

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

LA DESCOMPOSICION ESPINODAL
ALGUNOS ASPECTOS TEORICOS Y SUS REALIDADES

Alberto F. Bonfiglioli

Gerencia de Tecnología
Buenos Aires - Argentina
1972

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

LA DESCOMPOSICION ESPINODAL
ALGUNOS ASPECTOS TEORICOS Y SUS REALIDADES

Alberto F. Bonfiglioli

Gerencia de Tecnología
Buenos Aires - Argentina
1972

NOTA PRELIMINAR

Esto pretende ser una revisión de la descomposición espinodal considerando algunos de los aspectos teóricos estudiados hasta la actualidad y las experiencias tendientes a verificarlos. Esencialmente transcribo aquí lo que ya he expuesto en varios seminarios. Quizá lo más parecido a este texto sea el informe que presenté en la 1ra. Reunión Conjunta Asociación Física Argentina-Sociedad Chilena de Física, San Luis, Argentina, mayo de 1971.

A mi conocimiento, ya se han publicado tres revisiones: una por J. W. Cahn, otra por J. E. Hilliard y la tercera por D. de Fontaine. El primero es quien ha formulado la teoría con la participación activa del segundo; posteriormente, de Fontaine hizo muy significativos aportes. Sería ridículo, en estas condiciones, que alguien como yo, que no ha tenido participación alguna en la creación ni posterior desarrollo de esa teoría, pretenda escribir dentro del marco de erudición y vivencia que encuadra a las revisiones anteriores. Puedo exponer, eso sí, como físico experimental que habiendo reconocido la importancia de una teoría, busca cotejarla con los resultados de sus experiencias; desde este punto de vista, mi falta de participación en el desarrollo teórico no deja de ser ventajosa pues ante la realidad de un resultado experimental "yo, argentino". He orientado entonces mi exposición hacia los aspectos verificables mediante las experiencias que, independientemente de la descomposición espinodal, hemos venido realizando en el curso de la última década; sin que alguien lo haya buscado expresamente, ellas resultan particularmente bien adaptadas al estudio de esa transformación. Dentro de los aspectos teóricos propiamente dichos he incluido, sin embargo, algunos cálculos ilustrativos que, por su simpleza, suelen omitirse. Unos cuantos años de práctica docente me hicieron ver que, con incomprensible frecuencia, se aceptan más fácilmente los resultados de un cálculo complejo que los del análisis de las direcciones más compactas en un cristal cúbico.

Debo mi más sincero agradecimiento al Doctor Rodolfo Acuña con quien he podido clarificar tantas ideas durante varios años de trabajo en común. A través de las experiencias incluidas en su tesis doctoral -algunas de las cuales se mencionan aquí- he podido acrecentar mi entendimiento de los procesos involucrados en la descomposición espinodal. Deseo agradecer asimismo a los doctores Harry Cook y Didier de Fontaine a quienes hemos tenido el gusto de contar entre nosotros por un breve tiempo. Sin el valioso aporte de ideas que ellos hicieran nuestro trabajo habría quedado seriamente resentido.

Alberto Bonfiglioli

Buenos Aires, marzo de 1972

I. INTRODUCCION

La existencia de distintas fases y las transformaciones que entre ellas se producen constituyen, sin lugar a dudas, uno de los aspectos más salientes de la materia. Ya en el siglo pasado, éso había sido tratado por los físicos más brillantes de la época: Maxwell, Gibbs, Boltzman, van der Waals. Puede decirse que desde un punto de vista fenomenológico, las ideas fundamentales acerca de los cambios de fase ya habían sido explicitadas al comenzar el siglo XX. Se produce en ese momento el advenimiento de la mecánica cuántica, que permite tratar, al menos en principio, el comportamiento de los átomos individuales y de las partículas que los integran. En ellos se focalizó la atención de la física, y fenómenos como los cambios de fase, que resultan demasiado complejos para ser tratados en términos de esos componentes elementales, quedaron en un plano secundario hasta no hace muchos años.

Pero mientras en el terreno de la física el estudio de las transformaciones de fase sufría una especie de letargo, ellas cobraban particular interés para otras disciplinas relacionadas con la utilización práctica de los materiales. Este es el caso de la metalurgia: en numerosos sistemas de aleaciones las propiedades que interesan para su utilización están estrechamente ligadas a ciertas fases cuya presencia o desaparición puede provocarse mediante un tratamiento físico adecuado. Un caso particularmente importante lo constituyen las transformaciones que pueden operarse en las soluciones sólidas metálicas cuando los átomos del metal soluto tienden a segregarse y a constituir una nueva fase, lo que produce profundas alteraciones en las propiedades físicas de una solución sólida. Cambios de este tipo son de una gran importancia tecnológica: basta recordar que las propiedades del duraluminio están ligadas a la segregación de los átomos de cobre en una aleación de aluminio con pequeños porcentajes de aquel metal. Sin embargo, la complejidad de este tipo de fenómenos impide en la hora actual formular una teoría que permita predecir cuantitativamente el tipo y la estructura de la fase que podría formarse bajo determinadas condiciones físicas (temperatura y presión, por ejemplo). Menos aún puede esperarse una predicción cuantitativa del cambio de propiedades físicas (dureza, resistencia a la tracción, resistividad eléctrica) debido a la presencia de cierta fase. En el mejor de los casos se puede esperar la formulación de una teoría fenomenológica que sin penetrar en las acciones íntimas que ejercen los átomos entre sí, permita relacionar ciertas variables en término de las cuales pueda describirse una transformación de fases. Una teoría de esta naturaleza estará esencialmente basada en principios ya establecidos desde la época de Gibbs (por lo menos !); al no intervenir explícitamente las características íntimas de los átomos del material no se requiere recurrir a la mecánica cuántica. La teoría espinodal, formulada a principios de la década del 60, es justamente una teoría termodinámica de ese tipo: ella permite describir la aparición de una nueva fase en el seno de una solución sólida en base a la función $c(\vec{r}, t)$, la composición local en un dado punto del material en función del tiempo a una cierta temperatura.

Los fundamentos de la teoría fueron establecidos por John Cahn y John Hilliard (1)(2)(3)*. Independientemente, M. Hillert trató el caso esquemático de una red unidimen-

* Salvo en los casos en que resulte imprescindible hacer referencia a un trabajo en particular, para toda bibliografía anterior a 1969 remitimos a los artículos generales de J.W. Cahn (1), J.E. Hilliard (2) y D. de Fontaine (3).

sional e inmediatamente después J. Cahn publicó un artículo donde por vez primera aparece el nombre de "descomposición espinodal" (1961) para designar una separación de fases que puede ser descripta a través de la solución analítica de una ecuación de difusión en el caso de un cuerpo continuo. Posteriormente, el tratamiento de Cahn fue extendido para posibilitar la descripción de fenómenos de ordenamiento de corto alcance (4)(5)(6), a la vez que se tomó en consideración el efecto de las fluctuaciones al azar, lo que constituye un paso importante hacia una teoría unificada de la nucleación (7)(8). El cuerpo teórico es hoy satisfactorio y ha sido enmarcado dentro de un esquema orgánico autoconsistente (9).

Desde el punto de vista de las verificaciones experimentales la situación es menos satisfactoria. No existe, ante todo, una justa valoración de los métodos utilizados y con frecuencia se sobreestiman tanto los resultados favorables como los desfavorables a la teoría. En este marco de relativa confusión hay ciertos hechos que parecen ajustarse a las previsiones teóricas pero simultáneamente aparecen otros hechos en franca contradicción con los mismos.

Nos proponemos resumir aquí los aspectos teóricos más salientes y relacionarlo con resultados experimentales recientes discutiendo la validez y los alcances de los mismos como base de verificación de la teoría.

II. ASPECTOS TEORICOS

II.1 De los sistemas a considerar

Consideremos un sistema binario cuyos componentes sean las especies A y B tal que su diagrama de equilibrio en un plano composición-temperatura pueda esquematizarse en la forma de la Fig. 1 (a): a una temperatura como T_0 se separan dos fases cuyas composiciones, expresadas en fracción atómica o molar de la especie B, son c' y c'' . En lo sucesivo -salvo mención expresa en sentido contrario- nos limitaremos a considerar sistemas en los cuales las fases que se separan solo difieren entre si y de la fase madre en la concentración de la especie B pero no se produce cambio alguno de simetría respecto de esta última fase. De este modo es posible admitir, sin demasiada arbitrariedad, la continuidad de las funciones termodinámicas entre las fases (10). Una transformación de este tipo es la transición vapor-líquido; el diagrama de equilibrio en este caso puede representarse en un plano densidad-temperatura y puede admitirse una continuidad de la densidad entre los valores más pequeños correspondientes al vapor y los más grandes correspondientes al líquido. Es decir, sólo hay una diferencia cuantitativa entre las fases que se separan: una es más densa que la otra. Obviamente la transición líquido-sólido no es de este tipo ya que ella involucra un cambio cualitativo en la simetría.

Aunque en la práctica no existen sistemas sólidos en los que una separación de fases se lleve a cabo de acuerdo a los requerimientos de continuidad pueden encontrarse siempre fases metastables en cuya separación sea posible admitir -quizás imaginativamente- que esos requerimientos están satisfechos. La existencia de esas fases es bien

conocida en sistemas metálicos.

Sea una aleación binaria constituida por los metales A y B. Si la concentración de uno de ellos -B por ejemplo- es suficientemente pequeña, por encima de cierta temperatura la aleación se encontrará bajo la forma de solución sólida estadísticamente homogénea. Esto es: los átomos del metal soluto están dispersos en la red del metal solvente constituyendo defectos locales en esa red. Si este estado de solución sólida estadísticamente homogénea es una configuración de equilibrio a la temperatura considerada, la energía libre de la solución sólida a esa temperatura es menor que la de los componentes separados. Esto quiere decir que el término de entropía ha aumentado debido al desorden originado en la mezcla y su incremento alcanza a superar el aumento de energía interna debido a las perturbaciones locales del metal solvente en la red del metal soluto. La preponderancia del término de entropía será tanto más grande cuanto más elevada sea la temperatura y en consecuencia, la solubilidad de un metal en el otro aumentará con la temperatura. Si la aleación se enfría lentamente, de manera que ella alcance el estado de equilibrio a cada temperatura, por debajo de un cierto valor de ésta el término de energía interna prevalece sobre el de entropía y la energía libre de la solución sólida pasa a ser mayor que la de una mezcla de fases. Ocurre entonces el bien conocido fenómeno de precipitación, consistente en la separación de dos fases las cuales difieren, en general, en la composición y en la estructura cristalina. Esto evidentemente, no satisface la suposición inicial: la estructura de la nueva fase es diferente de la estructura de la solución sólida madre.

Otra situación puede presentarse cuando la solución sólida homogénea a alta temperatura es templada a una temperatura francamente inferior al valor para el cual el diagrama de equilibrio prevé la separación en dos fases. En efecto, la formación de una nueva fase cuya estructura difiera de la de la solución sólida madre requiere el vencimiento de una barrera de energía asociada con el trabajo que debe realizarse para que los núcleos de la nueva fase puedan crecer en el seno de una matriz cristalográficamente diferente. Ese trabajo se realiza a expensas de la energía térmica que tiene la solución sólida a determinada temperatura. Cuando se temple a una temperatura considerablemente más baja puede ocurrir que la barrera de energía asociada con la formación de la nueva fase no llegue a sobrepasarse, con lo que la solución sólida permanece sobresaturada en un estado metastable.

Puede tener lugar entonces la formación de una fase, diferente de la de equilibrio, cuya energía de formación sea suficientemente pequeña para que ella se desarrolle a temperaturas bajas. Las bien conocidas zonas de Guinier-Preston (11) son justamente fases de ese tipo: ellas tienen la misma estructura cristalina que la de la solución sólida madre (eventualmente con distorsiones) de la cual difieren solamente en una mayor concentración de soluto y, en consecuencia, tienen una pequeña energía de formación. Las zonas de Guinier-Preston más simples que se conocen son las esféricas; ellas se forman en sistemas cuyos átomos componentes tienen tamaños muy parecidos y, por lo tanto, no se producen grandes distorsiones en la red cristalina (las aleaciones ricas en aluminio de plata y de zinc son los ejemplos más notables). En este

caso tendríamos, como se requería más arriba, una separación en dos fases que solo tienen entre sí una diferencia cuantitativa: la concentración de soluto. La red cristalina de ambas fases es la misma y diremos que ellas son coherentes entre sí.

En lo sucesivo nos referiremos solamente a la separación de fases del tipo que acabamos de ejemplificar.

II.2 La espinodal

Con las limitaciones que acabamos a puntar, retomemos el diagrama de equilibrio de la Fig. 1(a). El puede explicarse en términos de la variación de la energía libre de Helmholtz del sistema en función de la composición a cada temperatura. A T_0 , por ejemplo, la forma de la energía libre por mol f , en función de la concentración de soluto expresada en fracción atómica del soluto c , está esquematizada en la Fig. 1(b). La curva presenta dos mínimos cuyas posiciones en el eje de abscisas define las composiciones c' y c'' de las fases que se separan. Se notan además dos puntos de inflexión en los cuales $f'' = \partial^2 f / \partial c^2 = 0$; cuando en el plano c, T del diagrama de equilibrio se representa el lugar de los puntos en que $f'' = 0$ se tiene definida en ese plano la llamada curva espinodal. Aunque este nombre es reciente (para su origen ver referencia (1)), la importancia de esa curva ya había sido reconocida por Gibbs.

Para poner en evidencia el significado físico de la espinodal, consideremos la función $f(c)$ y calculemos su variación δf cuando se produce en el sistema una variación infinitesimal de composición δc . Se puede demostrar fácilmente (2) que si el sistema no intercambia materia con el exterior, la variación δf puede expresarse, en primera aproximación:

$$\delta f = \frac{1}{2} (\delta c)^2 f'' + \dots \quad (1)$$

De esta expresión resulta evidente que en regiones del diagrama de equilibrio para las cuales $f'' > 0$, toda variación infinitesimal de composición provocará un incremento positivo en la energía libre y, en consecuencia, el sistema es estable respecto de pequeñas variaciones de composición. Dado que $f'' > 0$ en las regiones en que la curva $f(c)$ es cóncava hacia arriba, puede decirse que el sistema será estable fuera del dominio definido por la curva espinodal (ver Fig. 1). Para que en este caso se produzca separación de fases será necesario el vencimiento de una barrera de energía asociada con la formación de un núcleo de la nueva fase que sea capaz de crecer. Es el fenómeno conocido como nucleación y crecimiento (12)(13). Si consideramos ahora al sistema dentro del dominio definido por la curva espinodal (zona III del diagrama de equilibrio de la Fig. 1), la concavidad de la curva $f(c)$ es tal que $f'' < 0$. Por lo tanto, de acuerdo a (1) una variación de composición cualquiera δc producirá una disminución de la energía libre del sistema. Este es, pues, inestable respecto de variaciones infinitesimales de composición y tiende a descomponerse espontáneamente en dos fases. Esta separación de fases está controlada solamente por el proceso de difusión por el cual los átomos migran para constituir la nueva fase. En consecuencia, para describir la separación de

fases bastará con plantear una ecuación de difusión (12)(13)(14) y encontrar su solución. Esta será la función $c(\vec{r}, t)$ que define la composición local del material en función del tiempo a la temperatura T_0 . Dado que, como hipótesis básica, hemos supuesto que las fases que se separan sólo difieren en la concentración de átomos B, el conocimiento de la función $c(\vec{r}, t)$ define completamente la separación de fases en cada instante t y en cada punto del material identificado por el vector posición $\vec{r}$.

Dado un sistema binario cuyo diagrama de equilibrio sea de la forma esquematizada en la Fig. 1(a). Llamaremos descomposición espinodal al proceso de separación de fases controlado solamente por difusión que tiene lugar cuando el punto representativo del sistema particular considerado en el diagrama de equilibrio se halla dentro de la curva espinodal.

Más adelante discutiremos la validez y los alcances de esta definición.

II. 3 La teoría de Cahn

Esta teoría consiste esencialmente en el planteo y resolución de una ecuación de difusión adecuada. La ecuación de difusión, por lo demás, no es sino una forma de la ecuación de continuidad usual en la mecánica del continuo.

Consideremos una solución sólida binaria compuesta de átomos A y B. La composición en un punto cualquiera de la solución sólida, definida por un cierto vector posición $\vec{r}$, queda caracterizada por la función $c(\vec{r}, t)$ que representa la fracción atómica de átomos B en el entorno de ese punto. La composición variará en general en el transcurso del tiempo y la ecuación de continuidad nos dice que si en un dado elemento de volumen de la solución sólida no existe creación ni sumideros de átomos B, la variación de composición en ese elemento de volumen es igual a la divergencia negativa del flujo $\vec{J}$ de esos átomos en dicho volumen; es decir*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \nabla \cdot \vec{J} \quad (2)$$

Puede admitirse que este flujo es proporcional a una fuerza que deriva del potencial químico o energía libre parcial molar del componente B en la solución sólida (12)(13)(14). En lugar del potencial químico corriente, utilizaremos una función ϕ , a modo de un potencial químico generalizado, la cual nos permitirá tomar en cuenta contribuciones a la energía libre del sistema que serán discutidas más adelante. En estas condiciones, el flujo resulta:

$$\vec{J} = - M \nabla \phi \quad (3)$$

* Para recordar las definiciones y significado físico de las operaciones diferenciales divergencia, gradiente, laplaciano, remitimos a cualquier libro de física general, por ejemplo, The Feynman Lectures on Physics, vol. II, Addison-Wesley 1964.

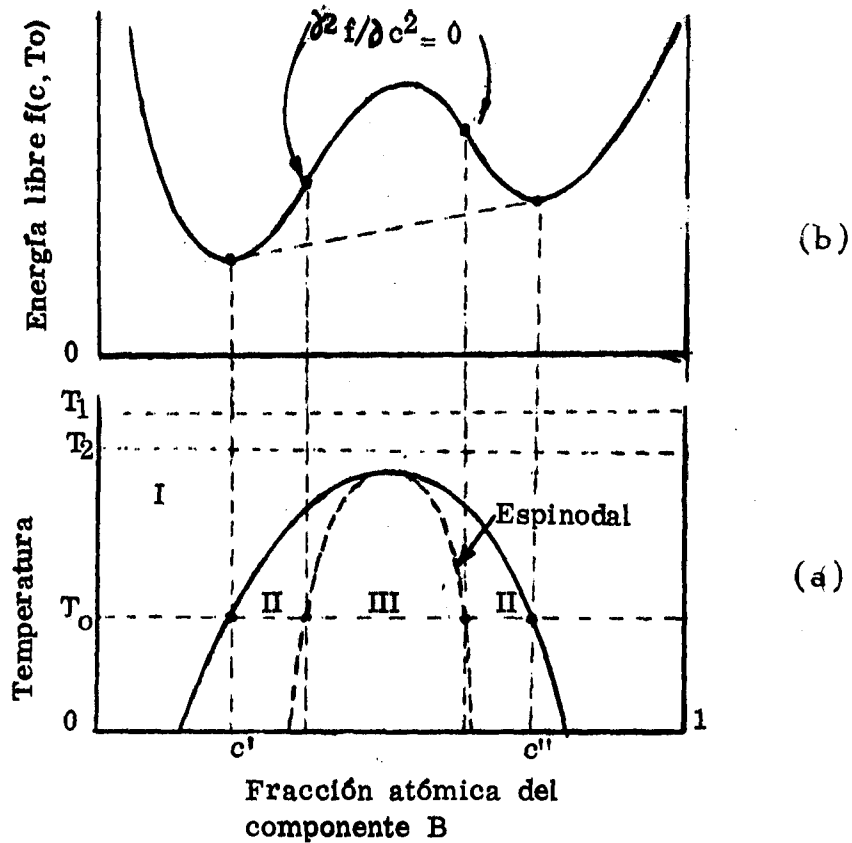


Figura 1

- (a) esquema de diagrama de equilibrio de una solución sólida y
 (b) la correspondiente curva energía libre com posición $f(c)$ a la temperatura T_0 .

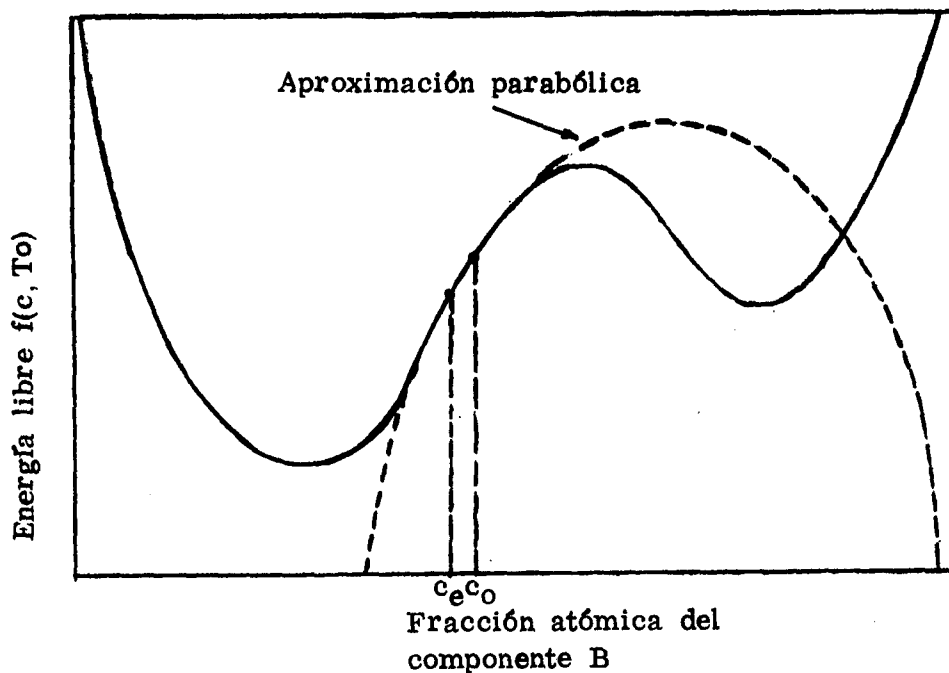


Figura 2

Curva energía libre composición y la aproximación parabólica.

donde M es una constante de proporcionalidad positiva que recibe el nombre de movilidad y a la cual supondremos en lo sucesivo solo dependiente de la temperatura. La ecuación de difusión buscada se obtiene reemplazando esta expresión del flujo en la ecuación de continuidad (1),

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \phi \quad (4)$$

Todas las características de la ecuación de difusión quedarán establecidas por la elección de la función $\phi = \partial F / \partial c$, que deriva de la energía libre F del sistema. De ella dependerá la utilidad de la ecuación para el tratamiento de un dado proceso... y las dificultades para resolverla.

Para definir la energía libre a ser introducida a través de la función ϕ en la ecuación de difusión, Cahn ha considerado en la solución sólida la existencia de modulaciones de pequeña amplitud y ha demostrado que ellas contribuyen a la energía libre de dos momentos:

1) Las modulaciones de composición entre sus máximos y sus mínimos originan una especie de interfase difusa entre dos fases poco diferenciadas. Estas interfases dan una contribución a la energía libre que ya había sido evaluada por Cahn y Hilliard (2) en el caso de sistemas fluidos y, en primera aproximación, puede expresarse:

$$\propto \nabla^2 c \quad (5)$$

donde χ recibe el nombre de coeficiente del gradiente y puede estimarse a partir de un modelo en el que solo intervienen las interacciones entre átomos vecinos inmediatos, a través de la expresión:

$$\chi = \frac{2}{3} h_{0,5}^M r_0^2 \quad (5')$$

donde $h_{0,5}^M$ es el calor de mezcla por unidad de volumen a la composición $c = 0,5$ y r_0 es la distancia entre átomos vecinos inmediatos. En realidad, χ es un tensor de segundo orden, por lo tanto es un escalar en el caso de cristales cúbicos. Para sistemas con tendencia a la separación de fases χ es siempre positivo y, en todos los casos, puede considerarse aproximadamente independiente de la composición y de la posición.

2) En general, los átomos que componen una solución sólida tienen distintos radios atómicos por lo que las modulaciones en la composición producen deformaciones en la red cristalina de la solución sólida: ésta se deforma de manera que esas modulaciones no destruyan la simetría de la red y, por lo tanto, zonas enriquecidas y empobrecidas en soluto pueden mantenerse coherentes entre sí. Mantener esta coherencia exige un trabajo de las fuerzas elásticas que afecta a la energía libre del sistema. Cahn ha evaluado esta contribución elástica a la energía libre para el caso de un cuerpo continuo en función de sus constantes elásticas. Se trata pues de una contribución

esencialmente anisotrópica, aún para cristales cúbicos, y vale

$$\eta^2 \gamma [c(\vec{r}, t) - c_0]^2 \quad (6)$$

donde c_0 es la composición promedio de la solución sólida; llamando a al parámetro de la red

$$\eta = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dc} \right)_{c=c_0} \quad (7)$$

es la variación del parámetro de la red con la composición, evaluada a la composición c_0 y expresada en unidades de parámetro a esa composición. γ es función de las constantes elásticas del material y por lo tanto depende de las direcciones cristalográficas que en particular se consideren. En el caso de un cuerpo continuo e isótropo:

$$Y = \frac{E}{1 - \gamma} \quad (8)$$

siendo E el módulo de Young del material y γ su relación de Poisson. Lo importante a retener es que en el caso de un cuerpo continuo, la contribución elástica a la energía libre es de acuerdo a la ecuación (6), función de la amplitud de las modulaciones de composición, proporcional al factor elástico Y y a la variación del parámetro de la red. La contribución elástica será por lo tanto, menos significativa para las soluciones sólidas en las cuales los componentes tengan radios atómicos parecidos.

Teniendo en cuenta las contribuciones mencionadas, la energía libre de Helmholtz del sistema, de acuerdo a Cahn, está dada por la expresión:

$$F = \int_V \left\{ f(c) + \eta^2 Y [c(\vec{r}, t) - c_0]^2 + \kappa \nabla^2 c \right\} dv \quad (9)$$

donde $f(c)$ es la energía libre por unidad de volumen, entendida en la forma convencional que tiene en cuenta las interacciones del tipo químico; los otros términos ya han sido definidos.

D. deFontaine (15) ha demostrado que la función más simple por la que puede aproximarse una curva de la forma de la energía libre a la temperatura como T_0 (Fig. 1(a)) es un polinomio de cuarto grado en la composición. En estas condiciones, la función $f(c)$ puede representarse por un desarrollo en serie alrededor de la composición media c_0 en la forma:

$$f(c - c_0) = f(c_0) + (c - c_0) f'(c_0) + \frac{1}{2!} (c - c_0)^2 f''(c_0) + \frac{1}{3!} (c - c_0)^3 f'''(c_0) + \frac{1}{4!} (c - c_0)^4 f^{(4)}(c_0) \quad (10)$$

donde por brevedad hemos escrito c en lugar de $c(\vec{r}, t)$ y $f'(c_0) = \left(\frac{\partial f}{\partial c} \right)_{c=c_0}$
 $f''(c_0) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right)_{c=c_0}, \dots$

Teniendo en cuenta las expresiones (9) y (10) puede demostrarse (3) que el potencial químico generalizado toma la forma:

$$\phi = f'(c_0) + (c - c_0) f''(c_0) + 1/2 (c - c_0)^2 f'''(c_0) + 1/6 (c - c_0)^3 f''''(c_0) + \\ + 2 \eta^2 Y (c - c_0) - 2 x \nabla^2 c$$

y también

$$\phi = f'(c_0) + f''(c_0) \left[(c - c_0) + 1/2 (c - c_0)^2 \frac{f'''(c_0)}{f''(c_0)} + 1/6 (c - c_0)^3 \frac{f''''(c_0)}{f''(c_0)} \right] + \\ + 2 \eta^2 Y (c - c_0) - 2 x \nabla^2 c \quad (11)$$

Supongamos ahora que las variaciones locales de composición $c(\vec{r}, t) - c_0$ sean muy pequeñas. En este caso, los términos de orden superior al primero pueden despreciarse si el cociente f'''/f'' es pequeño. Un cálculo sencillo (3) muestra que $f''' \rightarrow 0$ cuando c_0 se acerca a la composición correspondiente al máximo de la curva de equilibrio en un diagrama del tipo esquematizado en la Fig.1(a), es decir, cuando el punto representativo del sistema a una dada temperatura se halla francamente dentro de la espinodal.

Entonces, en una solución sólida en condiciones de temperatura y composición tales que se halle bien adentro de la espinodal, si las variaciones locales de la composición son pequeñas la expresión (11) se reduce a:

$$\phi = f'(c_0) + \left[f''(c_0) + 2 \eta^2 Y \right] (c - c_0) - 2 x \nabla^2 c \quad (12)$$

Esta aproximación en la que se desprecian todos los términos del potencial cuyo orden en la composición sea superior al primero, se conoce como aproximación parabólica. Despreciar los términos de orden superior en (11) equivale a suponer que las derivadas f''' y f'''' son nulas o, lo que es lo mismo, que $f''(c - c_0) = \text{constante}$. Pero esto, a su vez implica que $f(c)$ es una parábola en lugar de un polinomio de 4o. grado. La Fig.2 muestra la curva $f(c)$ y la aproximación parabólica; se aprecia bien allí que la aproximación es aceptable para variaciones de composición pequeñas. Sin embargo, la parábola que representa en esta aproximación a la energía libre química, al no tener mínimos no permitirá prever la separación de fases; es bien notorio que los estados finales de ésta quedan determinados por los mínimos de la curva energía libre-composición. En cambio, la aproximación parabólica, cuando se la introduce en la ecuación de continuidad a través de ϕ , permitiría prever las etapas incipientes de la separación de fases en el caso de una solución sólida cuyo punto representativo esté bien adentro de la espinodal. En esas etapas las fases que se separan están aún poco diferenciadas y se satisface el

requerimiento de que las variaciones locales de composición sean pequeñas.

Conviene insistir en la validez y alcances de las expresiones usadas: la ecuación de difusión (4), como un caso más de la ecuación de continuidad tiene validez general; cuando se introduce un potencial químico generalizado derivado de una energía libre de Helmholtz dada por la ecuación (9), la ecuación (4) es apta para describir la difusión en presencia de modulaciones en la composición ya que tiene en cuenta los efectos interfaciales y los efectos elásticos debido a las mismas. Hasta aquí, nótese bien, no interviene para nada el concepto de espinodal y, por lo tanto, la ecuación (4) es independiente de él. Las limitaciones en la generalidad surgen cuando se impone una condición físicamente arbitraria: reemplazar la energía libre, polinomio de cuarto grado, por una parábola. Es esta aproximación -cuya utilidad veremos enseguida- lo que asocia la ecuación (4) al concepto de descomposición dentro de la espinodal. En efecto, esa ecuación con un potencial químico generalizado evaluado por la aproximación parabólica solo permite describir un proceso de difusión en una solución sólida, bien adentro de la espinodal, cuando las variaciones locales de composición son pequeñas.

Con un potencial ϕ dado en la aproximación parabólica por la ecuación (12) es posible dar a la ecuación (4) la forma siguiente (2)(3):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{M}{N_V} \left[(f'' + 2 \eta^2 Y) \nabla^2 c - 2 \alpha \nabla^4 c \right] \quad (13)$$

donde N_V es el número de átomos del material por unidad de volumen. También:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \left[\left(1 + \frac{2 \eta^2 Y}{f''} \right) \nabla^2 c - \frac{2 \alpha}{f''} \nabla^4 c \right] \quad (13')$$

$\nabla^4 c$ representa las derivadas cuartas de la composición respecto de las coordenadas espaciales y, de acuerdo a la definición usual (12)(13)(14):

$$\tilde{D} = \frac{M}{N_V} f'' \quad (14)$$

es el coeficiente de interdifusión. Por brevedad hemos llamado f'' a $f''(c_0)$.

Las ecuaciones (13) o (13') suelen llamarse ecuación de difusión de Cahn. Ellas difieren de la ecuación de difusión usual:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (15)$$

en dos términos adicionales: uno que corresponde a la contribución elástica $2 \eta^2 Y$, y el otro $2 \alpha \nabla^4 c$ que corresponde a la contribución interfacial. Estos términos son importantes cuando se consideran modulaciones en la composición que se extiendan

sobre distancias del orden de un centenar de espaciados interatómicos. En las experiencias corrientes de difusión cuando se estudia, por ejemplo, la penetración de un metal en otro, las distancias de penetración suelen ser mucho más grandes y, en consecuencia, los gradientes de composición son suficientemente pequeños para que solo sea importante el término $\nabla^2 c$. En el caso de la difusión corriente, por lo tanto, los términos introducidos por Cahn pueden despreciarse. Ellos desempeñan, por el contrario, un papel muy importante cuando se consideran distancias de difusión pequeñas.

II.3.1 Resolución de la ecuación de Cahn

El haber adoptado la aproximación parabólica posibilita la resolución analítica de la ecuación (13). Ella es una ecuación diferencial en derivadas parciales lineal, es decir, los coeficientes no dependen de la composición. Esto es cierto para $\mathfrak{C}$, puede aceptarse para η^2 Y pero solamente es cierto para f' si admitimos que $f(c)$ es una parábola. Sin esta aproximación, el potencia ϕ estaría dado por la expresión (11) e intervendrían en la ecuación de difusión términos no lineales, lo que en la hora actual hace impensable un intento de resolverla analíticamente. Si la ecuación es lineal, ella puede resolverse, pero debe tenerse permanentemente presente que la solución será válida en tanto y en cuanto sea válida la aproximación parabólica. Vale decir, las soluciones que encontremos permitirán describir las etapas iniciales -pequeñas variaciones locales de composición- de la separación de fases en una solución sólida francamente dentro de la espinodal.

Considerando entonces lineal a la ecuación (13) o (13') ella puede resolverse por el método de Fourier. Este consiste en considerar a la variación local de composición $c(\vec{r}, t) - c_0$, como una suma de ondas sinusoidales de amplitud $A(\vec{k}, t)$ y vector de onda $\vec{k}$ de la forma:

$$c(\vec{r}, t) - c_0 = \int_{V_k} A(\vec{k}, t) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{k} \quad (16)$$

Las amplitudes $A(\vec{k}, t)$ están dadas por la transformada inversa de (16)

$$A(\vec{k}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_V [c(\vec{r}, t) - c_0] \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (17)$$

Si podemos encontrar una solución para las amplitudes $A(\vec{k}, t)$, la linealidad de la ecuación permite hallar la solución para $c(\vec{r}, t) - c_0$ mediante la suma (16). Calculemos entonces la transformada de Fourier de ambos miembros de (13'). Utilizando (17) y teniendo en cuenta la relación:

$$\nabla^n c = \int (ik)^n A(\vec{k}, t) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{k} \quad (18)$$

con su inversa

$$(ik)^n A(\vec{k}, t) = \frac{1}{2\pi} \int \nabla^n c \cdot \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (18')$$

resulta finalmente que la transformada de la ecuación (13') vale:

$$\frac{\partial A(\vec{k}, t)}{\partial t} = -\tilde{D} k^2 \left[1 + 2 \frac{\eta^2 Y}{f''} + 2 \frac{\alpha}{f''} k^2 \right] A(\vec{k}, t) \quad (19)$$

y poniendo $R(k) = -\tilde{D} \left[1 + 2 \frac{\eta^2 Y}{f''} + 2 \frac{\alpha}{f''} k^2 \right] k^2$ (20)

resulta finalmente que $A(\vec{k}, t)$ satisface a la ecuación diferencial ordinaria:

$$\frac{\partial A(\vec{k}, t)}{\partial t} = R(k) A(\vec{k}, t) \quad (21)$$

cuya solución es

$$A(\vec{k}, t) = A(\vec{k}, 0) \exp[R(k) t] \quad (22)$$

Vale decir, a temperatura constante dentro de la espinodal, las variaciones locales de composición son una superposición de ondas sinusoidales de longitud de onda Λ tal que $|k| = 2\pi/\Lambda$, cuyas amplitudes varían en función del tiempo de acuerdo a la ley (22) determinada por el factor de amplificación $R(k)$. Este, de acuerdo a (14), puede escribirse también:

$$R(k) = \frac{-M}{N_V} (f'' + 2 \eta^2 Y + 2 \alpha k^2) k^2 \quad (22')$$

Toda onda para la cual $R(k)$ sea positivo, su amplitud crecerá en función del tiempo; por el contrario, aquéllas ondas para las cuales $R(k)$ sea negativo decaen y terminan por desaparecer del espectro; $R(k) = 0$ corresponde a una onda cuya amplitud es constante en el tiempo. En la Fig. 3 hemos representado al factor de amplificación R en función del vector de onda k y queremos discutir ahora sus principales características.

De acuerdo a la ecuación (22') la condición para que las amplitudes crezcan en función del tiempo está dada por:

$$f'' + 2 \eta^2 Y + 2 \alpha k^2 < 0 \quad (23)$$

En los sistemas en que se produce la segregación de una fase, α es positivo (2), por lo tanto la desigualdad (23) solo puede verificarse si se satisfacen las condiciones:

$$f'' + 2 \eta^2 Y < 0 \quad (24)$$

$$f'' + 2 \eta^2 Y > 2 \alpha k^2 \quad (24')$$

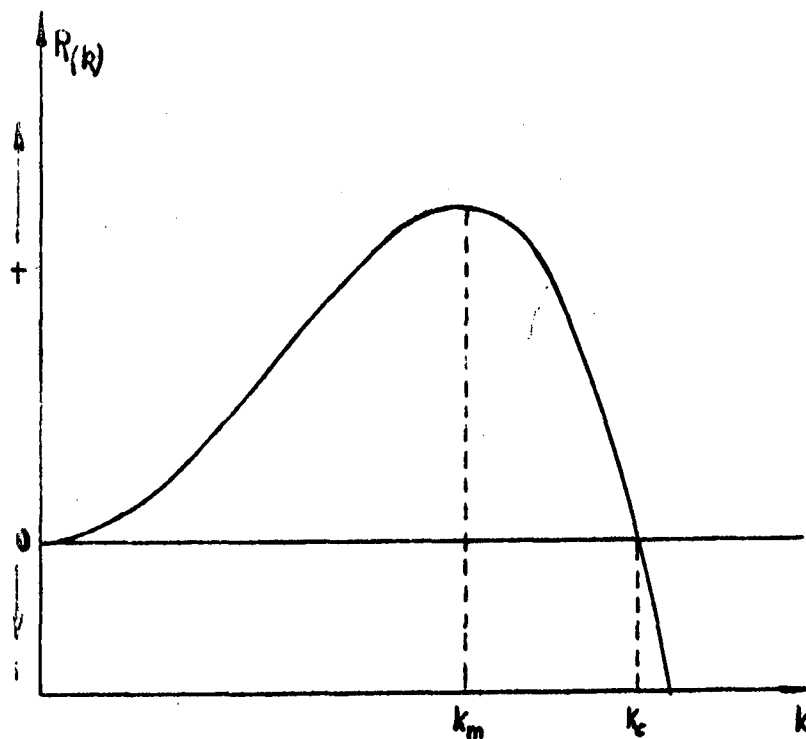


Figura 3 (a)

El factor de amplificación $R(k)$ en función del número de onda. El máximo corresponde a la onda privilegiada cuya amplitud crece con tiempo más rápido que la de las demás. $R(k_c) = 0$ corresponde a la onda de amplitud constante en el tiempo.

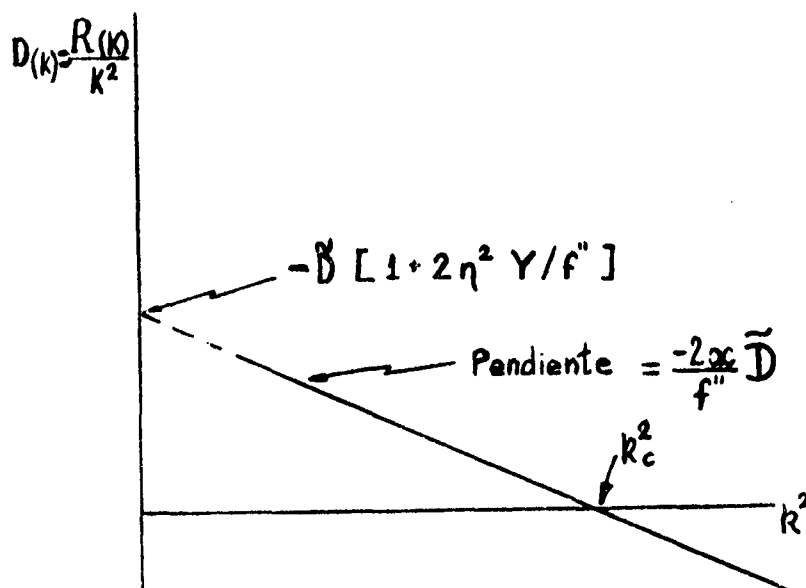


Fig. 3 (b)

Variación del coeficiente de difusión $D(k)$ asociado con cada componente de Fourier, en función del cuadrado del número de onda. El valor extrapolado al origen ($k = 0$; $\lambda = \infty$) coincide, a menos del término elástico, con el coeficiente de interdifusión.

En consecuencia, supuesta satisfecha la desigualdad (24), solamente crecerán las amplitudes de las ondas cuyo vector de onda sea menor que un cierto valor k_c , al que llamaremos valor crítico tal que:

$$k_c^2 = f'' + \frac{2 \gamma^2 Y}{\alpha} \quad (25)$$

Todas las ondas con vector de onda $k > k_c$ tendrán amplitudes decrecientes en función del tiempo, mientras que a la onda para la cual $k = k_c$ corresponderá $R(k) = 0$ y, en consecuencia, su amplitud será constante en el tiempo (cf. Fig. 3a.)

Si la desigualdad (23) no se satisface sino que

$$f'' + 2 \gamma^2 Y > 0 \quad (26)$$

no podrá existir ninguna onda cuya amplitud crezca con el tiempo: toda variación de composición tenderá a atenuarse, y la solución sólida permanecerá homogénea. Vale decir que la condición

$$f'' + 2 \gamma^2 Y = 0 \quad (27)$$

es la que separa las dos situaciones posibles: descomposición espontánea y permanencia en el estado homogéneo metastable. Luego, la condición (27) reemplaza ahora a la condición espinodal $f'' = 0$. El lugar de los puntos definidos por la ecuación (27) en un diagrama de equilibrio (c , T) se conoce como espinodal coherente reservándose para la curva espinodal definida anteriormente el nombre de espinodal química.

Si se calcula la derivada $\partial R(k) / \partial k$ se halla fácilmente que existe un valor $k_m = k_c / \sqrt{2}$ para el cual $R(k)$ es máximo. Esto significa que existirá una onda "privilegiada" cuya amplitud en función del tiempo crecerá más rápidamente que la de todas las otras ondas.

En la Fig. 3b hemos representado la cantidad $D(k) = R(k)/k^2$, a la que en lo sucesivo llamaremos coeficiente de difusión de la componente de número de onda k , en función de k^2 . De acuerdo a la expresión (20) es una recta cuya ordenada al origen vale $-D(1 + 2 \gamma^2 Y / f'')$ y cuya pendiente es $-2\alpha / f''$. Para $k = 0$ (longitud de onda infinita), $D(k)$ coincide con el coeficiente de interdifusión a menos del término-elástico; ésta es una manera de decir que cuando las distancias de difusión se hacen muy grandes, el efecto de la contribución interfacial es despreciable.

Por razones que se harán evidentes más adelante, conviene definir la cantidad (cf. ecuación (22))

$$I(\vec{k}, t) = \left| A(\vec{k}, t) \right|^2 = I(\vec{k}, 0) \exp \left[2 R(k) t \right] \quad (28)$$

a la que llamaremos intensidad de la componente de vector de onda $\vec{k}$. En la Fig. 4 se

ha representado esquemáticamente la distribución de intensidades en función de los números de onda k para distintos tiempos de envejecimiento a una cierta temperatura. La curva $I(k, 0)$ corresponde al estado inicial. El máximo de las curvas, en el valor k_m del número de onda, donde se observa la máxima velocidad de crecimiento de la intensidad con el tiempo, corresponde obviamente al valor máximo de $R(k)$. En el valor k_c del número de onda todas las curvas se cortan, es decir, a ese valor corresponde un valor de la intensidad independiente del tiempo; en ese punto $R(k_c) = 0$. Obviamente pudo hacerse esta discusión en términos de amplitudes pero hemos preferido utilizar las intensidades para facilitar la comparación con la experiencia (párrafo III) y con la teoría de Cook que veremos enseguida.

Antes de terminar con esta revisión de la teoría de Cahn, conviene insistir en que esa teoría ha sido formulada para un medio continuo. Esto es perfectamente admisible en los sistemas que presentan separación de fases pues χ es positivo y, de acuerdo a las expresiones (24)(24')(25) toda onda cuyo número de onda sea tal que $k > k_c$ decrece con el tiempo; es decir, las ondas con grandes vectores de onda que corresponden a longitudes de ondas pequeñas (del orden del espaciado interatómico), tienden a desaparecer del espectro. Cuando χ es negativo, lo que ocurre en sistemas con tendencia al ordenamiento de corto alcance, esto no es más cierto y es necesario utilizar una teoría que haga intervenir la naturaleza discreta de las redes cristalinas. Este problema será tratado en el párrafo II.6.

II.4 Descomposición espinodal y nucleación y crecimiento

Consideremos nuevamente la expresión (1) que da, en primera aproximación, la variación δf de la energía libre cuando en el sistema se produce una variación infinitesimal de composición. Para una solución sólida a una temperatura T_0 (Fig.1) que se halla dentro de la curva de equilibrio pero fuera de la espinodal $f'' > 0$; por lo tanto, toda variación infinitesimal de composición tiende a atenuarse ya que ella provoca un aumento en la energía libre. Sin embargo, cuando la variación de composición es suficientemente grande, la primera aproximación (1) ya no es más válida y, considerando ulteriores aproximaciones, puede ocurrir que variaciones suficientemente grandes de la composición produzcan una disminución de la energía libre. La energía libre de la mezcla de fases es entonces inferior a la de la solución sólida homogénea y así el sistema se descompone en dos fases de composición c' y otra de composición c'' (Fig.1). Ambas composiciones están definidas por la posición de los mínimos de la curva $f(c)$. Vale decir, dentro de la curva de equilibrio, pero fuera de la espinodal, el sistema es estable respecto de pequeñas variaciones de composición, pero es inestable y se descompone en dos fases cuando las variaciones son suficientemente grandes. Este es el bien conocido mecanismo de nucleación y crecimiento (12)(13).

La ecuación de difusión de Cahn no puede en modo alguno prever una descomposición por nucleación y crecimiento ya que un proceso de este tipo no satisface a las dos condiciones esenciales que hacen posible utilizar la aproximación parabólica y, en consecuencia, tener una ecuación diferencial lineal. Esas dos condiciones son: a) las variaciones de composición deben ser pequeñas (la descomposición por nucleación y crecimiento se lleva a cabo sólo si las variaciones de composición son suficientemente grandes); b) que

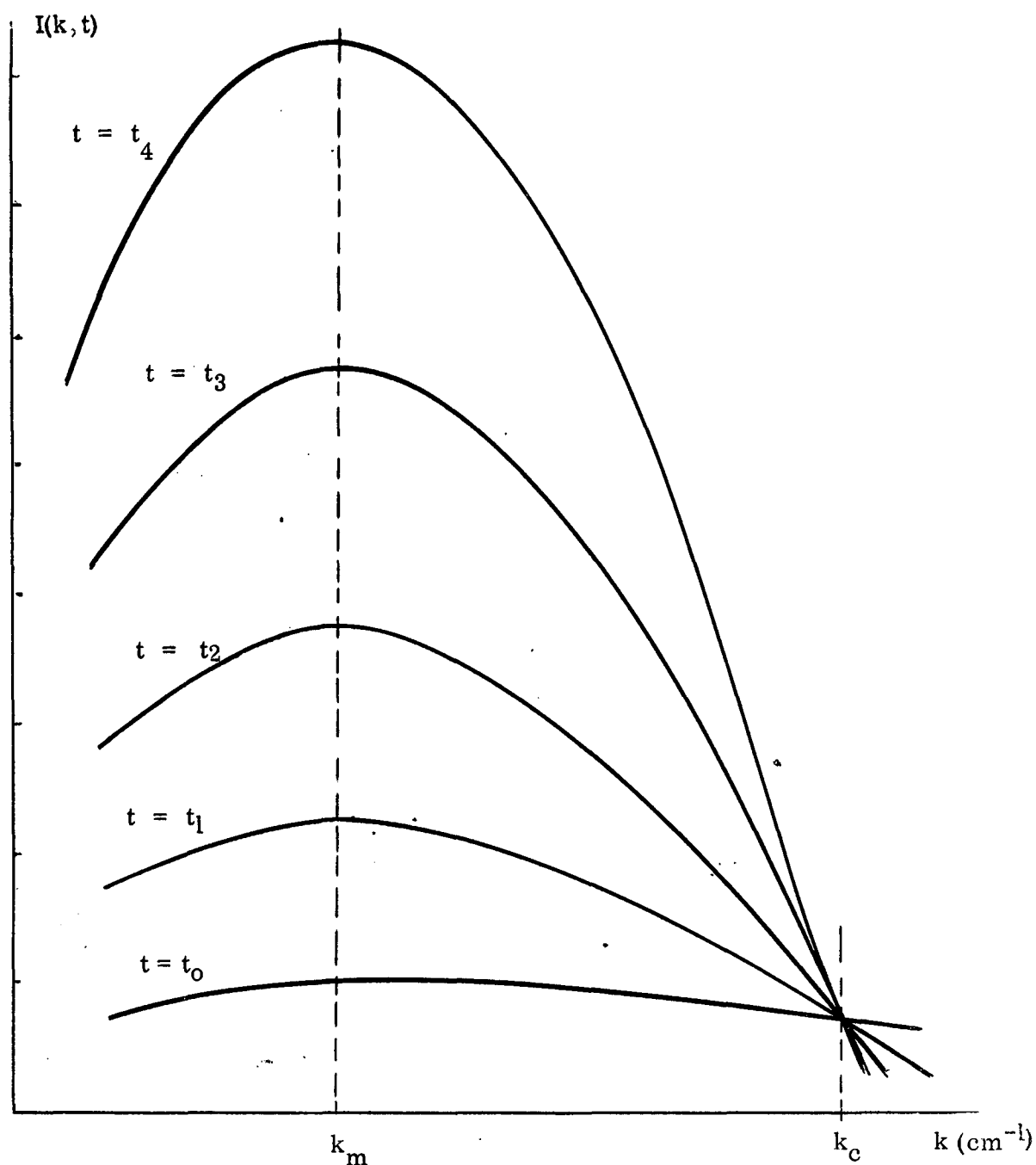


Figura 4

Intensidad de las componentes de Fourier en función del número de onda para distintos tiempos de envejecimiento isoterma tal como lo prevé la teoría de Cahn. Debe notarse que la intensidad del máximo crece más rápidamente que las que corresponden a otros números de onda; el punto de entrecruzamiento para $k = k_c$ corresponde al $R(k) = 0$, es decir, una intensidad que no varía en el tiempo.

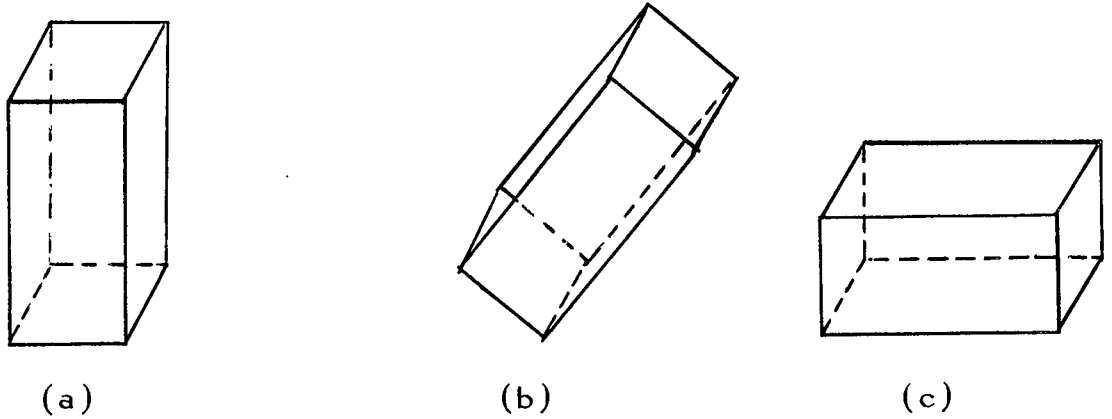


Figura 5

El pasaje de la posición (a) a la posición más estable (c) requiere una perturbación suficientemente grande para pasar la posición intermedia (b)

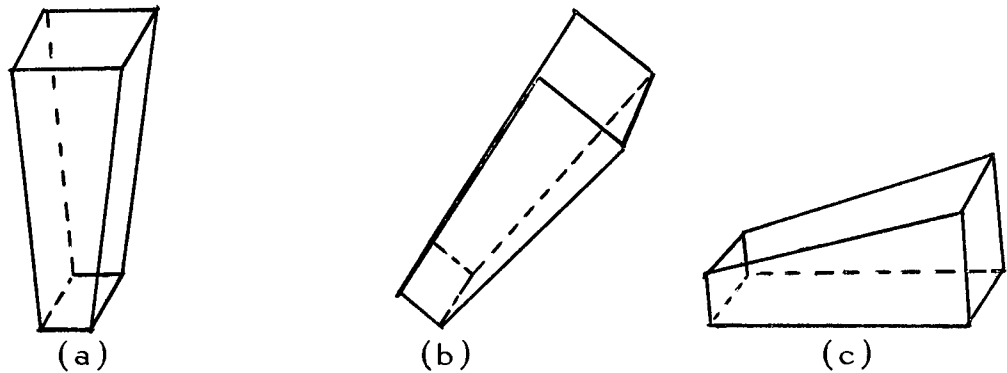


Figura 6

El pasaje de la posición (a) a la posición (c) exige, como en el caso de la figura 5, una perturbación que haga pasar al cuerpo por la posición (b); esta vez, sin embargo, la magnitud de la perturbación es menor.

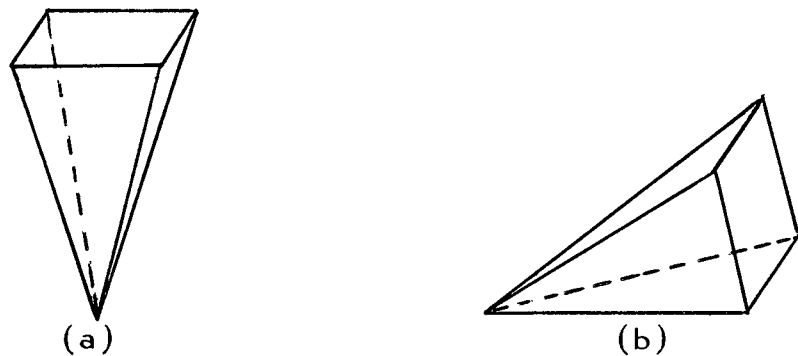


Figura 7

El sistema es aquí totalmente inestable y pasa de la posición (a) a la (c) con una perturbación infinitamente pequeña. Esto no es sino un caso límite del de la figura 6.

el sistema se encuentre francamente dentro de la espinodal (la nucleación y crecimiento se produce fuera de la espinodal) No es de extrañar entonces que las previsiones de la teoría de Cahn para la nucleación y crecimiento no sean realistas. Fuera de la espinodal coherente dada por la ecuación (27), lo único que prevé esa teoría es que cualquier componente de Fourier de la composición tiende a decaer y por lo tanto la solución sólida permanece homogénea.

La imposibilidad de describir la nucleación y crecimiento con la teoría de Cahn, sin embargo, deriva de algo mucho más profundo desde el punto de vista físico que la mera aproximación matemática que ha permitido encontrar una solución analítica de la ecuación de difusión. Si consideramos, en lugar de la ecuación lineal (13), la ecuación de continuidad (4), con toda su generalidad y suponiendo que pudiésemos resolverla, tampoco podríamos describir con su solución una separación de fases por nucleación y crecimiento. Esta última afirmación, que justificaremos en un momento, más todo el tratamiento especial (incluyendo una definición !) que hemos dado a la descomposición espinodal parece conducir a la idea de que estamos en presencia de un nuevo tipo de transformación de fase, distinto de todo lo conocido. Apresurémonos a decir que esto no es cierto. Lo particular es el tratamiento matemático de la transformación. Olvidemos entonces por un momento la matemática y concentremos nuestra atención en el proceso físico de la descomposición a través de una analogía mecánica utilizada por Cahn (1). Nosotros usaremos esa analogía para encontrar los elementos comunes entre la descomposición espinodal y una separación de fases por nucleación y crecimiento.

El cuerpo de la Fig. 5(a) está en un estado de equilibrio metastable; para que él pase a la posición de equilibrio 5(c), de menor energía que 5(a), se requiere una perturbación suficientemente grande para que pase por una posición tal como 5(b). De lo contrario, el cuerpo tiende a volver a la posición metastable 5(a). Consideremos ahora un cuerpo como el de la Fig. 6: para llevarlo de la posición metastable 6(a) a la posición más estable 6(c) se requiere, como en el caso anterior, una perturbación que lo haga pasar por la posición 6(b). Esta perturbación, necesaria para llevar el cuerpo de la posición 6(a) a la 6(c) es más pequeña que en el caso de la Fig. 4, simplemente debido a las características del cuerpo que hemos representado. Podemos imaginar ahora un caso límite en el cual la base de apoyo del cuerpo de la Fig. 6 se transforma en un punto (Fig. 7). En este caso, el cuerpo en la posición 7(a) es completamente inestable y ante una perturbación infinitamente pequeña pasa a la posición estable 7(b). Las situaciones que hemos esquematizado difieren esencialmente en la forma de pasaje de un estado metastable a un estado de menor energía: en la Fig. 5 se requiere una perturbación de cierta magnitud; en la Fig. 6 la magnitud de la perturbación requerida es menor y en el caso límite de la Fig. 7 dicha magnitud tiende a cero. Es decir, que entre la situación de la Fig. 4 y la de la Fig. 6 no hay una diferencia cualitativa: la diferencia es esencialmente cuantitativa.

No es difícil encontrar la analogía entre los casos que acabamos de analizar con la descomposición en dos fases de una solución sólida. La situación de la Fig. 5 es la contraparte de una descomposición por nucleación y crecimiento: en ambos casos se requiere una perturbación de cierta magnitud para pasar de un estado metastable a otro

de menor energía. La Fig.7 corresponde al caso de la descomposición espinodal: el sistema es inestable ante perturbaciones infinitamente pequeñas. Como en el caso de los cuerpos, la diferencia entre ambos tipos de descomposición es esencialmente la magnitud de la variación de composición necesaria para provocar la separación en dos fases.

La descomposición espinodal aparece así como un caso límite de la nucleación y crecimiento. En otras palabras ambos son casos extremos de la misma cosa: no hay una diferencia cualitativa franca entre las dos maneras de descomposición en dos fases. Dada las características del caso límite al que hemos llamado descomposición espinodal, él se presta para ser descripto por una formulación matemática sencilla: la ecuación diferencial lineal de Cahn.

Sin embargo, la aparentemente tan franca diferenciación entre descomposición espinodal y descomposición por nucleación y crecimiento tiene su origen no solo en una descripción matemática diferente. Hay en la teoría, además, una falencia de orden físico: permanentemente se ha considerado a la solución sólida como un sistema inicialmente estático al cual introducíamos en alguna forma una variación de composición; a partir de ésta el sistema se descomponía en dos fases sea por nucleación y crecimiento sea por un mecanismo espinodal. Esto obviamente no configura una situación real. Es bien sabido que los átomos que componen el material están en continuo movimiento debido a la energía térmica. Como consecuencia de esos movimientos permanentemente se forman y se destruyen agrupaciones de átomos soluto constituyendo fluctuaciones locales en la composición. Dentro de la espinodal, esas fluctuaciones son más que suficientes para producir la descomposición. Fuera de la espinodal ellas pueden llegar a tener la magnitud necesaria para constituir núcleos de la nueva fase, que sean capaces de crecer. La existencia de estas fluctuaciones, que constituyen en general un elemento fundamental de la física de las transiciones de fase, no ha sido tenido en cuenta en ningún momento y nos ocuparemos en el párrafo siguiente de introducirlo en la ecuación de continuidad.

II.4.1 Efectos de las fluctuaciones

Sea la solución sólida binaria que hemos venido considerando hasta ahora. A una temperatura suficientemente alta, en equilibrio, el gradiente del potencial químico generalizado es nulo y en consecuencia (ecuación (3)) resulta

$$J = -M \nabla \phi = 0 \quad (29)$$

Es decir, el flujo de átomos soluto es nulo. En realidad, esto no es cierto sino que permanentemente existe un flujo fluctuante debido a la energía térmica mediante el cual se producen las fluctuaciones locales de composición. Cook ha tenido en cuenta este flujo fluctuante incorporándolo a la ecuación de continuidad a través de un término suplementario. En la expresión corriente de esa ecuación de continuidad, un término suplementario a los ya escritos en (2) aparece como un "término de fuente". Para introducir este término se ha considerado que el flujo total $\vec{J}$ vale

$$\vec{J} = -M \nabla \phi + \vec{j} \quad (30)$$

donde $\vec{j}$ es el flujo fluctuante al cual puede considerarse como derivando de un potencial $g(\vec{r}, t)$ tal que $\vec{j} = -\nabla g(\vec{r}, t)$. En esas condiciones la ecuación de continuidad (4) se escribe:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \phi + \nabla^2 g \quad (31)$$

Esta ecuación (31) puede describir tanto la nucleación como la descomposición espinodal, pues, a diferencia de la ecuación de continuidad (4) planteada anteriormente, ella contiene el término que tiene en cuenta las fluctuaciones sin las cuales no es posible explicar la nucleación. Esta ecuación unifica pues la idea de descomposición espinodal y descomposición por nucleación y crecimiento. Si pudiera hallarse una solución de la ecuación (31) podríamos encontrar una función que describiera analíticamente la separación de fases independientemente de la zona del diagrama de equilibrio en que se encuentre el sistema. Lamentablemente no es posible encontrar esa solución. Para considerar cualquier tipo de variación de composición debiéramos utilizar una expresión para el potencial químico generalizado del tipo de (11) la cual contiene términos cuadráticos y cúbicos en la composición. Esto de por sí imposibilita el tratamiento de la ecuación diferencial en el estado actual de la matemática. Además es necesario evaluar el potencial fluctuante el cual no es conocido. En estas condiciones, el hecho de haber encontrado una ecuación que, en principio, permitiría tratar la descomposición en dos fases no sirve para mucho. Puede intentarse, sin embargo, como antes, una simplificación que conduzca a una solución analítica.

Cook (7) ha considerado el caso de la descomposición espinodal el cual puede ser tratado con la aproximación parabólica. Si se introduce en la ecuación (31) el potencial calculado en esa aproximación (ecuación (11)), se llega, obviamente, a la ecuación de Cahn, solo que ahora hay un término suplementario que tiene en cuenta las fluctuaciones:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \left[\left(1 + 2 \frac{\eta^2 Y}{f'} \right) \nabla^2 c - \frac{2 \chi}{f'} \nabla^4 c \right] + \nabla^2 g \quad (32)$$

Si calculamos la transformada de Fourier de ambos miembros de esta ecuación puede obtenerse, de la manera que ya se hizo con la ecuación de Cahn, la expresión siguiente:

$$\frac{\partial A(\vec{k}, t)}{\partial t} = R(\vec{k}) A(\vec{k}, t) - k^2 G(\vec{k}, t) \quad (33)$$

Esta ecuación solo difiere de la (21), solución de la ecuación de Cahn, en el término $k^2 G(\vec{k}, t)$ donde $G(\vec{k}, t)$ es la transformada de Fourier del potencial fluctuante $g(\vec{r}, t)$, el cual no es conocido. Sin embargo, Cook hizo notar que la teoría de Landau para las fluctuaciones alrededor del punto crítico (10) permite evaluar el cuadrado de las compo-

nentes de Fourier de las fluctuaciones en función de la temperatura absoluta del sistema y de su energía libre. Para introducir este resultado de la teoría de Landau es necesario entonces utilizar en nuestras expresiones no ya las amplitudes $A(\vec{k}, t)$ de las componentes de Fourier de la composición sino las intensidades $I(\vec{k}, t) = |A(\vec{k}, t)|^2$ en términos de las cuales, Cook ha podido deducir la siguiente ecuación (7)(8)

$$\frac{\partial I(\vec{k}, t)}{\partial t} = \frac{D k^2}{f'} \left[I(\vec{k}, t) (f' + 2 \eta^2 Y + 2 x k^2) - \frac{k_B T}{\Omega c_0(1-c_0)} \right] \quad (34)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, Ω es el volumen atómico medio de los componentes de la solución sólida y el resto de las cantidades ya ha sido definido.

Consideremos en el diagrama de la Fig. 1(a) una solución sólida en equilibrio a una temperatura T_1 por arriba de la curva de separación de fases. En ese caso la curva $f(c)$ es una "U" cóncava hacia arriba (16) con lo que $f' > 0$. Entonces, de acuerdo a (26) y (23) $R(k)$ es negativo y en consecuencia, $I(k, t) \rightarrow 0$ para todo k .

Para un estado de equilibrio en el que no hay variaciones en el sistema:

$$\frac{\partial I(k, t)}{\partial t} = 0 \quad (35)$$

en consecuencia, la ecuación de Cook para ese estado de equilibrio a la temperatura T_1 conduce a:

$$I(k, \text{equilibrio}) = L_1(k) = \frac{k_B T_1}{\{\Omega c_0(1-c_0) [f' + 2 \eta^2 Y + 2 x k^2]\}_T} \quad (36)$$

Vale decir, cuando la ecuación de Cahn prevé homogeneidad total, $I(k, t) = 0$, la ecuación de Cook, al tener en cuenta las fluctuaciones al azar debidas a la energía térmica, prevé una intensidad que sigue una ley de la forma $k_B T/(a + b k^2)$ a la que suele denominarse ley de Ornstein-Zernicke.

Si consideramos ahora a la misma solución sólida a una temperatura T_2 más baja que T_1 pero manteniéndonos siempre en la misma zona del diagrama, en el equilibrio se tendrá una intensidad $L_2(k)$ de la misma forma que $L_1(k)$ (Fig. 8). Si enfriamos muy rápidamente de T_1 a T_2 , la ecuación (34) permite calcular como variará la intensidad para pasar de la intensidad de equilibrio $L_1(k)$ a la intensidad de equilibrio $L_2(k)$. El resultado de ese cálculo está representado en la Fig. 8 y las principales características de la variación de intensidades son las siguientes: 1) existe un valor de la intensidad que no varía en el tiempo; 2) hay un valor k_m para el cual la variación de intensidad es máxima. Este valor se desplaza hacia los pequeños valores del vector de onda hasta que, finalmente, el máximo está en el origen, es decir, se ha alcanzado el equilibrio e $I(k, t) = L_2(k)$. Vale decir, al pasar de una a otra temperatura, la consideración de las fluctuaciones por la ecuación de Cook hace prever una variación de intensidad para los distintos vectores de onda, cuyas

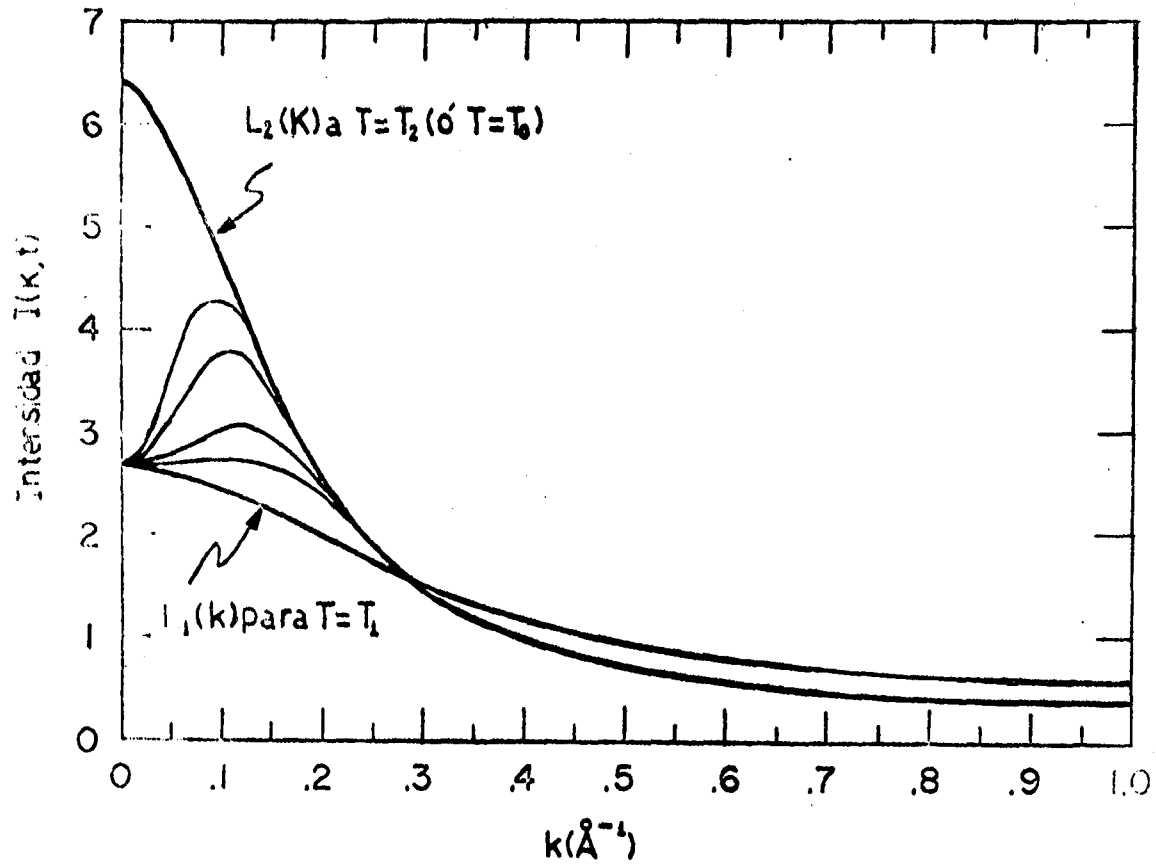


Figura 8

(adaptada de la referencia (8))

Variación de la intensidad de las componentes de las fluctuaciones fuera de la espinodal tal como puede evaluarse a partir de la ecuación (34). Cuando el sistema pasa rápidamente de la temperatura T_1 a otra temperatura más baja T_2 $L_1(k)$ tiende a $L_2(k)$ siguiendo el comportamiento indicado por las cuatro curvas intermedias entre esas dos funciones. El comportamiento es parecido al que prevé la teoría de Cahn dentro de la espinodal (cf. figura 4).

características son muy parecidas a las previstas por la teoría de Cahn para la variación de intensidades dentro de la espinodal (cf. párrafo II. 3. 1). En la región del diagrama de equilibrio que estamos considerando (por arriba del límite de fases) $R(k)$ es siempre negativo y la teoría de Cahn solo prevé intensidad nula para todo k .

Consideremos ahora el pasaje desde una temperatura T_1 a una temperatura T_3 , dentro del límite de fases pero fuera de la espinodal. La intensidad L_1 tiende a pasar a la intensidad L_3 de la misma manera que pasaba de L_1 a L_2 . Sin embargo ahora las fluctuaciones se acentúan y pueden formarse núcleos de la fase que se separa; y esta descripción deja de ser válida cuando las intensidades son considerables y empieza el fenómeno de coalescencia de los núcleos pues para ese caso la aproximación parabólica no es suficiente sino que se requiere la consideración de términos no lineales en el potencial. De todos modos, lo que resulta importante es que la ecuación de Cook prevé para la descomposición fuera de la espinodal un comportamiento de las intensidades parecido al de las intensidades dentro de la espinodal. Este resultado fundamental de Cook está de acuerdo con nuestro razonamiento acerca de la similitud cualitativa entre la descomposición espinodal y la descomposición por nucleación y crecimiento. Dicho resultado, por otra parte, era imprevisible a partir de la teoría de Cahn.

Queda por analizar, finalmente, cómo se modifican las previsiones de la teoría de Cahn para la descomposición dentro de la espinodal cuando se toman en cuenta las fluctuaciones. Consideremos para esto una solución sólida a la temperatura T_1 tal que al enfriarse "caiga" dentro de la espinodal. Cuando se produce el enfriamiento, por rápido que éste sea, la solución sólida empezará a descomponerse en el mismo momento que ella atraviesa la espinodal y llega a la temperatura T_0 , a la cual se observará el envejecimiento, con una distribución de intensidades $I(\vec{k}, 0)$: esta distribución está prevista por la teoría de Cahn y ha sido estimada por Houston, Cahn y Hilliard (17) como lo veremos enseguida. Pero si se consideran las fluctuaciones, a $I(k, 0)$ se le superpone otro efecto, no previsto por Cahn: existirá un transitorio en el cual la intensidad originada en las fluctuaciones variará desde el valor $L_1(k)$ que corresponde a la temperatura T_1 hasta el valor que corresponde a la temperatura de envejecimiento T_0 ; esta vez, sin embargo, la función $L(k)$ tiene una forma más complicada que en los casos analizados anteriormente. En éstos, el denominador de $L(k)$ era siempre positivo, pero dentro de la espinodal, ese denominador es negativo para valores de $k < k_c$, es nulo cuando $k = k_c$ y es positivo para $k > k_c$ (cf. ecuaciones (24)(24')(25)). Vale decir, $L(k)$ tiene una rama negativa que tiende a $-\infty$ para $k = k_c$; en este mismo punto nace, por otra parte, una rama positiva desde $+\infty$, la cual se extiende hacia los grandes valores del número de onda. En la Fig. 9 se ha representado la función $L(k)$. Ella es constante en el tiempo y, en consecuencia, dentro de la espinodal la variación de las intensidades en función del tiempo de envejecimiento isoterma no es ya la prevista por la teoría de Cahn (ecuación (28)) sino:

$$I(\vec{k}, t) = [I(\vec{k}, 0) - L(k)] \exp [2 R(k)t] + L(k) \quad (37)$$

esta función es solución de la ecuación (34). Resulta, pues, que la ley de variación de las intensidades de las ondas de composición prevista por la teoría de Cahn (ecuación (28)) es una aproximación de la ecuación (37) cuando $L(k) \ll I(k, 0)$. Llegamos así a una

situación un tanto contradictoria: la teoría de Cahn es válida en las primeras etapas de la descomposición porque las amplitudes de las ondas son pequeñas y, por lo tanto, se justifica la aproximación parabólica; sin embargo, si esas amplitudes son pequeñas no puede desprenderse el efecto de las fluctuaciones que está siempre presente y las leyes deducidas por Cahn no son aplicables, al menos en su forma original.

La Fig. 9 muestra esquemáticamente un conjunto de curvas de intensidad en función del número de ondas para varios tiempos de envejecimiento. Esta figura y la ecuación (37) permiten establecer que el efecto de las fluctuaciones no es francamente perceptible en una mera inspección de las curvas de intensidad: éstas presentan un máximo para un cierto valor k_m del número de onda en el cual se observa la máxima velocidad de crecimiento; se observa un punto de entrecruzamiento de las curvas en el cual la intensidad no varía con el tiempo. Vale decir, hay un comportamiento muy semejante al previsto por la teoría de Cahn. Las diferencias se manifiestan cuando se hace un análisis más detallado. De acuerdo a la teoría de Cahn, en efecto, la intensidad de cada componente de Fourier crece exponencialmente con el tiempo; al considerar las fluctuaciones, lo que crece exponencialmente es la diferencia $[I(k, t) - L(k)]$. En la teoría de Cahn se prevé un número de onda k_m para el cual la intensidad crece con máxima velocidad y un número de onda k_c para el que la intensidad no depende del tiempo (es el punto de entrecruzamiento de las curvas de la Fig. 4), existiendo la relación $k_c/k_m = \sqrt{2}$; si se consideran las fluctuaciones se mantiene todo lo relativo a la onda de máxima velocidad de crecimiento, pero no hay un punto de entrecruzamiento definido para $k = k_c$ pues cuando $k \rightarrow k_c$, ciertamente $R(k) \rightarrow 0$ pero $L(k)$ tiende rápidamente a $\pm \infty$ con lo que la superposición de los efectos de la descomposición y de las fluctuaciones no presenta un punto único de entrecruzamiento en k_c . Existe, en cambio, un número de onda $k_{c'} > k_c$ en el cual la intensidad es constante: para ese valor $I(k_{c'}, 0) = L(k_{c'})$ y, en consecuencia desaparece de la ecuación (37) el término con dependencia temporal. Esta vez $k_{c'}/k_m > \sqrt{2}$.

II. 5 Descomposición a temperatura variable

En el párrafo II. 1 hicimos una larga discusión para ejemplificar el tipo de fases metastables de cuya existencia depende la validez de todo el tratamiento que estamos presentando. La retención del sistema es un estado metastable para el desarrollo de esas fases se hace por un proceso de templado entre una temperatura inicial suficientemente alta y la temperatura a la que se observará la descomposición. Las características del estado retenido será la consecuencia de las transformaciones ocurridas durante el enfriamiento que siempre toma un tiempo finito.

Dado que los resultados presentados hasta ahora se han obtenido considerando constante la temperatura del sistema, ellos no pueden ser usado directamente para describir las transformaciones ocurridas a temperatura variable. Esta, sin embargo, debe considerarse para lograr cierto entendimiento del estado retenido, el cual constituye el estado inicial de la descomposición isoterma que hemos tratado hasta ahora. Trataremos entonces de extender los resultados de la teoría, para el caso de la descomposición a temperatura variable. Procederemos en dos pasos: primero indicaremos los resultados de

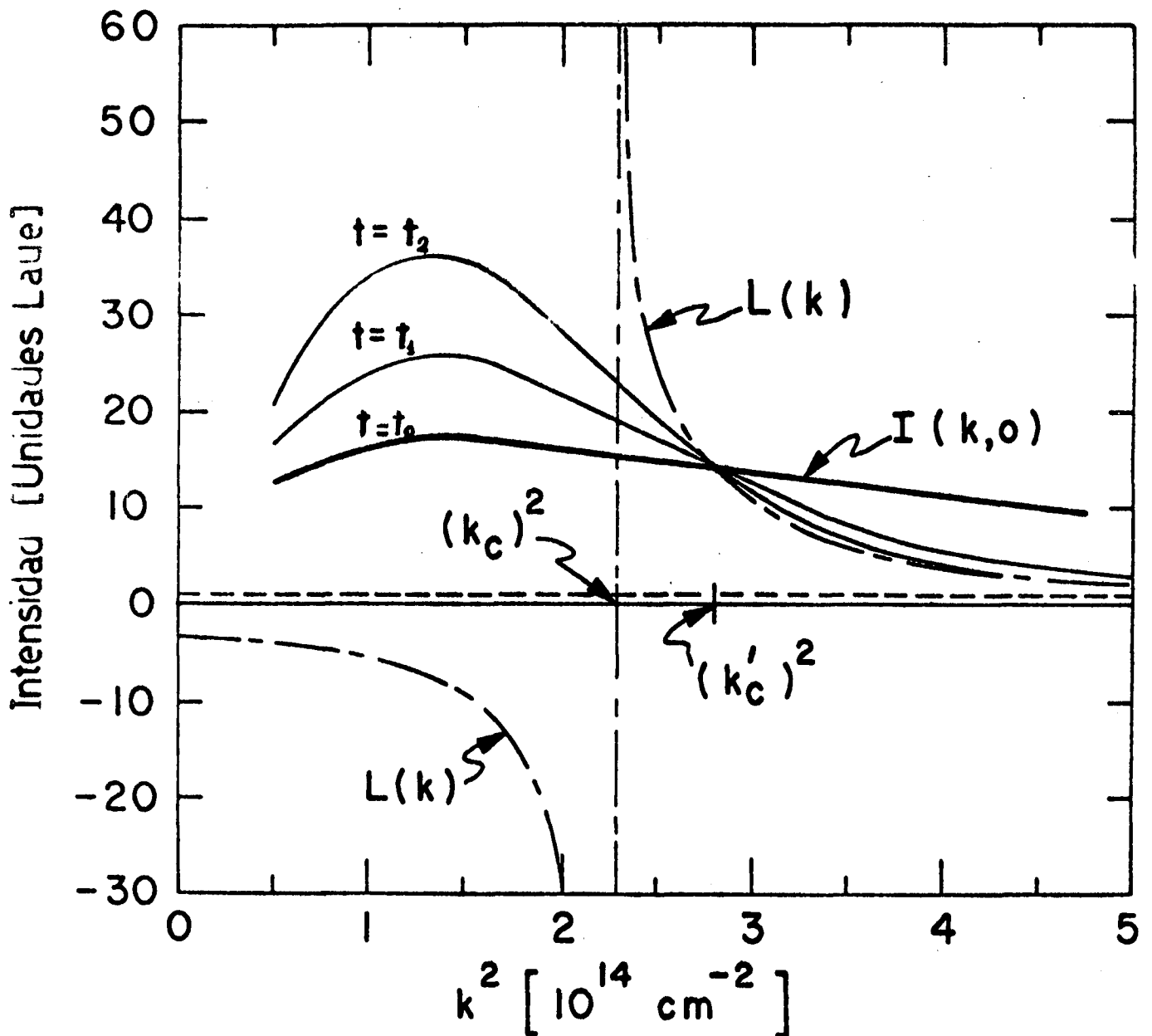


Figura 9 [adaptada de la referencia (7)]

Efectos de las fluctuaciones dentro de la espinodal. La función $L(k)$ tiene una rama negativa para $k < k_c$ y una positiva para $k > k_c$ [cf. ecuación (36)]. El punto de entrecruzamiento de las curvas no corresponde ya a k_c sino a k_c' , donde $I(k, 0) = L(k)$ y

$$\frac{\partial I(k, t)}{\partial t} = 0$$

Houston, Cahn y Hilliard (17), que no son sino una extensión de la teoría de Cahn y, posteriormente, analizaremos los efectos de las fluctuaciones de acuerdo a la teoría de Cook (7)(8).

II. 5. 1 Descomposición espinodal a temperatura a temperatura variable según Houston, Cahn y Hilliard (17)

Para describir la descomposición espinodal a temperatura variable con la ecuación de Cahn (13) es necesario tener en cuenta que los coeficientes constantes de dicha ecuación pasan a ser ahora variables con la temperatura. Houston, Cahn y Hilliard demostraron que esa dependencia no altera las características esenciales de las soluciones de dicha ecuación y, en consecuencia, la descomposición puede describirse por el crecimiento de ondas sinusoidales de composición. Esta vez, sin embargo, las amplitudes vienen dadas por la expresión:

$$A(k, T) = A(k, T_k) \exp \left\{ \int_{T_k}^T - \frac{M(T)}{N_v} k^2 \left[f'(T) + 2 \eta^2 Y + 2 \chi k^2 \right] \frac{dT}{(dT/dt)} \right\} \quad (38)$$

donde dT/dt es la velocidad de enfriamiento y T_k es la temperatura a la cual la onda de vector de onda k se hace inestable y, en consecuencia su amplitud comienza a variar. Por lo tanto T_k es la temperatura a la cual se verifica:

$$f'(T_k) + 2 \eta^2 Y + 2 \chi k^2 = 0 \quad (39)$$

Para calcular la integral de (38) es necesario, ante todo, establecer las leyes de variación de los parámetros que en ella intervienen con la temperatura. Houston, Cahn y Hilliard admitieron que $\eta^2 Y$ y χ son constantes con la temperatura o al menos que esa variación es despreciable frente a la de $f'(T)$ y $M(T)$. Para f' se supuso que la variación puede representarse por los dos primeros términos de un desarrollo en serie de Taylor alrededor de T_k de la forma:

$$f'(T) \approx f'(T_k) - (T - T_k) s''(T_k) \quad (40)$$

donde s'' es la derivada segunda de la solución sólida por unidad de volumen.

Para $M(T)$ vale la expresión:

$$M(T) = \frac{c_0 (1 - c_0)}{k_B T} \left[c_0 D_B^* + (1 - c_0) D_A^* \right] \quad (41)$$

donde los D^* son los coeficientes de autodifusión de los componentes de la solución sólida. Para una composición dada y un rango de temperaturas no demasiado extendido vale la expresión

$$c D_B^* + (1 - c) D_A^* = D_0^* \exp \left[-(E_f + E_m) / k_B T \right] \quad (42)$$

donde D_0^* es el promedio pesado de los factores de frecuencia de los coeficientes de auto difusión, E_f y E_m las energías de formación de una vacancia y de movimiento de las mismas respectivamente en la solución sólida considerada (12)(13)(14). Cabe aclarar que la ecuación anterior es válida solamente si las vacancias están en equilibrio. Si el enfriamiento es un templado suficientemente rápido desde una cierta temperatura T_h , a la temperatura T , puede admitirse que se han retenido todas las vacancias en equilibrio a la temperatura T_h y en lugar de (42) se debe escribir:

$$CD_B^* + (1-c)D_A^* = D_0^* \exp(-E_f/k_B T_h) \exp(-E_m/k_B T) \quad (42')$$

Es necesario, finalmente, establecer la ley de enfriamiento para poder evaluar la velocidad dT/dt . Para ésta se ha supuesto una ley de la forma:

$$\frac{d(T/T_h)}{dt} = -Q (T/T_h)^n \quad (43)$$

donde n y Q son constantes empíricas que se determinan a partir de la curva de enfriamiento.

Con las leyes de variación de los parámetros (40)(41)(43), reemplazadas (38) y un cambio de variables adecuado es posible expresar las amplitudes en la forma:

$$A(k, \theta) = A(k, \theta_k) \exp \left[\frac{HI}{Q} k^2 \right] \quad (44)$$

$$\ln \left[\frac{A(k, \theta)}{A(k, \theta_k)} \right] = \frac{HI}{Q} k^2 \quad (44')$$

En estas expresiones:

$$\theta = \frac{k_B T}{E} \quad \theta_k = \frac{k_B T_k}{E} \quad (45)$$

con $E = E_m + E_f$ cuando la concentración de vacancias sea siempre la que corresponde al equilibrio.

y $E = E_m$ cuando se retiene durante el templado la concentración de vacancias en equilibrio a la temperatura T_h

$$H = - \frac{c_0(1-c_0)}{N_v k_B} D_0^* s'' \exp \left[-E^*/k_B T \right] \quad (46)$$

$E^* = 0$ si la concentración de vacancias es la que corresponde al equilibrio.

$E^* = E_f$ si la concentración de vacancias a la temperatura T_h se retiene durante el templado.

$$I = \Theta_h^{n-1} \int_{\Theta}^{\Theta_k} \frac{\Theta_k - \Theta}{\Theta^{(n+1)}} \exp(-1/\quad) d \quad (47)$$

La integral (47) cuya evaluación es imprescindible para estimar la variación de las distintas componentes de Fourier, puede calcularse en dos casos extremos:

a) el templado es suficientemente rápido para que solo exista una descomposición parcial al final del mismo. En este caso el vector de onda k_m que recibe la máxima amplificación está dado por la expresión:

$$k_m^2 = - \Theta_s E s'' / 2 k_B \propto (1 - \Theta_s) \quad (48)$$

donde Θ_s es el valor de la variable Θ definida en (45) que corresponde a la espinodal coherente, es decir

$$f''(\Theta_s) + 2 \eta^2 Y = 0 \quad (49)$$

y el resto de los parámetros ya ha sido definido. Lo importante a notar en la expresión (48) es que la onda que experimenta la máxima amplificación es independiente de los parámetros Q y n que definen la velocidad de enfriamiento (cf. ecuación (43)). Por otra parte, puede demostrarse que dentro de esta aproximación de templado rápido la longitud de onda que recibe máxima amplificación es siempre pequeña (inferior a la centena de espaciados interatómicos); es decir la estructura que se genera por descomposición espinodal durante un templado rápido es de pequeñas dimensiones;

b) el templado es suficientemente lento para que toda la descomposición de la solución sólida se haya completado antes que el enfriamiento haya llegado a su fin. Evidentemente, no deben en ningún momento superarse las máximas variaciones de intensidad admisibles para que la aproximación parabólica siga siendo válida. En estas condiciones, puede hallarse una aproximación conveniente para la integral (47) y resulta que el número de onda k_m al que corresponde la máxima amplificación puede expresarse:

$$k_m = C Q^{1/6} \quad (50)$$

donde C , en primera aproximación, puede considerarse como una constante. Vale decir, que el número de onda al que corresponde máxima amplificación depende de la velocidad inicial de enfriamiento Q como potencia $1/6$, lo que significa que para velocidades de enfriamiento pequeñas, ese número de onda no tiene una dependencia muy marcada de la velocidad de enfriamiento.

La Fig. 10 resume los resultados encontrados: del lado izquierdo de la figura, que corresponde a las pequeñas velocidades de enfriamiento el logaritmo de k_m , es una recta de pendiente $1/6$. Las dos rectas han sido estimadas en dos situaciones: 1) en el curso del enfriamiento ha existido permanentemente una concentración de vacancias en equilibrio; 2) se han retenido a lo largo del enfriamiento todas las vacancias en equilibrio a la temperatura de homogeneización T_h . En la porción derecha de dicha figura, correspondiente a las

altas velocidades de enfriamiento, se observa que k_m no varía, de acuerdo con lo previsto por la ecuación (48). Las líneas punteadas corresponden a interpolación entre los dos casos extremos considerados.

En conclusión: la descomposición espinodal durante el enfriamiento continuo conduce a una distribución de ondas de composición cuyas características son similares a las encontradas para la descomposición a temperatura constante: existe una onda que experimenta una amplificación mayor que las demás; el número de onda que la caracteriza no depende de la velocidad de enfriamiento si éste es muy rápido y solo varía lentamente con dicha velocidad para los casos en que ella es pequeña.

II. 5. 2 Efectos de las fluctuaciones

En realidad, los hechos principales que pueden deducirse de la consideración de las fluctuaciones en el curso de un enfriamiento ya han sido enumerados al tratar la teoría de Cook (7). La ecuación a utilizar para describir el proceso de enfriamiento es directamente (34) solo que es necesario introducir, como en el caso tratado por Houston, Cahn y Hilliard, las leyes de variación de los coeficientes $M(T)$, f' y la ley de enfriamiento $T(t)$:

$$\frac{\partial I(k, T)}{\partial T} = \frac{-2 k^2 \tilde{D}(T)}{f'} \left[(f' + 2 \gamma^2 Y + 2 \chi k^2) I(k, T) - \frac{k_B T}{c_0(1-c_0)} \right] (dT/dt)^{-1} \quad (51)$$

Esta ecuación no puede resolverse en general. Recientemente Acuña (18) ha encontrado una solución numérica particular en el caso de una aleación Al-15%at. Zn templada con dos velocidades de enfriamiento diferentes pero ambas lo suficientemente grandes para considerar que todas las vacancias en equilibrio a altas temperaturas han sido retenidas durante el templeado. Acuña ha usado para $D(T)$ la ley definida por las ecuaciones (41) y (42') en las cuales introdujo los datos deducidos de experiencias resistométricas para las energías de formación y las energías de movimiento de las vacancias y utilizando para f' una ley lineal del tipo (4).

Se ha podido obtener entonces, para el caso particular considerado, las funciones $I(k)$ que representan la distribución de intensidades de las distintas componentes de Fourier en función del número de onda en los estados retenidos por templeado con dos leyes de enfriamiento distintas. Las principales características de $I(k)$ pueden resumirse en los siguientes puntos:

1) existe un valor k_m del número de onda para el cual $I(k_m)$ es máxima, es decir, existe un valor del número de onda para el cual la componente de Fourier correspondiente recibe máxima amplificación durante el enfriamiento;

2) el valor final $I(k_m)$ de la intensidad de la componente que ha recibido máxima amplificación tiene una marcada dependencia de la ley de enfriamiento, aumentando cuando la velocidad disminuye; k_m , por su parte, no se ve sensiblemente afectado.

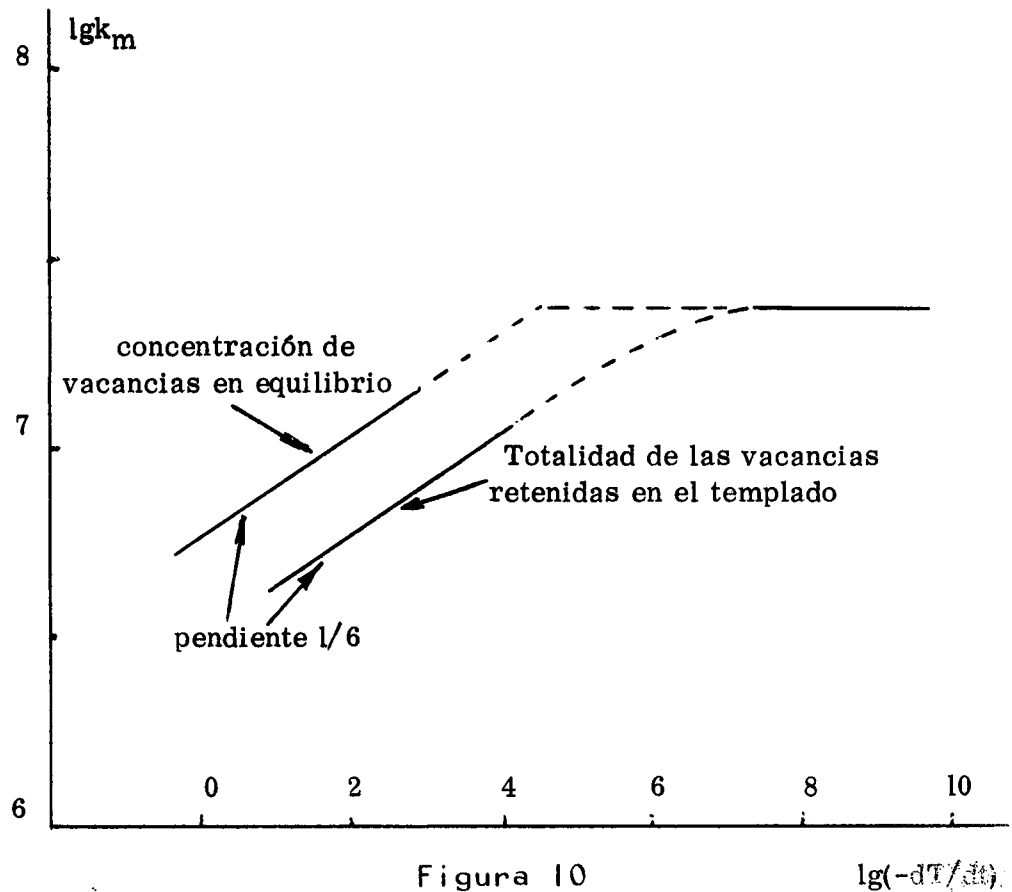


Figura 10
(Adaptada de la referencia (17))

Variación logarítmica del número de onda correspondiente al máximo de amplificación en función del logaritmo de la velocidad de enfriamiento.

Para velocidades pequeñas se obtiene una recta de pendiente $1/6$ ya sea que se suponga un permanente equilibrio de vacancias durante el enfriamiento, o bien que todas las vacancias en equilibrio a alta temperatura han sido retenidas. Para grandes velocidades de enfriamiento k_m es constante de acuerdo a la ecuación 48. Las líneas punteadas corresponden a una interpolación esquemática.

Estos resultados concuerdan en lo esencial con las previsiones de Houston, Cahn y Hilliard. Acuña señala, sin embargo, que al tomar en cuenta las fluctuaciones aparece un hecho no previsto por esos autores: existiría un número de onda para el cual la intensidad correspondiente no depende de la temperatura.

II. 6 Difusión en un medio discreto

Hasta ahora hemos considerado una solución sólida como un cuerpo continuo. Ya se ha dicho en el párrafo II. 3. 2 que ésto es una excelente aproximación en el caso de sistemas con tendencia a la separación de fases ya que sólo entran en consideración números de onda pequeños, es decir, longitudes de onda considerablemente mayores que los espaciados interatómicos.

El esquema continuo, sin embargo, deja de ser válido al considerar sistemas con tendencia al orden de corto alcance. En este caso - suponiendo siempre una solución sólida binaria- los átomos de ambos componentes tienden a distribuirse alternadamente en sitios vecinos de la red cristalina. La probabilidad de encontrar átomos de uno de los componentes en sitios sucesivos de la red, determinados a partir de un origen arbitrario, puede considerarse como parte positiva y negativa de la variación de composición respecto de la composición media. La periodicidad aproximada de esa variación corresponde a longitudes de onda del orden del espaciado interatómico. En consecuencia, si se quiere describir un proceso de orden de corto alcance por una ecuación de difusión, ésta debe tomar en cuenta la naturaleza discreta del sólido.

No es propósito del presente artículo tratar los fenómenos de orden de corto alcance y, en principio, se pudo haber omitido el tratamiento de la difusión en un sólido discreto. Cuando se consideran las fluctuaciones, sin embargo, es necesario tomar en cuenta números de onda relativamente grandes y la aproximación del sólido por un continuo puede perder parcialmente su validez.

El primer tratamiento en el cual se consideró la red cristalina del sólido es debido a M. Hillert (2)(3) quien, antes aún que Cahn publicara su primer trabajo sobre la teoría espinodal, habría analizado todos los fenómenos que pueden tener lugar por difusión en una red monodimensional. El carácter esquemático del tratamiento y la necesidad de introducir un modelo de solución regular como base termodinámica del mismo resultaron fuertemente limitativos. Recientemente, Cook, de Fontaine y Hilliard (4) combinaron el esquema de Hillert con la teoría de Cahn obteniendo una descripción analítica para las primeras etapas de transformaciones de ordenamiento. El nuevo esquema, sin embargo, no ha considerado las contribuciones elásticas a la energía libre, las cuales resultan más difíciles de evaluar en un modelo discreto

II. 6. 1 La teoría de Cook, de Fontaine y Hilliard (4)

Consideremos una solución sólida binaria cuyos átomos A y B ocupan los nodos de una red cúbica cualquiera (cúbica simple, fcc, bcc). Un nodo cualquiera de la red queda

determinado por el vector $\vec{r}_{p_1 p_2 p_3}$ al que brevemente designaremos por $\vec{r}_p$:

$$\vec{r}_p = \vec{r}_{p_1 p_2 p_3} = p_1 \vec{a}_1 + p_2 \vec{a}_2 + p_3 \vec{a}_3 \quad (52)$$

donde los vectores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ definen los ejes de referencia cuyas direcciones coinciden con la de los ejes de la celda. La composición en el punto determinado por el vector $\vec{r}_p$ se define como $c(p)$, la probabilidad de encontrar un átomo de uno de los componentes, B por ejemplo, en el sitio definido por dicho vector.

Cook, de Fontaine y Hilliard plantearon una ecuación de diferencias análoga a la ecuación diferencial de Cahn (13) la cual puede suponerse lineal en el caso en que las variaciones de composición sean pequeñas. La solución de esa composición es de la forma:

$$c(p) = c_0 = \sum_h A(\vec{k}_h) \exp [i \vec{k}_h \cdot \vec{r}_p] \quad (53)$$

donde
$$\vec{k}_h = \vec{k}_{h_1 h_2 h_3} = 2\pi (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3) \quad (54)$$

es un vector de la red recíproca de la red considerada definiéndose por las relaciones

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} \quad (55)$$

donde δ_{ij} es el símbolo de Krónecker
$$\delta_{ij} = 0 \text{ para } i \neq j$$

$$\delta_{ij} = 1 \text{ para } i = j$$

$A(\vec{k}_h, t)$ es solución de una ecuación diferencial ordinaria de primer orden y tiene por expresión:

$$A(\vec{k}_h, t) = A(\vec{k}_h, 0) \exp [\alpha(k_h) t] \quad (56)$$

donde $A(\vec{k}_h, 0)$ es la amplitud inicial de la evolución y

$$\alpha(k_h) = - \frac{M}{N_v} \left[f' + 2 \chi K^2(k_h) \right] K^2(k_h) \quad (57)$$

M, N_v, f' y χ ya han sido definidos.

y
$$K^2(k_h) = \frac{1}{a^2} \sum_p \left[1 - \cos (\vec{k}_h \cdot \vec{r}_p) \right] \quad (58)$$

siendo a el parámetro de la red, y la suma sobre p se extiende a todos los átomos vecinos inmediatos del átomo origen.

Las expresiones que acabamos de enumerar son totalmente análogas a las deducidas por Cahn para el caso continuo. La ecuación (53) es la contraparte de la (16); la (56) de la (22); la (57) de la (22') y $K^2(k_h)$ desempeña ahora el papel de k^2 en el caso

continuo. En ninguna de las expresiones de Cook, de Fontaine y Hilliard aparecen términos elásticos; ya se ha dicho al principio que esa clase de efectos no han sido tenidos en cuenta.

Es de notar que en la teoría de Cahn solo interviene la dirección cristalina a través de los términos elásticos que son anisotrópicos por naturaleza. Aunque esos términos no se consideren, los resultados que acabamos de enumerar para un medio discreto dependen explícitamente de las direcciones cristalinas a través de $K(\vec{k}_h)$. Queremos encontrar ahora algunas expresiones explícitas de esta cantidad.

$K^2(\vec{k}_h)$ puede escribirse:

$$K^2(\vec{k}_h) = \frac{1}{a^2} \sum_p \left\{ 1 - \cos \left[(h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3) \cdot (p_1 \vec{a}_1 + p_2 \vec{a}_2 + p_3 \vec{a}_3) \right] \right\} \quad (59)$$

En una red bcc las posiciones correspondientes a los 8 átomos vecinos inmediatos que rodean a un átomo cualquiera elegido como origen se obtienen haciendo todas las combinaciones de signos en las coordenadas cristalinas $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$. Recordando la condición (55) que sirve de definición de la red recíproca, la expresión (59) resulta:

$$K^2(\vec{k}_h) = \frac{1}{a^2} \left\{ 8 - \left[\cos \pi (h_1 + h_2 + h_3) + \cos \pi (h_1 + h_2 - h_3) + \right. \right. \\ \left. + \cos \pi (-h_1 + h_2 + h_3) + \cos \pi (h_1 - h_2 + h_3) + \cos \pi (-h_1 - h_2 + h_3) + \right. \\ \left. + \cos \pi (h_1 - h_2 - h_3) + \cos \pi (-h_1 + h_2 - h_3) + \cos \pi (-h_1 - h_2 - h_3) \right] \right\}$$

aplicando ahora en forma sucesiva la bien conocida relación trigonométrica:

$$\cos(x \pm y) = \cos x \cos y \mp \sin x \sin y$$

se obtiene finalmente:

$$K^2(\vec{k}_h) = \frac{8}{a^2} \left[1 - \cos \pi h_1 \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 \right] \quad (60)$$

Esta es la forma de $K^2(\vec{k}_h)$ para el caso de una red bcc.

En una red fcc un átomo está rodeado de 12 vecinos inmediatos en las posiciones $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0$ (haciendo todas las combinaciones de signos y coordenadas). Un cálculo análogo al que se hizo para la red bcc conduce a

$$K^2(\vec{k}_h) = \frac{4}{a^2} \left\{ 3 - \left[\cos \pi h_1 \cos \pi h_2 + \cos \pi h_2 \cos \pi h_3 + \cos \pi h_1 \cos \pi h_3 \right] \right\} \quad (61)$$

(61) es pues la expresión de $K^2(\vec{k}_h)$ para una red fcc.

Resulta útil expresar $K^2(k_h)$ para ciertas direcciones importantes. En el apéndice I se demuestra que para las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ en una red bcc y para las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ en una red fcc vale la expresión:

$$K^2(\vec{k}_h) = \frac{2}{d^2} \left[1 - \cos \frac{2\pi d}{\lambda} \right] \quad (62)$$

donde d es el espaciado interplanar correspondiente a los planos considerados y λ es la longitud de onda que corresponde al vector de onda $\vec{k}_h$.

Para comparar la teoría de Cahn con los resultados de Cook, de Fontaine y Hilliard, conviene multiplicar al cuadrado del número de onda por el cuadrado del espaciado d^2 con lo que $k^2 d^2 = (2\pi d/\lambda)^2$. Podemos representar ahora las funciones $k^2 d^2$ (caso continuo) y $K^2(k_h) d^2$ (caso discreto, ecuación (62)), en función de d/λ . Esta representación se muestra en la Fig. 11. Se ve claramente allí que ambas funciones coinciden para valores pequeños de d/λ es decir, cuando $\lambda \gg d$, que es justamente lo que debía esperarse. Cuantitativamente, la relación entre k y $K(k_h)$ se halla simplemente poniendo $\lambda \gg d$ en (62) lo que permite desarrollar en serie de Taylor al coseno y tomar solamente hasta el tercer término:

$$K^2(k_h) = \frac{2}{d^2} \left[\frac{1}{2} (2\pi d/\lambda)^2 - \frac{1}{4!} (2\pi d/\lambda)^4 \right]$$

factoreando $k^2 d^2/2 = (\frac{1}{2}) (2\pi d/\lambda)^2$ resulta:

$$K^2(k_h) = k^2 \left[1 - \frac{\pi^2}{3} (d/\lambda)^2 \right] \quad (63)$$

para longitudes de onda del orden de $10d$ que son usuales en los procesos de descomposición espinodal hay una diferencia del orden del 3% entre K^2 y k^2 . Si en estos procesos se consideran longitudes de onda menores será pues necesario utilizar la aproximación de Cook, de Fontaine y Hilliard.

Frecuentemente, la descomposición espinodal se estudia en sistemas donde no existe una marcada anisotropía lo que facilita el trabajo experimental; basta trabajar con policristales sin que ello represente una pérdida sustancial de información. En este caso se debe considerar un promedio de $K^2(\vec{k}_h)$ según todas las direcciones posibles (se supone, evidentemente, que los cristales elementales que componen el policristal están orientados al azar). Es necesario entonces calcular el promedio del término trigonométrico $\cos \vec{r}_p \cdot \vec{k}_h$ que aparece en la expresión (58) de $K^2(\vec{k}_h)$ para todas las orientaciones relativas de los vectores $\vec{r}_p$ y $\vec{k}_h$. El cálculo de ese promedio se hace en el apéndice II y resulta finalmente:

$$\overline{\cos [\vec{r}_p \cdot \vec{k}_h]} = \frac{\sin r_p k_h}{r_p k_h} \quad (64)$$

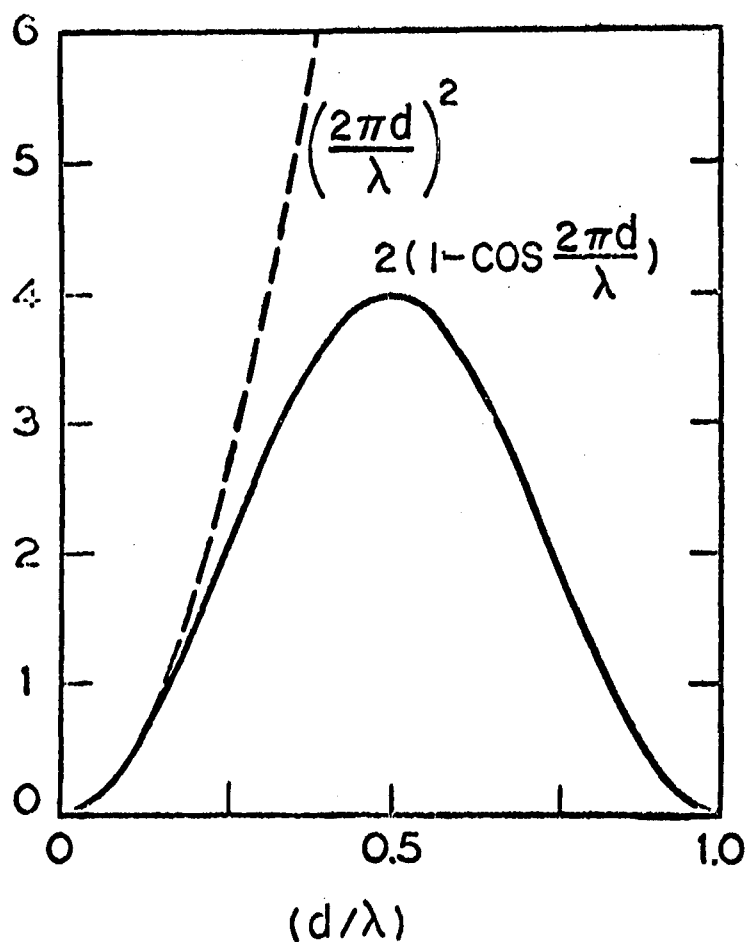


Figura II

(Adaptada de la referencia (4))

Comparación de $k^2 d^2$ (modelo continuo) con $K^2(k_h) d^2$ (modelo discreto). Ambos coinciden cuando la longitud de onda de las componentes de Fourier son grandes respecto del espaciado interatómico.

donde, obviamente, r_p y k_h son los módulos de los vectores $\vec{r}_p$ y $\vec{k}_h$.

En el caso isotrópico resulta pues:

$$K^2(k_h) = \frac{1}{a^2} \sum_p \left[1 - \frac{\sin r_p k_h}{r_p k_h} \right] \quad (65)$$

que no es sino la expresión (58) transformada para el caso isotrópico.

Dado que para una red el módulo del vector r_p es el mismo para todos los vecinos, resulta en el caso bcc:

$$K^2(k_h) = \frac{8}{a^2} \left[1 - \frac{\sin r_p k_h}{r_p k_h} \right] \quad (66)$$

$$\text{y en el fcc } K^2(k_h) = \frac{12}{a^2} \left[1 - \frac{\sin r_p k_h}{r_p k_h} \right] \quad (67)$$

Para valores pequeños de k_h es posible desarrollar en serie el término trigonométrico y tomar solo los primeros términos. Teniendo en cuenta que $r_p = \sqrt{3}/2) a$ en la red bcc y $(\sqrt{2}/2) a$ en la red fcc, se halla fácilmente que para pequeños valores de k_h , $K(k_h) \approx k^2$. Vale decir, que si no se toman en cuenta los términos elásticos la formulación para la difusión en redes de Cook, de Fontaine y Hilliard coincide en un todo con la de Cahn, independientemente que se consideren direcciones particulares o una aproximación isotrópica.

Con esta formulación puede tenerse en cuenta los efectos de las fluctuaciones de manera totalmente análoga a la puntualizada en II.4.1 utilizando $K^2(k_h)$ en lugar de k^2 . En realidad, Cook (8) ya ha utilizado la ecuación (34) para describir las primeras etapas del ordenamiento y de la separación de fases en equilibrio.

II.6.2 Las contribuciones elásticas a la energía libre

Hasta ahora la única contribución elástica a la energía libre que hemos considerado ha sido el término introducido por Cahn en base a la teoría de la elasticidad de los medios continuos cuya expresión está dada por la ecuación (6). Obviamente, cuando se analiza al sólido como un cuerpo discreto esa expresión no es más válida. La estimación de la contribución elástica para este caso es considerablemente más complicada y la teoría correspondiente ha sido desarrollada por Cook y de Fontaine (5)(6). Puesto que no utilizaremos en los sucesivos los resultados de esta teoría nos limitaremos aquí a describir cualitativamente su desarrollo y conclusiones al solo efecto de completar el panorama general que venimos exponiendo.

Cook y de Fontaine consideran la energía libre elástica de una red en la aproximación armónica de acuerdo a la teoría clásica de Born y Huang. Esta aproximación es válida para el caso de pequeños desplazamientos atómicos y cuando las interacciones entre los átomos es independiente de la composición local. Dentro de estas limitaciones,

la energía libre elástica puede expresarse como una forma cuadrática en las componentes cartesianas de los desplazamientos de los átomos debidos a las diferencias de radio atómico de los elementos que constituyen la solución sólida, y en las composiciones locales $c(p) - c_0$; en esa forma cuadrática intervienen además las fuerzas ejercidas sobre cada átomo como consecuencia de las alteraciones locales en otros puntos de la red cristalina. En estas condiciones, con una representación de Fourier adecuada para la composición, las coordenadas de los átomos y los parámetros determinados por las interacciones entre ellos, se puede obtener para la energía libre elástica una representación diagonal de la forma:

$$F = \frac{N}{2} \sum_h F(\vec{k}_h) I(\vec{k}_h) \quad (68)$$

donde $I(\vec{k}_h) = |A(\vec{k}_h)|^2$ es la intensidad de la componente de vector de onda $\vec{k}_h$, y $F(\vec{k}_h)$ es la energía libre elástica por unidad de intensidad y por átomo correspondiente a ese vector de onda. N representa el número de átomos en el volumen de material considerado.

La cantidad $F(\vec{k}_h)$ es función de la dirección y del módulo del vector de onda $\vec{k}_h$, lo que constituye una diferencia esencial con la contribución calculada en el modelo continuo. Esta contribución, en efecto depende de la amplitud de las modulaciones y de la dirección de las mismas a través de la anisotropía del factor elástico Y_k , al cual nosotros habíamos considerado isotrópico en II. 3.1 (cf. ecuaciones (6) y (8)): sin embargo, no había dependencia del módulo del vector de onda.

Cook y de Fontaine demostraron que, como consecuencia del hecho de que las componentes de la energía libre elástica dependan del módulo del vector de onda, aparece, para la energía libre elástica, un "coeficiente del gradiente", análogo al coeficiente del gradiente de Cahn y Hilliard (cf. párrafo II. 3.1) pero a diferencia de éste, el coeficiente del gradiente de la energía elástica es anisotrópico aún en cristales cúbicos en los cuales el coeficiente de Cahn y Hilliard es un escalar.

El empalme de la teoría microscópica con la teoría del continuo se hace siguiendo un procedimiento debido a Born y Huang que consiste en encontrar las llamadas "relaciones para ondas largas", esto es, relaciones en las que las modulaciones de la composición y de las coordenadas de los átomos se extienden a lo largo de distancias grandes comparadas con el espaciado interatómico. Para esas "ondas largas" es posible hacer coincidir las previsiones de la teoría microscópica con las de la teoría del continuo. Es posible establecer así que en el caso continuo la componente $F(\vec{k}_h)$ vale:

$$F(k_h) = \frac{2}{N_v} \Omega \gamma^2 Y_k = \frac{2}{N_v} \gamma^2 Y \quad (69)$$

donde Ω es, como ya es usual, el volumen atómico medio de los componentes de la solución sólida. Del tratamiento de Cook y de Fontaine surge que si no se consideran modulaciones cuyas longitudes de onda sean inferiores a 10 ó 20 espaciados interatómicos la aproximación continua puede aceptarse. Eventualmente puede mejorarse con los prime-

ros términos de un desarrollo en serie.

Obviamente, la importancia de la contribución elástica disminuye cuando los radios atómicos de los componentes de la solución sólida son muy parecidos. Esto será justamente el caso que trataremos en lo sucesivo. Por esta razón, y teniendo en cuenta los vectores de onda pequeños corrientemente considerados en la descomposición espinodal, tomaremos siempre a la expresión (69) como la contribución elástica a la energía libre.

II.7 Unificación de los resultados teóricos

Recientemente, de Fontaine y Cook (9) presentaron una reformulación de los resultados teóricos que hemos enumerado hasta ahora (teoría espinodal según Cahn, contribución de las fluctuaciones y teoría de la difusión en un cuerpo discreto), englobándolos con los cálculos de las contribuciones elásticas de esos mismos autores. Esta nueva formulación tiene la ventaja de permitir el tratamiento de la descomposición espinodal y el orden de corto alcance dentro del mismo esquema teórico, lo que resulta fundamental cuando se consideran sistemas multicomponentes. Al mismo tiempo esta formulación unificada facilita ciertas verificaciones experimentales como se hará evidente en el párrafo III. Debe destacarse, sin embargo, que se trata de una reformulación de los resultados anteriores en la que se explicita las ventajas del método de Fourier, pero no agrega nada esencialmente nuevo.

Se define la energía libre de Helmholtz del sistema como:

$$F_t = F + G \quad (70)$$

donde F es la energía libre elástica dada por la teoría microscópica de Cook y de Fontaine y G corresponde a las interacciones químicas entre los átomos componentes.

Como ya se dijo en II.6.2, sólo nos ocuparemos de sistemas en los que la contribución elástica a la energía libre sea pequeña respecto de la contribución debida a las interacciones del tipo químico. Concentraremos entonces nuestra atención en esta última contribución G . Ella puede escribirse como una forma cuadrática en las composiciones:

$$G = \sum_p \sum_{p'} g(p - p') [c(p) - c_0] [c(p') - c_0] \quad (71)$$

donde $g(p-p')$ son coeficientes fenomenológicos que representan la energía de interacción entre los átomos que se hallan en las posiciones definidas por p y p' (el significado de p ya se ha especificado en II.6.1).

Es posible introducir una representación de Fourier para G reemplazando $c(p) - c_0$ por su desarrollo (53) y aceptando además para los $g(p)$ una representación de

la forma:

$$g(p) = \sum_h G(\vec{k}_h) \exp \left[-i \vec{k}_h \cdot \vec{r}_p \right] \quad (71')$$

con lo que (70) resulta:

$$G = \frac{N}{2} \sum_h G(\vec{k}_h) I(\vec{k}_h) \quad (72)$$

donde, obviamente $I(k_h) = |A(k_h)|^2$. Esta expresión diagonal para la energía libre química es totalmente análoga a la introducida para la energía libre elástica (ecuación (68)).

$$\text{Llamando} \quad \psi(\vec{k}_h) = G(\vec{k}_h) + F(\vec{k}_h) \quad (73)$$

la energía libre total dada por (70) puede escribirse en forma condensada:

$$F_t = \sum_h \psi(k_h) I(k_h) \quad (74)$$

Se puede plantear ahora una ecuación de diferencias como en la teoría de la difusión para un cuerpo discreto pero tomando en cuenta la energía libre elástica. La solución de esa ecuación es de la misma forma que (56) pero esta vez el factor de amplificación vale:

$$\alpha(\vec{k}_h) = -M K^2(\vec{k}_h) \psi(\vec{k}_h) \quad (75)$$

donde M es una cantidad positiva relacionada con la movilidad atómica y, para cristales cúbicos de parámetro de la red a , $K^2(\vec{k}_h)$ está dado por la expresión (58).

Expresando las componentes de Fourier en términos de sus intensidades se tiene entonces:

$$I(k_h, t) = I(\vec{k}_h, 0) \exp \left[2 \alpha(\vec{k}_h) t \right] \quad (76)$$

La contribución de las fluctuaciones puede expresarse en términos de las componentes de Fourier de la energía libre directamente por la teoría de Landau (cf. párrafo II.4.1). Una mera sustitución de nomenclatura en la fórmula (119.6) de Landau y Lifschitz (referencia (10)), que expresa el cuadrado de las componentes de Fourier de las fluctuaciones en función de la temperatura conduce a la relación (cf. párrafo II.4.1):

$$L(\vec{k}_h) = \frac{k_B T}{N \psi(\vec{k}_h)} \quad (77)$$

con lo que puede escribirse una expresión de la intensidad equivalente a la (37)

$$I(\vec{k}_h, t) = \left[I(\vec{k}_h, 0) - \frac{k_B T}{N \psi(\vec{k}_h)} \right] \exp \left[2 \chi(\vec{k}_h) t \right] + \frac{k_B T}{N \psi(\vec{k}_h)} \quad (78)$$

Para la descomposición espinodal, en la cual solo se consideran pequeños vectores de onda -longitudes de onda relativamente grandes- la nueva formulación empalma con la teoría de Cahn. Este empalme se hace a través de las relaciones para ondas largas. Ya hicimos mención de este tipo de relaciones cuando nos hemos referido a la energía libre elástica en el párrafo II.6.2.

Queremos detenernos ahora a analizar con cierto detalle esas relaciones para la energía libre química: ellas debieran conducirnos a una relación entre los parámetros fenomenológicos g con las cantidades f' , χ , y $\tilde{D}$ que aparecen en la teoría de Cahn.

Es posible expresar las relaciones para ondas largas de la manera siguiente:

$$1) \quad \sum_{p \neq 0} g(p) = -\Omega f' - g(0) \quad (79a)$$

$$\text{con } g(0) = \frac{k_B T}{c_0 (1 - c_0)} \quad (79b)$$

$$2) \quad \frac{1}{2} \sum_p x_i(p) x_j(p) g(p) = -2 \Omega \chi \delta_{ij} \quad (80)$$

$$3) \quad \frac{1}{2} \frac{\Omega M f'}{a^2} \sum_{p \text{ (vecinos más cercanos)}} x_i(p) x_j(p) = \tilde{D} \delta_{ij} \quad (81)$$

Las relaciones (80) y (81) han sido expresadas por de Fontaine y Cook en una forma más general. Aquí las hemos escrito para cristales cúbicos. En esas expresiones, x_i y x_j son las componentes cartesianas del vector $\vec{r}_p$ y, como es usual, δ_{ij} es el símbolo de Kronecker. Esas relaciones son en realidad ecuaciones tensoriales; a cada una de ellas corresponde un sistema de tres ecuaciones.

Para la relación (80):

$$\frac{1}{2} \sum_p g(p) x_i^2 = -2 \Omega \chi \quad (82)$$

(i = 1, 2, 3)

Para la relación (81):

$$\frac{1}{2} \frac{\Omega M f'}{a^2} \sum_{p \text{ (los. vecinos)}} x_i^2 = \tilde{D} \quad (83)$$

(i = 1, 2, 3)

Sumando miembro a miembro las tres ecuaciones del sistema (82) y las tres del (83) resultan las siguientes expresiones válidas para cristales cúbicos:

$$\frac{1}{2} \sum_p g(p) |r_p|^2 = -6 \Omega \chi \quad (84)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\Omega M f''}{a^2} \sum_p |r_p|^2 = 3 \tilde{D} \quad (85)$$

(vecinos más cercanos)

Las ecuaciones (79a) y (79b) forman, junto con (84) y (85), el conjunto de relaciones para ondas largas. Para hallar expresiones más explícitas de esas relaciones es necesario especificar el tipo de red cúbica y el conjunto de interacciones que se consideran. Hallaremos aquí las expresiones correspondientes a redes bcc y fcc suponiendo que un dado átomo interactúa solamente con las tres primeras capas de átomos vecinos. Vale decir, si llamamos g_1 al parámetro $g(p)$ correspondiente a la interacción con los vecinos más cercanos, g_2 al correspondiente a los segundos vecinos, etc., consideraremos nulos a todos los g_i con $i > 3$.

1. caso de una red bcc: si el parámetro de la red es a , el volumen atómico $\Omega = a^3/2$; un dado átomo tiene 8 vecinos inmediatos en los puntos de coordenadas $\pm[1/2]a, \pm[1/2]a, \pm[1/2]a$; 6 segundos vecinos en los puntos $\pm a, 0, 0$, y 12 terceros vecinos en los puntos $\pm a, \pm a, 0$ (haciendo en cada caso todas las combinaciones de coordenadas y signos). En estas condiciones (79a) resulta:

$$8g_1 + 6g_2 + 12g_3 = \Omega f' - g(0) \quad (86)$$

Para evaluar (84) hay que tener en cuenta que el módulo del vector $\vec{r}_p$ vale:

$$|r_p|^2 = 3/4 a^2 \quad \text{para los primeros vecinos}$$

$$|r_p|^2 = a^2 \quad \text{para los segundos vecinos}$$

$$|r_p|^2 = 2 a^2 \quad \text{para los terceros vecinos}$$

reemplazando en (84) y teniendo en cuenta el número de vecinos resulta:

$$g_1 + g_2 + 4g_3 = -a\chi \quad (87)$$

y (85) resulta: $\Omega M f'' = \tilde{D}$

o sea: $M = \frac{\tilde{D}}{f''} \cdot \frac{1}{\Omega} = \frac{D}{f''} N_v \quad (88)$

que es la expresión de la movilidad dada al comienzo (ecuación (14)).

2. caso de una red fcc: si el parámetro de la red es a , $\Omega = a^3/4$

Un dado átomo tiene 12 vecinos inmediatos en los puntos $\pm[1/2]a$, $\pm[1/2]a$, 0
6 segundos vecinos en los puntos $\pm a$, 0, 0 y 24 terceros vecinos en los puntos
 $\pm a$, $\pm[1/2]a$, $\pm[1/2]a$ (haciendo en cada caso todas las combinaciones de coor-
denadas y signos). En estas condiciones (79a) resulta:

$$12g_1 + 6g_2 + 24g_3 = \Omega f' - g(0) \quad (89)$$

El módulo del vector $\vec{r}_p$ vale:

$$|\vec{r}_p|^2 = [1/2]a^2 \quad \text{para los primeros vecinos}$$

$$|\vec{r}_p|^2 = a^2 \quad \text{para los segundos vecinos}$$

$$|\vec{r}_p|^2 = [3/2]a^2 \quad \text{para los terceros vecinos}$$

con lo que (84) resulta:

$$2g_1 + 2g_2 + 12g_3 = -\chi a \quad (90)$$

De (85) resulta una expresión idéntica a (88):

$$M f' = \tilde{D}$$

Si se consideran solamente las interacciones hasta los vecinos inmediatos ($g_i = 0$ para todo $i > 1$), tanto en las redes bcc como en las fcc, f' y χ aparecen ligadas a un único parámetro fenomenológico g_1 , el cual puede hallarse, como se verá en III, a partir de resultados experimentales. Podemos adelantar, de todos modos, que no es posible comparar el valor experimental de g_1 con valores obtenidos a partir de una teoría independiente. El cálculo teórico de g_1 requiere un entendimiento cuántico de las interacciones atómicas del que no se dispone actualmente.

Tenemos ahora todos los elementos para expresar los resultados de la teoría de Cahn y el efecto de las fluctuaciones previsto por Cook en este nuevo formalismo unificado. Vamos a hallar la equivalencia entre las dos formulaciones para el caso de una red fcc considerando solamente interacción hasta los vecinos inmediatos. Vale decir, en las relaciones para ondas largas solo consideraremos los términos en $g(0)$ y g_1 . En estas condiciones, $G(\vec{k}_h)$, obtenida de la transformada inversa de (71') se reduce a

$$G(\vec{k}_h) = g(0) + g_1 \sum_p \exp [i \vec{k}_h \cdot \vec{r}_p] \quad (91)$$

Como lo hemos venido haciendo hasta ahora, concentramos nuestra atención en los vectores de onda pequeños -longitudes de onda grandes- y podemos reemplazar el término exponencial por su promedio para todas las orientaciones relativas de los

vectores $\vec{r}_p$ y $\vec{k}_h$. Ese promedio ya ha sido calculado en el apéndice II y resulta para las distancias r_1 entre los primeros vecinos

$$G(k_h) = g(o) + 12 g_1 \frac{\text{sen } k_h r_1}{k_h r_1} \quad (92)$$

Recordando el valor de la energía libre elástica deducido por Cook y de Fontaine a partir de las relaciones para ondas largas (párrafo II.6.2, fórmula (69)), se obtiene, cuando solo se considera la interacción entre átomos primeros vecinos

$$\psi(k_h) = G(k_h) + F(k_h) = g(o) + 12 g_1 \frac{\text{sen } k_h r_1}{k_h r_1} + 2 \Omega \eta^2 Y \quad (93)$$

Consideremos nuevamente ahora la ecuación (37') que prevé la distribución de intensidades durante la descomposición espinodal en presencia de fluctuaciones y tratemos de evaluar la contribución de éstas, $L(k)$ en términos del nuevo formalismo. Teniendo en cuenta la relación para onda larga (79b), $L(k)$ puede escribirse para la red fcc ($\Omega = a^3/4$).

$$L(k) = \frac{g(o)}{f'' + \frac{\alpha}{2} a \cdot 12 \left[1 - \frac{\text{sen } k r_1}{k r_1} \right] + F(k)} \quad (94)$$

donde hemos reemplazado k^2 por $K^2(k_h)$ cuya expresión está dada por (65). Despejando $\Omega f''$ y $(\alpha a)/2$ de las relaciones para ondas largas (79a) y (84) válidas para una red fcc y reordenando:

$$L(k) = \frac{g(o)}{g(o) + 12 g_1 \frac{\text{sen } k r_1}{k r_1} + F(k)} \quad (95)$$

y, de acuerdo a (93)

$$L(k) = \frac{g(o)}{\psi(k)} = \frac{k_B T}{c_o (1-c_o) \psi(k)} \quad (96)$$

La cual solo difiere de la (77) en el factor $c_o (1-c_o)/N$ que depende de las unidades en que se expresan las intensidades.

El factor de amplificación dado por la expresión (22') puede escribirse, con $K^2(k_h)$ en lugar de k^2 y en lugar de $1/N_v$ en la forma:

$$R(k) = -MK^2(k_h) \left\{ \Omega f'' + \frac{\alpha a}{2} \cdot 12 \left[1 - \frac{\text{sen } k r_1}{k r_1} \right] + F(k) \right\} \quad (97)$$

Si, como antes, reemplazamos $\Omega f''$ y $\alpha a/2$ por sus expresiones obtenidas a partir de las relaciones para ondas largas y tenemos en cuenta (93) resulta:

$$R(k) = -MK^2(k_h) \psi(k_h) \quad (98)$$

que es idéntica a (75).

II.8 Conclusiones

Cuando en una solución sólida se quiere considerar la difusión a lo largo de distancias pequeñas respecto de las dimensiones macroscópicas del cuerpo pero considerablemente mayores que las distancias interatómicas, puede plantearse una ecuación de difusión considerando a la solución sólida como un continuo y tomando en cuenta dos efectos que no son considerados en las experiencias corrientes de difusión a lo largo de distancias macroscópicas:

- las contribuciones energéticas debidas a las interfases incipientes originadas en modulaciones de composición y a las tensiones elásticas que ellas provocan como consecuencia de una diferencia entre los radios atómicos de los componentes;
- las fluctuaciones de composición al azar originadas en el movimiento térmico de los átomos.

La solución de esa ecuación de difusión permitiría en principio describir en la solución sólida una separación de fases que no involucre cambios en la simetría, ya sea que ella se lleve a cabo fuera de la espinodal con vencimiento de una barrera de energía asociada a la formación de núcleos de la nueva fase, o fuera de la espinodal donde esa barrera es inexistente. Sin embargo, la ecuación de difusión cuya solución permitiría describir esos procesos es una ecuación diferencial no lineal en derivadas parciales que no puede resolverse analíticamente. Esto solo es posible si se desprecian los términos no lineales, lo que equivale a reemplazar a la función energía-libre composición, cuya aproximación más simple es un polinomio de cuarto grado, por una parábola. Esta aproximación es físicamente arbitraria e impone una fuerte limitación a la generalidad de la ecuación. En efecto, la solución de la ecuación lineal solo puede describir etapas incipientes de la separación de fases en las cuales las variaciones locales de composición son de pequeña amplitud. En esas etapas las variaciones de composición respecto de la composición promedio puede considerarse como suma de ondas sinusoidales cuyas respectivas amplitudes, o sus intensidades, varían en función del tiempo a una cierta temperatura. Las leyes de variación son, en principio, distintas dentro y fuera de la espinodal, pero el aspecto formal de la distribución de intensidades de las ondas en función del número de onda y sus variaciones en el tiempo presenta un conjunto de elementos comunes: en ambos casos hay una onda componente cuya intensidad crece con el tiempo más rápido que la de las demás y otra componente cuya amplitud no varía con el tiempo. Las etapas finales de la separación de fases sin embargo, no pueden ser previstas en ningún caso por la ecuación de difusión lineal.

Un tratamiento matemático análogo al utilizado para describir las primeras etapas de la separación de fases puede utilizarse para describir las primeras etapas del

ordenamiento de corto alcance. En este caso, sin embargo, intervienen ondas cuyas longitudes de onda son comparables al espaciado interatómico por lo que no puede tratarse a la solución sólida como un continuo. Es necesario establecer entonces una ecuación de difusión en diferencias finitas, y las contribuciones elásticas deben evaluarse a partir de una teoría microscópica lo que, obviamente, es más complicado que la aplicación de los resultados de la elasticidad para medios continuos.

El tratamiento para los medios continuos y el correspondiente a los medios discretos coinciden cuando se consideran componentes cuyas longitudes de onda son considerablemente mayores que el espaciado interatómico.

III. ASPECTOS EXPERIMENTALES

III.1 Morfología de las fases coherentes

Los primeros intentos de asociar los resultados de la teoría de la descomposición espinodal con observaciones experimentales se basaron en la morfología de las fases que se separaban coherentemente en distintos sistemas (1)(3).

En este sentido, el sistema ternario Cu-Ni-Fe ha desempeñado un papel histórico importante ya que fué el elemento desencadenante de un conjunto de especulaciones que culminaron con el modelo unidireccional de Hillert (19) y en última instancia, con la teoría de Cahn.

Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos con esa aleación por el método de Debye-Scherrer (20)(21) mostraron que en ciertas condiciones las líneas de ese diagrama aparecían flanqueadas por líneas más anchas y menos intensas (11). Las ideas corrientes en la teoría de las redes de difracción (22) llevaron a suponer que las bandas laterales observadas en los diagramas de Debye-Scherrer eran consecuencia de un "defecto periódico" superpuesto a la estructura de la aleación. Ese defecto periódico no fue difícil de imaginar. La descomposición de la aleación, en efecto, consiste en la separación de dos fases coherentes: una enriquecida y la otra empobrecida en cobre. Consideraciones cristalográficas muy simples permiten establecer a partir de los datos de difracción que esa separación de fases provoca una variación periódica, aproximadamente sinusoidal, del espaciado de los planos (100); aunque la longitud de onda de esa modulación depende del tratamiento térmico, puede darse 100Å como valor significativo. Las bandas laterales fueron explicadas posteriormente también por un modelo no periódico (11), sin embargo, Hillert (19) con su modelo unidimensional logró justificar termodinámicamente la estructura periódica. De acuerdo a su esquema las modulaciones periódicas pueden formarse a partir de modulaciones aleatorias de la composición algunas de cuyas componentes se desarrollan preferencialmente. En esencia, ésto no es sino un caso particular de los previsto por la teoría de Cahn de la descomposición espinodal en el caso tridimensional.

La explicación satisfactoria de las modulaciones periódicas unidireccionales por el esquema de Hillert impuso cierta tendencia a considerar que toda fase coherente cuya distribución en la matriz fuera aproximadamente periódica, era consecuencia de una descomposición espinodal (p.ej. (23)). Evidentemente, esa extrapolación dista de ser lícita: si una descomposición del tipo espinodal puede conducir a una estructura periódica unidimensional, en general esto no es cierto. Un proceso de descomposición espinodal no es ni necesario ni suficiente para que una fase coherente se distribuya periódicamente. Se ha señalado, en efecto, que un proceso de nucleación y crecimiento entendido en el sentido corriente puede dar lugar a precipitados periódicos (24). Cahn por su parte (1)(2), simuló en una computadora la descomposición en un sistema isotrópico sumando 100 ondas sinusoidales al azar de una cierta longitud de onda; el resultado del cálculo es que una descomposición espinodal en esas condiciones conduce a una estructura no periódica cuya

característica esencial es la interconexión de los dominios de la fase precipitada. Podríamos agregar, para hacer más realista el panorama, que no es difícil imaginar que tales dominios interconectados se obtengan también por coalescencia de los precipitados.

De acuerdo a lo expuesto, la morfología de las fases coherentes no resulta ser un elemento concluyente en la verificación de las previsiones teóricas para la descomposición espinodal. Esto no es sorprendente. Cuando se observa la morfología de una dada fase nadie puede decir si ella se encuentra en estados de evolución incipiente como lo exige la teoría basada en una ecuación de difusión lineal. Sin lugar a dudas los estados incipientes tienen un efecto fundamental en la morfología pero ese efecto es de difícil evaluación y no hay, en general, medios para decidir si las previsiones de la teoría están o no satisfechas por un examen morfológico de las fases coherentes precipitadas. Por otra parte, aún en las etapas incipientes, la teoría no prevé una diferenciación muy franca entre descomposición espinodal y descomposición por nucleación y crecimiento (párrafo II.4.1); las diferencias existentes se atenúan aún más en las etapas posteriores de la evolución (1). En consecuencia, los intentos de verificar las previsiones de la teoría tratando de distinguir una "morfología típicamente espinodal" puede resultar estéril por la sencilla razón que esa morfología típica en general no existe. Esto no invalida que en ciertos casos muy particulares puedan sacarse algunas conclusiones de interés (1)(2)(3).

En realidad lo que permitiría una verificación concluyente de la teoría espinodal y sus modificaciones es la observación directa de las componentes de Fourier de la composición. Si las leyes de variación de las respectivas amplitudes (o intensidades) determinadas experimentalmente coinciden con las previstas por la teoría y si los valores de los parámetros que puedan determinarse apartir de dichas leyes, son consistentes con los valores determinados en base a otros principios, la teoría puede darse por probada. La difracción de rayos X ofrece justamente la posibilidad de determinar las intensidades de las componentes de Fourier en función del vector de onda. Es bien sabido, en efecto, que ese método no hace sino un análisis de Fourier de la distribución atómica en la materia.

Dada la importancia que tendrá el método de difracción en todo lo que sigue, haremos un breve resumen de los fundamentos generales y las relaciones con las leyes teóricas deducidas a lo largo de todo el párrafo II.

III. 2 Relaciones fundamentales de la difracción de Rayos X

Consideremos un cuerpo cualquiera de volumen V y definamos un sistema de coordenadas respecto del cual un punto del espacio queda identificado por el vector $\vec{r}$. Dentro del cuerpo la materia se caracteriza por una función $\rho(\vec{r})$ a la que llamaremos densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen) cuyo valor medio en todo el cuerpo es $\bar{\rho}$. Supongamos ahora que sobre ese cuerpo incide un haz paralelo de rayos X monocromáticos de longitud de onda λ según una cierta dirección identificada por el vector unitario $\vec{S}_0$.

En esta situación podemos imaginar a los electrones del cuerpo como cargas elementales que, frente al campo eléctrico oscilante de la radiación incidente, oscilan

también y, en consecuencia, emiten ondas electromagnéticas de igual longitud de onda que la radiación incidente *(21)(22). Diremos entonces que los electrones han difundido coherentemente a dicha radiación. El efecto cooperativo de la difusión por los electrones se traduce en haces difundidos en distintas direcciones, por ejemplo, en la dirección identificada por el vector unitario $\vec{S}$, que forma un ángulo 2θ con $\vec{S}_0$. La amplitud de las ondas difundidas en esa dirección, $\vec{S}$, se expresan convenientemente en términos del vector $\vec{s} = (\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda$, cuyo módulo vale $(2 \sin \theta) / \lambda$ y, si se toma como unidad la amplitud difundida por un electrón libre, la teoría de la difracción brinda la relación:

$$A(\vec{s}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp[-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}] d\vec{r} \quad (99)$$

En las experiencias de difracción, sin embargo, lo que realmente se mide son las intensidades, es decir la energía que transporta por segundo y por unidad de sección cada haz de radiación difundida. Estas intensidades se expresan en términos de una función $I_V(\vec{s})$ la que llamaremos poder difusor y que se define como la relación entre la intensidad difundida por el cuerpo considerado y la intensidad difundida por un electrón libre en las mismas condiciones experimentales. Representa entonces un número ficticio de electrones que difunden libremente la radiación en las condiciones de la experiencia. La energía que transportan las ondas son proporcionales al cuadrado de sus amplitudes (22) y resulta, con la definición que hemos dado:

$$I(\vec{s}) = |A(\vec{s})|^2 \quad (99')$$

La relación entre las intensidades y la distribución de materia en el cuerpo dista de ser tan directa como la que se desprende de la ecuación (99). Sin embargo, la verificación de las previsiones teóricas del párrafo II es uno de los pocos casos en que pueden tratarse indistintamente las amplitudes y las intensidades. Por tal motivo, cuando debamos referirnos a las experiencias lo haremos en términos de intensidades pero nos referiremos a las amplitudes toda vez que ello signifique una simplificación en el tratamiento.

Volvamos ahora a la expresión (99). Ella puede escribirse también:

$$A(\vec{s}) = \int_V [\rho(\vec{r}) - \rho_0] \exp[2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}] d\vec{r} + \rho_0 \delta(\vec{s}) \quad (100)$$

donde $\delta(\vec{s})$ es la función de Dirac que vale siempre cero salvo en $\vec{s} = 0$. Vale decir que si en lugar de considerar (99), consideramos solamente el primer término de (100), no existe diferencia alguna desde el punto de vista experimental ya que el término proporcional a $\delta(\vec{s})$ corresponde a una energía que se propaga en la dirección del haz incidente ($\vec{S} = \vec{S}_0$) y, por lo tanto, resulta inaccesible a la experiencia.

* Consideraremos siempre que la difusión de la radiación se hace de acuerdo a la teoría electromagnética clásica y, en consecuencia, no tomaremos en cuenta el efecto Compton. Esta aproximación está justificada con las energías de las radiaciones a que haremos referencia en este trabajo y con los rangos angulares a los que limitaremos nuestro análisis.

Si el material considerado está compuesto por átomos A y B cuyas fracciones atómicas en función de la posición y del tiempo son $c(\vec{r}, t)$ y $1 - c(\vec{r}, t)$, respectivamente, y si los volúmenes atómicos de ambos componentes son aproximadamente iguales, puede escribirse:

$$\rho(\vec{r}, t) - \rho_0 = [c(\vec{r}, t) - c_0] [\rho_A(\vec{r} - \vec{r}_0) - \rho_B(\vec{r} - \vec{r}_0)] \quad (101)$$

donde $\rho_A(\vec{r} - \vec{r}_0)$ y $\rho_B(\vec{r} - \vec{r}_0)$ son las densidades electrónicas de los átomos componentes medidas a partir de sus centros de carga $\vec{r}_0$. En estas condiciones:

$$A(\vec{s}, t) = \int_V [c(\vec{r}, t) - c_0] [\rho_A(\vec{r} - \vec{r}_0) - \rho_B(\vec{r} - \vec{r}_0)] \exp[2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}] d\vec{r} \quad (102)$$

Vale decir, de acuerdo a (102), la amplitud difundida aparece como la transformación de Fourier del producto de las funciones $[c(\vec{r}, t) - c_0]$ y $[\rho_A(\vec{r} - \vec{r}_0) - \rho_B(\vec{r} - \vec{r}_0)]$. El teorema del producto de convolución (21) dice que la transformada de Fourier del producto de dos funciones es igual a la convolución de sus respectivas transformadas. Pero las transformadas de Fourier de las densidades electrónicas ρ_A y ρ_B no son sino los respectivos factores atómicos de difusión* (21). Resulta entonces:

$$A(\vec{s}) = [f_A(s) - f_B(s)] * \int_V [c(\vec{r}, t) - c_0] \exp[-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}] d\vec{r} \quad (103)$$

siendo f_A y f_B los factores atómicos de difusión de A y de B. Esos factores varían lentamente con s y si nos limitamos a estudiar las amplitudes difundidas en un rango restringido de $\vec{s}$, la diferencia de factores atómicos puede considerarse constante**. En este caso, la convolución pasa a ser un producto simple:

$$A(\vec{k}) \approx (f_A - f_B) \int_V [c(\vec{r}, t) - c_0] \exp[-i \vec{k} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (104)$$

* El factor atómico de difusión de un dado elemento se define como la relación entre la amplitud de rayos X difundida por un átomo de ese elemento y la difundida por un electrón libre en las mismas condiciones experimentales. Es, por lo tanto, un factor que mide la eficiencia de un átomo en el proceso de difusión de los rayos X. Si todos los electrones del átomo difunden en acuerdo de fase, el factor atómico debe ser igual al número de electrones que contiene dicho átomo; es decir debe valer su número atómico Z . Al producirse desfases entre las ondas difundidas por los distintos electrones del átomo, el factor atómico de difusión disminuye cuando aumenta el ángulo entre la dirección de incidencia y las direcciones de difusión debido a los desfases que se producen entre las ondas difundidas por cada uno de los electrones del átomo.

** Suponer que el factor atómico f es constante con s equivale a suponer que toda la carga del átomo está concentrada en su centro definido por el vector $\vec{r}_0$ y esto es lícito si las distancias $\vec{r}$ a lo largo de las cuales varía la composición son grandes respecto de las dimensiones atómicas.

donde hemos puesto $\vec{k} = 2\pi \vec{s}$. Comparando (104) con (17) se ve claramente que las amplitudes difundidas en una experiencia de difracción son directamente proporcionales a las amplitudes de las componentes de Fourier de las variaciones de composición previstas por la teoría de Cahn. De acuerdo a esta teoría, por lo tanto, las amplitudes difundidas deberían variar en el curso de una descomposición espinodal en la forma prevista por la ecuación (22). En las experiencias de difracción lo que efectivamente se determina son las intensidades $I = |A|^2$; entonces una verificación de la teoría debe consistir en determinar intensidades difundidas por el material en estudio para distintos tiempos de envejecimiento a una cierta temperatura y cotejar si las leyes de variación observadas experimentalmente coinciden con la ley (28) deducida de la teoría de Cahn. Si las fluctuaciones desempeñan un papel importante y su contribución $L(k)$ no es despreciable frente a $I(\vec{k}, t)$ (cf. párrafo II.4.1) la fórmula (37) permite, en principio, separar los efectos de las fluctuaciones de los de la descomposición propiamente dichos.

Vale decir, las experiencias de difusión de rayos X, en las que se miden las intensidades difundidas por un dado material en función vector $\vec{k}$, $|\vec{k}| = (4\pi \sin \Theta) / \lambda$, permiten obtener directamente las intensidades de las componentes de Fourier, $I(\vec{k}, t)$, de la composición brindando un camino directo para verificar las previsiones de la teoría espinodal.

Esta relación tan directa no debe llevar a la confusión de ligar la teoría de la descomposición espinodal indisolublemente a la teoría de la difracción. Ambas son independientes y una cualquiera de ellas existe sin importar para nada la existencia de la otra. La relación entre ellas es, esencialmente, del tipo funcional: la teoría de la difracción -basada en principios muy clásicos de la óptica- da las amplitudes difundidas en cierta dirección como componentes de Fourier de la densidad electrónica del material; la teoría de Cahn, gracias a una aproximación convenientemente elegida, puede expresar a la composición de un material como una suma de componentes de Fourier para cuyas amplitudes prevé ciertas leyes de variación en función del tiempo. Esa relación funcional hace que un método experimental como la difracción de rayos X brinde la posibilidad de verificar si las previsiones que derivan de la aproximación utilizada por Cahn se satisfacen o no.

III. 2.1 La difusión a pequeños ángulos de rayos X (21)(25)(26)(27)

Ya se ha señalado en repetidas oportunidades a lo largo del párrafo II que los números de onda considerados en los fenómenos de separación de fases son pequeños. Quiere decir que las medidas de intensidad tendientes a la verificación que nos ocupa deberán realizarse en regiones del espectro de difracción en las cuales el módulo del vector k sea pequeño. Lo más indicado para el estudio de esas regiones es el método conocido como difusión a pequeños ángulos. Este método ideado por Guinier en 1939, permite poner en evidencia heterogeneidades en la materia cuyas dimensiones oscilen entre la decena y varias centenas de Å, independientemente del estado de agregación

(sólido o fluido).

Sobre la muestra a estudiar, limitada por caras paralelas (Fig. 12), se hace incidir un haz de rayos X monocromáticos. Parte del haz incidente es transmitido y otra parte origina en el material procesos de difusión de la radiación a nivel atómico lo que a su vez produce haces difundidos; éstos se detectan en un plano de observación perpendicular al haz incidente a lo largo de un rango angular que frecuentemente, oscila entre $10'$ y 10° .

Una aplicación aproximada de la ley de difracción, permite asociar a la intensidad medida para un cierto valor del vector $k = (4\pi \sin \theta) / \lambda$, una distancia r entre centros difusores de la radiación tal que (21):

$$2r \sin \theta \approx \lambda$$

donde λ es, obviamente, la longitud de onda de la radiación difundida.

Con la longitud de onda correspondiente a la línea K α del cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) frecuentemente usada en experiencias de difracción de rayos X, la relación anterior indica que las intensidades observadas en el rango angular mencionado más arriba corresponden a un rango de distancias r entre centros difusores comprendido, aproximadamente, entre 10 y 500 $\text{\AA}$. En ese rango encajan justamente la periodicidad estimada para las modulaciones de composición en los procesos de separación de fases.

Las leyes que ligan las intensidades difundidas por un dado material a los parámetros que caracterizan su estructura microscópica derivan de la expresión general (99) que es válida en cualquier rango angular. Esas leyes pueden tomar formas muy variadas dependiendo del modelo de estructura considerado y, entre otras cosas, del rango angular en el que se determinen las intensidades. Existen así leyes válidas cuando el ángulo de difusión es pequeño, pero esto no quiere decir que exista una teoría especial para la difusión a pequeños ángulos. Se trata siempre de formas particulares de la intensidad calculada a partir de la ecuación (99).

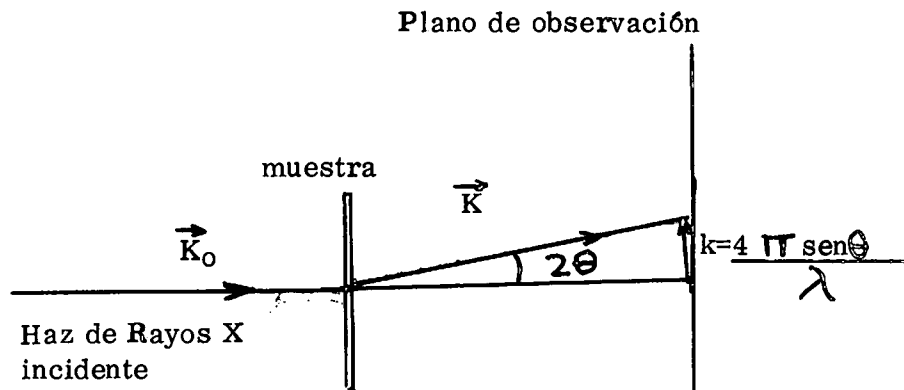


Figura 12

En la difusión de rayos X a pequeños ángulos se detectan las intensidades difundidas para pequeños valores de k correspondientes a ángulos 2θ generalmente comprendidos entre $10'$ y 10° .

Resulta importante analizar ahora cómo se presentan las intensidades difundidas en una experiencia real. Desde luego, no hay que esperar que éstas, definidas hasta ahora como el cuadrado de las amplitudes, puedan observarse directamente. Existen efectos instrumentales que introducen modificaciones las cuales deben evaluarse cuidadosamente para que un cotejo entre las previsiones teóricas y los resultados experimentales tenga sentido.

III. 2. 1. 1 Efectos instrumentales en la difusión a pequeños ángulos

Los efectos son de dos tipos francamente diferenciados. Uno de ellos no introduce deformaciones geométricas en el poder difusor; es simplemente un factor de normalización que transforma la función media experimentalmente en una función que no depende de las condiciones de la experiencia. El otro tipo, conocido como error de colimación, consiste en las aberraciones geométricas que afectan al poder difusor como consecuencia de que el haz de Rayos X incidente no es de sección infinitamente pequeña como se supone permanentemente en la teoría de la difracción. Los dos tipos de efectos pueden tratarse separadamente.

III. 2. 1. 1. 1 Cálculo del factor de normalización

Antes de calcular el factor de normalización que liga al poder difusor con la función determinada experimentalmente, debemos hacer algunas aclaraciones de orden general en lo referente a las unidades en las que se suele expresar el poder difusor. En el párrafo III. 2. 1 lo hemos definido como la relación entre la intensidad difundida por un cuerpo dado y la difundida por un electrón libre en las mismas condiciones experimentales. Es decir, es un número abstracto que correspondería al número de electrones del cuerpo que difunden la radiación incidente como si fueran electrones libres. Por esta razón suele hacerse referencia al poder difusor expresándolo en la unidad ficticia "número de electrones". Esta función, sin embargo, depende del volumen del cuerpo considerado; para independizarla conviene definir el poder difusor por unidad de volumen, el cual solo depende de la estructura interna del cuerpo, siendo sus unidades ficticias "número de electrones por unidad de volumen"; debe notarse bien sin embargo, que son unidades ficticias y no deben ser confundidas con las unidades reales de la densidad electrónica. Por razones de orden práctico se suelen usar otras expresiones del poder difusor con unidades ficticias también. Resumiremos aquí las más usuales:

Sea $I_V(\vec{k})$ el poder difusor de un cuerpo de volumen V . Definiremos:

1. Poder difusor por unidad de volumen

$$i(\vec{k}) = \frac{I_V(\vec{k})}{V} \quad (105a)$$

2. Poder difusor por átomo

$$i_a(k) = \frac{I_V(k)}{V \rho_a} = \frac{i(k)}{\rho_a} \quad (105b)$$

donde ρ_a es la densidad atómica media del cuerpo, la cual se evalúa fácilmente.

3. Poder difusor por electrón

$$i_e(k) = \frac{I_V(\vec{k})}{V \rho_o} = \frac{i(\vec{k})}{\rho_o} \quad (105c)$$

donde ρ_o es la densidad electrónica del cuerpo la cual se evalúa con igual facilidad que la densidad atómica

4. Poder difusor en unidades Laue

Para una solución sólida binaria, cuyos átomos están distribuidos en la red cristalina completamente al azar, Laue ha deducido la siguiente expresión del poder difusor por átomo (21):

$$c_o (1 - c_o) (f_A - f_B)^2 \quad (105d)$$

donde c_o es la composición media de uno de los componentes expresada en fracción atómica del mismo y f_A y f_B son los factores atómicos de difusión.

Se dice que el poder difusor está expresado en unidades Laue cuando toma como unidad el poder difusor correspondiente a una solución sólida completamente desordenada. Resulta entonces:

$$I(\vec{k}) \left[\text{en unidades Laue} \right] = \frac{i_a(\vec{k})}{c_o (1 - c_o) (f_A - f_B)^2} \quad (105e)$$

El cálculo del factor de normalización puede hacerse indistintamente con cualquiera de las formas en que hemos expresado el poder difusor; las expresiones (105) permiten hallar las equivalencias entre ellas. Para hacer ese cálculo nosotros elegiremos -sin ninguna razón en especial- el poder difusor por electrón. Este es la relación entre la intensidad difundida por "un electrón medio" del cuerpo y la intensidad difundida por un electrón libre en las mismas condiciones experimentales. Si llamamos I_e a la intensidad difundida por un electrón libre, teniendo presente que el cuerpo considerado, de volumen V y densidad electrónica media ρ_o contiene $V \rho_o$ electrones, resulta que la intensidad difundida por dicho cuerpo vale:

$$\mathcal{J}(\vec{k}) = V \int_0 I_e i_e(\vec{k}) \quad (106)$$

La intensidad difundida por un electrón libre se calcula por la teoría clásica de Thomson (21) y vale*:

$$I_e = 7,9 \times 10^{-26} \frac{E_0}{\Sigma} \frac{d\sigma}{p^2} \quad (107)$$

donde E_0 es la energía que transporta por segundo el haz de rayos X incidente cuya sección transversal es Σ . $d\sigma$ es un elemento de área del plano de observación situado a distancia p del electrón que difunde y $d\sigma/p^2$ definen el ángulo sólido bajo el cual se observa la radiación difundida.

Para calcular el elemento de área $d\sigma$, consideremos al plano de observación definido por dos direcciones, ortogonales entre sí, identificadas por los vectores $\vec{b}_1$ y $\vec{b}_2$; el haz de rayos X incide según otra dirección, ortogonal a las dos anteriores, identificada por el vector $\vec{b}_3$. El elemento de área $d\sigma$ puede expresarse como el producto de dos elementos de longitud dl_1 según $\vec{b}_1$ y dl_2 según $\vec{b}_2$. Esos elementos de longitud pueden escribirse en función de los ángulos elementales $d(2\theta_1)$ y $d(2\theta_2)$ utilizando la aproximación $\text{tg}(2\theta) \approx d(2\theta)$ con lo que

$$d\sigma = p^2 d(2\theta_1) d(2\theta_2)$$

$$\text{pero } k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \approx \frac{2\pi}{\lambda} 2\theta$$

con lo que los valores $d(2\theta_1)$ y $d(2\theta_2)$ pueden expresarse en términos de los valores elementales del módulo del vector k $dk_1 = \frac{2\pi}{\lambda} d(2\theta_1)$; $dk_2 = \frac{2\pi}{\lambda} d(2\theta_2)$ y así

$$d\sigma = p^2 \frac{\lambda^2}{4\pi^2} dk_1 dk_2$$

con lo que el ángulo sólido bajo el cual se observa la difusión vale:

$$\frac{\sigma}{p^2} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} k_1 k_2 \quad (108)$$

donde hemos reemplazado las diferenciales por valores pequeños pero finitos. k_1 y k_2 quedan definidos en la práctica por el ancho l_1 y el alto l_2

* En realidad la expresión dada por la teoría de Thomson incluye un factor en el que interviene el ángulo de difusión, pero en la región de pequeños ángulos a la que limitaremos nuestro análisis ese factor angular puede considerarse igual a la unidad.

de la ranura a través de la cual se mide la radiación difundida en el plano de observación a distancia p del cuerpo que difunde. $\lambda^{2/4} \pi^2$ aparece así como el ángulo sólido correspondiente a un elemento de área unitario en el plano de observación.

Teniendo presente que el volumen irradiado del cuerpo es el producto de su espesor por la superficie irradiada $\sum$ la expresión (106) puede escribirse, en virtud de (108)

$$J(k) = \nu \xi E_0 k_1 k_2 \cdot i_e(k) \quad (109)$$

donde:

$\nu = 7,9 \times 10^{-26} \lambda^{2/4} \pi^2$ corresponde a la energía recibida por unidad de elemento de área en el plano de observación, debida a un electrón libre bañado por un haz de rayos X monocromáticas de longitud de onda λ e intensidad unitaria. Las unidades del factor numérico que deriva de la teoría de Thomson son, en el sistema C.G.S., cm^2 con lo que las unidades de ν resultan cm^4 .

ξ es el producto $e \times \rho_0$, del espesor de la muestra en estudio por la densidad electrónica media ρ_0 . Sus unidades son: [número de electrones] $\cdot \text{cm}^{-2}$.

E_0 es la energía total transportada por segundo por el haz de rayos X incidente. Sus unidades son arbitrarias, pero deben ser las mismas que las de $J(k)$ (cuentas por segundo, por ejemplo).

k_1 y k_2 son las longitudes a lo largo de los ejes b_1 y b_2 del plano de observación que definen el ángulo sólido bajo el cual se observa la difusión. En la práctica k_1 corresponde al ancho y k_2 a la altura de la ranura utilizada para la detección de las intensidades. Las unidades de k_1 y k_2 son cm^{-1} .

Experimentalmente se determina la función $J(k)$ la cual está conectada al poder difusor $i_e(k)$ por el factor de normalización $\nu \xi E_0 k_1 k_2$. Si lo que interesa es la forma de las leyes a que obedece el poder difusor basta determinar la función $J(k)$, que le es proporcional, en unidades arbitrarias. Se dice entonces que se efectúa una medida en escala relativa. Si por el contrario, la naturaleza del problema exige el conocimiento del poder difusor, deben determinarse, además de la función $J(k)$, todos los factores englobados en el factor de normalización. Se dice entonces que se hace una medida en escala absoluta.

La medida absoluta es considerablemente más compleja y menos precisa que las medidas en escala relativa pues se agregan a los errores de ésta, los errores cometidos en la determinación del factor de normalización que son, en general, muy grandes. E_0 suele ser del orden de 10^5 , o aún 10^6 veces más grande que las intensidades difundidas; no hay en la hora actual un sistema que permita medir con precisión ese tremendo rango de intensidades. Es necesario recurrir entonces a algunas determinaciones indirectas pasando por un factor de atenuación que no puede conocerse, en general, con un error menor que el 5% (28)(29). Tampoco puede determinarse con demasiada precisión el espesor de la muestra especialmente cuando se trata de delgadas láminas metálicas: si el espesor es del orden de algunas centésimas de milímetros los deterioros inevitables en el manipuleo (templado, manipuleo con pinzas a baja temperatura, etc.) son muy importantes. La medida del espesor por determinación de la transmisión de los rayos X tampoco es preciso ya que no se conocen con precisión suficiente los coeficientes de absorción que intervienen en una exponencial.

En estas condiciones, pueden darse por buenas medidas absolutas en las que el error total no supere el 10%. Este valor puede llegar a ser muy optimista cuando se considera el error de colimación al cual nos referiremos enseguida.

III. 2. 1. 1. 2 El error de colimación

Se da este nombre a las aberraciones introducidas en las intensidades difundidas como consecuencia de que el haz incidente tiene una sección transversal que no es infinitamente pequeña como se supone al definir las funciones de intensidad en términos del solo parámetro k .

En general, el haz de rayos X incidente tiene una sección finita en la cual su intensidad varía punto a punto.

La Fig. 13 muestra esquemáticamente la sección del haz sobre el plano de observación.

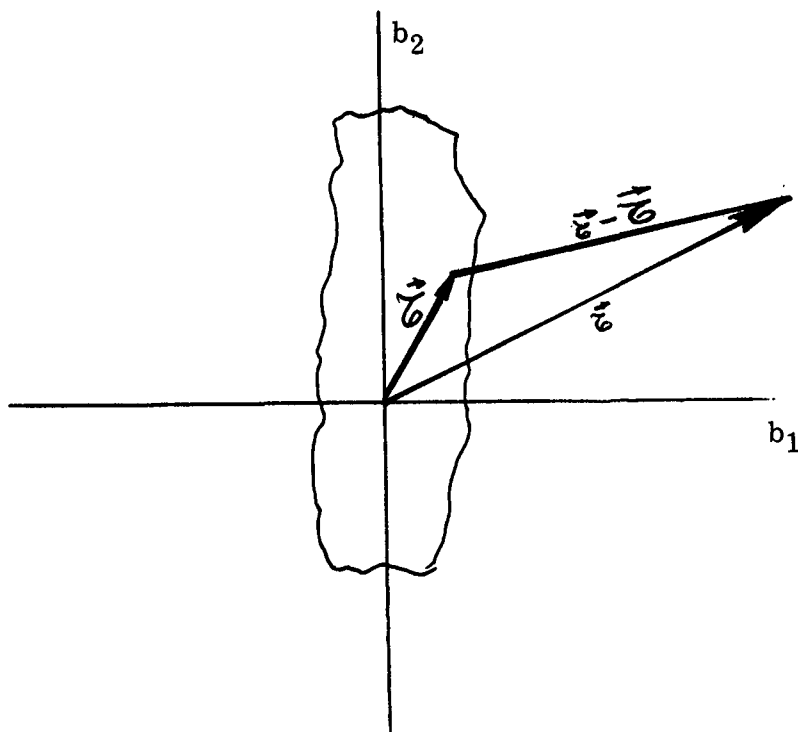


Figura 13

Efectos de la sección finita del haz en el plano de observación.

Si llamamos $\vec{\epsilon}$ * la componente del vector $\vec{k}$ en ese plano, la distribución de intensidades del haz incidente puede representarse por una función $i_0(\vec{\epsilon})$; cada elemento de superficie de la sección del haz $d\vec{\epsilon}$ dará una contribución en cada punto $\vec{\epsilon}$ de dicho plano.

La ecuación (109) debe escribirse entonces:

* Cuando el ángulo de difusión es pequeño, el vector $\vec{k}$ está prácticamente contenido en el plano de observación con lo que es, en principio, indistinto considerar $\vec{k}$ o su componente $\vec{\epsilon}$ en ese plano

$$dJ(\vec{e}) = \gamma \xi_{k_1 k_2} i_o(\vec{e}) i_e(\vec{e} - \vec{e}) d\vec{e} \quad (110)$$

La distribución de energías en el plano de observación, se obtendrá integrando (110) sobre toda la sección Σ del haz:

$$J(\vec{e}) = \gamma \xi_{k_1 k_2} \int_{\Sigma} i_o(\vec{e}) i_e(\vec{e} - \vec{e}) d\vec{e} \quad (111)$$

Si la sección del haz es muy pequeña, el poder difusor $i_e(\vec{e})$ es prácticamente independiente del vector $\vec{e}$ y (111) resulta idéntica a (109):

$$J(k) = \gamma \xi_{k_1 k_2} i_e(k) E_o$$

donde hemos puesto: $E_o = \int_{\Sigma} i_o(\vec{e}) d\vec{e}$

Vale decir, la expresión (111) se reduce a (109) solamente si la sección del haz es muy pequeña. Esta condición no es fácil de satisfacer sin pérdidas prohibitivas de intensidades y entonces vale en general, la ecuación (111). Debe notarse bien que la función medida experimentalmente no guarda ya una mera relación de proporcionalidad con el poder difusor; dicha función es un producto de convolución de la distribución de energías en el haz incidente con el poder difusor; por lo tanto de su determinación experimental nada puede deducirse, en general, respecto a este último.

La situación es considerablemente más compleja que la que deriva del conocimiento o no del factor de normalización. Aunque éste no se conozca la relación de proporcionalidad existente entre el poder difusor y la función experimental determinada con un haz de sección pequeña permite siempre obtener informaciones muy valiosas. Las distorsiones introducidas en el poder difusor por la distribución de energías en el haz incidente, por el contrario, son difíciles de estimar y si no hay medios de prever sus efectos, los resultados de una experiencia pueden llegar a ser de muy dudosa interpretación. La solución mas general de este problema consistiría en la determinación experimental de las funciones $i_o(\vec{e})$ y $J(\vec{e})$ y de allí obtener el poder difusor resolviendo la ecuación integral (111). Matemáticamente, esto no reviste dificultades: basta con tomar la transformada de Fourier de ambos miembros de esa ecuación; el teorema del producto de convolución (21) permite transformar a esa ecuación en el producto simple de las transformadas; se puede despejar entonces la transformada del poder difusor, la cual, antitransformando, rinde la función buscada. Esto, sin embargo, involucra el cálculo de transformadas de Fourier en dos dimensiones, lo que de por si es un problema de computación de resolución larga y tediosa; pero lo que constituye la dificultad más seria es que el grado de precisión con que pueden conocerse las funciones experimentales J e i_o no justifican la realización de semejante proceso de cálculo. La única vía adecuada para tener en cuenta las aberraciones debidas a la estructura del haz consiste en trabajar con

formas de haces particularmente bien elegidas para que la convolución (111) tome una forma simple. Esto sin embargo, no responde a un esquema general: las condiciones a elegir dependen de las características del poder difusor que se quiere observar. Por ejemplo, un cálculo reciente (30) ha permitido demostrar la influencia de distintas formas de haz incidente cuando el poder difusor es fuertemente anisotrópico y el resultado es que, para ese caso, solamente puede obtenerse una información confiable si se usa un haz de sección muy pequeña lo que no solamente complica los montajes experimentales sino que reduce fuertemente la resolución alcanzable.

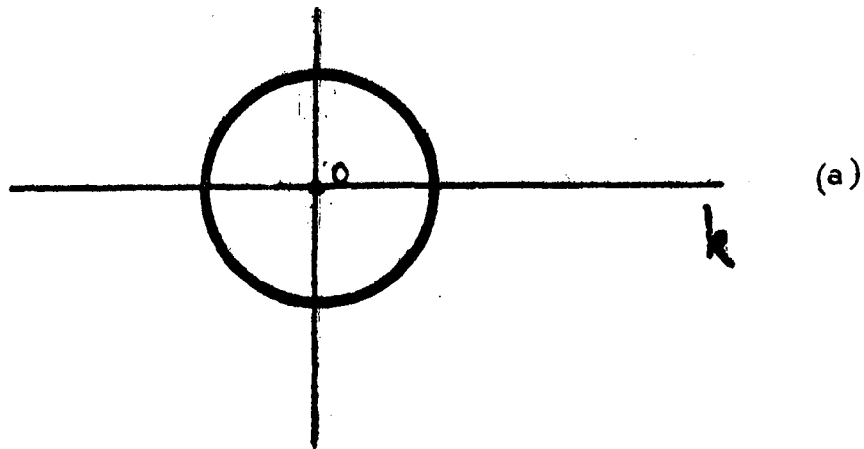
Una situación más favorable se tiene, sin lugar a dudas, cuando el poder difusor es isotrópico, vale decir cuando depende del solo módulo del vector k en el plano de observación. En este caso es posible adoptar formas para el haz incidente que no son difíciles de realizar a la vez que ellas no implican un sacrificio considerable de intensidad y de resolución. Guinier y Fournet, y Dumond, independientemente, trataron el caso que después se llamó "colimación lineal e infinita" (25), al que consideraremos con cierto detalle.

La Fig. 14(a) muestra un poder difusor isotrópico, esquematizado por un anillo en el plano de observación, el cual ha sido obtenido con un haz incidente de sección infinitamente pequeña cuyo punto de incidencia sobre dicho plano es 0. La Fig. 14(b) esquematiza al mismo poder difusor cuando se lo obtiene con un haz incidente muy alto, cuya sección en el plano de observación está representada por el segmento $0'0''$. Cada punto de la muestra tocado por el haz de su propio anillo y lo que se observa es la superposición de todos esos anillos. En el caso de la Fig. 14(a), la ecuación (111) o su versión para haces de muy pequeña sección (109), se reduce a: $\mathcal{I}(k) = Q i_e(k)$, donde hemos llamado Q al factor de normalización, y la medida de la intensidad $\mathcal{I}(k)$ puede hacerse según un diámetro cualquiera del anillo. En el caso de la Fig. 14(b), por el contrario, la función experimental $\mathcal{I}$ no conserva la isotropía de $i(k)$; se tiene ahora una figura simétrica respecto de $0'0''$ pero la medida de intensidad no puede hacerse según cualquier dirección del plano de observación. Si la distribución de intensidades es constante a lo largo de $0'0''$ y si la medida se efectúa a lo largo del eje k , en lugar del poder difusor se obtiene la función $\int_0^{0''} i_e \left[(k^2 + u^2)^{\frac{1}{2}} \right] du$. La aproximación de haz lineal e infinito consiste en considerar que los límites de integración $0''$ y $0'$ son $\pm \infty$ lo que es válido si la altura $0'0''$ es mucho mayor que la expansión de la distribución de intensidades en el plano de observación: en nuestro caso esquemático, debiera ser mucho mayor que el diámetro del anillo; además, para que la aproximación sea válida la ranura que sirva de detección de las intensidades desplazándose sobre el eje k , debe tener una altura muy pequeña comparada con la del haz.

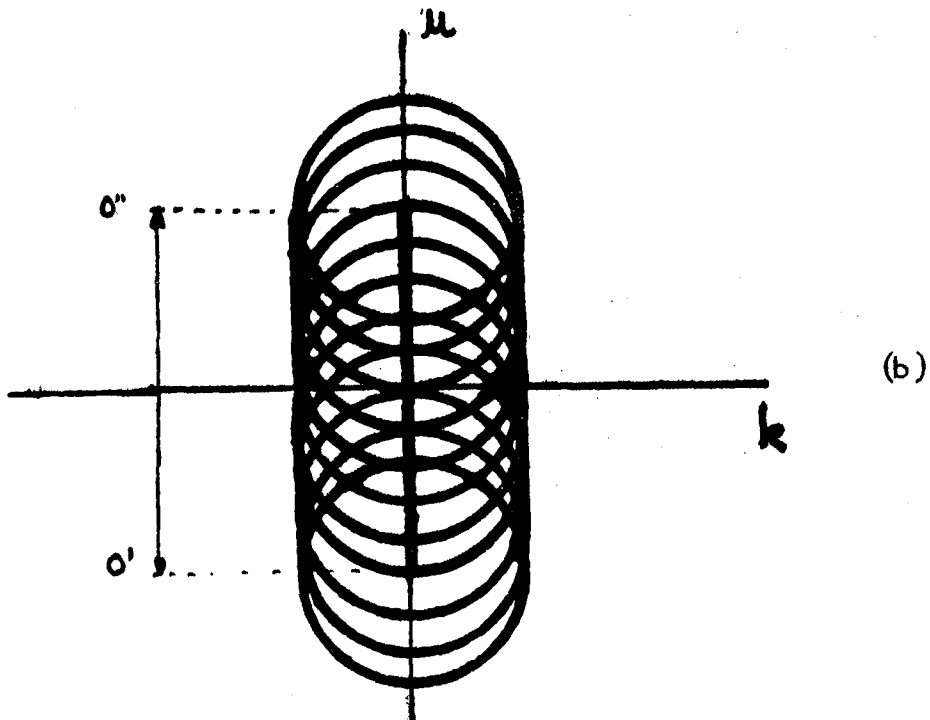
En estas condiciones la ecuación (111) vale:

Figura 14

Esquema en el plano de observación de un poder difusor isotrópico (a), cuando se observa con un haz alto y de ancho despreciable (b).



El poder difusor isotrópico está esquematizado por un anillo de difracción centrado en el punto O que representa la sección infinitamente pequeña del haz incidente en el plano de observación. La distribución de intensidades depende del solo módulo del vector k .



Con un haz incidente cuya sección puede representarse por el segmento OO'' , cada punto de la muestra tocado por dicho haz origina su propio anillo dando lugar a una figura simétrica respecto de OO' . Si la distribución de intensidades según OO' es constante, o gaussiana centrada sobre el eje k , conviene medir las intensidades difundidas sobre dicho eje con una ranura de altura mucho menor que OO' . La función así determinada debe ser procesada (por ejemplo por el método de Schmidt) para obtener el poder difusor cuya forma está esquematizada en (a).

$$J(k) = \gamma \sum k_1 k_2 j_e(k) \int i_o(k) dk \quad (112)$$

donde $j_e(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} i_e(k^2 + u^2)^{\frac{1}{2}} du$

e $i_o(k)$, la energía por unidad de longitud del haz incidente; esa longitud está expresada en unidades de k , es decir cm^{-1} .

La función $j_e(k)$ puede utilizarse directamente para obtener un conjunto de parámetros característicos de la estructura del cuerpo en estudio como si fuera el poder difusor propiamente dicho. Sin embargo, la conexión entre $j_e(k)$ y la estructura es más complicada que la de $i_e(k)$. En el caso particular que nos ocupa, cuando estamos interesados en las componentes de Fourier de la densidad electrónica (o de la composición) no podemos servirnos de la función j sino que será necesario obtener, a partir de los datos experimentales la función i . En principio, esto es posible a través de la relación de Guinier y Fournet:

$$i_e(k) = -(1/\pi c) \int_0^{\infty} \frac{j'_e \left[(k^2 + u^2)^{\frac{1}{2}} \right]}{\left[(k^2 + u^2)^{\frac{1}{2}} \right]} du$$

donde c es una constante proporcional a la energía por unidad de longitud del haz y $j'_e = dj_e / dk$; vale decir, la transformación de j_e en i_e , involucra la determinación de la derivada de una curva experimental, lo cual, en general, no puede hacerse con una precisión satisfactoria.

P.W. Schmidt ha desarrollado un método para determinar el poder difusor—supuesto isotrópico— a partir de la función medida experimentalmente cuando el haz incidente es de ancho despreciable y la distribución de intensidades a lo alto sigue una ley gaussiana; cuando la gaussiana es infinitamente extendida este caso se reduce al de la colimación lineal e infinita. El método, con el programa de computación suministrado por el autor es de aplicación sencilla y, en principio, los errores se mantienen dentro de límites satisfactorios salvo para grandes valores de k . Por lo tanto, si se satisfacen esas condiciones de colimación, con dicho programa puede obtenerse el poder difusor sin mayores dificultades. Si ellas no se encuentran satisfechas conviene que el perfil vertical del haz se aproxime lo más posible a una gaussiana. Esto puede lograrse absorbiendo al haz con un conjunto de espesores metálicos adecuadamente distribuidos en la dirección vertical del mismo, de manera que los extremos sean más absorbidos que la parte central (32); obviamente esto implica una pérdida de intensidad que puede llegar a ser prohibitiva. Si no puede lograrse experimentalmente un perfil gaussiano satisfactorio es aún posible utilizar el programa de Schmidt con la función gaussiana que mejor se aproxime al perfil real pero es necesario hacer un examen muy cuidadoso de los errores para cada forma particular de poder difusor. Un estudio reciente (33), ha permitido demostrar que cuando el perfil vertical del haz no es una gaussiana

casi perfecta, el poder difusor está afectado por errores que pueden llegar a ser muy grandes en determinados rangos de valores en k , los cuales dependen de la forma particular del poder difusor considerado.

III. 2.1.2 Las medidas de difusión a pequeños ángulos

Diversos sistemas han sido propuestos para efectuar observaciones o medidas de difusión a pequeños ángulos. Detalle de los mismos pueden encontrarse en las referencias apuntadas al comienzo del párrafo III. 2.1. La adopción de un sistema cualquiera depende obviamente de las características del problema a estudiar pero juega en buena medida un conjunto de elementos subjetivos propio de cada experimentador. Nos limitaremos a enumerar aquí las condiciones que hacen a la calidad de un sistema para medidas de difusión a pequeños ángulos describiendo de qué manera ellas fueron logradas en el equipo corrientemente utilizado en el laboratorio del autor (20).

La Fig. 15 muestra un corte esquemático del montaje; este puede adaptarse en general a cualquier equipo de difracción comercial con tubos de foco fino, siempre que la fuente de rayos X esté bien estabilizada.

1. Pureza espectral de la radiación:

Esta condición puede satisfacerse muy bien mediante el uso combinado de un cristal monocromador y de un contador proporcional seguido por un dispositivo electrónico convencional que permita separar pulsos de tamaño diferente. El monocromador M, Fig. 15, es una lámina de cuarzo del tipo Johann-Guinier (21) que permite separar sin dificultades la línea $K\alpha$ del cobre; con láminas de cuarzo de muy buena calidad y dispositivos de reglaje convenientes puede aislarse la componente $K\alpha_1$, del doblete $K\alpha$. Además de la longitud de onda deseada, la radiación emergente del monocromador contiene también sus armónicos $\lambda/2$, $\lambda/3$, (21), los cuales se eliminan de la medida con un discriminador de impulsos asociado al contador proporcional.

2. Definición del haz incidente y limitación de las difusiones parásitas

El haz emergente del monocromador está bastante bien definido: es convergente en el plano horizontal y focaliza en el punto F en forma de una línea, de ancho despreciable, perpendicular al plano de la Fig. 15. Es necesario, sin embargo, introducir en el sistema dos ranuras R_1 y R_2 para limitar la zona "oscurecida" por la difusión parásita. Los labios de R_1 cortan al haz, delimitándolo, mientras que los de R_2 se acercan lo más posible al mismo pero sin tocarlo. Los labios de ambas ranuras son de tantalio cuidadosamente pulidos y colocados con una inclinación de 10° respecto del haz; empíricamente se ha encontrado con esta disposición una excelente eficiencia en la reducción de la zona de penumbra.

El sistema contiene otras dos ranuras: R_3 y R_4 ; ambas están situadas sobre el brazo de un goniómetro y giran alrededor del punto O donde se encuentra la muestra en estudio.

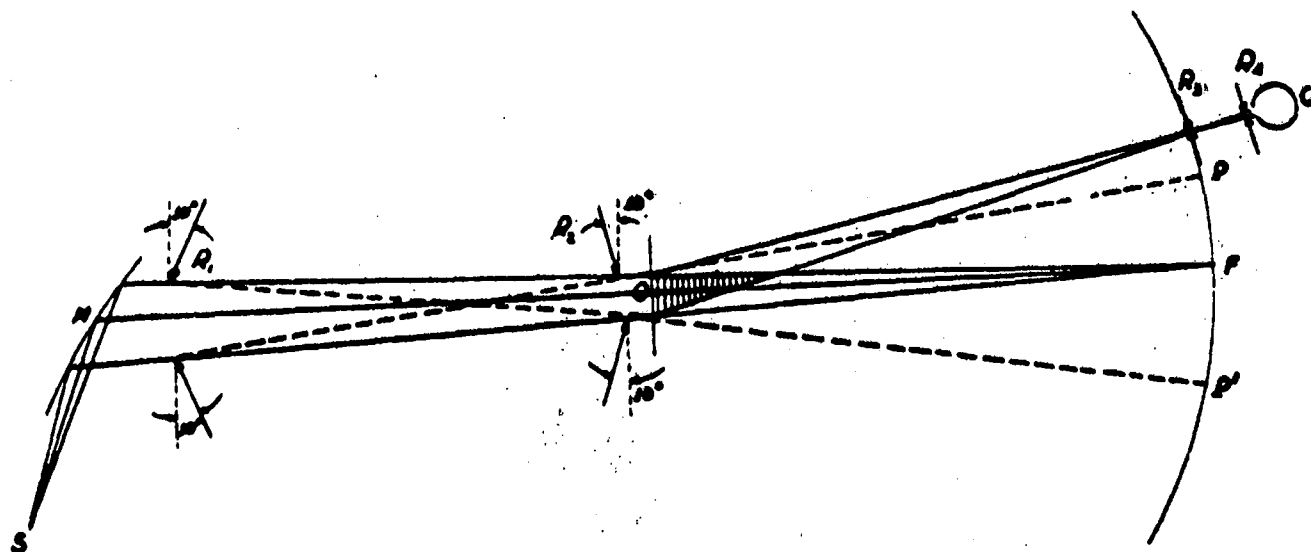


Figura 15

Esquema de un dispositivo para medidas de difusión a pequeños ángulos con un goniómetro y contador.

El monocromador M es una lámina de cuarzo curvada, las ranuras R_1 y R_2 delimitan la zona de penumbra PP' . La muestra está situada en el centro O del goniómetro alrededor del cual gira el brazo que sostiene a las ranuras R_3 y R_4 , y al contador proporcional C. La altura y el ancho de R_3 definen el ángulo sólido bajo el cual se observa la difusión mientras que R_4 limita el volumen de aire irradiado que "ve" el contador (zona rayada).

La altura dl_2 y el ancho dl_1 de R_1 definen el ángulo sólido dk_1dk_2 bajo el cual se observa la radiación difundida. R_4 , por su parte, limita el volumen de aire irradiado "visto" por el contador C (area sombreada de la Fig.15) y, en consecuencia, disminuye la difusión parásita debida al aire.

3. Condiciones de colimación:

Con un cristal de cuarzo de buena calidad se obtiene un haz suficientemente alto y homogéneo en toda su altura para que se justifique el tratamiento por haz lineal e infinito. Sin embargo, esto sólo es válido si el poder difusor que se observa tiende a cero para ángulos mayores de $4 \text{ ó } 5^\circ$; los ángulos máximos medibles dentro de esta aproximación dependen también de la altura de la ranura R_3 (18). Un haz cuyo perfil en la dirección perpendicular al plano de la Fig.15 sea aproximadamente gaussiano puede lograrse cortando al haz en la mencionada dirección a la altura de R_1 ó R_2 .

4. Energía del haz incidente :

Su determinación es indispensable para efectuar las medidas en escala absoluta. Se dispone entre R_3 y R_4 varios paquetes de hojas de níquel. Cada uno de ellos atenúa el haz incidente en un factor medible. Se puede entonces calibrar esos paquetes y conocer el factor de atenuación correspondiente a cada uno de ellos con un error aproximado del 1%. Cuando se efectúa la medida de la energía transportada por el haz incidente en una dada experiencia se usan tantos paquetes como sea necesario para que ella tome un valor medible (con un contador proporcional corriente conviene mantener la tasa de conteo bien por debajo de 1000 cuentas/segundo para evitar efectos de tiempo muerto). La energía real del haz se obtiene después multiplicando por la atenuación de todos los paquetes utilizados. Un valor representativo del factor de atenuación en experiencias corrientes se sitúa alrededor de 10^4 . Este tipo de medida solo tiene sentido si la radiación que se detecta es estrictamente monocromática.

Con el instrumento cuyas características acabamos de describir, las medidas se llevan a cabo por conteo directo de la radiación difundida situando el brazo del goniómetro que sostiene a las ranuras R_3 y R_4 y al contador C (Fig.15) en posiciones correspondientes a los distintos valores del ángulo de difusión 2Θ ; el origen de medida de estos ángulos es el punto de focalización F del haz incidente sobre el plano de observación. Se obtiene así una curva de energías difundidas en función del ángulo 2Θ , la cual puede expresarse en función de $k = (4\pi \sin \Theta) / \lambda$. La función $Y(k)$ determinada de esta manera consta de varios componentes:

$$Y(k) = J(k) + [J_p(k) - b] T + b$$

donde:

$J(k)$ es la energía difundida por la muestra para distintos valores de k .

$J_p(k)$ es la intensidad parásita (penumbra mas difusión por el aire) que se mide sin la muestra por lo cual debe ser multiplicada por la transmisión T de la misma

b es el conteo de fondo del contador

T se determina experimentalmente por la relación:

$$T = \frac{\text{Intensidad del haz incidente que atraviesa la muestra}}{\text{Intensidad del haz incidente sin muestra}}$$

La función $J(k)$ que se despeja de la ecuación anterior, es la función que aparece en la ecuación (112).

Si para la información que se desea obtener de la experiencia basta una medida en escala relativa y si se satisfacen las condiciones de colimación lineal e infinita, $J(k)$ puede utilizarse directamente para obtener todo un conjunto de parámetros característicos de la estructura del material en estudio. Si se requiere en cambio obtener una función proporcional al poder difusor, libre del error de colimación, será necesario procesar a la función $J(k)$, por ejemplo con el programa de Schmidt. Esto requiere que el haz satisfaga las condiciones del haz lineal infinito o bien que tenga un perfil vertical aproximadamente gaussiano; en todo caso debe determinarse experimentalmente ese perfil.

En el caso en que sea necesario una medida en escala absoluta, hay que calcular el factor de normalización. ξ se obtiene sin dificultades si se logra medir bien el espesor. En el caso de láminas delgadas de material lo más conveniente es calcular el espesor a partir de la transmisión T por la ley de Lambert ($T = I/I_0 = \exp(-\mu x)$, siendo μ el coeficiente de absorción y x el espesor); la dificultad esencial es que los coeficientes de absorción no son conocidos con una precisión deseable y pueden cometerse errores considerables en el espesor, de todos modos ese error siempre es menor que el que se comete midiendo el espesor con un micrómetro. Queda por analizar la medida de la energía del haz incidente. Esta se mide siempre después que dicho haz atravesó la muestra. Los haces de radiación difundidos a pequeños ángulos tienen un recorrido dentro de la muestra que es aproximadamente el mismo que el recorrido del haz incidente, que no sufre desviación, por lo que éste se atenúa en la misma proporción que los haces difundidos. En consecuencia, si se mide la energía del haz incidente una vez que éste ha atravesado la muestra no es necesario introducir correcciones por la absorción en la misma.

Esa energía, previa atenuación del haz con el conjunto de hojas de níquel como se ha indicado más arriba, puede medirse utilizando uno de los tres procedimientos siguientes (34):

1. Si $i_0(k)$ es la energía por unidad de longitud de haz,

$$I_0 = \int k_2 i_0(k) dk$$

es la energía del haz incidente medida con una ranura cuya altura (en unidades k) es k_2 . Entonces (112) puede escribirse:

$$J(k) = \sqrt{\xi} k_1 I_{0j_e}(k)$$

I_0 se mide colocando el brazo del goniómetro en el ángulo 0, es decir con R_3 en el punto indicado con F en la Fig. 15 y abriendo completamente esta ranura para permitir el pasaje de todo el haz; k_1 se determina a partir de la relación $k_1 = (4\pi/\lambda) (l_1/p)$ donde l_1 es el ancho de la ranura y p la distancia muestra-plano de observación. Ambas pueden conocerse con una buena precisión.

$$2. \quad E_0 = \int k_1 k_2 i_0(k) dk$$

es la energía recibida por el contador por unidad de tiempo a través de la ranura cuyo ancho es k_1 y cuyo alto es k_2 (ambos medidos en unidades de k). Si se determina entonces el perfil del haz con una ranura se obtiene una curva que encierra un área igual a E_0 , la cual puede medirse con un planímetro por ejemplo.

3. Si el goniómetro, como es usual, puede efectuar un barrido a velocidad angular constante ω , $d(2\theta)/\lambda = \frac{\omega}{\lambda} dt$

$$dk = \frac{\omega}{\lambda} dt$$

$$\text{con lo que} \quad E_0 = \int k_1 k_2 i_0(k) dk = \frac{\omega}{\lambda} \int k_1 k_2 i_0(k) dt$$

La velocidad angular ω está, en general, bien determinada y la integral se mide cómodamente como el número total de cuentas acumulado en un escalímetro al efectuar un barrido a lo ancho del haz.

III. 2.3 Los errores

Resumiremos aquí los errores que afectan las medidas de difusión a pequeños ángulos de rayos X. Estos pueden dividirse en dos tipos:

1) errores que afectan a las medidas de intensidad en escala relativa (sin determinar el factor de normalización).

a) error estadístico: suponiendo que no interviene efecto alguno debido al tiempo muerto del contador, el error estadístico relativo que afecta a la función $\int(k)$ puede expresarse (20):

$$\epsilon = \frac{0,675}{R-1} \sqrt{\frac{R(R+1)}{N}}$$

donde N es el número total de cuentas acumulado en el escalímetro para un dado valor de k al cabo de cierto tiempo y

$$R = \frac{\text{número total de cuentas medido para } Y(k)}{\text{número de cuentas correspondiente a } J_p(k)T}$$

Se ve claramente que cuando $R \approx 1$, el error relativo es muy grande. Esto

puede ocurrir para ángulos muy pequeños en los cuales la intensidad parásita es importante o bien para ángulos relativamente grandes, cuando $J(k)$ ha disminuido hasta valores comparables a los de la difusión por el aire. En esas porciones de la curva de intensidad el error, aún cuando se totalice un gran número de cuentas (lo que requiere largos tiempos de contaje) puede superar el 5%. Para la generalidad de los puntos medidos, sin embargo, el error suele ser aproximadamente 2%. Rara vez puede conseguirse, por otra parte, errores inferiores a este valor debido a la estabilidad del sistema. Aunque los modernos equipos de difracción están satisfactoriamente estabilizados desde el punto de vista eléctrico, la estabilidad de todo el sistema está considerablemente limitada por factores como la temperatura ambiente y la presión atmosférica.

b) error de colimación: ya hemos dicho que es muy difícil estimar los errores en el caso en que el perfil del haz no sea estrictamente gaussiano o no satisfaga la aproximación lineal e infinita. Puede decirse, sin embargo, que para ángulos intermedios ese error puede mantenerse lo suficientemente acotado para no introducir deformaciones importantes en las curvas de difusión (18)(33).

2) errores en la medida absoluta: estos derivan de la energía transportada por el haz incidente y de la medida del espesor de la muestra. La precisión en ambas es pobre y no es pesimista atribuir al factor de normalización un error del orden del 10% (18)(34).

Resulta, en resumen, que el error de una medida de difusión a pequeños ángulos de rayos X no es inferior al 5% en escala relativa y puede superar el 10% en escala absoluta. Estos valores pueden considerarse optimistas ya que cada punto de la curva está afectado, en general, de un error diferente a los de los otros puntos y pueden existir deformaciones en las curvas muy difíciles de estimar.

III. 3 Aspectos teóricos a verificar

En el párrafo III. 2.1 hemos descripto con cierto detalle las experiencias de difusión a pequeños ángulos de rayos X. Queremos referirnos ahora, de manera específica, a las experiencias destinadas a verificar la teoría de la descomposición espinodal y sus extensiones.

En todos los casos que consideraremos se supondrá que la separación de fases se lleva a cabo isotrópicamente. En principio, esta situación se encuentra en sistemas vítreos y en soluciones sólidas metálicas cuyos componentes no difieren sensiblemente en el tamaño atómico. Debido a la isotropía del proceso, todas las funciones teóricas serán funciones del sólo módulo del vector k (al menos en el rango de valores que será considerado aquí). La muestra a estudiar estará siempre constituida por una lámina de material suficientemente delgada para permitir una transmisión adecuada de los rayos X.

Cualquier experiencia destinada a la verificación mencionada deberá comenzar con una homogeneización a temperatura suficientemente elevada, en la zona I del diagrama de equilibrio de la Fig. 1(a) y posterior retención por templado en un estado metastable. Ya se ha dicho, en efecto, que la validez de los resultados teóricos está limitada a la separación de fases que no involucre cambios respecto de la estructura cristalina de la solución sólida madre (cf. párrafos II. 1 y II. 5). Se determina entonces, una curva de intensidades inmediatamente después del templado y después de sucesivos tiempos de envejecimiento a una cierta temperatura. Es necesario procesar las curvas experimentales para corregir el error de colimación obteniéndose así el poder difusor o una función proporcional al mismo. De este modo se dispone de una familia de curvas de intensidades: $I(k, 0)$ para inmediatamente después del templado e $I(k, t)$ para los sucesivos tiempos de envejecimiento. Si el material en estudio evoluciona en el curso de las medidas de intensidad difundida es imprescindible enfriar la muestra durante las mismas a una temperatura tal que la evolución sea despreciable.

Si la teoría de Cahn para la descomposición espinodal se satisface, debería obtenerse una familia de curvas de intensidad del tipo indicado en la Fig. 4 satisfaciéndose específicamente las siguientes condiciones para el envejecimiento isoterma:

- 1) Para cada valor de k , $I(k, t)$ varía exponencialmente con el tiempo (ecuación (28)).
- 2) Existe un valor $I(k_0)$ que es constante en el tiempo ($R(k) = 0$).
- 3) Existe un valor $I(k_m, t)$ que crece en el tiempo más rápido que la intensidad correspondiente a otros valores de k , verificándose además $k_0/k_m = \sqrt[3]{2}$ ($R(k_m)$ es máximo, cf. Fig. 3a).
- 4) Los valores de $R(k)$ determinados experimentalmente son tales que $D(k) = R(k)/k^2 = (1/2k^2t) \ln I(k, t) / I(k, 0)$, varía linealmente con k^2 y el valor extrapolado para $k = 0$ es consistente con los valores del coeficiente de difusión obtenido a partir de experiencias macroscópicas (ecuación (20) y Fig. 3b).

A efectos de verificar el cumplimiento de estas condiciones no es necesario recurrir a la determinación absoluta del poder difusor, sino que basta con determinar una función que le sea proporcional. Resulta necesario, en cambio, corregir el error de colimación.

Para tomar en cuenta el efecto de las fluctuaciones (párrafo II. 4. 1) son imprescindibles las medidas en escala absoluta. Como antes, es necesario determinar la familia de curvas $I(k, t)$. En el punto de entrecruzamiento k_c : $I(k_c, 0) = L(k_c)$ (ecuación (37)). Con este valor experimental puede obtenerse el coeficiente del gradiente χ si se evalúa por otros medios el término elástico y la derivada segunda de la energía libre. De este modo $L(k)$ resulta conocida para todo k , puede evaluarse entonces la diferencia

$I(k, t) - L(k)$ expresando ambas en unidades Laue (cf. párrafo III.2.1.1.1). Esta diferencia, de acuerdo a la teoría de Cook debiera variar exponencialmente con el tiempo para cada valor de k . Resulta ahora $D(k) = \frac{R(k)}{k^2} = \frac{1}{2k^2 t} \ln \left\{ \frac{I(k, t) - L(k)}{I(k, 0) - L(k)} \right\}$

En el caso en que se quiera tomar en cuenta la naturaleza discontinua de la red cristalina, conviene utilizar la expresión (78) con la función $L(k)$ dada por la ecuación (95) que se limita a la contribución de las interacciones entre átomos vecinos inmediatos. En el punto de entrecruzamiento, puede determinarse experimentalmente para este caso el parámetro fenomenológico g_1 . Este único parámetro permite determinar f' y χ a través de las relaciones para ondas largas.

III. 4 Conclusiones

La difracción de rayos X, particularmente la difusión a pequeños ángulos, constituye el método más directo para la verificación experimental de la teoría de Cahn de la descomposición espinodal, incluyendo sus extensiones. Esto deriva del hecho que la linealidad de la ecuación de difusión permite considerar a las variaciones locales de composición como suma de ondas sinusoidales; a la vez y de manera independiente, la teoría de la difracción permite obtener experimentalmente los módulos de las amplitudes de las ondas componentes de la densidad electrónica.

Sin embargo, la relación entre las observaciones experimentales y las previsiones teóricas son en realidad menos directas que lo previsible a partir de las relaciones funcionales mencionadas. Ya hemos señalado en efecto los errores que pueden afectar a las curvas de intensidad experimentales aún en escala relativa y la incerteza de las correcciones por la estructura del haz incidente; las medidas en escala absoluta incrementan aún más el error. Es, en consecuencia, riesgoso todo intento de extraer conclusiones terminantes de la observación de ciertos detalles más o menos sutiles como la relación entre la posición de un máximo y la de un punto de entrecruzamiento, la linealidad del gráfico $D(k)$ en función de k^2 , o del cálculo del efecto de las fluctuaciones obteniendo $L(k)$ a partir de los datos experimentales (35)(36).

Por lo tanto, si las experiencias de difusión de rayos X constituyen el método más directo para la verificación de las previsiones de la teoría espinodal, ello no dispensa de una extrema cautela en la interpretación de los resultados.

IV. REVISION DE ALGUNOS RESULTADOS

IV.1 La experiencia de Rundman y Hilliard (37)

Estos autores (RH en lo sucesivo) fueron los primeros en intentar un análisis de las curvas de difusión a pequeños ángulos con miras a verificar los puntos enumerados en el párrafo III. 3, utilizando una aleación de aluminio con 22% atómico de zinc, homogeneizado a alta temperatura y templada en agua. Dado que la evolución de la aleación a temperatura ambiente es despreciable las medidas pueden efectuarse sin tomar precauciones especiales para evitar la evolución durante las mismas.

Las curvas de difusión, determinadas por conteo directo en escala relativa inmediatamente después del templado y después de sucesivos tiempos de envejecimiento a 65° fueron corregidas por el método de Schmidt para liberarlas del error de colimación (cf. párrafo III. 2.1). Se pudo poner en evidencia que había habido una evolución considerable durante el enfriamiento y que posteriormente, en el curso del envejecimiento, las variaciones de intensidad seguían los lineamientos previstos por la teoría de Cahn. La Fig. 16 muestra una familia de curvas de intensidad corregidas: se nota claramente un máximo en el cual las intensidades crecen en función del tiempo más rápidamente que para otros valores del número de onda; se observa también un entrecruzamiento de curvas alrededor de un rango muy estrecho de valores de k . Estos hechos son justamente los previstos por Cahn (cf. Fig. 4), pero una verificación más precisa exige la determinación de las leyes cinéticas que siguen las intensidades observadas.

RH hicieron el análisis de esas leyes en el caso de la aleación templada desde 400°C y envejecida a 65°C por tiempos no mayores de 5 minutos.

De este modo dichos autores tratan de ubicar ese análisis en las primeras etapas de la descomposición que son las únicas para las cuales la teoría de Cahn es válida. Aunque las curvas mostradas en la Fig. 16 corresponden a la aleación templada desde 425°C podemos visualizar que el análisis de RH está basado en variaciones de intensidades comprendidas entre las curvas 1 y 2 de dicha figura.

La Tabla I muestra los 5 valores experimentales de la intensidad que sirvieron para el trazado de la curva de difusión correspondiente a cada tiempo de envejecimiento.

TABLA I
(extraída de la referencia (37))

2θ	3.00°	2.60°	2.20°	1.90°	1.60°
$k(10^7 \text{ cm}^{-1})$	2.16	1.85	1.56	1.35	1.13
$\lambda (\text{\AA})$	29.0	34.0	40.2	46.6	55.7
0 seg	17.0	23.2	26.2	25.6	23.8
45 seg	16.2	22.3	25.8	26.1	24.0
90 seg	15.4	22.2	25.8	26.8	24.5
135 seg	15.9	22.4	26.5	27.2	25.2
180 seg	15.2	22.6	26.7	27.1	25.4
225 seg	15.1	22.6	27.8	28.2	26.1
270 seg	15.2	22.8	27.7	28.4	26.3
315 seg	15.0	23.6	28.5	29.4	26.5

Las curvas trazadas por esos puntos, con el error de colimación debidamente corregido, muestra un máximo en el valor $k_m = 1,5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ y se cortan en una valor $k_c = 2,07 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ lo que conduce a una relación $k_c/k_m = 1,36$ que difiere en menos de un 4% del valor $\sqrt{2}$ previsto por la teoría de Cahn.

A partir de dichas curvas corregidas se construyeron los gráficos logarítmicos de la Fig. 17. El logaritmo de las intensidades correspondientes a distintos valores del número de onda, varía linealmente con el tiempo dentro del error experimental. Esto implica que las intensidades satisfacen una ley como dada por la ecuación (28) la cual ha sido directamente deducida de la teoría de Cahn. De la pendiente de las rectas de la Fig. 17 se ha podido calcular un factor de amplificación $R(k)$ a partir del cual se ha construido el gráfico $R(k)/k^2 = D(k)$ en función de k^2 . Puede verse en la Fig. 18 que en la aproximación permitida por el error experimental, ese gráfico es lineal, lo que está de acuerdo con la ecuación (20) prevista por Cahn. Si la teoría se satisface, finalmente, la pendiente debería valer $-2 \propto \tilde{D}/f'$ y la ordenada al origen $-\tilde{D}(1 + 2 \gamma^2 Y/f')$ (cf. Fig. 3b). Pero la verificación de esto requiere evaluar esas cantidades a partir de otro esquema y controlar si hay consistencia entre los valores obtenidos y los deducidos de la Fig. 18.

RH calcularon f' a partir de valores experimentales de la energía libre de las aleaciones Al-Zn a altas temperaturas, extrapolándolos a la temperatura de la experiencia. Asimismo, $\tilde{D}$ se obtuvo extrapolando valores del coeficiente de difusión determinados experimentalmente a altas temperaturas. El coeficiente del gradiente $\propto$ se calculó con la ecuación (5') considerando interacciones entre átomos primeros vecinos solamente y también a partir de un potencial de Lennard-Jones; los valores obtenidos de estas dos

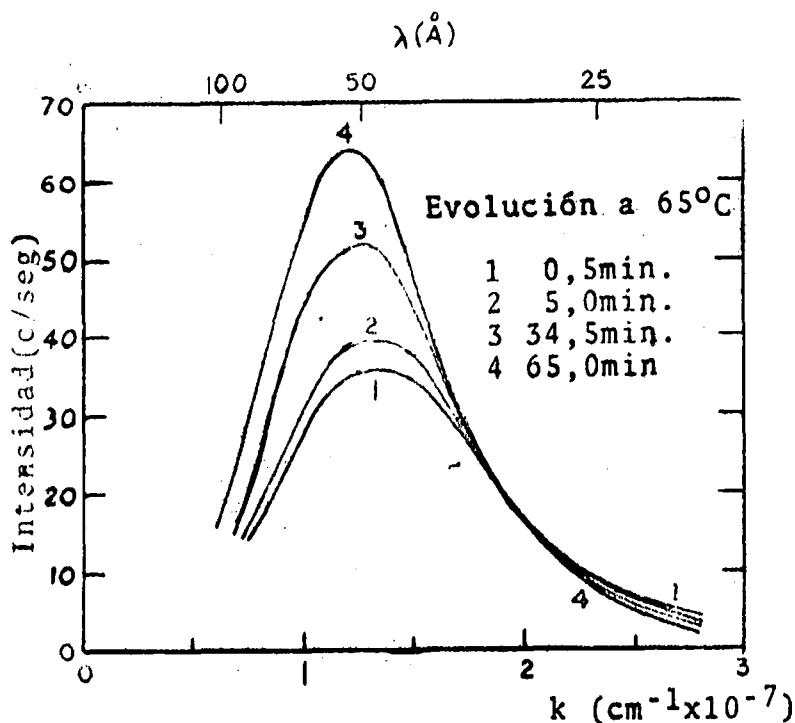


Figura 16

Curvas de intensidad obtenidas por Rundman y Hilliard (37) con una aleación Al-22% at. Zn templadas desde 425°C y envejecida a 65° durante tiempos variables entre 0,5 y 65 minutos. Las curvas mostradas han sido corregidas por el método de Schmidt.

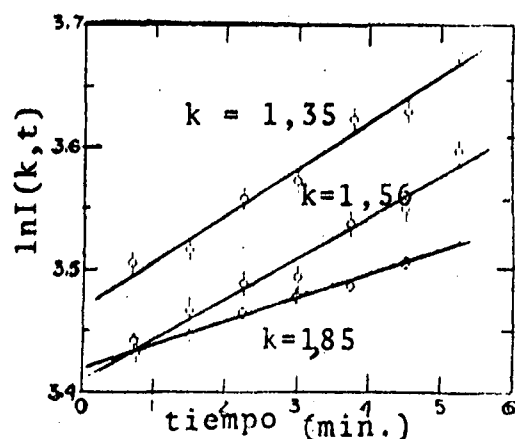
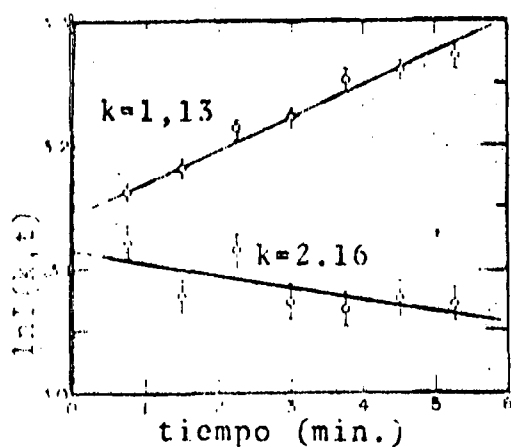


Figura 17

Variación logarítmica de la intensidad en función del tiempo de envejecimiento a 65°C para distintos valores del número de onda de acuerdo a Rundman y Hilliard (37). Los gráficos corresponden a la aleación templada desde 400°C y envejecida hasta aproximadamente 5 minutos.

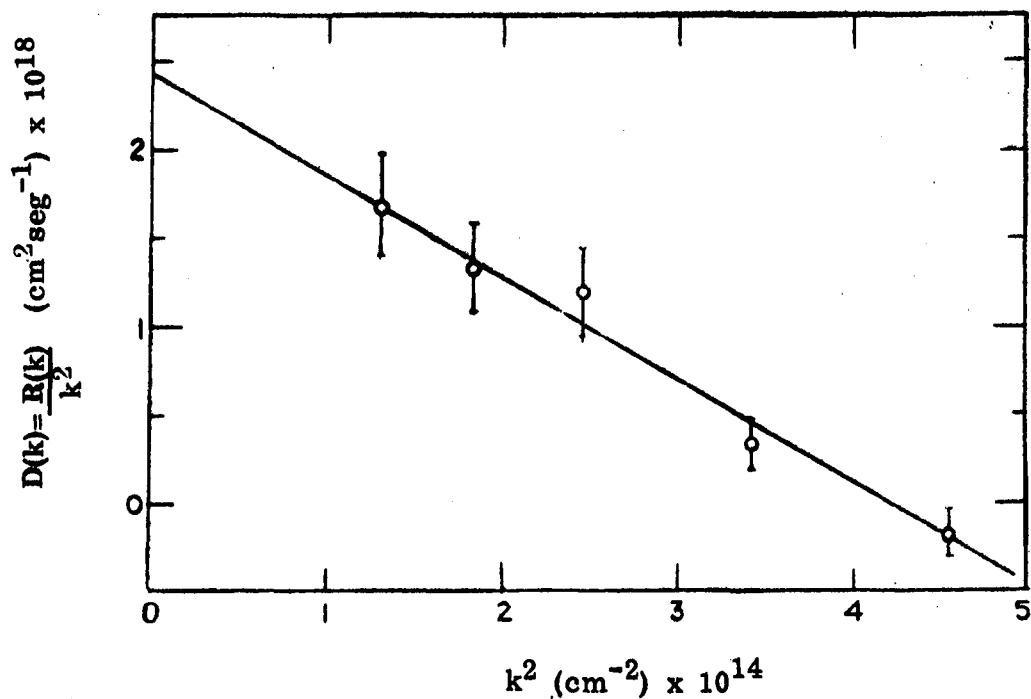


Figura 18

(extraída de la referencia 37)

Variación del coeficiente de difusión en función del cuadrado del número de onda para una aleación Al-22% at. Zn envejecida a 65° C.

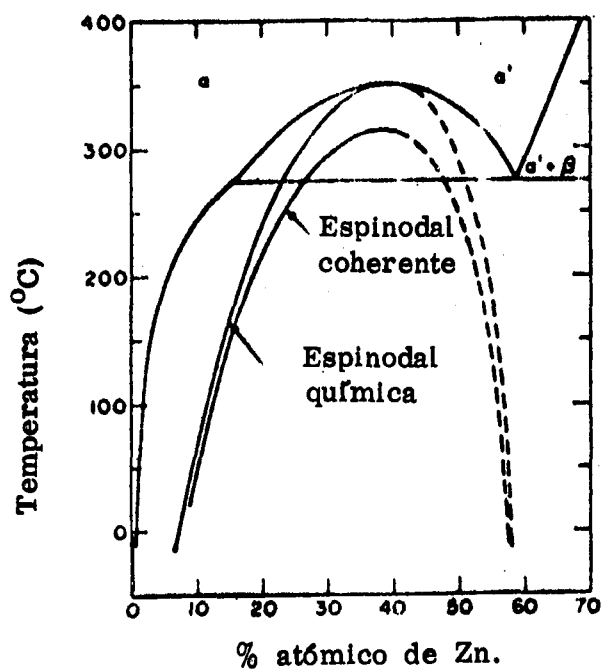


Figura 19

(extraída de la referencia 37)

Espinodal química y espinodal coherente en el caso de la aleación Al-Zn

maneras son dispares pero del mismo orden de magnitud. El término γ se obtuvo extrapolando valores experimentales a altas temperaturas del parámetro de la red. En cuanto al factor elástico Y sólo pudo estimarse groseramente debido a la carencia de datos acerca de las constantes elásticas para aleaciones Al-Zn; éstas se obtuvieron haciendo un promedio de los valores de las constantes elásticas del aluminio en la dirección $[110]$ y de los valores de las del zinc en la dirección $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (esta dirección es equivalente a la dirección $[110]$ en la red cúbica de caras centradas). Se admitió, además que las constantes varían con la temperatura siguiendo una ley determinada por Köster para el módulo de Young.

La Tabla II resume los resultados de la experiencia de RH y los valores calculados por esos autores para los distintos parámetros, y la Fig. 19 muestra esquemáticamente la espinodal coherente y la espinodal química por ellos calculadas.

TABLA II
(adaptada de la referencia (37))

Parámetro	Obtenido de	Valor	Unidades
1 $\tilde{D} [1+2\gamma^2 Y/f']$	Figura 18	$-(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-18}$	$\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$
2 D/f''	Figura 18	$(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-33}$	$\text{cm}^4 \text{seg}^{-1}$
3 f''	extrapolación desde altas temperaturas	$-(1.17 \pm 0.05) \times 10^{10}$	erg cm^{-3}
4 $\gamma^2 Y$	extrapolación y promedio	$(0.09 \pm 0.05) \times 10^{10}$	erg cm^{-3}
5 $\tilde{D}$	Filas 1, 3, 4	$-(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-18}$	$\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$
6 $\tilde{D}$	extrapolación desde altas temperaturas	$-5 \times 10^{-18 \pm 0.6}$	$\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$
7 α	Filas 2, 3, 5	$(16 \pm 3) \times 10^{-6}$	erg cm^{-1}
8 α	ecuación (5') y potencial Lennard-Jones	$(1.8 - 8.5) \times 10^{-6}$	erg cm^{-1}

Se ve claramente en la Tabla II que hay una consistencia aceptable entre los valores obtenidos por RH y los calculados a partir de otros esquemas independientes de la teoría de la descomposición espinodal.

En conclusión, los resultados de la experiencia de RH están en un todo de acuerdo con las previsiones de la teoría, al menos dentro de la aproximación que permiten los errores experimentales y las estimaciones de los distintos parámetros que intervienen.

VI.1.1 Críticas a la experiencia de RH

La experiencia de RH tiene el mérito indiscutible de haber sido la primera específicamente diseñada para verificar las previsiones de la teoría espinodal abriendo nuevas vías de análisis, no ya en base a una teoría -que por su rigor y elegancia no deja de ser solo una teoría- sino en base a un conjunto de hechos realmente observados. Esa experiencia, sin embargo, justamente por su importancia, debe ser críticamente revisada.

Considerando los errores que afectan a las medidas de difusión a pequeños ángulos, a los cuales nos hemos referido en el párrafo III.2.3, la principal crítica es que, curvas trazadas a través de solamente cinco puntos, a las cuales se corrige por el efecto de colimación, no son la base de una verificación concluyente sobre todo teniendo presente que las variaciones de intensidad entre una curva y otra subsiguiente es muy pequeña (cf. Tabla I) y que las medidas se hicieron en escala relativa. Pequeñas variaciones del haz incidente entre curva y curva o ligeros corrimientos del área de la muestra explorada por dicho haz, o ínfimas variaciones en la difusión parásita pueden dar lugar a variaciones de intensidad del orden de las indicadas en la Tabla I. Lo único que puede decirse entonces, es que hay un conjunto de hechos que no contradicen las previsiones de la teoría de Cahn. Esta no contradicción no tiene carácter cuantitativo: los distintos parámetros calculados a partir de otros esquemas que se han utilizado para una verificación cuantitativa han sido evaluados mediante extrapolaciones o modelos cuya validez es difícil justipreciar. En estas condiciones, no es de extrañar que inmediatamente después que RH publicaran sus resultados comenzaran a aparecer trabajos que los cuestionaran.

Gerold y Merz (38) señalaron que los estados de evolución observados por aquellos autores no correspondían a etapas de la separación de fases susceptibles de ser descritas por una ecuación diferencial lineal, ofreciendo en cambio una explicación coherente en términos del gap de miscibilidad que de acuerdo a Gerold (39), gobierna la separación de fases en las aleaciones Al-Zn. Por otra parte, Gerold y Merz repitieron la experiencia de RH y no encontraron un único punto de entrecruzamiento de las curvas. Recientemente (18) Acuña hizo un nuevo intento de repetir esa experiencia realizando medidas muy precisas de difusión a pequeños ángulos. El resultado de este intento fue que dos series de medidas exactamente en las mismas condiciones daba resultados netamente dispares: una serie mostró un crecimiento de las intensidades en la zona del máximo de las curvas de difusión para valores más grandes del número de onda, donde debiera situarse el punto de entrecruzamiento, la variación es demasiado pequeña y resulta incierto sacar conclusiones valederas; en la otra serie de medidas se obtuvo primero un crecimiento del máximo de difusión y después un decrecimiento. Acuña ha explicado este comportamiento en base a la formación de precipitados incoherentes de zinc cuya existencia logró probar mediante diagramas de Debye Scherrer. La formación de dichos precipitados parece producirse bajo condiciones muy difíciles de controlar.

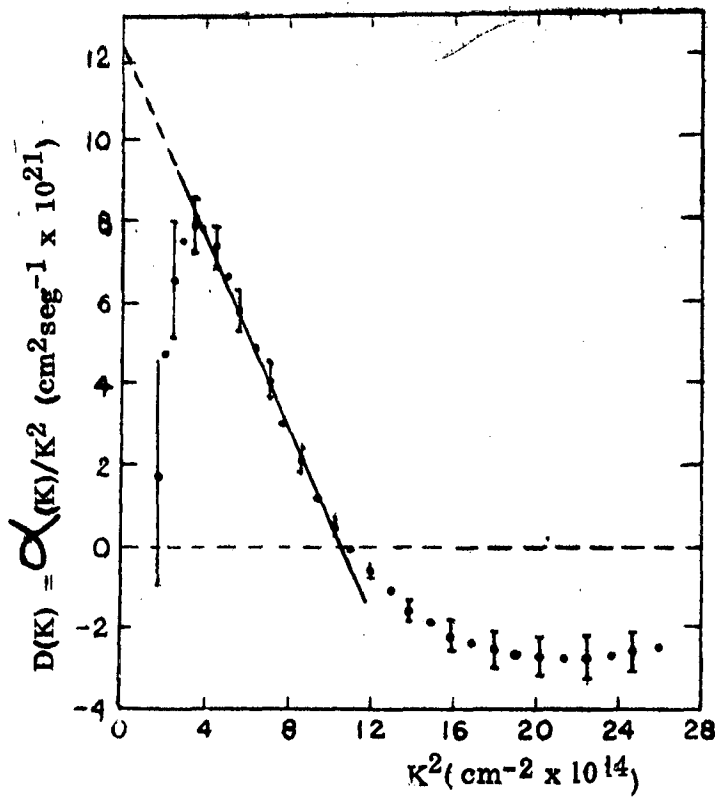


Figura 20

(extraída de la referencia (2))

Coefficiente de difusión para una aleación Al - 20% at Ag obtenida por evaporación y envejecida a 75°C.

y K están dados por las ecuaciones (57) y (62) respectivamente.

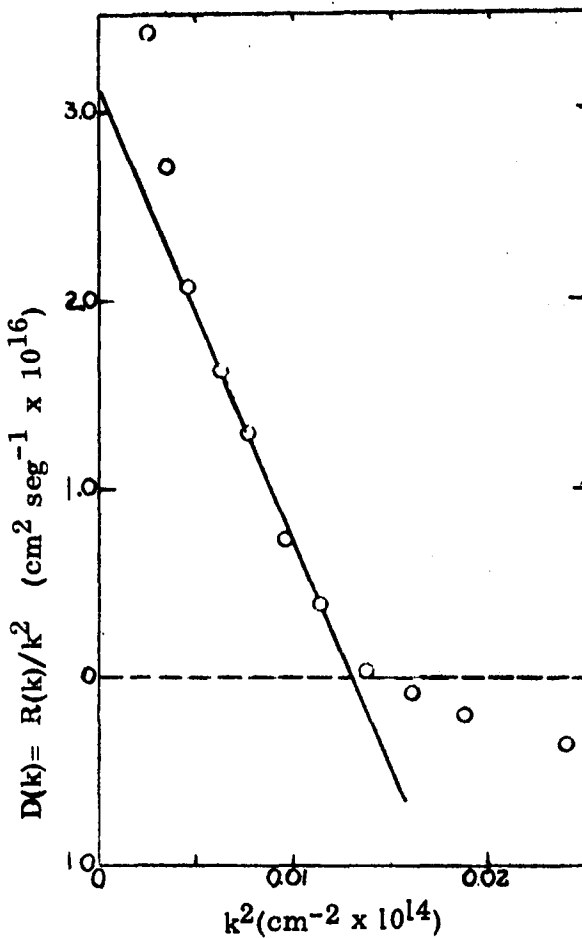


Figura 21

(extraída de la referencia (2))

Coefficiente de difusión deducido a partir de datos experimentales de Neilsen para un vidrio

Si O_2-12 , 6% mol. Na_2O , envejecido a 600°C

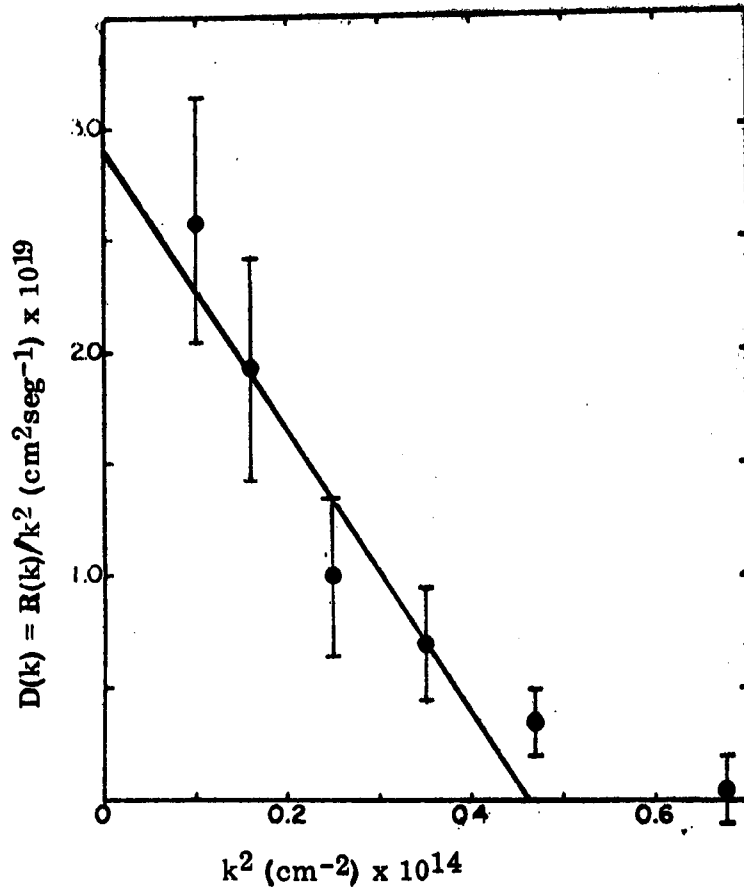


Figura 22
(extraída de la referencia (2))
Coeficiente de difusión en función del número de onda para un vidrio B_2O_3 -14,5% mol. PbO -3,5% mol Al_2O_3 envejecido a $350^\circ C$

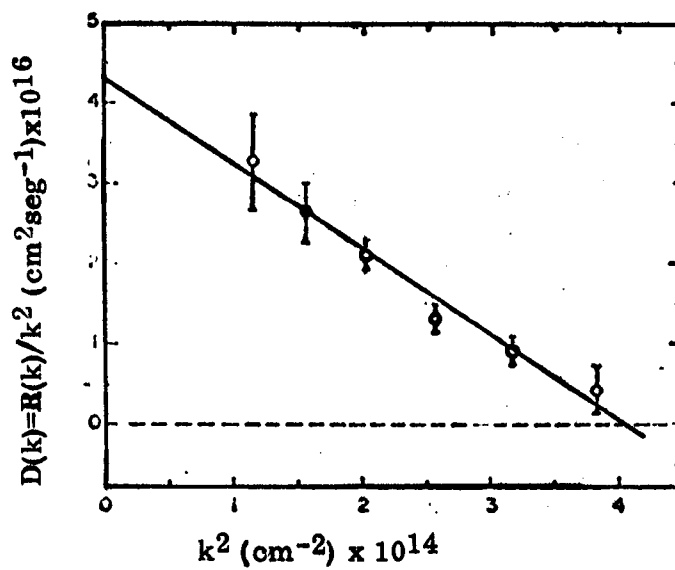


Figura 23
(extraída de la refer. (41))
Coeficiente de difusión para una aleación Al-22% at. Zn envejecido a $65^\circ C$.

En otros sistemas, Hilliard (2) hace una enumeración de discrepancias entre las previsiones teóricas y los resultados experimentales *. La Fig. 20 muestra el gráfico $Q(k)/K^2$ en función de K^2 , donde $Q(k)$ y K^2 están dados por las ecuaciones (57) y (62), para una aleación Al-20%At.Ag obtenida por evaporación y envejecida a 75°C de acuerdo a Erb y Hilliard (2). Esos autores explican el apartamiento de la linealidad para pequeños valores del número de onda en base a la doble difracción de Bragg (40). Este es un efecto parásito que depende esencialmente de la distribución de los cristalitos componentes de la muestra policristalina y no varía en función del tiempo de envejecimiento isoterma lo que conduciría a un factor de amplificación más pequeño que el real. Los apartamientos de la linealidad para grandes valores del número de onda se atribuyó cualitativamente a las fluctuaciones al azar (debe notarse que el trabajo de Erb y Hilliard es anterior a los cálculos de Cook detallados en II. 4. 1).

La Fig. 21 muestra el gráfico $D(k)$ en función de k^2 deducido por Hilliard (2) a partir de los datos de difusión a pequeños ángulos de Neilsen en el caso de un vidrio SiO_2 -12,6% molar Na_2O envejecido a 600°C. Se nota claramente un apartamiento de la linealidad prevista por la teoría cuando $k > k_c$. Un efecto muy parecido puede observarse en la Fig. 22 donde se muestra el coeficiente de difusión obtenido, Zarzycki y Naudin (2) para un vidrio B_2O_3 -14,5% molar PbO -3,5% molar Al_2O_3 , envejecido a 350°C. En esta enumeración no debe omitirse las observaciones de Rundman (41) en la ya referida aleación Al-22%at, Zn: la Fig. 23 muestra el gráfico de $D(k)$ obtenido por ese autor para una muestra templada desde 400°C y envejecida a 65°C; puede apreciarse perfectamente un efecto análogo a los puestos en evidencia en las Fig. 21 y 22.

A este conjunto de discrepancias con las previsiones teóricas debe agregarse las observaciones de Bonfiglioli y Guinier (23) en el caso de la aleación Al-4%at, Zn envejecida a -45°C (Fig. 24). Esa aleación se encuentra fuera de la espinodal coherente determinada por RH; de acuerdo a la teoría de Cahn debería obtenerse intensidad nula (cf. párrafo II. 3. 2., ecuaciones (23) a (28)), sin embargo se observa un comportamiento parecido a la descomposición dentro de la espinodal.

H. Cook ha explicado todas esas discrepancias en base a su teoría de las fluctuaciones al azar cuyos principales resultados hemos resumido en II. 4. 1. En la Fig. 9 se ve claramente que la función $L(k)$, debida a las fluctuaciones, contribuye notoriamente para grandes valores del número de onda. Es decir, las intensidades decaen más lentamente que lo previsto por la ley (28) cuando $k > k_c$ y el número de onda k_c realmente observado es mayor que el k_c previsto por la teoría de Cahn. Esto provoca obviamente que $D(k)$ en función de k^2 , para grandes valores del número de onda decaiga más lentamente que lo previsto por la ley lineal.

La Fig. 8, por su parte, construida en base a la solución de la ecuación (34) fuera de la espinodal, muestra un comportamiento muy parecido al de la aleación Al-4%at, Zn que se indica en la Fig. 24.

* Nos limitaremos a señalar aquí solamente las discrepancias más francas.

Vale decir, la teoría de Cook permite explicar las discrepancias entre los resultados experimentales y las previsiones de la teoría de Cahn. Sin embargo, esa explicación es de carácter eminentemente cualitativo. La única explicación cuantitativa fehaciente consistiría en medir intensidades en escala absoluta y separar los efectos de las fluctuaciones en base a la fórmula (37). Esta verificación ha sido intentada recientemente por Acuña en un prolijo estudio de la aleación Al-15%at. Zn que detallamos a continuación.

IV.2 La experiencia de Acuña (18)

Acuña eligió para su estudio la aleación Al-15%at. Zn. La utilización del mismo sistema que RH permite un cotejo directo de resultados a la vez que las variaciones de intensidad en las primeras etapas de evolución son considerablemente más marcadas que en la aleación Al-22%at. Zn utilizada por aquellos autores. La aleación más diluida, sin embargo, implica dificultades de orden experimental: ella evoluciona muy rápidamente a temperatura ambiente y para que las medidas tengan sentido es necesario congelar la muestra durante las experiencias, debiendo manipularse permanentemente a bajas temperaturas. Estas dificultades fueron resueltas por Bonfiglioli y Testard (42) quienes diseñaron un dispositivo que permite efectuar medidas de difusión a pequeños ángulos a bajas temperaturas en el cual la muestra puede introducirse y centrarse en el equipo de medición bajo nitrógeno líquido. Con este problema resuelto, la aleación Al-15%at. Zn tiene ventajas evidentes respecto de la Al-22%at. Zn:

- puede retenerse por templado en etapas de evolución mucho más incipientes lo que permite situarse en condiciones más favorables para la descripción del sistema mediante una ecuación diferencial lineal y, al mismo tiempo, facilitar la puesta en evidencia del efecto de las fluctuaciones;
- dado que la evolución de esta aleación es considerable aún a temperaturas más bajas que la temperatura ambiente, es posible situarse "bien adentro" de la espinodal bajando la temperatura de envejecimiento, minimizando, además, cualquier posibilidad de precipitación incoherente.

Las medidas de Acuña se realizaron en escala absoluta con colimación gaussiana y fueron corregidas por el método de Schmidt (cf. párrafo III.2.1.1.2).

La Fig. 25 muestra una familia de curvas experimentales obtenida para la aleación homogeneizada a 400°C y templada en una mezcla eutéctica de Cl_2Ca y agua a -55°C; inmediatamente después del templado las muestras pasan muy rápidamente por baños de alcohol y acetona a esa temperatura y finalmente se transfiere al nitrógeno líquido. Los envejecimientos se hicieron en un baño termostatzado de acetona a -45°C. El permanente mantenimiento de la muestra a bajas temperaturas asegura que la única evolución que se observa es la que se lleva a cabo durante los envejecimientos. Puede verse claramente que las cuatro primeras curvas se cortan con un pequeño intervalo de valores de k ; el entrecruzamiento de la quinta curva (120 segundos de envejecimiento) se desplaza, en cambio, francamente hacia valores de k pequeños. Se ha estimado

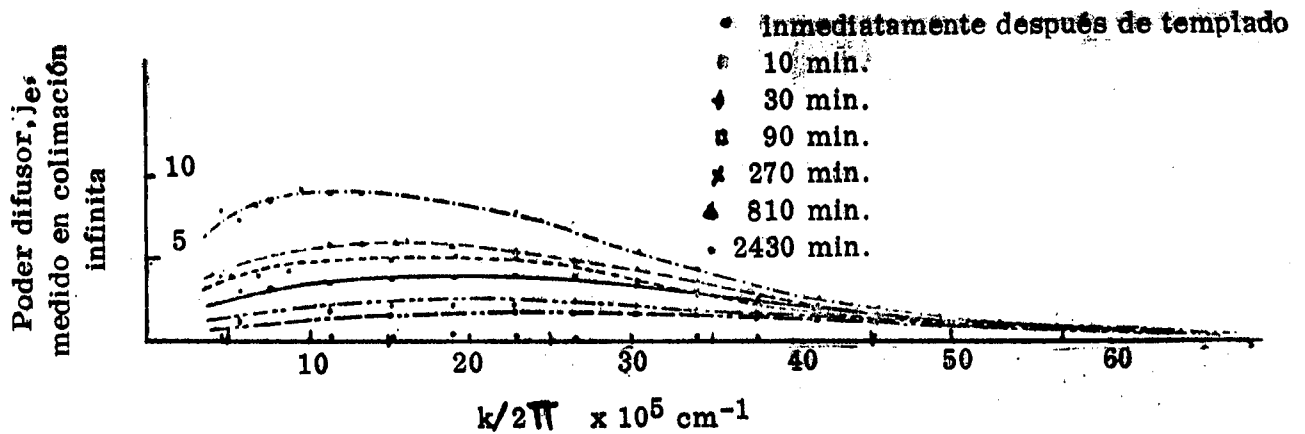


Figura 24

(extraída de la referencia (23))

Evolución isoterma a -45° de una aleación Al-4,2% at. Zn. Se observa un franco crecimiento de las intensidades pese a que el sistema se encontraría fuera de la espinodal calculada por RH. El aspecto general es coincidente con las previsiones de H. Cook (II.4.1, fig. 9)

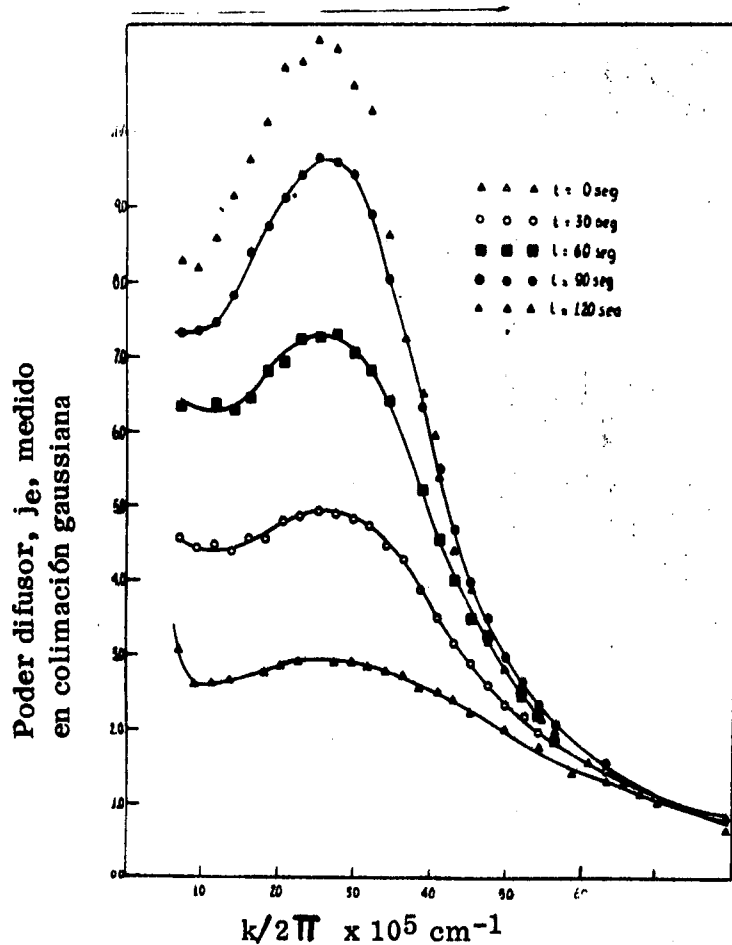


Figura 25

(extraída de la referencia (28))

Evolución isoterma a -45° C de una aleación Al-15% at. Zn. Las cuatro primeras curvas se cortan en un estrecho rango de valores de k.

entonces que la evolución correspondiente a las cuatro primeras curvas puede ser descrita por la ecuación lineal. La Fig. 26 muestra las curvas de difusión corregidas por el error de colimación, expresando las intensidades en unidades Laue, U. L. (cf. párrafo III.2.1.1.1) Otra familia de curvas ha sido obtenida con una muestra templada desde 300°C siendo su aspecto general totalmente análogo al de las curvas correspondientes al templado desde 400°C con la única diferencia que la evolución en este último caso es más rápida.

La Tabla III muestra algunos datos numéricos extraídos de las curvas.

TABLA III
(extraída de la referencia (18))

Temperatura de homogeneización (°C)	Posición k_c del punto de entrecruzamiento de curvas ($\times 10^7 \text{ cm}^{-1}$)	I (k_c) (U. L.)	Posición k_m del máximo ($\times 10^7 \text{ cm}^{-1}$)	k_c/k_m
400	4,84	4,6	2,2	2,2
300	4,67	4,2	2,1	2,2

La Fig. 27 muestra la variación logarítmica de las intensidades en función del tiempo para distintos valores del número de onda. De la pendiente al origen de esas curvas se ha calculado un factor de amplificación $R(k)$, el cual se ha representado en función de k en la Fig. 27' mientras que la Fig. 28 muestra la variación de $D(k)$ en función de k^2 . Tanto en la Fig. 27' como en la 28 se consignan además los resultados correspondientes a la experiencia en la cual la homogeneización se hizo a 300°C.

Pese a que la aleación Al-15%at. Zn a -45°C se encontraría "adentro" de la espinodal coherente calculada por RH, ninguno de los resultados experimentales de Acuña está de acuerdo con las previsiones de la teoría de Cahn: la relación k_c/k_m es considerablemente mayor que $\sqrt{2}$; los gráficos logarítmicos no son lineales como tampoco es lineal el gráfico $D(k)$ en función de k^2 , por el contrario, éste muestra un comportamiento parecido al de los casos indicados en las Fig. 20, 21 y 22. De todos modos se ha intentado una evaluación de algunos parámetros en base a la mencionada teoría a los efectos de verificar la validez de las comparaciones con valores de los mismos parámetros obtenidos a partir de otros esquemas.

El gráfico de la Fig. 28 puede considerarse lineal para valores del número de

onda tales que $k^2 < 10 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$. Con la pendiente y la ordenada al origen es posible obtener un coeficiente del gradiente $\mathfrak{C}$ y un coeficiente de difusión $\tilde{D}$ (Fig. 3b), si se estiman a partir de datos independientes f'' y $\eta^2 Y$. Estos parámetros fueron estimados por Acuña extrapolando datos desde altas temperaturas de una manera totalmente análoga a la utilizada por RH. Los valores estimados se detallan en la Tabla IV.

TABLA IV
(extraída de la referencia (18))

a (parámetro de la red)	$4,027 \times 10^{-8} \text{ cm}$
Y	$1,21 \times 10^{12} \text{ erg cm}^{-1}$
η	$0,023 \text{ (fracción atómica)}^{-1}$
$2 \eta^2 Y$	$1,28 \times 10^9 \text{ erg cm}^{-3}$
f''	$-1,72 \times 10^{10} \text{ erg cm}^{-3}$

Acuña ha calculado dos valores del coeficiente de difusión: uno, D_{eq} , es el que corresponde a la difusión a -45°C , obtenido por extrapolación de valores a altas temperaturas determinados por Hilliard, Averbach y Cohen; el otro D_q se ha obtenido considerando separadamente la energía de formación y la energía de movimiento de las vacancias. Como estas energías no son conocidas en la aleación estudiada, se ha supuesto que ambas componen la energía de activación para la difusión en la misma proporción que en la aleación Al-4,2% at. Zn para la cual las energías de formación y de movimiento de las vacancias se conocen separadamente. De este modo pudo calcularse el valor D_q del coeficiente de difusión a la temperatura de envejecimiento suponiendo que se ha retenido la totalidad de las vacancias en equilibrio a la temperatura de homogeneización. La Tabla V muestra los valores del coeficiente del gradiente y de los coeficientes de difusión obtenidos a partir de los resultados experimentales y de las estimaciones que acabamos de detallar.

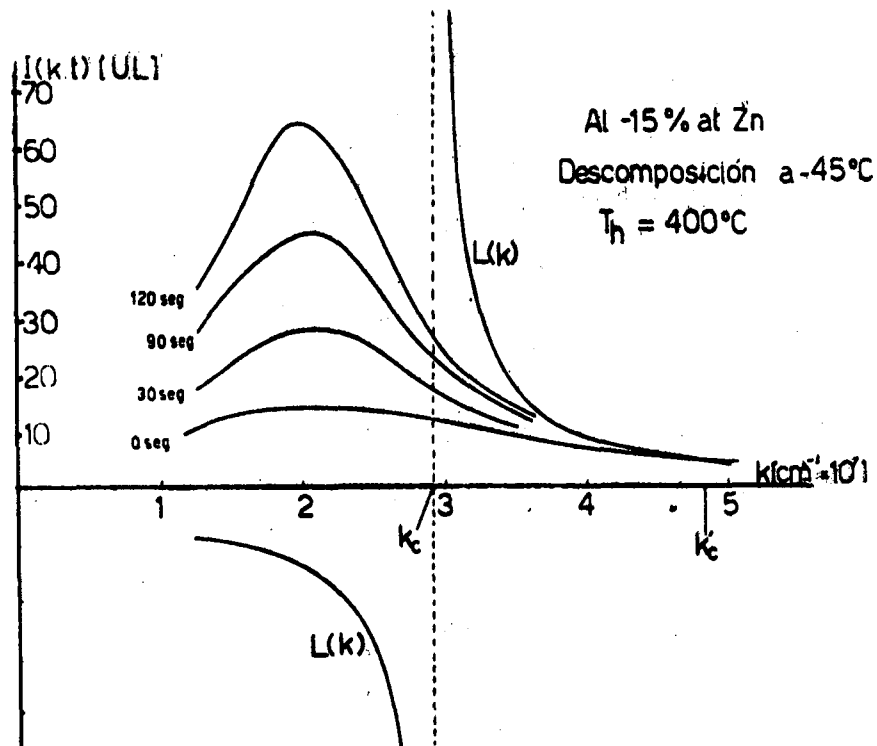


Figura 26

(extraída de la referencia (18))

Curvas obtenidas a partir de las curvas experimentales de la figura 25 corrigiendo el error de colimación por el método de Schmidt. $L(k)$ es la contribución estimada de las fluctuaciones.

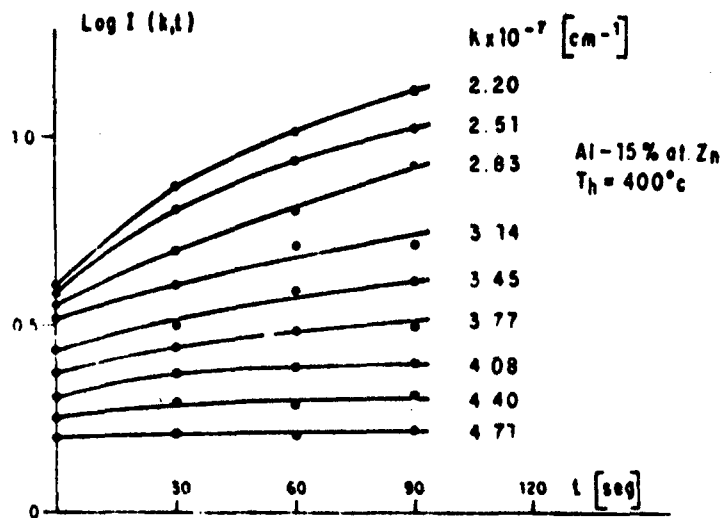


Figura 27

(extraída de la referencia (18))

Variación logarítmica de las intensidades en función del tiempo de evolución para distintos valores del número de onda.

TABLA V
(extraída de la referencia (18))

Temperatura de homogeneización T_h (°C)	$\mathcal{X}$ erg cm ⁻¹ x 10 ⁶	$\tilde{D}$ (determinado a partir de la porción lineal de la Fig. 28) (cm seg ⁻¹)	D_q	D_{eq}
400	8,6	5,4x10 ⁻¹⁷	4,5x10 ⁻¹⁶	4,4x10 ⁻²⁶
300	8,8	2,8x10 ⁻¹⁷	5,7x10 ⁻¹⁷	

Se ve en la Tabla V que el coeficiente de difusión obtenido a partir de la porción lineal de la Fig. 28 es 9 órdenes de magnitud superior al valor obtenido por extrapolación desde altas temperaturas. Sin embargo, difiere relativamente poco de los valores D_q calculados suponiendo que se han retenido por templado las vacancias en equilibrio a la temperatura de homogeneización. Los valores observados $\tilde{D}$ son un poco menores que los de D_q calculados; esto podría explicarse admitiendo que durante el templado ha habido un cierto decaimiento de vacancias el cual ha sido mayor en el caso de la aleación templada desde 400°C. Vale decir el coeficiente de difusión obtenido por aplicación directa de la teoría de Cahn es consistente con los valores calculados en base a la hipótesis de vacancias retenidas.

En lo que concierne al coeficiente del gradiente $\mathcal{X}$ no se encuentran contradicciones entre el valor determinado a partir de la porción lineal de la Fig. 28 y las estimaciones teóricas de RH. Ya se ha mencionado que esos autores han estimado los valores de entre 1,8 y 8,5 x 10⁻⁶ erg cm⁻³.

En consecuencia, aunque las leyes cinéticas determinadas experimentalmente para la aleación Al-15%at. Zn a -45°C difieren las leyes previstas por la teoría de Cahn, es posible hallar una coincidencia para pequeños valores del número de onda a partir de la cual se calculan parámetros que son consistentes con otras estimaciones independientes de dicha teoría y del tipo de experiencia realizada. Esta situación, más el hecho que la relación k_c/k_m sea considerablemente mayor que $\sqrt{2}$ hace suponer que las discrepancias entre la teoría y las observaciones experimentales se acentúan para grandes valores del número de onda. Este es justamente el efecto que prevé Cook en su teoría de las fluctuaciones. Cabe agregar que la curvatura en los gráficos de la Fig. 26 es también un efecto previsto por esta teoría.

Dado que en la experiencia de Acuña las intensidades están expresadas en

escala absoluta la ecuación (37) se aplica inmediatamente.

V.2.1 Análisis del efecto de las fluctuaciones

De acuerdo a (37) en el punto de entrecruzamiento debe verificarse:

$$I(k_{c'}) = L(k_{c'}) \quad (113)$$

Se ha calculado $L(k_{c'})$ a -45°C de acuerdo a la ecuación (36) en el caso de la aleación templada desde 400°C : el valor de $k_{c'}$ está indicado en la Tabla III; para f'' y $2\eta^2 Y$ se han utilizado los valores especificados en la Tabla IV y $\mathfrak{X}$ se ha extraído de la porción lineal de la Fig. 28 (Tabla V). Se obtuvo así $L(k_{c'}) = 0,6 \text{ U. L.}$ lo que no está de acuerdo con la expresión (113) y el valor experimental $I(k_{c'}) = 4,6 \text{ U. L.}$ (Tabla III).

Si se impone ahora la condición (113), con el valor de $I(k_{c'})$ obtenido de la experiencia y los valores de los parámetros de la Tabla IV, se obtiene un valor de $\mathfrak{X} = 4,09 \times 10^{-6} \text{ erg cm}^{-3}$, dentro del rango estimado por RH ($1,8 - 8,5 \times 10^{-6} \text{ erg cm}^{-3}$); con este valor se puede calcular $L(k)$ para todo k .

Con la función $L(k)$ así encontrada y la ecuación (37) pudo determinarse un nuevo factor de amplificación $R(k)$ el cual se muestra en la Fig. 29. La relación k_c/k_m obtenida de ese gráfico es del orden de 2; vale decir, el efecto de las fluctuaciones estimado por la teoría de Cook no basta para explicar la discrepancia entre el valor teórico para dicha relación ($\sqrt{2}$) y los valores encontrados en la experiencia.

Una inconsistencia adicional surge cuando se calcula la derivada $\partial R(k)/\partial k$ a los efectos de evaluar la posición del máximo k_m , introduciendo en la expresión (20) los parámetros dados en Tabla IV y el valor de $\mathfrak{X}$ deducido de la condición (113). En efecto, este cálculo da para el máximo $k_m = 3,1 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ cuando el valor experimental es $2,2 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$.

Puede afirmarse, en conclusión, que la teoría de Cook aplicada en su forma original no mejora fundamentalmente los acuerdos entre la experiencia y la teoría de la descomposición espinodal. En cambio su aplicación hace surgir inconsistencias que no son fáciles de explicar de una manera precisa porque concurren demasiadas incertezas entre las cuales los errores experimentales solo son una ínfima parte.

Esas incertezas están contenidas en la función $L(k)$. Ella ha sido deducida por Cook en base a la teoría de Landau para las fluctuaciones alrededor del punto crítico, en equilibrio. En el caso presente se la está utilizando en estados fuera del equilibrio, lo que es de una validez por lo menos dudosa. f'' , por su parte, ha sido evaluada por una extrapolación dudosa también, (el término elástico $2\eta^2 Y$ no desempeña en este sistema un papel primordial). Esa función $L(k)$, calculada con un valor extrapolado de f'' , sirve de base para la determinación de $\mathfrak{X}$. Este, a su vez no puede controlarse sobre la base de otras estimaciones ya que la evaluación teórica es solo un orden de magnitud.

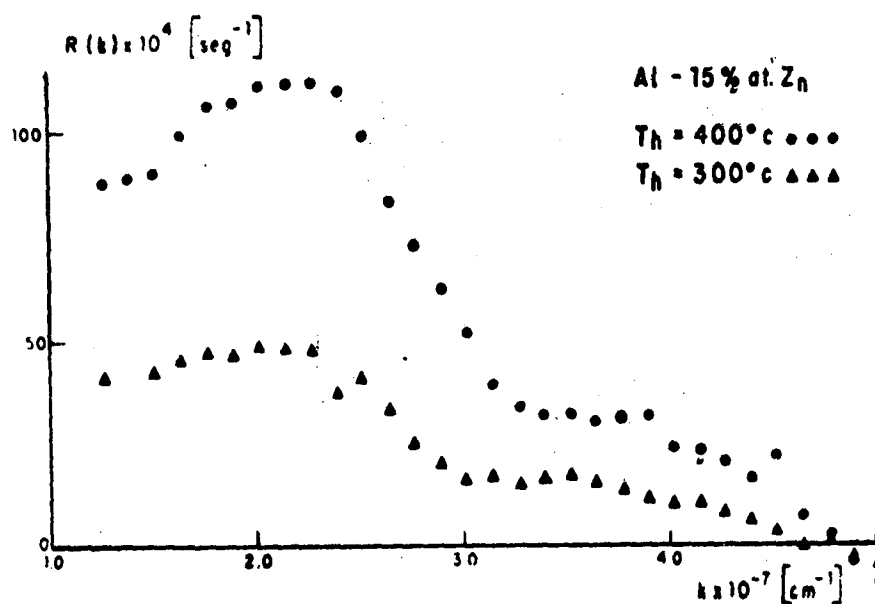


Figura 27¹
(extraída de la referencia (18))

Variación del factor de amplificación en función del número de onda para aleaciones empleadas desde dos temperaturas diferentes y envejecidas a -45°C

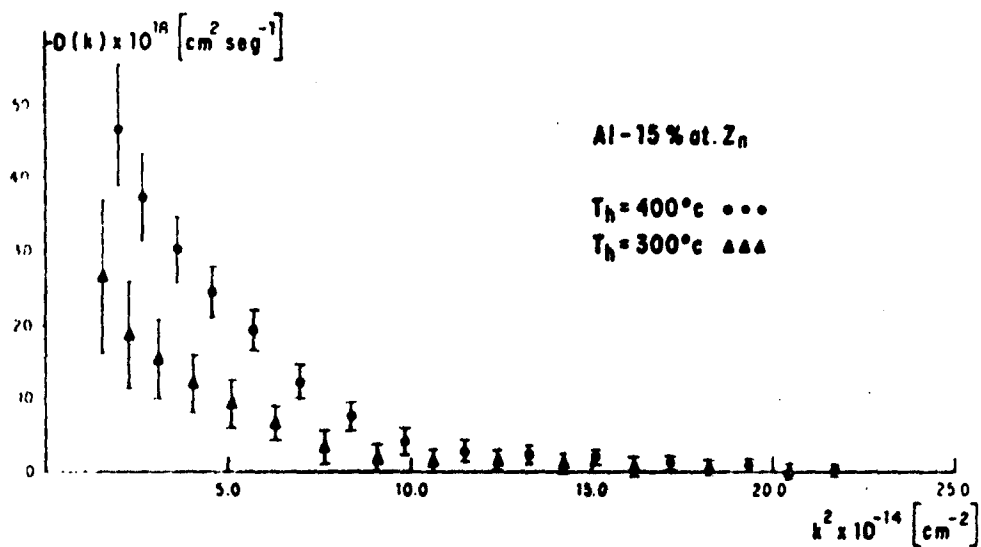


Figura 28
(extraída de la referencia (18))

Variación del coeficiente de difusión a -45°C

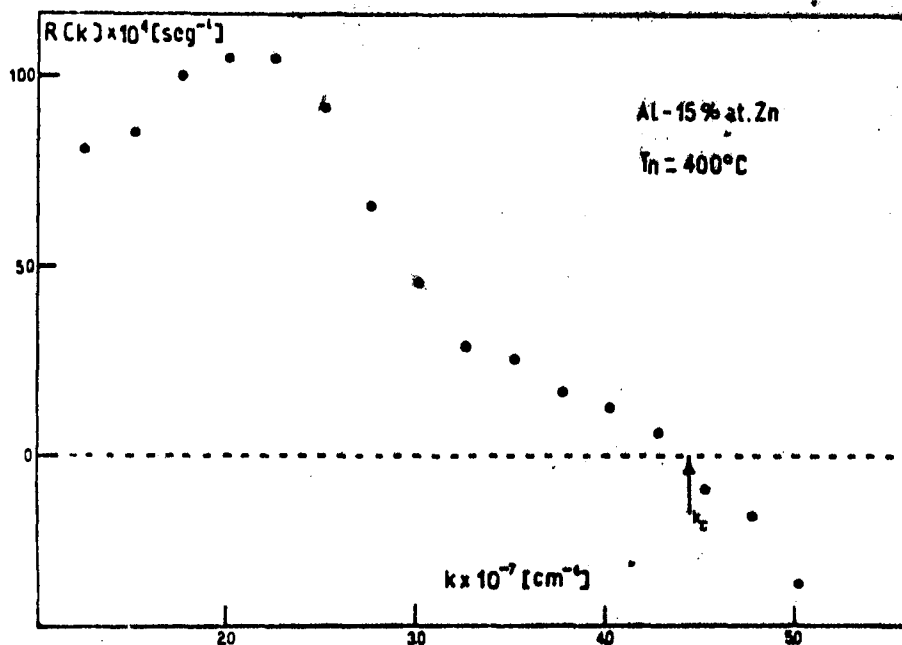


Figura 29
(extraída de la referencia (18))

Variación del factor de amplificación en función del número de onda cuando se efectúa la corrección por fluctuaciones utilizando una función $L(k)$ calculada con valores extrapolados de f'' y un valor α obtenido de la condición $I(k_c) = L(k_c)$

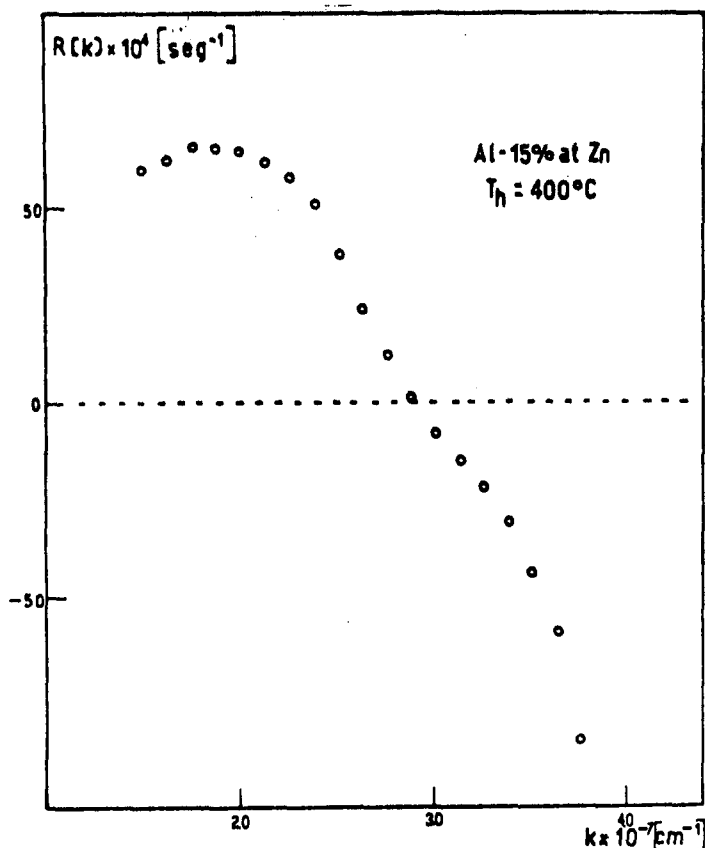


Figura 30
(extraída de la referencia (18))

Factor de amplificación obtenido cuando se efectúa la corrección por fluctuaciones utilizando una función $L(k)$ para cuya evaluación se determina el parámetro g_1 de la condición $I(k_c) = L(k_c)$

Para completar este panorama incierto no hay que olvidar que el análisis de las curvas de difusión se extiende para números de onda grandes y es bien posible que la aproximación continua cese de ser válida.

V.2.2 Interpretación de los resultados en términos de la teoría de Fontaine y Cook

Acuña ha reinterpretado sus resultados en base a la formulación de Fontaine y Cook que hemos detallado en el párrafo II.7. Ella reviste algunas ventajas evidentes: ante todo permite tener en cuenta la naturaleza discreta de la red cristalina lo cual es importante al considerar valores del número de onda relativamente grandes. Por otra parte, si se consideran interacciones hasta los átomos vecinos inmediatos, la determinación experimental de un único parámetro fenomenológico permite calcular simultáneamente f'' y χ a través de las relaciones para ondas largas (cf. II.7).

En esta formulación la intensidad está dada por la ecuación (78). Si se considera solo interacción hasta los átomos vecinos inmediatos, $L(k)$ y el factor de amplificación $R(k)$ quedan expresados por las ecuaciones (95) y (97) respectivamente. En estas condiciones la expresión (113) permite calcular ahora g_1 de una manera análoga a la que anteriormente había permitido alcanzar el parámetro χ . En el caso de la aleación templada desde 400°C se ha obtenido de este modo $g_1 = -0,025 \times 10^{-12}$ erg.

Por otra parte, el valor g_1 puede calcularse también, sin recurrir a medidas en escala absoluta. En efecto, de la condición:

$$\left. \frac{\partial R(k)}{\partial k} \right)_{k=k_m} = 0$$

y del valor experimental k_m se obtiene:

$$g_1 = -0,0256 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

que es coincidente con el valor de g_1 obtenido de la igualdad de intensidades (113). Este es un hecho importante ya que ambos valores han sido calculados por relaciones independientes entre si.

A partir del valor de g_1 determinado experimentalmente, es posible calcular χ y f'' a través de las relaciones para ondas largas (89) y (90) si se limita la interacción a los átomos primeros vecinos. Se obtiene en estas condiciones:

$$f'' (c = 0,15, T = -45^\circ\text{C}) = -0,33 \times 10^{10} \text{ erg cm}^3$$

$$\chi = 1,24 \times 10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$$

Estos valores son considerablemente diferentes del valor de f'' obtenido por extrapolación (tabla IV) y del valor del coeficiente del gradiente χ obtenido de la porción

lineal de la Fig. 28 (Tabla V). La interpretación de los resultados experimentales en términos del formalismo de de Fontaine y Cook llevarían entonces a la conclusión que las inconsistencias que surgen al tomar en cuenta el efecto de las fluctuaciones de acuerdo a la teoría de Cook son debidas a que la derivada segunda de la energía libre en los estados que se observan no puede obtenerse por mera extrapolación de datos experimentales obtenidos en estados de equilibrio a altas temperaturas. Esta conclusión no es fácil de verificar ya que sería necesario evaluar g_1 a partir de otra teoría independiente para controlar el valor obtenido de l a presente experiencia; ya se ha señalado en II.7 que no existe hoy en día un entendimiento suficiente de las interacciones atómicas para tal evaluación.

De todos modos, es posible controlar la consistencia de estos resultados con los resultados anteriores de RH, calculando g_1 , $\mathcal{X}$ y f'' a partir de la posición del máximo de las curvas determinadas por estos autores. El resultado de esta verificación se detalla en la Tabla VI.

TABLA VI
(extraída de la referencia (18))

Parámetro	Extraído por aplicación del formalismo de de Fontaine y Cook a los resultados de RH	Calculado por RH
g_1	$-0,027 \times 10^{-12} \text{ erg}$	
f'' ($c=0,22$; $T= 65^\circ\text{C}$)	$-0,30 \times 10^{10} \text{ erg cm}^{-3}$	$-1,16 \times 10^{10} \text{ erg cm}^3$
$\mathcal{X}$	$1,33 \times 10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$	$16 \times 10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$

Se nota que los valores de $\mathcal{X}$ y f'' calculados por esos autores son distintos que los evaluados a partir del formalismo de de Fontaine y Cook. Estos últimos son consistentes con los hallados en la aleación Al-15%at. Zn: $\mathcal{X}$ debería ser prácticamente constante con la composición y se ve claramente que los valores hallados para la aleación estudiada por Acuña y la estudiada por RH no difieren sensiblemente si se tiene en cuenta el error experimental; el valor más negativo de f'' para la aleación Al-15%at. Zn a -45°C , se interpreta simplemente como que ella se encuentra "más adentro" de la espinodal coherente que la aleación Al-22%at. Zn a 65°C .

Con el valor hallado de g_1 es posible calcular $L(k)$ para todos los valores de k . Esta función está representada en la Fig. 25 junto a las curvas de difusión corregidas

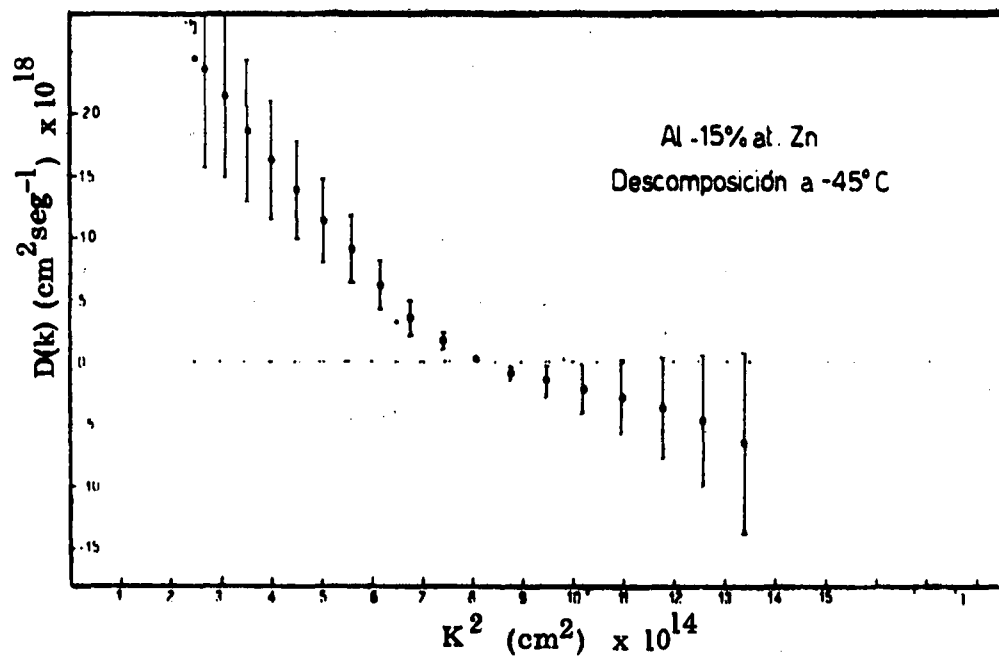


Figura 31

Coeficiente de difusión obtenido efectuando la co
rrección por fluctuaciones en base al parámetro g_1

por el error de colimación. La función $L(k)$ así conocida puede descontarse ahora utilizando la ecuación (37) o su equivalente (78), con lo que se obtiene un nuevo factor de amplificación $R(k)$ el cual está representado en la Fig. 30. En este caso la relación k_0/k_m vale 1,5 lo que es una aproximación aceptable del valor previsto por la teoría de Cahn. Del mismo modo pudo calcularse el factor $D(k)$ corregido por el efecto de las fluctuaciones el cual se halla representado en función de K^2 en la Fig. 31. Se ve claramente en esta figura que hay una mayor tendencia a la linealidad que la que se manifiesta en la Fig. 28. Sin embargo, Acuña ha determinado la ley de propagación de errores y ha demostrado que ellos llegan a ser más grandes que el efecto de las fluctuaciones que se quiere tener en cuenta.

Los resultados de Acuña, en conclusión, no pueden explicarse en conjunto con la teoría de la descomposición espinodal formulada por Cahn. Aunque algunos hechos observados tienen el aspecto cualitativo de los efectos de las fluctuaciones previstos por la teoría de Cook, la aplicación directa de ésta conduce a inconsistencias que pueden atribuirse a evaluaciones incorrectos de parámetros termodinámicos, las cuales desaparecen si los resultados se reinterpreten dentro del esquema unificado de Fontaine y Cook. Esto, sin embargo, no puede darse como una prueba definitiva de la teoría en su estado actual: el parámetro fundamental g_1 no puede verificarse de una manera independiente; por otra parte, la propagación de los errores deja un margen de incerteza en cuanto al cumplimiento de ciertas leyes.

No obstante este panorama incierto, los resultados obtenidos por Acuña, cuya calidad parece irreproachable, pone de manifiesto un conjunto de hechos que de ninguna manera pueden atribuirse hoy a otra cosa que al cumplimiento de aspectos fundamentales del esquema teórico.

VI. CONCLUSIONES GENERALES

Existe hoy un cuerpo teórico satisfactorio que permite describir analíticamente las primeras etapas de la separación de fases coherentes y de transiciones de ordenamiento en base a las componentes de Fourier de las variaciones locales de composición. Esta descripción encuentra una manera directa de verificación de su validez en la difracción de rayos X con la cual se observan directamente las distintas componentes de Fourier. Pese a esta situación particularmente favorable los errores experimentales, a veces muy difíciles de evaluar, complican la verificación de la teoría.

Sin embargo, la principal dificultad para un cotejo cuantitativo concluyente entre las previsiones teóricas y los resultados experimentales estriba en las dudas acerca de la aplicabilidad de ciertas leyes en los estados susceptibles de ser observados y en el desconocimiento de algunos parámetros termodinámicos que intervienen en las expresiones a verificar. Resulta así muy difícil decidir si las inconsistencias entre la teoría y la experiencia se deben a fallas de principio en la teoría o sencillamente a estimaciones más o menos arbitrarias que se usan en el cotejo con los resultados experimentales.

De todas maneras, existe hoy un conjunto de hechos probados cuyos acuerdos y disparidades con las previsiones de la teoría pueden explicarse, al menos cualitativamente, en base a todo el cuerpo teórico disponible.

REFERENCIAS

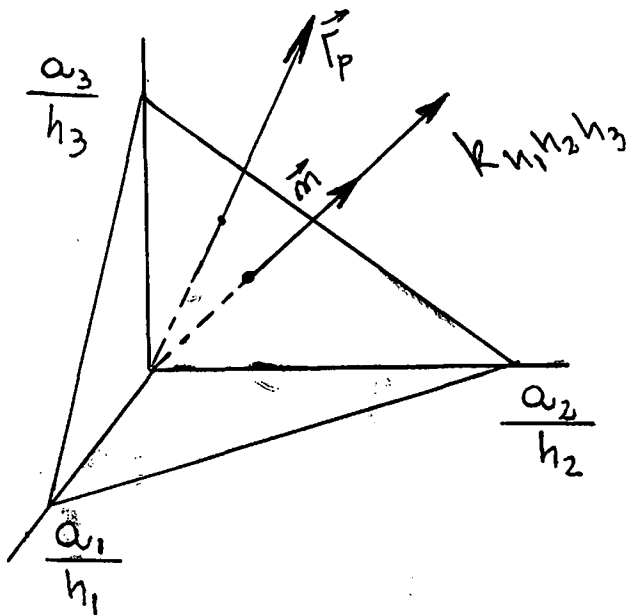
- (1) CAHN, J.W. Trans. AIME 242, 166, 1968.
- (2) HILLIARD, J.E. Phase Transformations, 1968 ASM Seminar, H.I. Aaronson, ed. (a aparecer).
- (3) de FONTAINE, D. Ultrafine-grain metals, Syracuse University Press, Syracuse, 1970.
- (4) COOK, H.E., de FONTAINE, D., HILLIARD, J.E. Acta Met. 17, 765, 1969.
- (5) COOK, H.E., de FONTAINE, D., Acta Met., 17, 915, 1969.
- (6) COOK, H.E., de FONTAINE, D. Acta Met. 19, 607, 1971.
- (7) COOK, H.E., Acta Met. 18, 297, 1970.
- (8) COOK, H.E. J. Phys.Chem.Solids, 30, 2427, 1969.
- (9) de FONTAINE, D., COOK, H.E. Conference on Critical Phenomena, Ginebra, 1970.
- (10) LANDAU, L., LIFCHITZ, E. Physique Statistique, Editions MIR, Moscú, 1967.
- (11) GUINIER, A. Solid State Physics vol.IX, Seitz y Turnbull (ed.) Academic Press, New York, 1959.
- (12) CHRISTIAN, J.W. The theory of phase transformations in metals and alloys, Pergamon Press, Londres, 1965.
- (13) BURKE, J. The kinetics of phase transformations in metals, Pergamon Press, Londres, 1965.
- (14) PHILIBERT, J., ADDA, Y. La diffusion dans les solides, Presses Universitaires de France, Paris, 1966.
- (15) de FONTAINE, D. Ph.D. Dissertation, Northwestern University, 1967.
- (16) GORDON, P. Principles of phase diagrams in materials systems, McGraw Hill, New York, 1968.
- (17) HOUSTON, E.L., CAHN, J.W., HILLIARD, J.E. Acta Met. 14, 1053, 1966.

- (18) ACUÑA, R. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba , 1971.
- (19) HILLERT, M. Acta Met. 9, 525, 1961.
- (20) BONFIGLIOLI, A. Cristalograffa y difracción de Rayos X. Ediciones de la Comisión Nacional de Energía Atómica, 2a. edición, Buenos Aires, 1970.
- (21) GUINIER, A. Théorie et technique de la radiocristallographie, ea. edición, Dunod, Paris, 1964.
- (22) BRUHAT, G. Optique, 4a. edición, revisión A. Kastler Masson et Cie., Paris, 1954.
- (23) BONFIGLIOLI, A., GUINIER, A. Acta Met. 14, 1213, 1966.
- (24) ARDELL, A.J., NICHOLSON, R.B. Acta Met. 14, 1295, 1966.
- (25) GUINIER, A., FOURNET, G. Small angle scattering of X-Rays, Wiley, New York, 1955.
- (26) BEEMAN, W., KAESBERG, P., ANDEREGG, J., WEBB, M. Handbuch der Physik, vol. XXXII, Springer-Verlag, Berlín, 1957.
- (27) BRUMBERGER, H. (editor). Small angle X-Ray scattering, Gordon and Breach, New York, 1967.
- (28) LUZZATI, V., WITZ, J., BARO, R. J. Phys. Rad. 24, 127A, 1963.
- (29) BONFIGLIOLI, A. Comisión Nacional de Energía Atómica, Informe No. 111, Buenos Aires, 1964.
- (30) BANCHIK, D. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 1972.
- (31) SCHMIDT, P.W. Acta Cryst. 19, 938, 1965.
- (32) CRAIEVICH, A., DUJOVNY, E. 56a. Reunión de la Asociación Física Argentina, Rosario, noviembre 1971.
- (33) HERMIDA, D. Trabajo-Seminario de Graduación, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1971.
- (34) IPOHORSKI, M. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Cuyo, 1967.
- (35) BONFIGLIOLI, A. Conference on Small Angle X-Ray Scattering in Glasses and High Temperature Materials, Rolla, Missouri, setiembre 1969.

- (36) ACUÑA, R., BONFIGLIOLI, A. 2d. International Conference on Small Angle X-Ray Scattering, Graz (Austria), agosto 1970, J.Appl.Cryst. 3, 422, 1971.
- (37) RUNDMAN, K., HILLIARD, J. Acta Met. 15, 1025, 1967.
- (38) GEROLD, V., MERZ, W. Scripta Met. 1, 33, 1967.
- (39) GEROLD, V. Phys.Stat.Solidi, 1, 37, 1961.
- (40) WEBB, M.B., BEEMAN, W.W. Acta Met. 7, 203, 1959.
NEYNABER, R.H., BRAMMER, W.G., BEEMAN, W.W. J.Appl.Phys. 30, 656, 1959.
- (41) RUNDMAN, K. Ph.D. Dissertation, Northwestern University, 1967.
- (42) BONFIGLIOLI, A., TESTARD, O. Acta Cryst. 17, 668, 1964.
- (43) HILLIARD, J., AVERBACH, A., COHEN, M. Acta Met. 7, 86, 1959.

APENDICE I

Queremos calcular K^2 (k_h) cuya expresión general es (58), párrafo 11.6.1, para algunas direcciones principales del sistema cúbico, relacionándolo con los espaciados según esas direcciones. Para esto empezamos por establecer la ecuación de un plano reticular cuyos índices de Miller son h_1, h_2, h_3 .



Si $\vec{r}_p = r_{p1} r_{p2} r_{p3}$ es un vector cual-

quiera de la red que corte a ese plano, la ecuación de éste es:

$$\vec{n} \cdot \vec{r}_p = d_{h_1 h_2 h_3}$$

donde $\vec{n}$ es un vector unitario y $d_{h_1 h_2 h_3}$ es el espaciado, o distan-

cia al origen del plano.

$\vec{n}$ puede expresarse en términos del

vector de la red recíproca

$$\vec{k}_{h_1 h_2 h_3} = \vec{k}_h ; \vec{n} = \frac{\vec{k}_h}{|\vec{k}_h|}$$

Pero $|\vec{k}_h|$ es el número de onda de la componente de Fourier de longitud de onda λ , por lo que

$$|\vec{k}_h| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Luego

$$\vec{n} \cdot \vec{r}_p = \vec{k}_h \cdot \vec{r}_p = 2\pi \frac{d_h}{\lambda}$$

Calculemos, por otra parte, el producto escalar a partir de (52) y (54)

$$\begin{aligned}\vec{k}_h \cdot \vec{r}_p &= 2\pi (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3) \cdot (p_1 \vec{a}_1 + p_2 \vec{a}_2 + p_3 \vec{a}_3) = \\ &= 2\pi (h_1 p_1 + h_2 p_2 + h_3 p_3)\end{aligned}$$

El vector $\vec{r}_p$ se dirige hacia los átomos primeros vecinos del origen.

En la red bcc

$$\vec{r}_p = \frac{\pm 1}{2} \vec{a}_1, \frac{\pm 1}{2} \vec{a}_2, \frac{\pm 1}{2} \vec{a}_3$$

Luego
$$\vec{k}_h \cdot \vec{r}_p = (\pm h_1 \pm h_2 \pm h_3)$$

para la dirección $\langle h, 0, 0 \rangle$

$$\vec{k}_h \cdot \vec{r}_p = \pi h = \frac{2\pi}{\lambda} d$$

Reemplazando h en la expresión (60), escrita para $h_1=h$, $h_2=h_3=0$

$$k^2(k_h) = \frac{8}{a^2} [1 - \cos \pi h] = \frac{8}{a^2} \left[1 - \cos 2\pi \frac{d}{\lambda} \right]$$

En la dirección $\langle 100 \rangle$ de una red bcc los planos más próximos al origen son los (200) cuyo espaciado es $d = \frac{a}{2}$ luego

$$k^2(k_h) = \frac{2}{d^2} \left[1 - \cos \left(2\pi \frac{d}{\lambda} \right) \right]$$

que es la expresión (62).

Análogamente, en las direcciones $\langle h h 0 \rangle$

$$k^2(k_h) = \frac{8}{a^2} [1 - \cos^2 \pi h] = \frac{8}{a^2} \sin^2 \pi h = \frac{4}{a^2} [1 - \cos 2\pi h]$$

En las direcciones $\langle hh0 \rangle$ los planos más próximos al origen son los (220) cuyo espaciado es $= \frac{\sqrt{2}}{2} a$

con lo que finalmente se tiene también

$$k^2(k_h) = \frac{2}{d^2} \left[1 - \cos 2\pi \frac{d}{\lambda} \right]$$

Para las redes fcc es necesario utilizar la ecuación (61) y puede obtenerse una expresión idéntica a la anterior con los espaciados correspondientes a las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$.

APENDICE II

Sea

$$\cos \vec{k} \cdot \vec{r}$$

donde k y r son dos vectores cuyos módulos son k y r , y cuyas direcciones forman entre sí un ángulo φ

Queremos calcular el promedio

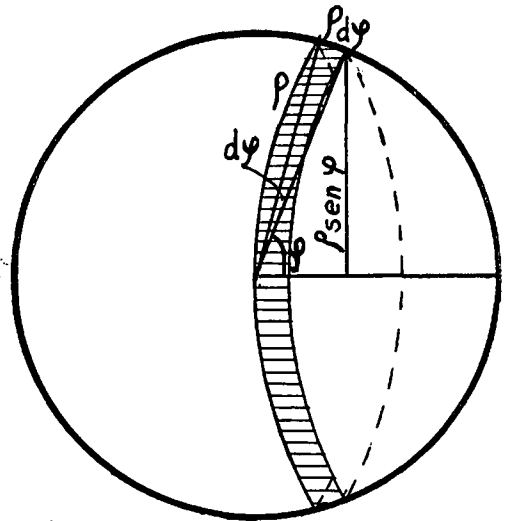
$$\overline{\cos \vec{k} \cdot \vec{r}} = \overline{\cos [kr \cos \varphi]}$$

Cuando ambos vectores toman todas las orientaciones relativas posibles. Ese promedio vale:

$$\overline{\cos \vec{k} \cdot \vec{r}} = \int_0^\pi \cos kr \cos \varphi P(\varphi) d\varphi$$

donde $P(\varphi) d\varphi$ es la probabilidad que el ángulo φ tome un valor comprendido entre φ y $\varphi + d\varphi$. Es necesario pues conocer, ante todo, la función $P(\varphi)$. Para evaluarla consideremos una esfera de radio P (figura A.1)

Los ángulos φ y $\varphi + d\varphi$ definen dos conos cuyas interacciones con la esfera forman un cuerpo de forma aproximadamente cilíndrica cuya altura es $P d\varphi$ y la circunferencia de cuya base es $2\pi P \sin \varphi$



Resulta entonces que:

La probabilidad de que el ángulo φ tome un valor comprendido entre φ y $\varphi + d\varphi$ es la relación entre el área de ese cuerpo aproximadamente cilíndrico y el área de toda la esfera.

O sea :

$$P(\varphi) d\varphi = \frac{2\pi P^2 \sin \varphi d\varphi}{4\pi P^2} = \frac{\sin \varphi d\varphi}{2}$$

Entonces:

$$\overline{\cos \vec{k} \cdot \vec{r}} = \int_0^\pi \cos [kr \cos \varphi] \frac{\sin \varphi d\varphi}{2} = -\frac{1}{kr} \int_0^{\pi/2} \cos [kr \cos \varphi] d[kr \cos \varphi]$$

y finalmente:

$$\overline{\cos \vec{k} \cdot \vec{r}} = \frac{\sin kr}{kr}$$