los sitios  $\beta$ . Figura 2. En esta subred cada sitio  $\beta'$  tiene seis primeros vecinos  $\beta'$  y seis  $\beta''$ ; y lo mismo para la subred  $\beta''$ . Los átomos B sólo son magnéticos cuando ocupan algún sitio de la subred  $\beta$ . Los números de pares primeros vecinos de esta subred vienen dados por

$$\begin{aligned}
 N_{\beta'\beta'}^{IJ} &= \frac{N}{8} z_3 p_I^{\beta'} p_J^{\beta'} \\
 N_{\beta'\beta''}^{IJ} &= \frac{N}{4} z_3 p_I^{\beta'} p_J^{\beta''} \\
 N_{\beta''\beta''}^{IJ} &= \frac{N}{8} z_3 p_I^{\beta''} p_J^{\beta''}
 \end{aligned}
 \quad (I, J = B\uparrow, B\downarrow) \quad 40$$

La contribución magnética a la energía interna viene dada por

$$\begin{aligned}
 U_m &= - \frac{Nz_3}{4} J_1 (p_{B\uparrow}^{\beta'} p_{B\uparrow}^{\beta''} + p_{B\downarrow}^{\beta'} p_{B\downarrow}^{\beta''} - p_{B\uparrow}^{\beta'} p_{B\downarrow}^{\beta''} - p_{B\downarrow}^{\beta'} p_{B\uparrow}^{\beta''}) \\
 &\quad - \frac{Nz_3}{8} J_2 (p_{B\uparrow}^{\beta'} p_{B\uparrow}^{\beta'} + p_{B\downarrow}^{\beta'} p_{B\downarrow}^{\beta'} + p_{B\uparrow}^{\beta''} p_{B\uparrow}^{\beta''} + p_{B\downarrow}^{\beta''} p_{B\downarrow}^{\beta''} \\
 &\quad - 2p_{B\uparrow}^{\beta'} p_{B\downarrow}^{\beta'} - 2p_{B\uparrow}^{\beta''} p_{B\downarrow}^{\beta''})
 \end{aligned}$$

*faltan las contribuciones cuando B está en otras subredes.*

La entropía configuracional de la aleación es

$$S = k \ln \Omega \quad 42$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $\Omega$  es el número de maneras de acomodar átomos en los sitios  $\alpha, \beta', \beta''$  y  $\gamma$ . Este número viene dado por la expresión

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{I=A, B\uparrow, B\downarrow, C} \left[ \left( \frac{1}{2} p_I^\alpha \right)! \left( \frac{1}{8} p_I^{\beta'} \right)! \left( \frac{1}{8} p_I^{\beta''} \right)! \left( \frac{1}{4} p_I^\gamma \right)! \right]} \quad 43$$

Usando la aproximación de Sterling para los factoriales de (43) la entropía queda

$$\begin{aligned}
S = & -\frac{Nk}{2} \left[ p_A^\alpha \ln p_A^\alpha + p_{B\uparrow}^\alpha \ln p_{B\uparrow}^\alpha + p_{B\downarrow}^\alpha \ln p_{B\downarrow}^\alpha + p_C^\alpha \ln p_C^\alpha \right. \\
& + \frac{1}{4} (p_A^{\beta'} \ln p_A^{\beta'} + p_{B\uparrow}^{\beta'} \ln p_{B\uparrow}^{\beta'} + p_{B\downarrow}^{\beta'} \ln p_{B\downarrow}^{\beta'} + p_C^{\beta'} \ln p_C^{\beta'}) + \frac{1}{4} (p_A^{\beta''} \ln p_A^{\beta''} + p_{B\uparrow}^{\beta''} \ln p_{B\uparrow}^{\beta''} \\
& \left. + p_{B\downarrow}^{\beta''} \ln p_{B\downarrow}^{\beta''} + p_C^{\beta''} \ln p_C^{\beta''}) + \frac{1}{2} (p_A^\gamma \ln p_A^\gamma + p_{B\uparrow}^\gamma \ln p_{B\uparrow}^\gamma + p_{B\downarrow}^\gamma \ln p_{B\downarrow}^\gamma + p_C^\gamma \ln p_C^\gamma) \right]
\end{aligned}$$

44

La energía libre de Helmholtz es la suma de la energía interna y del término de la entropía, entonces

$$F = U - TS$$

45

Usando U de (35) y S de (43), escribimos F/N como

$$\begin{aligned}
f \equiv F/N = & u - Ts + \lambda_1 (1 - p_A^\alpha - p_{B\uparrow}^\alpha - p_{B\downarrow}^\alpha - p_C^\alpha) + \lambda_2 (1 - p_A^\beta - p_{B\uparrow}^\beta - p_{B\downarrow}^\beta - p_C^\beta) \\
& + \lambda_3 (1 - p_A^{\beta'} - p_{B\uparrow}^{\beta'} - p_{B\downarrow}^{\beta'} - p_C^{\beta'}) + \lambda_4 (1 - p_A^{\beta''} - p_{B\uparrow}^{\beta''} - p_{B\downarrow}^{\beta''} - p_C^{\beta''}) + \lambda_5 (x_A - \frac{1}{2}p_A^\alpha - \frac{1}{8}p_A^{\beta'} - \frac{1}{8}p_A^{\beta''} - \frac{1}{4}p_A^\gamma) \\
& + \lambda_6 (x_B - \frac{1}{2}p_{B\uparrow}^\alpha - \frac{1}{2}p_{B\downarrow}^\alpha - \frac{1}{8}p_{B\uparrow}^{\beta'} - \frac{1}{8}p_{B\downarrow}^{\beta'} - \frac{1}{8}p_{B\uparrow}^{\beta''} - \frac{1}{8}p_{B\downarrow}^{\beta''} - \frac{1}{4}p_{B\uparrow}^\gamma - \frac{1}{4}p_{B\downarrow}^\gamma) \\
& + \lambda_7 (x_C - \frac{1}{2}p_C^\alpha - \frac{1}{8}p_C^{\beta'} - \frac{1}{8}p_C^{\beta''} - \frac{1}{4}p_C^\gamma)
\end{aligned} \tag{46}$$

Los multiplicadores de Lagrange  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$  y  $\lambda_7$  se usan para tomar en cuenta las condiciones de normalización (30) y las concentraciones (31).

Los valores de equilibrio de las probabilidades se encuentran minimizando la energía libre de Helmholtz (46); esto es

$$\frac{\partial F}{\partial p_I} = 0 \quad (I=A, B\uparrow, B\downarrow, C; v=\alpha, \beta', \beta'', \gamma) \tag{47}$$

Las probabilidades las podemos escribir como:



$$\begin{array}{cccc}
p_A^\alpha = \hat{p}_A^\alpha x_1 x_5 & p_A^{\beta'} = \hat{p}_A^{\beta'} x_2 x_5 & p_A^{\beta''} = \hat{p}_A^{\beta''} x_3 x_5 & p_A^\gamma = \hat{p}_A^\gamma x_4 x_5 \\
p_{B\uparrow}^\alpha = \hat{p}_{B\uparrow}^\alpha x_1 x_6 & p_{B\uparrow}^{\beta'} = \hat{p}_{B\uparrow}^{\beta'} x_2 x_6 & p_{B\uparrow}^{\beta''} = \hat{p}_{B\uparrow}^{\beta''} x_3 x_6 & p_{B\uparrow}^\gamma = \hat{p}_{B\uparrow}^\gamma x_4 x_6 \\
p_{B\downarrow}^\alpha = \hat{p}_{B\downarrow}^\alpha x_1 x_6 & p_{B\downarrow}^{\beta'} = \hat{p}_{B\downarrow}^{\beta'} x_2 x_6 & p_{B\downarrow}^{\beta''} = \hat{p}_{B\downarrow}^{\beta''} x_3 x_6 & p_{B\downarrow}^\gamma = \hat{p}_{B\downarrow}^\gamma x_4 x_6 \\
p_C^\alpha = \hat{p}_C^\alpha x_1 x_7 & p_C^{\beta'} = \hat{p}_C^{\beta'} x_2 x_7 & p_C^{\beta''} = \hat{p}_C^{\beta''} x_3 x_7 & p_C^\gamma = \hat{p}_C^\gamma x_4 x_7
\end{array}$$

48

donde

$$\begin{array}{ccc}
x_i = \exp[2\lambda_i/kT] & ; & x_j = \exp[\lambda_j/kT] \\
i=1, 2, 3, 4 & & j=5, 6, 7
\end{array}$$

El sistema de ecuaciones de los multiplicadores de Lagrange que hay que resolver es

$$x_1 = 1/(\hat{p}_A^\alpha x_5 + (\hat{p}_{B\uparrow}^\alpha + \hat{p}_{B\downarrow}^\alpha) x_6 + \hat{p}_C^\alpha x_7)$$

$$x_2 = 1/(\hat{p}_A^{\beta'} x_5 + (\hat{p}_{B\uparrow}^{\beta'} + \hat{p}_{B\downarrow}^{\beta'}) x_6 + \hat{p}_C^{\beta'} x_7)$$

$$x_3 = 1/(\hat{p}_A^{\beta''} x_5 + (\hat{p}_{B\uparrow}^{\beta''} + \hat{p}_{B\downarrow}^{\beta''}) x_6 + \hat{p}_C^{\beta''} x_7)$$

49

$$x_4 = 1/(\hat{p}_A^\gamma x_5 + (p_{B\uparrow}^\gamma + p_{B\downarrow}^\gamma) x_6 + \hat{p}_C^\gamma x_7)$$

$$x_5 = 8x_A/(4\hat{p}_A^\alpha x_1 + \hat{p}_A^{\beta'} x_2 + \hat{p}_A^{\beta''} x_3 + 2\hat{p}_A^\gamma x_4)$$

$$x_6 = 8x_B/(4(\hat{p}_{B\uparrow}^\alpha + \hat{p}_{B\downarrow}^\alpha) x_1 + (\hat{p}_{B\uparrow}^{\beta'} + \hat{p}_{B\downarrow}^{\beta'}) x_2 + (\hat{p}_{B\uparrow}^{\beta''} + \hat{p}_{B\downarrow}^{\beta''}) x_3 + 2(\hat{p}_{B\uparrow}^\gamma + \hat{p}_{B\downarrow}^\gamma) x_4)$$

$$x_7 = 8x_C/(4\hat{p}_C^\alpha x_1 + \hat{p}_C^{\beta'} x_2 + \hat{p}_C^{\beta''} x_3 + 2\hat{p}_C^\gamma x_4)$$

que se obtienen usando (30) y (31).

Si no tomamos en cuenta el magnetismo, unicamente son necesarias nueve probabilidades de ocupación  $p_I^\gamma$  ( $I=A,B,C$ ;  $\gamma=\alpha,\beta,\gamma$ ) para describir el orden químico en la aleación. La relación

entre las probabilidades de la aleación magnética y la aleación no magnética es

$$\begin{aligned}
 p_A^\alpha &= p_{A^-}^\alpha & p_A^\beta &= (p_{A^+}^{\beta'} + p_{A^-}^{\beta''})/2 & p_A^\gamma &= p_A^\gamma \\
 p_{B\uparrow}^\alpha &= p_{B\uparrow}^\alpha + p_{B\downarrow}^\alpha & p_B^\beta &= (p_{B\uparrow}^{\beta'} + p_{B\downarrow}^{\beta'} + p_{B\uparrow}^{\beta''} + p_{B\downarrow}^{\beta''})/2 & p_B^\gamma &= p_{B\uparrow}^\gamma + p_{B\downarrow}^\gamma \\
 p_C^\alpha &= p_C^\alpha & p_C^\beta &= (p_C^{\beta'} + p_C^{\beta''})/2 & p_C^\gamma &= p_C^\gamma
 \end{aligned}$$

Se usan entonces tres condiciones de normalización

$$p_A^v + p_B^v + p_C^v = 1 \quad v = \alpha, \beta, \gamma \quad 50$$

Las concentraciones para este caso son

$$\begin{aligned}
 x_A &= \frac{1}{2} p_A^\alpha + \frac{1}{4} p_A^\beta + \frac{1}{4} p_A^\gamma \\
 x_B &= \frac{1}{2} p_B^\alpha + \frac{1}{4} p_B^\beta + \frac{1}{4} p_B^\gamma \\
 x_C &= \frac{1}{2} p_C^\alpha + \frac{1}{4} p_C^\beta + \frac{1}{4} p_C^\gamma
 \end{aligned} \quad 51$$

Los parámetros de orden magnético son iguales a cero y los de orden químico vienen dados por las expresiones (34). Los números de pares entre átomos primeros vecinos (36) y segundos vecinos (37) vienen dados por

$$\begin{aligned}
 N_{\alpha\beta}^{IJ} &= \frac{Nz_1}{4} p_I^\alpha p_J^\beta \\
 N_{\alpha\gamma}^{IJ} &= \frac{Nz_1}{4} p_I^\alpha p_J^\gamma
 \end{aligned} \quad (I, J = A, B, C) \quad 52$$

y

$$N_{\alpha\alpha}^{IJ} = \frac{Nz_2}{4} p_I^\alpha p_J^\alpha \quad (I, J=A, B, C)$$

53

$$N_{\beta\gamma}^{IJ} = \frac{Nz_2}{4} p_I^\beta p_J^\gamma$$

respectivamente.

La energía interna, para pares de átomos primeros vecinos, con estas expresiones queda como

$$\begin{aligned} U_1 = & \frac{Nz_1}{4} \left[ \epsilon_{AA} (p_A^\alpha p_A^\beta + p_A^\alpha p_A^\gamma) + \epsilon_{BB} (p_B^\alpha p_B^\beta + p_B^\alpha p_B^\gamma) \right. \\ & + \epsilon_{CC} (p_C^\alpha p_C^\beta + p_C^\alpha p_C^\gamma) + \epsilon_{AB} (p_A^\alpha p_B^\beta + p_B^\alpha p_A^\beta + p_A^\alpha p_B^\gamma + p_B^\alpha p_A^\gamma) \\ & \left. + \epsilon_{AC} (p_A^\alpha p_C^\beta + p_C^\alpha p_A^\beta + p_A^\alpha p_C^\gamma + p_C^\alpha p_A^\gamma) + \epsilon_{BC} (p_B^\alpha p_C^\beta + p_C^\alpha p_B^\beta + p_B^\alpha p_C^\gamma + p_C^\alpha p_B^\gamma) \right] \end{aligned}$$

54

La de segundos vecinos es:

$$\begin{aligned} U_2 = & \frac{Nz_2}{4} \left[ U_{AA} (p_A^\alpha p_A^\alpha + p_A^\beta p_A^\gamma) + U_{BB} (p_B^\alpha p_B^\alpha + p_B^\beta p_B^\gamma) \right. \\ & + U_{CC} (p_C^\alpha p_C^\alpha + p_C^\beta p_C^\gamma) + U_{AB} (2p_A^\alpha p_B^\alpha + p_A^\beta p_B^\gamma + p_B^\beta p_A^\gamma) \\ & \left. + U_{AC} (2p_A^\alpha p_C^\alpha + p_A^\beta p_C^\gamma + p_C^\beta p_A^\gamma) + U_{BC} (2p_B^\alpha p_C^\alpha + p_B^\beta p_C^\gamma + p_C^\beta p_B^\gamma) \right] \end{aligned}$$

55

La entropía (44) se reduce a

$$\begin{aligned} S = & - \frac{Nk}{2} \left[ p_A^\alpha \ln p_A^\alpha + p_B^\alpha \ln p_B^\alpha + p_C^\alpha \ln p_C^\alpha \right. \\ & + \frac{1}{2} (p_A^\beta \ln p_A^\beta + p_B^\beta \ln p_B^\beta + p_C^\beta \ln p_C^\beta) \\ & \left. + \frac{1}{2} (p_A^\gamma \ln p_A^\gamma + p_B^\gamma \ln p_B^\gamma + p_C^\gamma \ln p_C^\gamma) \right] \end{aligned}$$

Finalmente, la energía libre de Helmholtz por átomo  $F/N$ , para el caso paramagnético la escribimos como:

$$\begin{aligned}
f \equiv F/N &= u - Ts + \lambda_1 (1 - p_A^\alpha - p_B^\alpha - p_C^\alpha) + \lambda_2 (1 - p_A^\beta - p_B^\beta - p_C^\beta) \\
&+ \lambda_3 (1 - p_A^\gamma - p_B^\gamma - p_C^\gamma) + \lambda_4 (x_A - \frac{1}{2} p_A^\alpha - \frac{1}{4} p_A^\beta - \frac{1}{4} p_A^\gamma) + \lambda_5 (x_B - \frac{1}{2} p_B^\alpha - \frac{1}{4} p_B^\beta - \frac{1}{4} p_B^\gamma) \\
&+ \lambda_6 (x_C - \frac{1}{2} p_C^\alpha - \frac{1}{4} p_C^\beta - \frac{1}{4} p_C^\gamma)
\end{aligned}$$

donde  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5$  y  $\lambda_6$  son los multiplicadores de Lagrange usados para tomar en cuenta las condiciones de normalización (50) y las concentraciones (51).

La derivada parcial de la energía libre con respecto a las probabilidades igualadas a cero, nos permite encontrar las probabilidades que minimizan esta energía; esto es

$$\frac{\partial f}{\partial p_I^\nu} = 0 \quad (I=A, B, C; \quad \nu=\alpha, \beta, \gamma) \quad 58$$

El sistema de ecuaciones de las probabilidades se puede escribir como

$$\begin{aligned}
p_A^\alpha &= \hat{p}_A^\alpha x_1 x_2 & p_A^\beta &= \hat{p}_A^\beta x_2 x_4 & p_A^\gamma &= \hat{p}_A^\gamma x_3 x_4 \\
p_B^\alpha &= \hat{p}_B^\alpha x_1 x_5 & p_B^\beta &= \hat{p}_B^\beta x_2 x_5 & p_B^\gamma &= \hat{p}_B^\gamma x_3 x_5 \\
p_C^\alpha &= \hat{p}_C^\alpha x_1 x_6 & p_C^\beta &= \hat{p}_C^\beta x_2 x_6 & p_C^\gamma &= \hat{p}_C^\gamma x_3 x_6
\end{aligned} \quad 59$$

Para los multiplicadores de Lagrange, se resuelve el sistema de ecuaciones encontrado usando las expresiones (50) y (51)

Se usa ahora el NIM, explicado en la parte II para calcular la solución del sistema de ecuaciones (48) y (49). Con las probabilidades de equilibrio, calculamos los parámetros de orden químico (32) y magnético (33) para el caso magnético. Para el caso paramagnético usamos las expresiones (34). Estos parámetros se grafican como función de  $kT$ , para diferentes valores de parámetros de interacción  $\epsilon_{ij}$  y  $U_{ij}$ . Las interacciones entre



átomos primeros y segundos vecinos de la misma especie son iguales a cero para todos los casos; esto es,  $\epsilon_{ii} = U_{ii} = 0$  ( $i=A,B,C$ ).

En la figura 3 se muestra la gráfica de los parámetros de orden vs.  $kT$ . Los valores de los parámetros de interacción usados son.  $\epsilon_{AB} = -7$ ,  $\epsilon_{AC} = -4$  y  $\epsilon_{BC} = -9$  para primeros vecinos. Para segundos vecinos se usaron  $U_{AB} = -5.5$ ,  $U_{AC} = -3.5$  y  $U_{BC} = -7.5$ . Las concentraciones son  $x_A = 0.4$  y  $x_B = 0.3$ . Los parámetros de interacción magnética son  $J_1 = -0.35$  y  $J_2 = 0.32$ .

En otra región del espacio de parámetros de interacción existe otra transición además de la anterior. Por ejemplo, con  $\epsilon_{AB} = -0.5$ ,  $\epsilon_{AC} = -1$  y  $\epsilon_{BC} = -0.5$ , para primeros vecinos y  $U_{AB} = U_{AC} = 0$  y  $U_{BC} = -0.5$  para segundos vecinos, la temperatura de transición entre átomos B en la subred  $\beta$  y  $\gamma$  viene dada por la expresión (11)

$$kT_{BC} = \frac{3}{2} (U_{BB} + U_{CC} - 2U_{BC}) \quad 60$$

Los parámetros de interacción magnética usados son  $J_1 = -0.1$  y  $J_2 = 0.12$ . En la figura 4, se observa claramente la transición para las concentraciones  $x_A = 0.498$  y  $x_B = 0.248$ . En las figuras 5 y 6 se grafican los parámetros de orden para el mismo caso anterior, pero con  $\epsilon_{AB} = -3$  y  $\epsilon_{AC} = -4$ , respectivamente.

En todos los casos, los parámetros magnéticos son iguales. Si la aleación es magnética, entonces  $\xi_1 = -\xi_2$ .

## CONCLUSIONES.

Este trabajo, en la primera parte, presenta una introducción sencilla a la interpretación de diagramas de fases de sistemas ternarios. Generalmente, es más conveniente usar secciones isotérmicas del diagrama de fases tridimensional. La presión que se usa es la presión atmosférica. Las variables que se consideran para la construcción de secciones isotérmicas son, entonces, la temperatura, composición  $x$  y composición  $y$ . Las secciones isotérmicas se representan sobre un triángulo equilátero, llamado Triángulo de Gibbs, donde los vértices representan los componentes puros y las composiciones binarias son representadas por los lados del triángulo. La composición ternaria se representa como un punto dentro del área del triángulo.

El cálculo de diagramas de fases de sistemas ternarios se hace empleando el Método de Variación de Cúmulos (CVM) y el Método de Iteración Natural (NIM). El CVM es un método que engloba una jerarquía de aproximaciones, y su principal esfuerzo es empleado en resolver ecuaciones simultáneas resultantes de la minimización de la energía libre con respecto a las variables de distribución. El NIM es una técnica que se utiliza en la solución de estos sistemas de ecuaciones y tiene la ventaja de que, independientemente de los valores iniciales, siempre converge.

El potencial químico juega un papel importante en el NIM. Se calculó un diagrama de miscibilidad de un sistema ternario segregante. Estos diagramas se construyen calculando las líneas de unión (tie-lines). Para diagramas de miscibilidad no es necesario considerar subredes, pues todos los puntos de la red son estadísticamente equivalentes. La aproximación usada para el cálculo de estos diagramas es la aproximación de pares.

Para calcular diagramas de fases de sistemas ordenantes, conviene usar la aproximación de tetrahedros del CUM; pues esta

aproximación de diagramas de fases cualitativamente correctos. Para tratar fases ordenantes es necesario introducir subredes.

El estudio de las aleaciones ternarias Heusler es importante, pues el orden magnético está íntimamente relacionado con el orden químico. Las aleaciones  $Pd_2MnX$ , donde X puede ser In, Sn o Sb, pertenecen a esta clase de aleaciones.

Estudios de difracción en estas aleaciones indican que los momentos magnéticos están confinados en los átomos de Mn. Estos átomos, además están altamente ordenados formando una red fcc. Basados en estos resultados, se hizo un estudio de campo medio, con contribuciones a la energía interna de interacciones químicas entre átomos primeros y segundos vecinos. Las interacciones magnéticas son entre átomos primeros vecinos magnéticos. La aproximación usada en la entropía fué la aproximación de sitios. Se presentan resultados de los parámetros de largo alcance químicos y magnéticos. Si la aleación es antiferromagnética, los dos parámetros de orden magnético son positivos e iguales. En el caso de ferromagnetismo, tienen el signo cambiado. La definición de los parámetros de orden químico, dificulta el cálculo de las temperaturas de transición. Un nuevo conjunto de parámetros propuesto, no presentado aquí, permite calcular en forma analítica estas temperaturas.

TABLA 1

Categoría	$\epsilon_{12} \geq \epsilon_{23} \geq \epsilon_{31}$	relaciones
IA	- - -	$L < 0$
IB	- - -	$L > 0$
II A	+ - -	$\epsilon_{12} > \epsilon_{23} - \epsilon_{31}$
II B	+ - -	$\epsilon_{12} < \epsilon_{23} - \epsilon_{31}$
III A	+ + -	$\epsilon_{12} > \epsilon_{23} - \epsilon_{31}$
III B	+ + -	$\epsilon_{12} < \epsilon_{23} - \epsilon_{31}$
IVA	+ + +	$\epsilon_{12} > \epsilon_{23} - \epsilon_{31}$
IVB	+ + +	$\epsilon_{12} < \epsilon_{23} - \epsilon_{31}$

TABLA 2

Subredes (S.C.)	I	II	III	IV
Estado desordenado	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
Orden $A_3 B^f$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$
Orden A B	$\alpha$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$



## SISTEMAS TERNARIOS DE ALEACIONES.

### FIGURAS.

- 1.- Triángulo de Gibbs con el punto P representando una composición ternaria.
- 2.- Composiciones  $P=20\%A+70\%B+10\%C$ ,  $R=30\%A+40\%B+30\%C$ ,  $S=80\%A+10\%B+10\%C$  y  $T=60\%A+40\%B$  mostradas en el Triángulo de Gibbs.
- 3.- Composición  $P=35\%A+40\%B+25\%C$ , resultante de mezclar una parte de  $S=20\%A+70\%B+10\%C$  y tres partes de  $L=40\%A+30\%B+30\%C$ . La composición P se halla en un punto sobre la línea que une S y L.
- 4.- Diagrama de temperatura-composición (TXY) de un sistema ternario isomorfo.
- 5.- Secciones isotérmicas ( $T_1$   $T_2$   $T_3$ ) del diagrama espacial. En cada una de ellas se muestra la región de dos fases L+a y las regiones de una fase L y a.
- 6.- Líneas isotermas empleadas para delinear la superficie de liquidus de la figura 4, proyectadas en un plano.
- 7.- El punto P representa la mezcla de tres aleaciones de un sistema ternario. La composición de la mezcla estará dentro del triángulo formado al unir los tres puntos de composición original con líneas rectas.

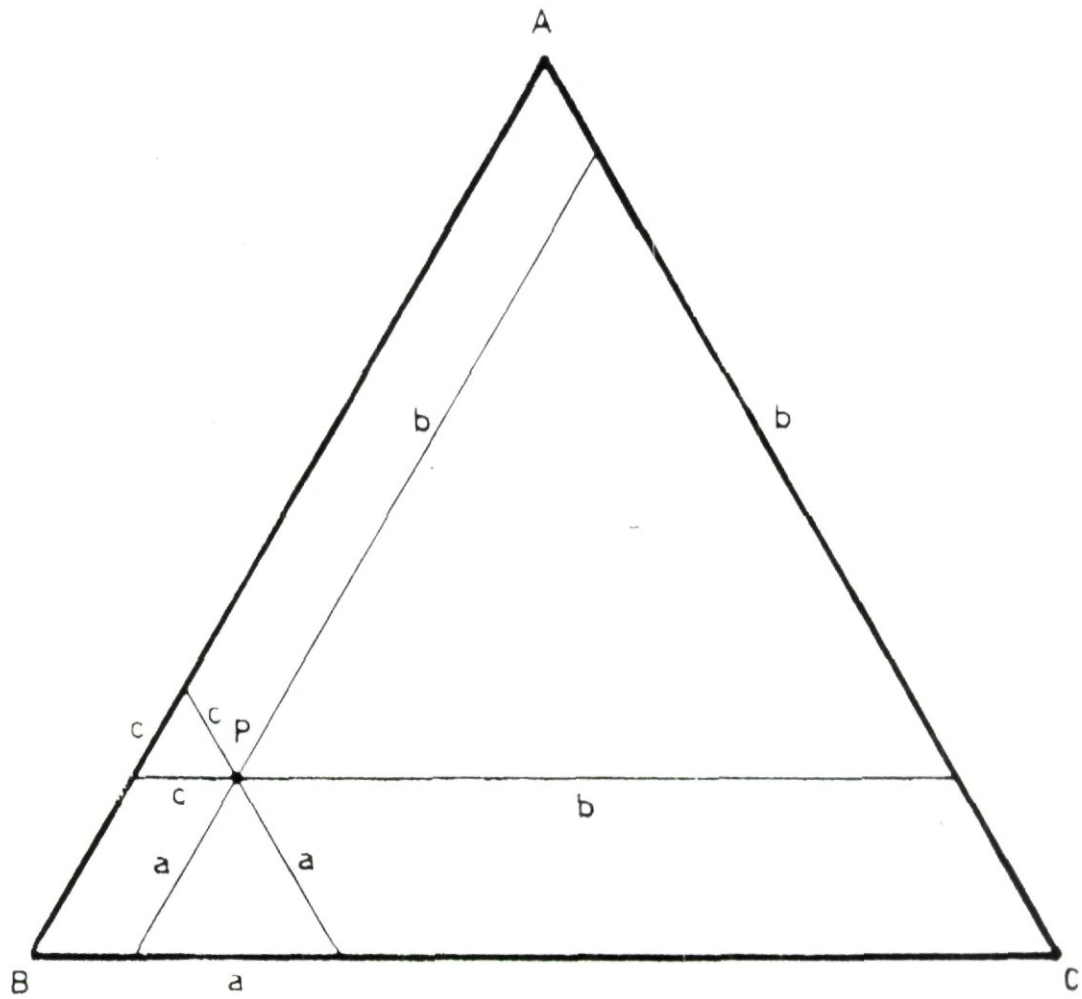


FIGURA 1

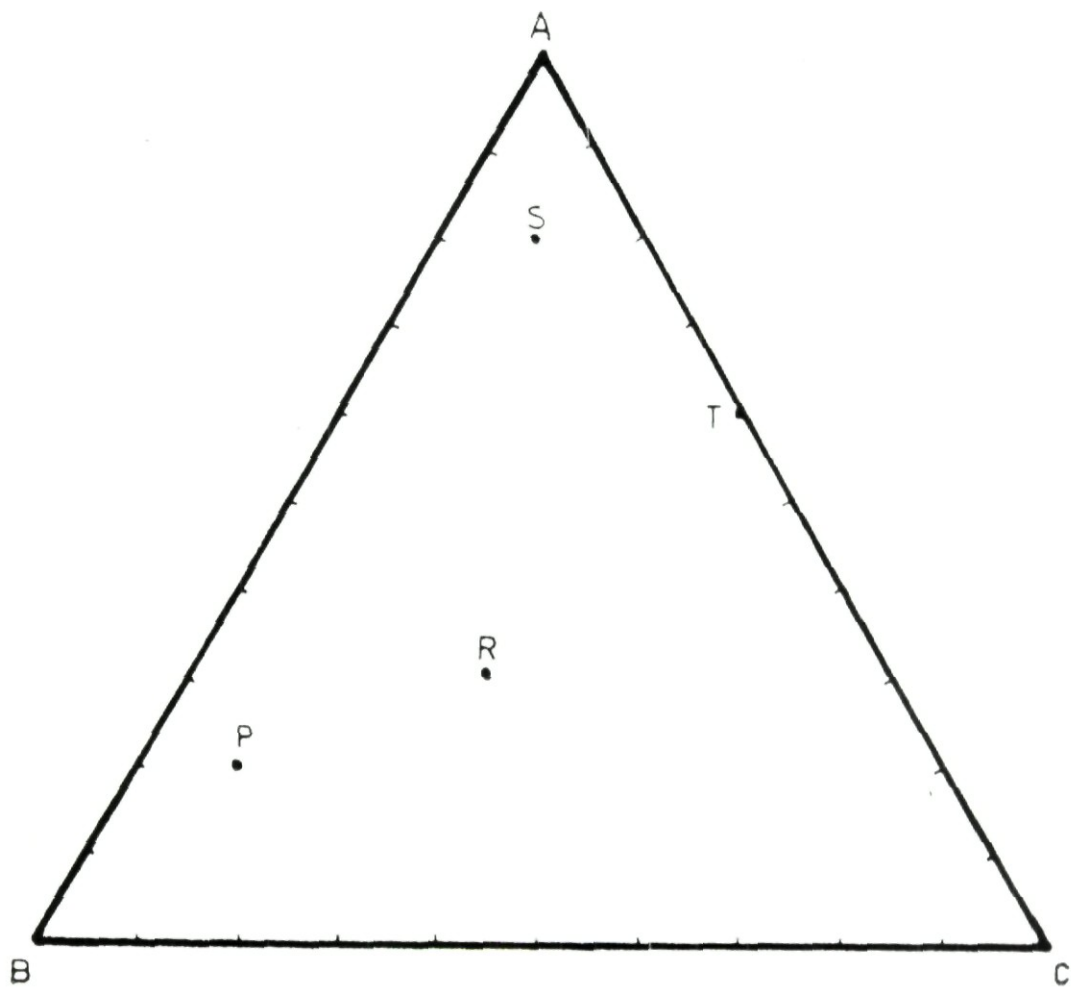


FIGURA 2.

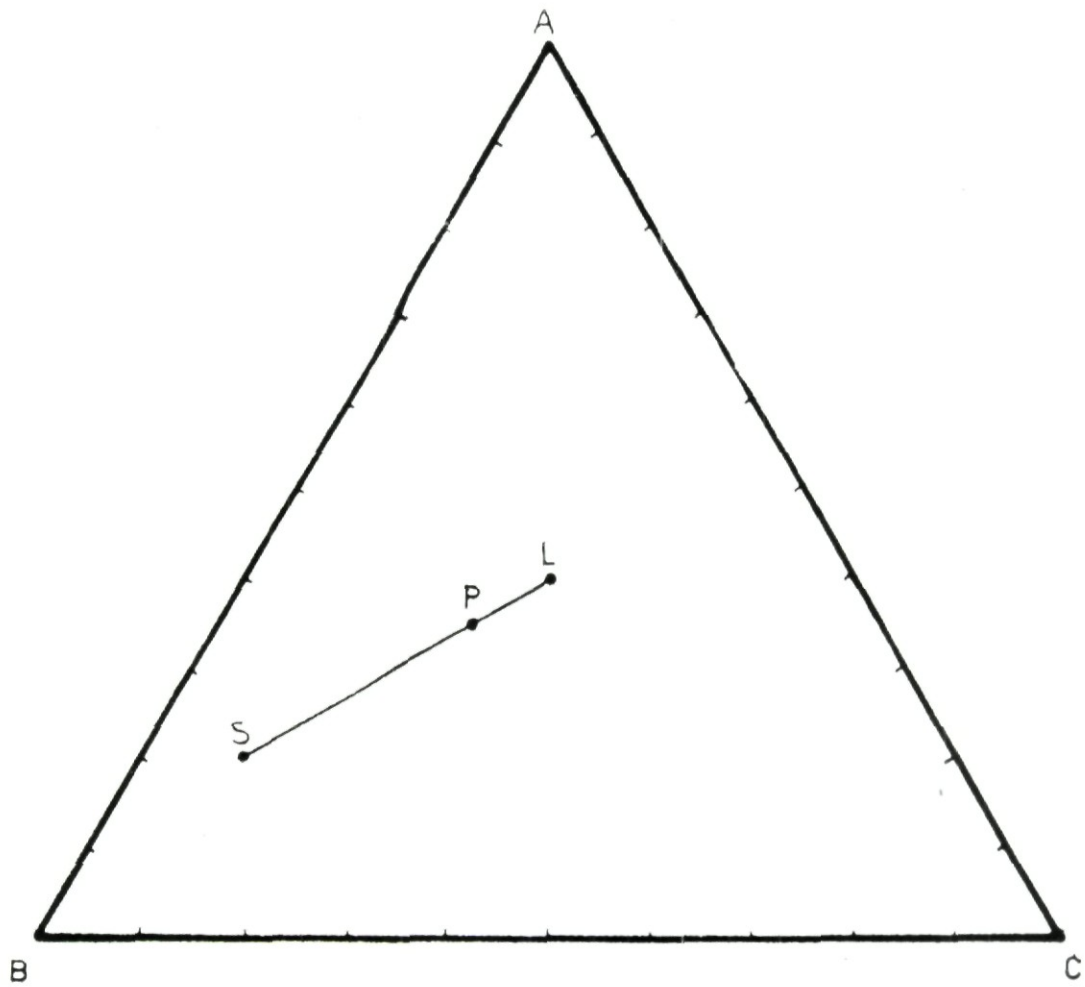


FIGURA 3.



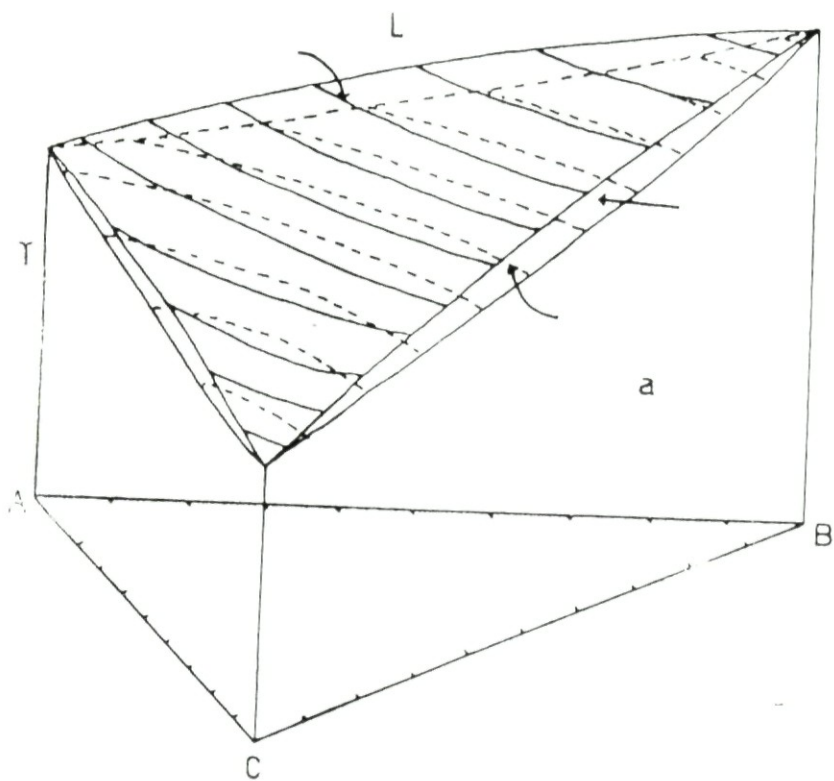


FIGURA 4.

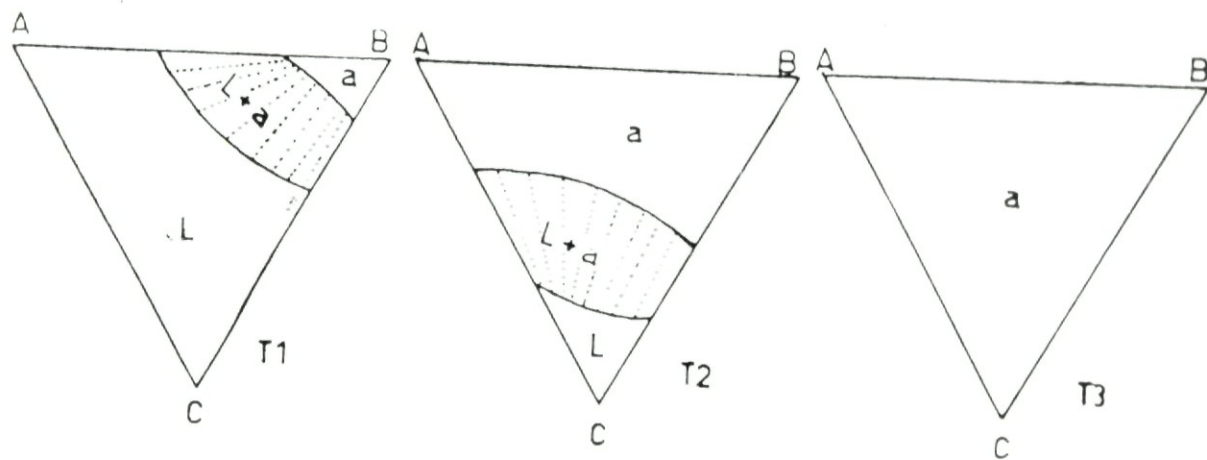


FIGURA 5.

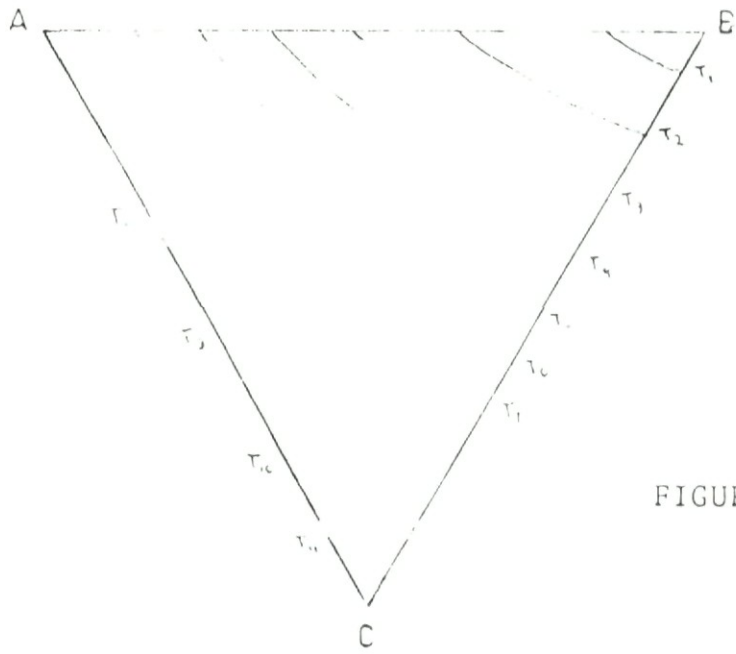
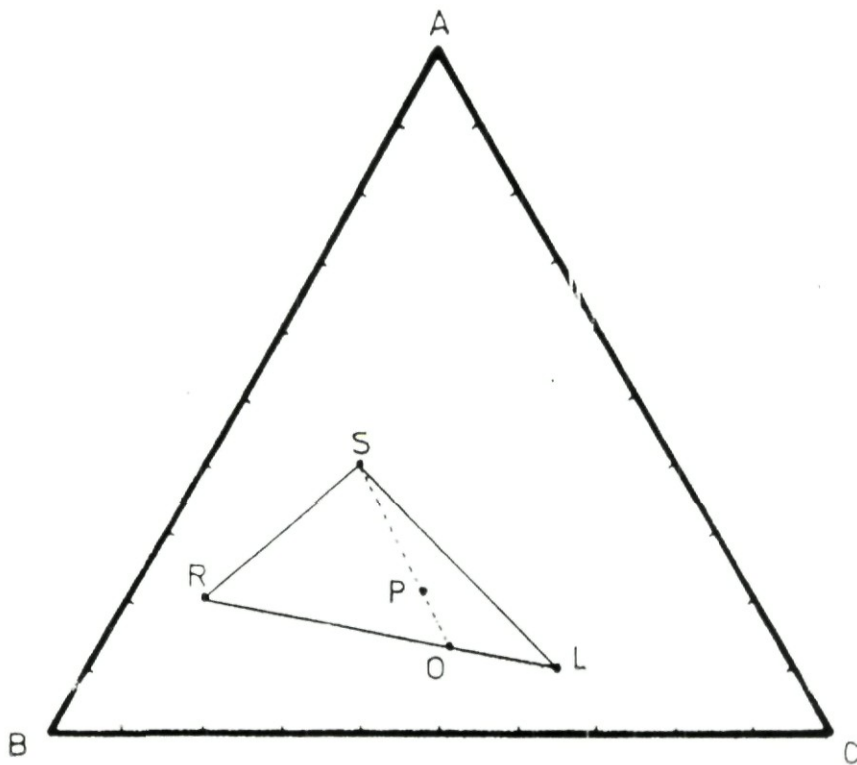


FIGURA 6.



FIGURA

CALCULO DE DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS TERNARIOS.  
FIGURAS.

- 1.- Diagrama esquemático de la iteración usada en el método de Iteración Natural (NIM), para calcular las probabilidades.
- 2.- Grafica del valor de equilibrio del gran potencial contra  $\mu_2$ .
- 3.- Existen dos conjuntos de valores ( $x_i$ ) que corresponden al equilibrio. Cada conjunto es un extremo de la línea de unión (tie-line).
- 4.- Diagrama de fases de un sistema ternario. La línea de unión B es la que se muestra en la figura 3.
- 5.- Diagrama de potencial químico correspondiente al diagrama de composición de la figura 4.
- 6.- Red fcc dividida en cuatro subredes cúbicas simples.
- 7.- Sección isotérmica de un sistema ternario ordenante-segregante. A-B es segregante y B-C y A-C son ordenantes. El símbolo D es para A y B que se espera que estén distribuidas al azar en las fases ordenadas L10 y L12. El diagrama de potenciales químicos corresponde al diagrama de composición.

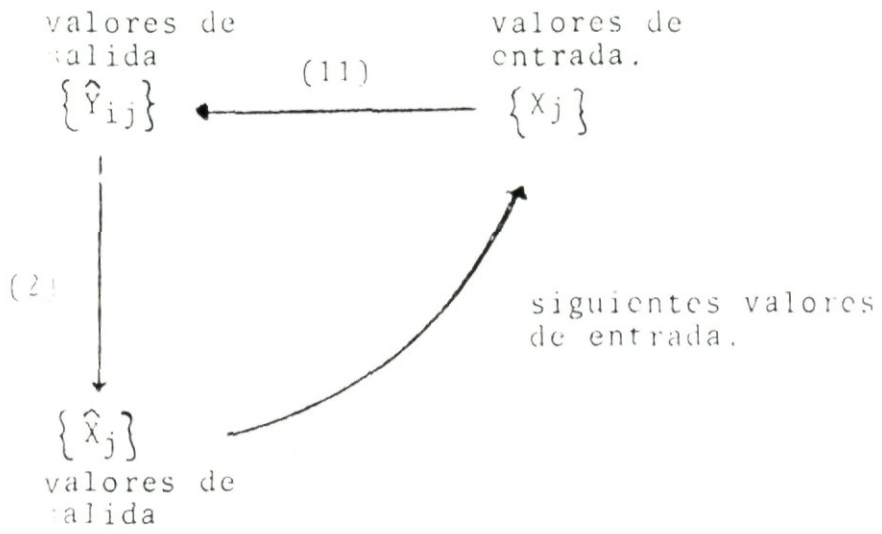


FIGURA 1.

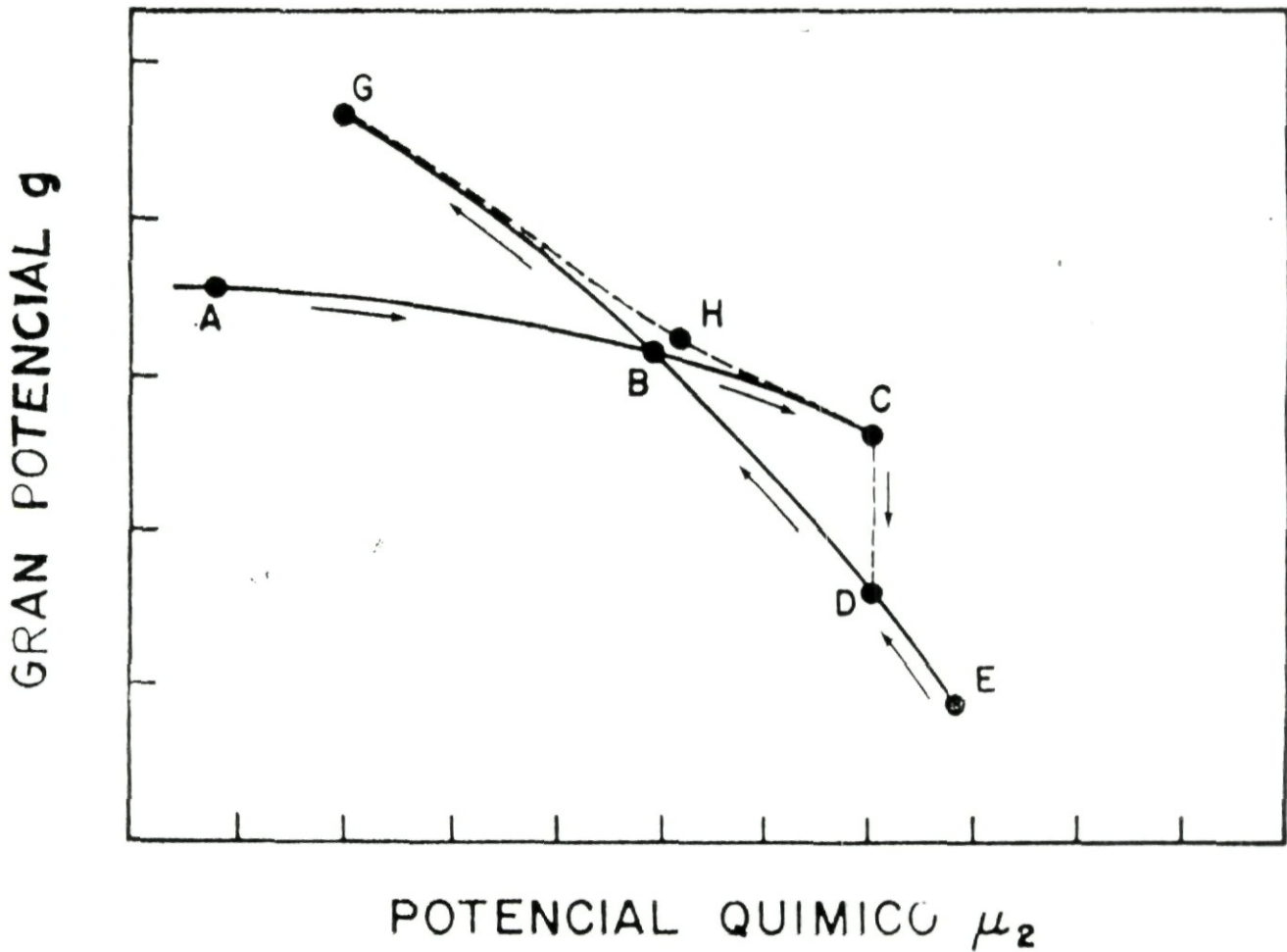


FIGURA 2.



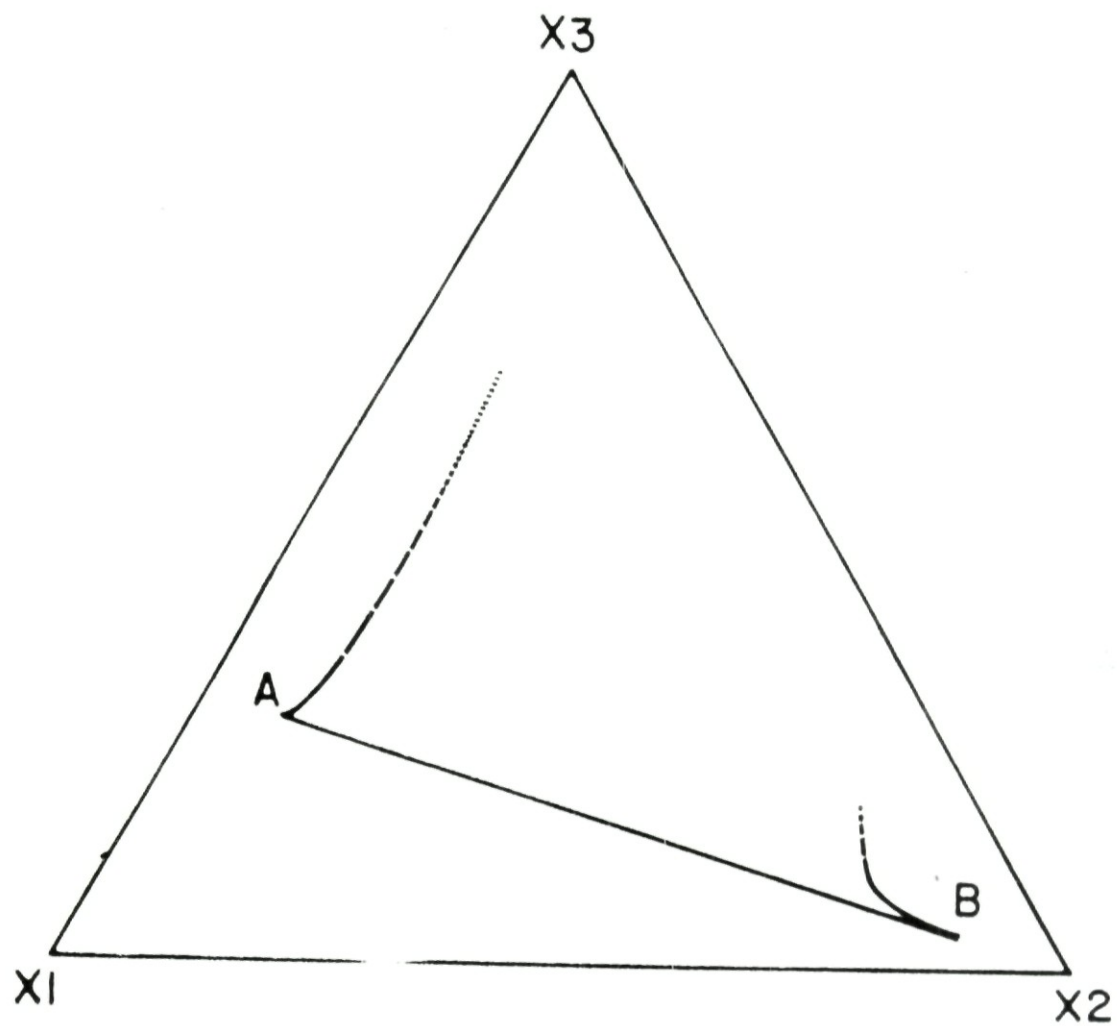


FIGURA 3.

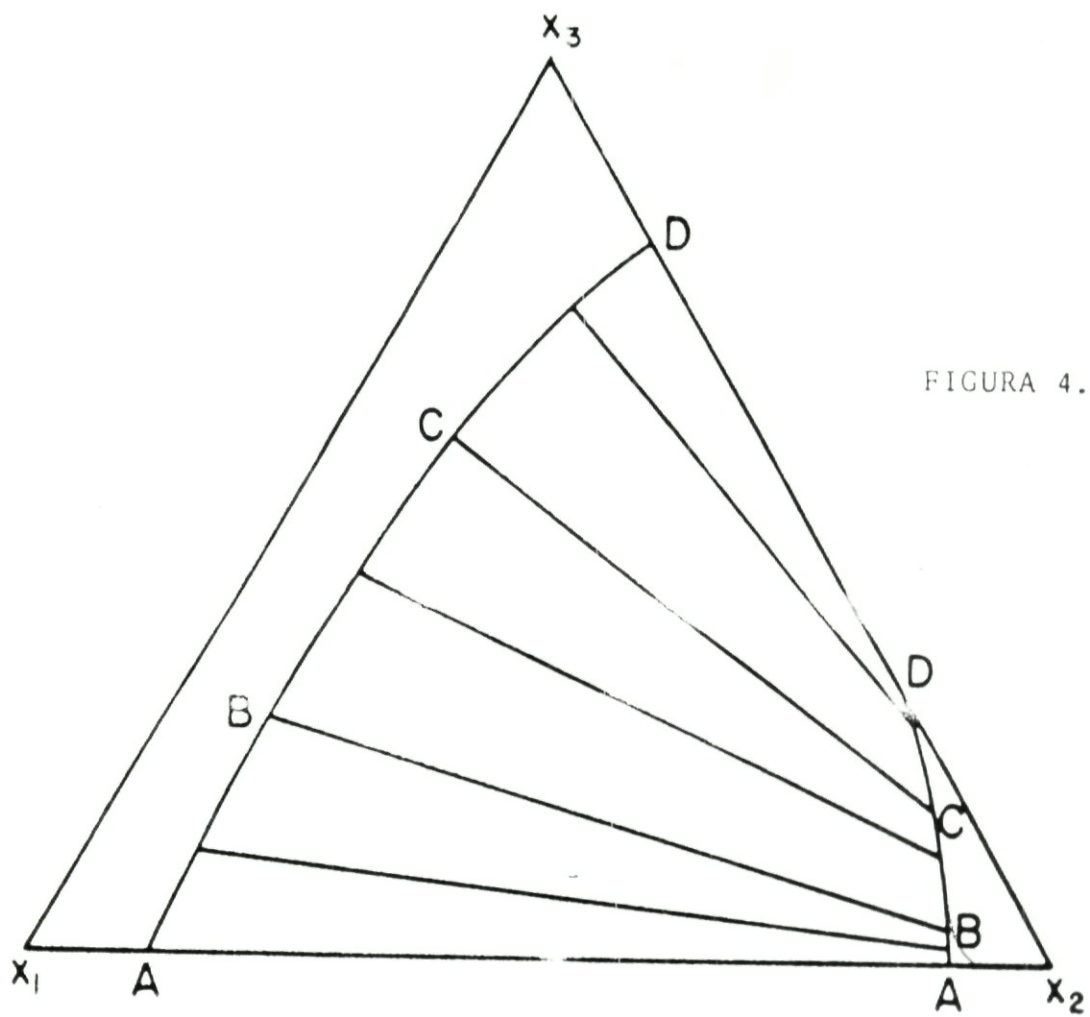


FIGURA 4.

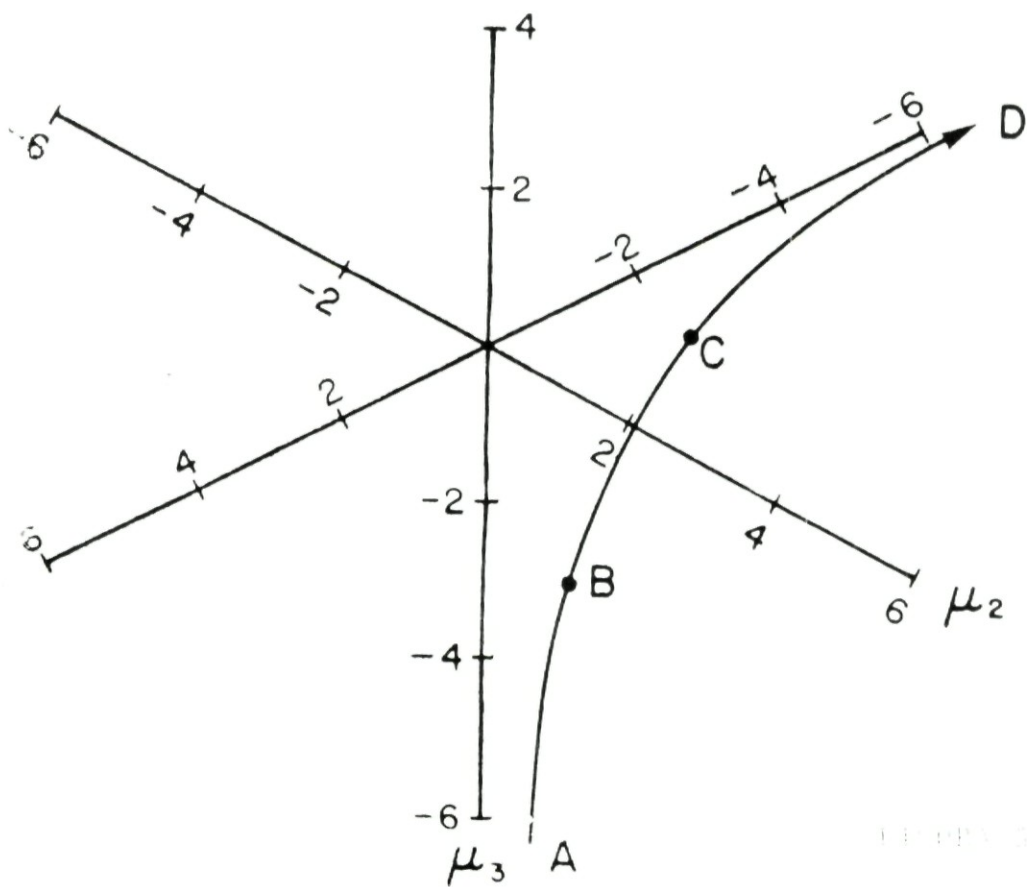


FIGURA 5.

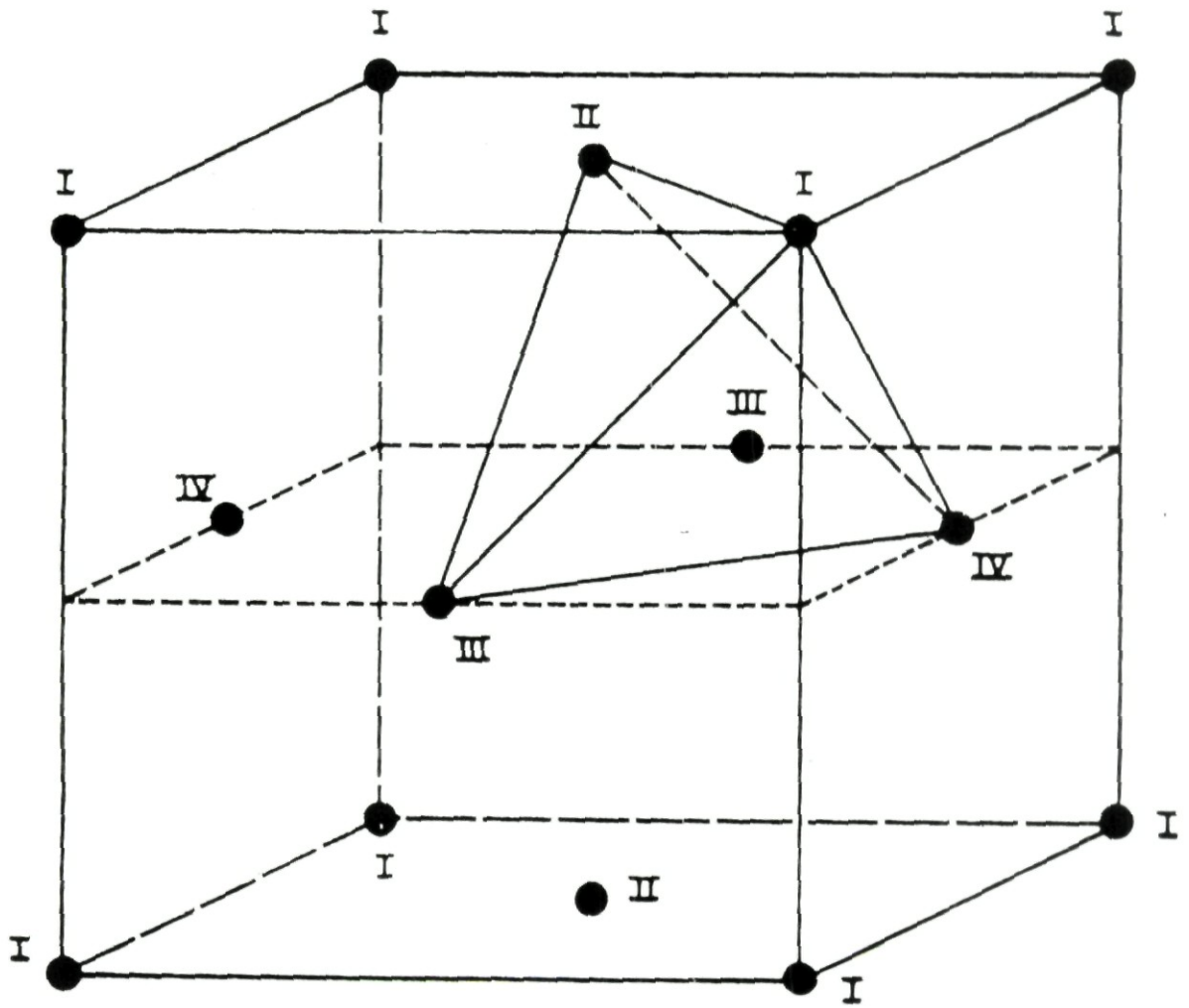


FIGURA 6.

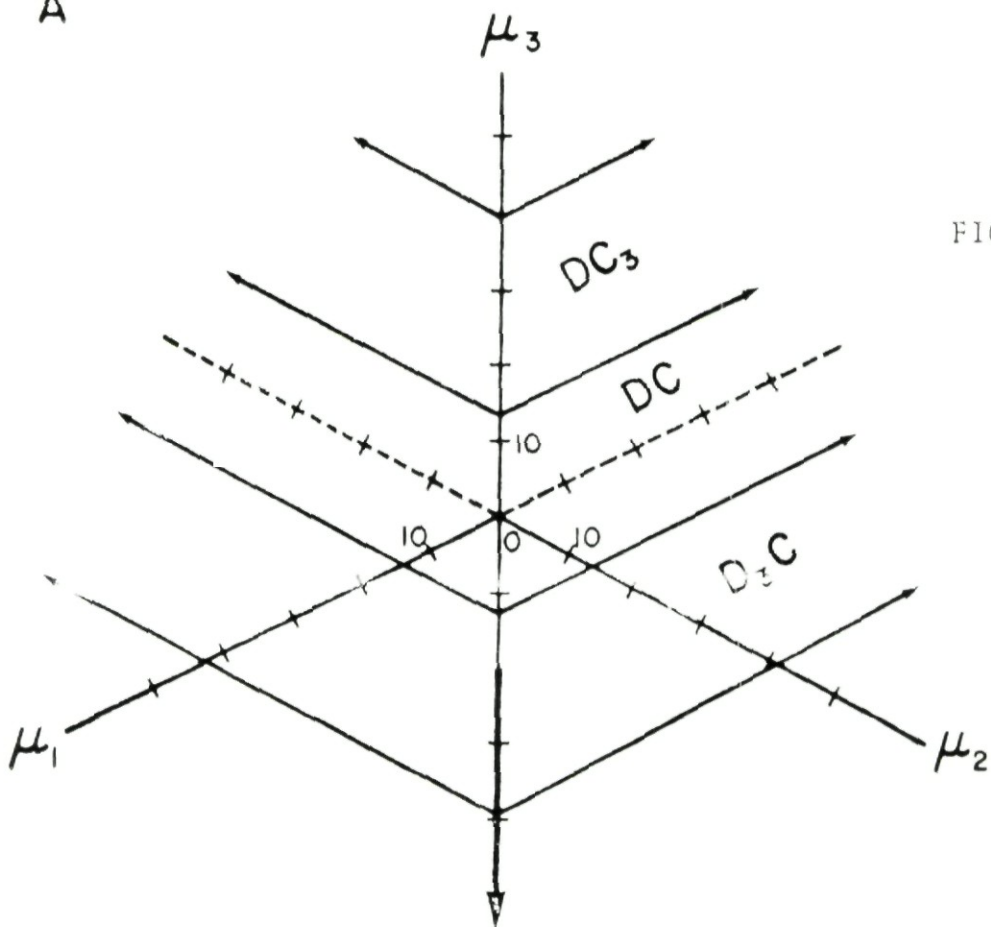
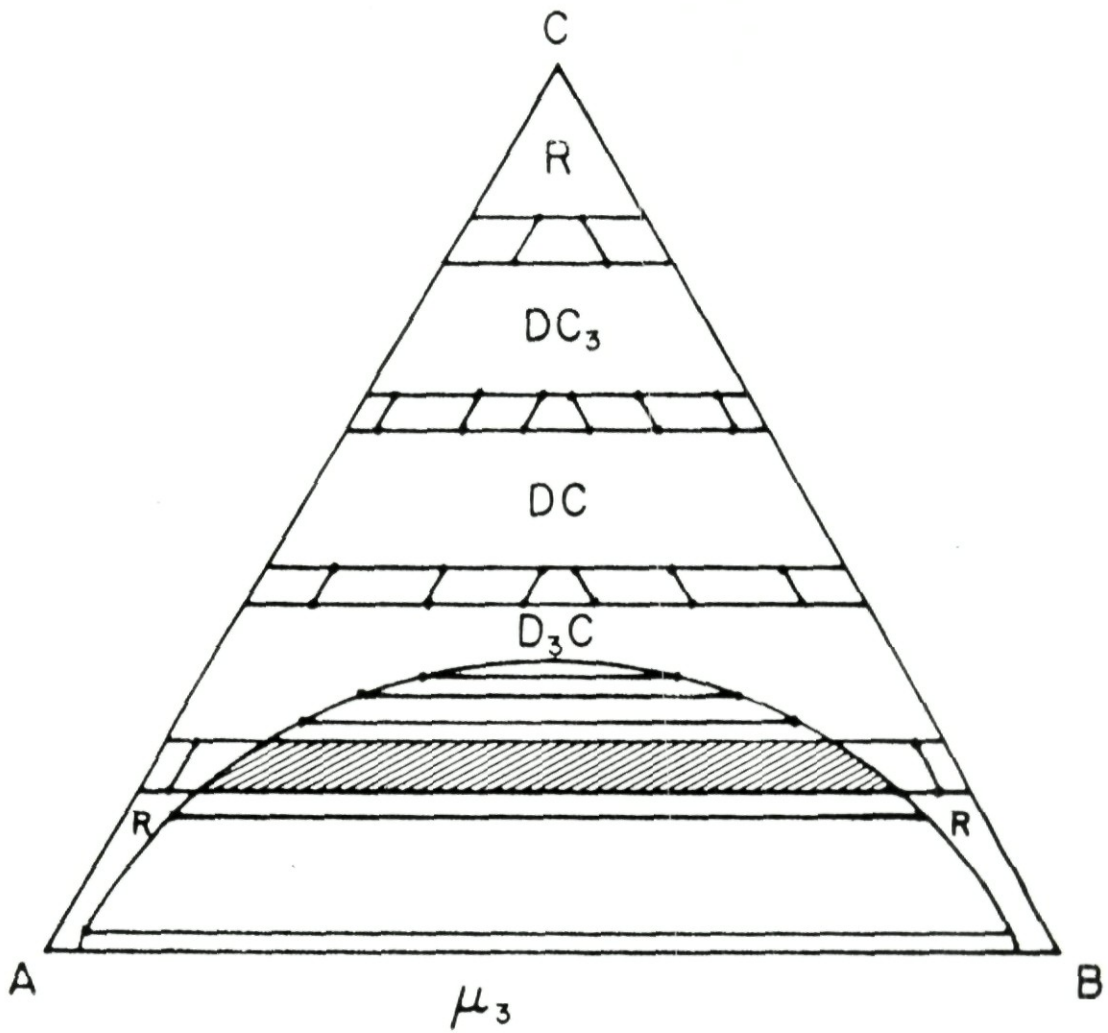


FIGURA 7.



FENOMENOS DE ORDEN EN ALEACIONES TERNARIAS DEL TIPO HEUSLER.  
FIGURAS.

- 1.- Estructura del tipo Heusler (Strukturbericht type L2<sub>1</sub>).
- 2.- Subred fcc magnética formada por átomos de Mn.
- 3.- Gráfica de parámetros de orden químico y magnético contra temperatura, para los siguientes valores :  $\xi_{AB}=-7$ ,  $\xi_{AC}=-4$ ,  $\xi_{BC}=-9$ ;  $U_{AB}=-5.5$ ,  $U_{AC}=-3.5$  y  $U_{BC}=-7.5$ .  $J_1=-0.35$ ,  $J_2=0.32$ . Las concentraciones son  $X_A=0.49$  y  $X_B=0.24$ .
- 4.- Gráfica de parámetros contra  $kT$ , para:  $\xi_{AB}=-0.5$ ,  $\xi_{AC}=-1.0$ ,  $\xi_{BC}=-0.5$ ;  $U_{AB}=U_{AC}=0$ ,  $U_{BC}=-0.5$ .  $J_1=-0.1$  y  $J_2=0.12$ . Las concentraciones son  $X_A=0.498$  y  $X_B=0.248$ .
- 5.- Igual que la figura 4, sólo con  $\xi_{AB}=-3$ .
- 6.- Igual que la figura 4, sólo con  $\xi_{AB}=-4$ .

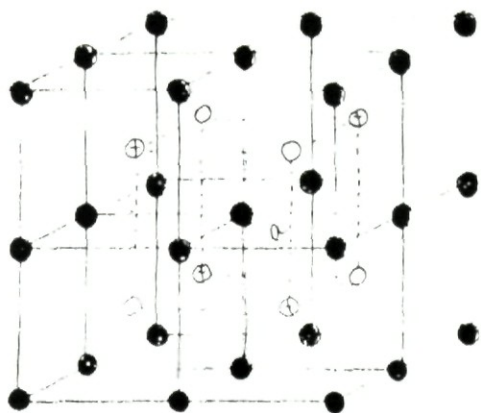


FIGURA 1

● A, Pd    ○ B, Mn    ⊕ C, X

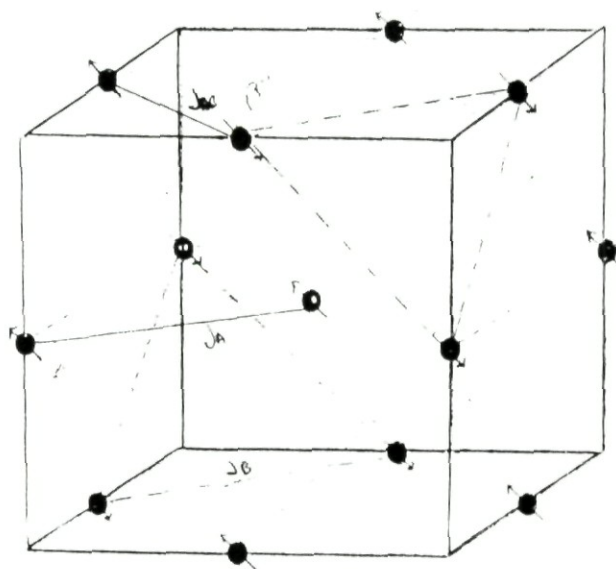


FIGURA 2

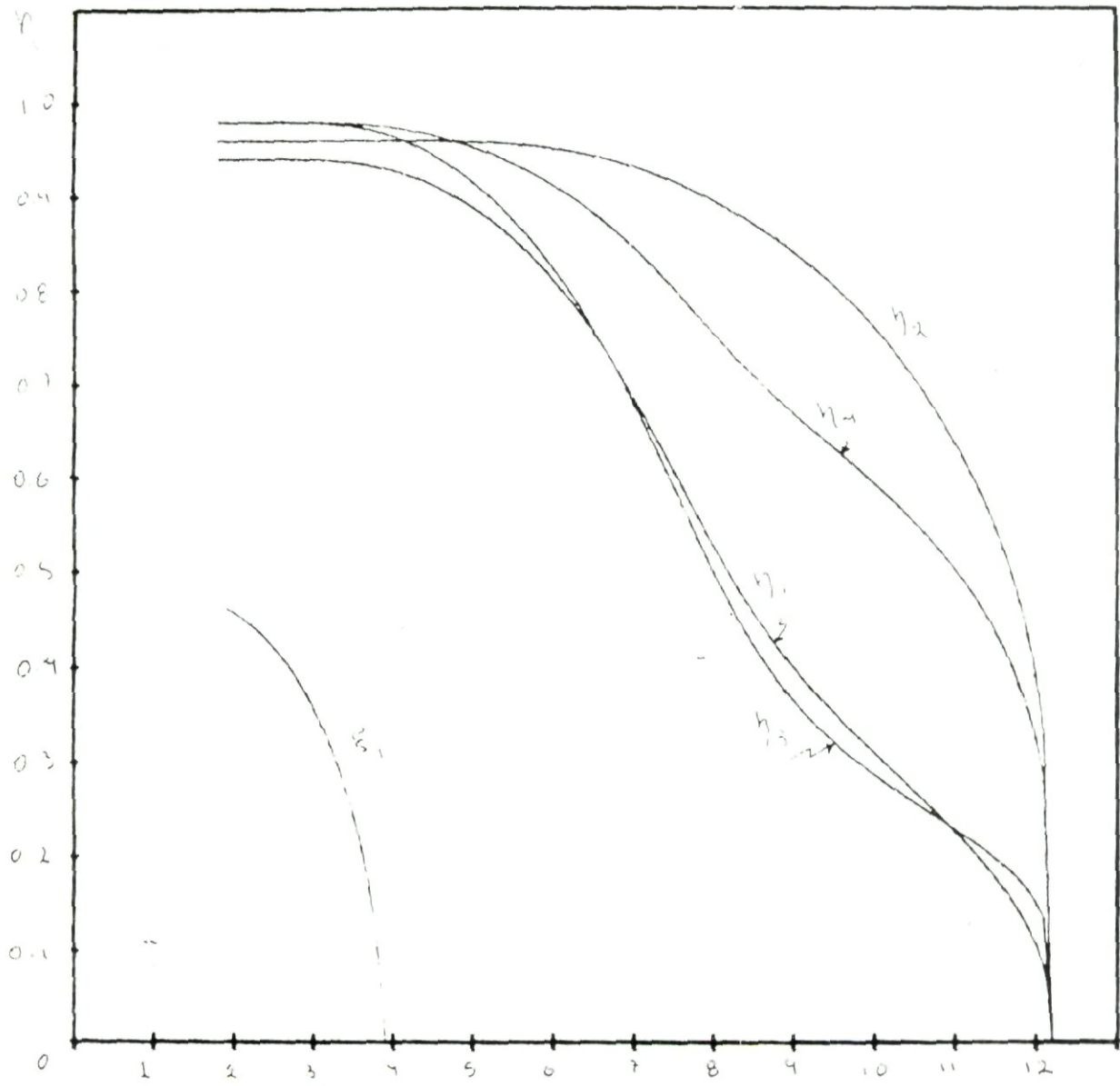


FIGURA 3

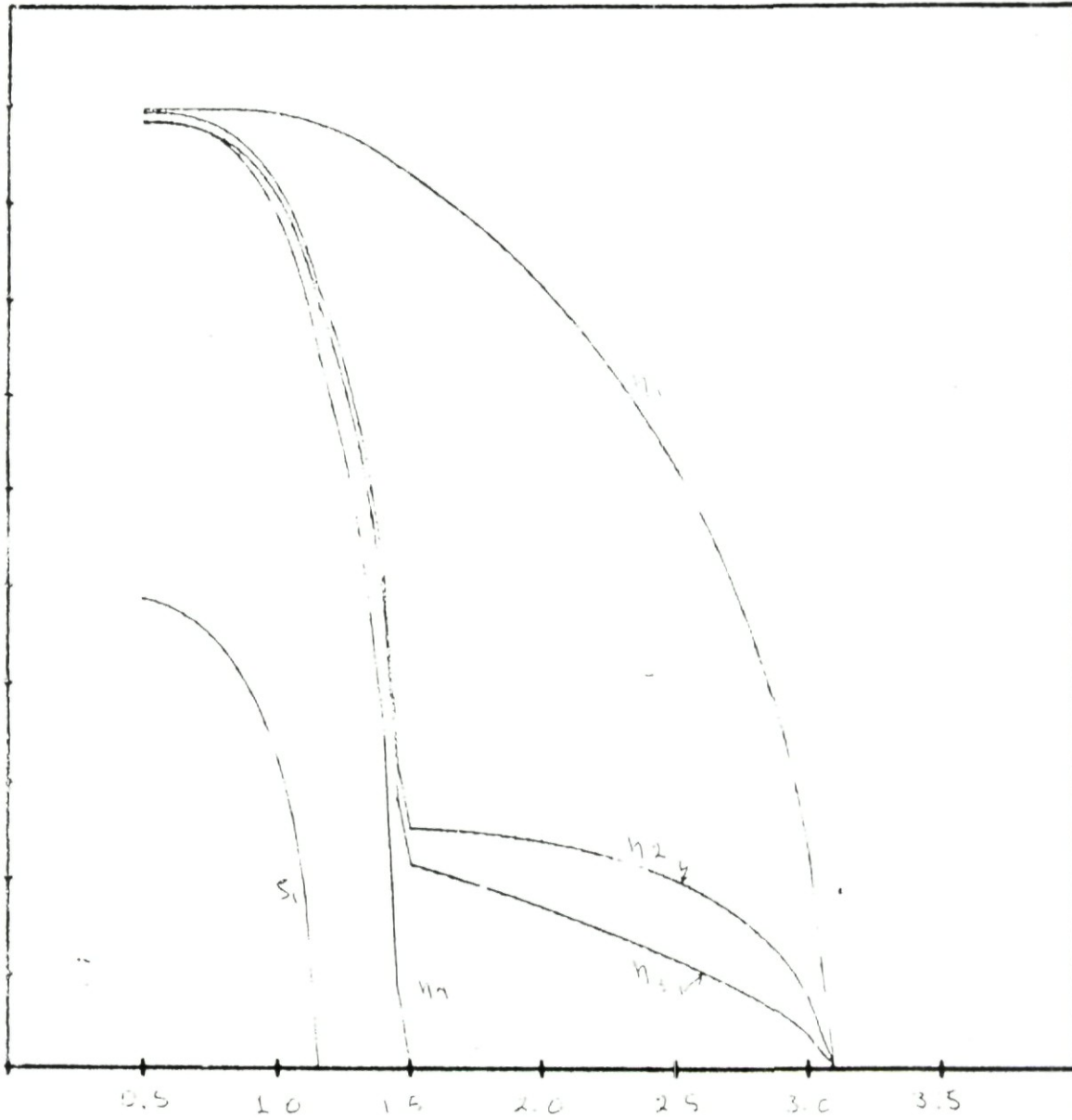


FIGURA 4



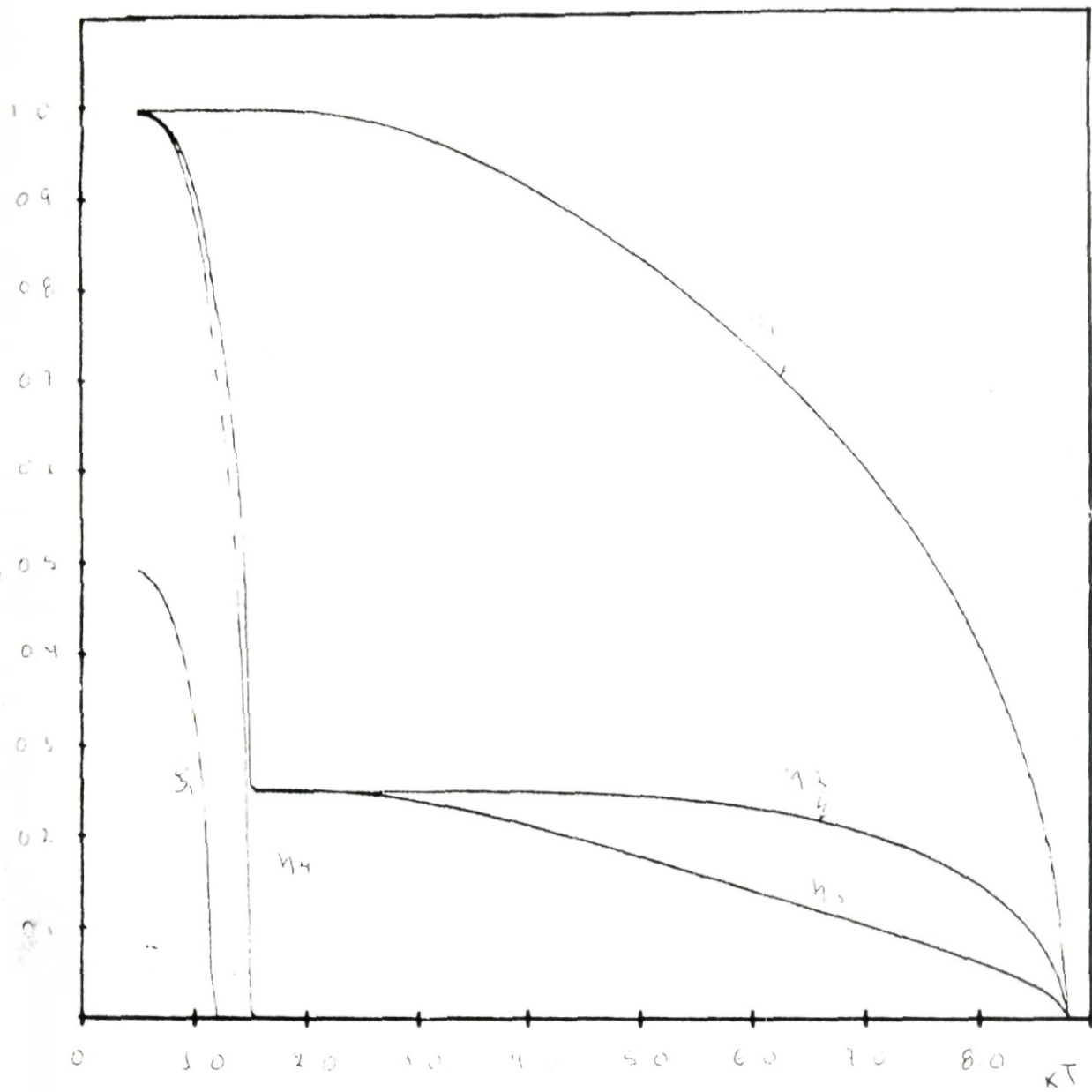


FIGURA 5

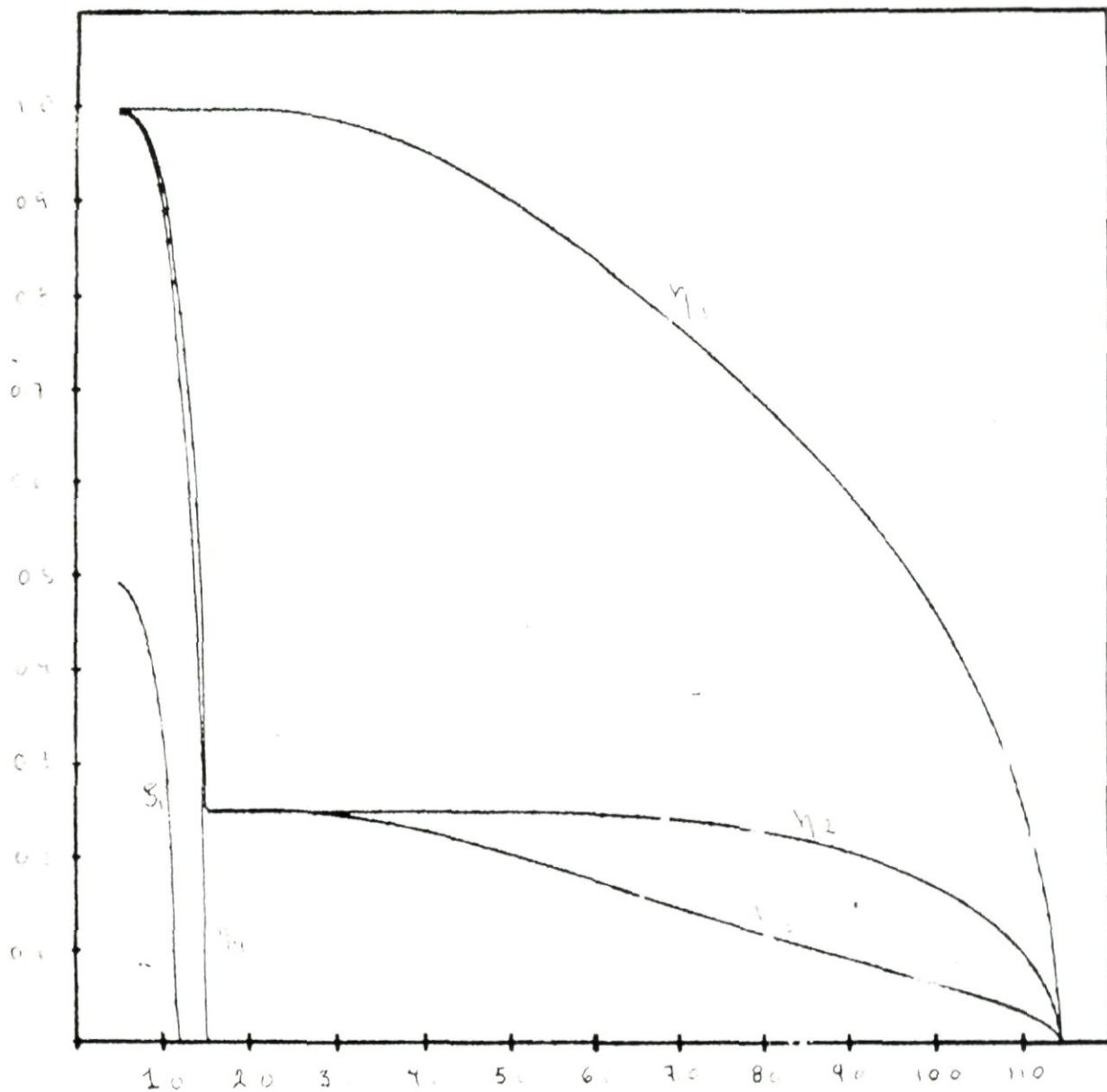


FIGURA 6

EX LIBRIS



SISTEMA DE  
BIBLIOTECAS  
U.A.S.L.P.

No. DE REG.