

01.65.01

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1985

Estructura y Cinética de Formación
de
Zonas de Guinier - Preston Isotrópicas

Alberto F. Bonfiglioli

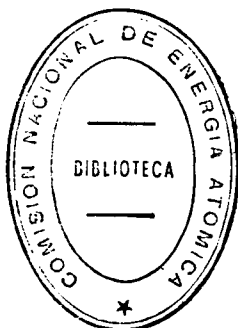
TESIS DOCTORAL



ESTRUCTURA Y CINETICA DE FORMACION DE
ZONAS DE GUINIER-PRESTON ISOTROPICAS

por

Alberto Francisco Bonfiglioli



Tesis sometida a la
Universidad Nacional de Cuyo,
República Argentina,
para obtener el grado de
Doctor en Física.

1964

Atrás de aquel cortinao,
Un Dotor apareció, ..

Estanislao del Campo, Fausto

El presente trabajo se ha llevado a cabo durante la permanencia del autor en el Departamento de Física de Sólidos de la Facultad de Ciencias de Paris (centro de Orsay), gracias a una beca del Organismo Internacional de Energia Atómica (1960-62), a una beca "Jolliot-Curie" del Commissariat a l'Energie Atomique (1963), y al permanente apoyo de la Comisión Nacional de Energia Atómica.

Al Profesor André Guinier,
como testimonio de mi gratitud.

NOTA PRELIMINAR

Prologar no es en general fácil ni divertido (por eso hay quienes hacen que a sus trabajos los prologuen otros). En esta nota preliminar sin embargo mi propósito es agradecer a todos los que posibilitaron la realización de este trabajo, y me resulta agradable hacerlo. Pero no es del todo sencillo porque son muchos los que contribuyeron. Me pareció entonces lo mejor testimoniar a todos a la vez mi sincero reconocimiento y mencionar a cada uno en la parte del trabajo en que se hizo efectiva su colaboración. Cabe, no obstante, mencionar aquí a las personas cuya guía y apoyo se hicieron sentir a lo largo de toda la investigación.

El Profesor A Guinier me ha dado el tema, guiándome durante el desarrollo del mismo, en su laboratorio y por correspondencia. Sin sus ideas y el generoso estímulo que continuamente me ha brindado las páginas que siguen no habrían sido escritas. Pero, hay más aún: él supo descender de su posición de "grand-patron" e interesarse en los problemas de todo orden que se me presentaron durante mi estadia en Francia. Encuentro ahora la oportunidad de testimoniarle mis sentimientos de gratitud y respetuoso afecto.

Quiero recordar también aquí a la Dra. M. Lambert, que me introdujo a la técnica experimental y con quien he mantenido utilísimas discusiones, y al Prof. R. W. Cahn por el interés con que ha seguido el desarrollo de mi trabajo a través de un fructífero correo.

Para terminar, vayan mi agradecimiento y afecto al Prof. J. A. Sabato, quien nunca me hizo faltar su apoyo, aun en los momentos más difíciles, y me diera todas las facilidades necesarias para la elaboración de lo que sigue.

Alberto F. Bonfiglioli

Buenos Aires noviembre de 1964

INDICE

CAPITULO I: INTRODUCCION

I.1.- GENERALIDADES.LA PRE-PRECIPITACION.ZONAS DE GUINIER-PRESTON	1
I.2.- ZONAS DE GUINIER-PRESTON ISOTROPICAS. ALEACIONES ALUMINIO- PLATA Y ALUMINIO-ZINC.....	4
I.3.- OBJETO DE ESTA TESIS.....	10
REFERENCIAS.	11

CAPITULO II: METODOS EXPERIMENTALES I:

LA DIFUSION CENTRAL DE RAYOS X

INTRODUCCION GENERAL.....	12
II.1.- FUNDAMENTOS TEORICOS	
II.1.1.- FORMULACION GENERAL.....	13
II.1.2.- LA DIFUSION CENTRAL.....	14
II.1.3.- EL CUERPO ISOTROPICO.....	15
II.1.3.1.- El Cuerpo isotrópico "a dos densidades electrónicas".....	16
II.1.3.2.- El Cuerpo isotrópico compuesto de partículas idénticas e infinitamente alejadas.....	18
II.1.3.2.1.- Influencia de la forma de las partículas.....	20
II.1.3.2.2.- Caso de partículas con tamaños diferentes.....	20
II.1.3.2.3.- Efectos de las interacciones entre partículas.....	21
II.2.- EFECTOS INSTRUMENTALES SOBRE LA DIFUSION CENTRAL.....	24
II.2.1.-CALCULO DEL FACTOR DE NORMALIZACION.....	24
II.2.2.-EL ERROR DE COLIMACION.....	26
II.3.- LA DIFUSION CENTRAL POR UN SOLIDO CRISTALINO.....	30
II.3.1.- RESULTADOS GENERALES DE LA TEORIA DE LA DIFRACCION POR CRISTALES IMPERFECTOS.....	31
II.3.2.-LA DIFUSION DEBIDA AL DESORDEN DE SUSTITUCION EN UNA SOLUCION SOLIDA BINARIA.....	33
II.4.- CONSTRUCCION Y PUESTA A PUNTO DE UN DISPOSITIVO PARA MEDIDAS PRECISAS DE DIFUSION CENTRAL DE RAYOS X EN ESCALA ABSOLUTA.....	36

II.4.1.- REALIZACION DEL MONTAJE.....	37
II 4.2.- REGLAJES.....	43
II.4.3.- OPERACION Y PERFORLANCES.....	45
REFERENCIAS.....	46

CAPITULO III: METODOS EXPERIMENTALES II

III.1.- EL TEMPLADO DE LAS ALEACIONES.....	51
III.2. CONSTRUCCION Y PUESTA A PUNTO DE UN DISPOSITIVO PARA LA OBTENCION DE BAJAS TEMPERATURAS.....	52
III.2.1. DISPOSITIVO DE ENFRIAMIENTO.....	53
III.2.2. LA CAMARA DE DIFUSION.....	54
III.2.3.- OPERACION Y PERFORLANCES.....	56
III.3.- ERRORES QUE AFECTAN A LAS MEDIDAS REALIZADAS.....	58
III.3.1.- ERRORES INSTRUMENTALES	
III.3.1.1. El error estadístico de Contaje.....	59
III.3.1.2. Error en la medida absoluta.....	63
III.3.1.2.1. Error en la determinación de la energía transportada por el haz primario.	63
III.3.1.2.2 Error en la medida del espesor de la muestra.	63
III 3 1.3 - Error angular del goniómetro.....	65
III.3.1.4.- Error en las temperaturas y tiempos de envejecimiento.	65
III.3.1.5.- Error debido a la irreproducibilidad de las condicio- nes de templado	66
III.3.2.- ERRORES ESTRUCTURALES.....	66
REFERENCIAS.....	68

CAPITULO IV: EXPERIENCIAS PRELIMINARES

IV.1.- EXPERIENCIAS A LA TEMPERATURA AMBIENTE.....	69
IV.2.- EXPERIENCIAS A BAJAS TEMPERATURAS.....	72
IV.3.- CONCLUSIONES.....	74
REFERENCIAS.....	76

CAPITULO V: ESTUDIO CUANTITATIVO DE ALEACIONES
ALUMINIO - ZINC I: ESTRUCTURA DE LA
PRE-PRECIPITACION

INTRODUCCION GENERAL.....	75
V.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	78
V.2.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS.....	79
V.2.1.- EL ESTADO LIMITE.....	81
V.2.1.1.- La integral $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$	81
V.2.1.2.- Estructura de las zonas GP.....	85
V.2.1.3.- Composición de las zonas GP y la matriz.....	87
V.2.1.4.- Tamaño de las zonas GP.....	89
V.2.1.5.- Distribucion de las zonas en la matriz.....	91
V.2.2.- EL ESTADO TRANSITORIO.....	95
V.2.2.1.- Estado de las aleaciones antes e inmediatamente después del templado.....	96
V.2.2.2.- Evolución isoterma.....	98
V.3.- DISCUSION Y CONCLUSIONES.....	104
REFERENCIAS.....	106

CAPITULO VI: ESTUDIO CUANTITATIVO DE ALEACIONES ALUMINIO ZINCO I:
CINETICA DE LA PRE-PRECIPITACION

VII.- INTRODUCCION.....	107
VI.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	108
VI.3.- ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	110
VI.3.1.- LA INTEGRAL $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$	110
VI.3.2 - EL RADIO DE LAS ZONAS GP.....	112
VI.3.3 - ALGUNOS DATOS CUANTITATIVOS.....	115
VI.4 -ANALISIS ESTRUCTURAL DE ALGUNOS RESULTADOS RESISTOMETRICOS.....	119
VI.5.- CONCLUSIONES.....	123
REFERENCIAS.....	125

CAPITULO I

INTRODUCCION

I.1.- GENERALIDADES. LA PRE-PRECIPITACION.

ZONAS DE GUINIER- PRESTON (#)

Sean dos metales que se mezclan para constituir una aleación. Si la concentración de uno de ellos es suficientemente pequeña, por encima de cierta temperatura la aleación se encontrará bajo la forma de una solución sólida estadísticamente homogénea. Esto es, los átomos del metal soluto se encuentran dispersos en la red cristalina del metal solvente, constituyendo defectos locales de la misma.

Si este estado de solución sólida estadísticamente homogénea es una configuración de equilibrio, su energía libre es menor que la de los dos metales separados. Esto quiere decir que el término de entropía ha aumentado debido al desorden originado en la mezcla y su incremento alcanza a compensar el aumento de energía interna debido a las perturbaciones locales introducidas. La influencia de ese término de entropía será tanto más preponderante cuanto mayor sea la temperatura y así la solubilidad de un metal en otro será tanto más elevada cuanto mayor sea la temperatura.

Si la aleación se enfría lentamente, de manera que alcance el estado de equilibrio a cada temperatura, por debajo de un cierto valor crítico de ésta, el término de energía interna prevalece sobre el de entropía y la energía libre de la aleación en una única fase es mayor que la correspondiente a una mezcla de fases. En este caso se tiene el conocido fenómeno de precipitación. Su característica esencial es que la solución sólida se separa en dos fases cuyas composiciones están perfectamente definidas y la estructura cristalina de la fase precipitada es en general diferente de la fase madre y no

(#) La exposición que hacemos en este capítulo está basada en los artículos generales detallados en la referencia (1).

guarda con ella ningún tipo de relación. Estructura cristalina y composición propias caracterizan, pues, al precipitado

Por el contrario, si la solución sólida se enfría bruscamente (templado) por debajo de la temperatura crítica, su comportamiento es netamente diferente. En efecto, el crecimiento de un precipitado requiere vencer una barrera de potencial correspondiente al trabajo que debe realizar la interfase del mismo para crecer en el seno de una estructura diferente; a bajas temperaturas, esa barrera de potencial puede no sobrepasarse y así, aunque la mezcla de fases constituya la configuración de equilibrio estable, es posible que la segunda fase no lleve a formarse. En este caso, la solución sólida permanece sobresaturada y evoluciona tratando de disminuir su energía libre mediante cambios estructurales distintos del proceso de formación de un precipitado. Este estado en el cual la aleación reordena sus átomos sin dar lugar al precipitado de equilibrio se conoce como pre-precipitación

Las estructuras que se producen durante la pre-precipitación dependen del sistema de aleaciones considerado y dentro de cada sistema de la temperatura a que éste evolucione. Puede decirse, sin embargo, de manera general, que las estructuras formadas deben satisfacer a dos condiciones:

- a) deben poder formarse por un proceso de difusión de corto alcance capaz de llevarse a cabo aun a temperaturas bajas;
- b) la energía interfacial entre la estructura formada y la de la solución sólida madre debe ser muy pequeña, lo cual ocurre cuando las estructuras a ambos lados de la interfase son idénticas o semejantes.

De las estructuras de pre-precipitación que satisfacen a estas condiciones, vamos a centralizar nuestra atención en aquellas que se conocen como zonas de Guinier-Preston o zonas GP. Estas zonas constituyen dominios de la solución sólida enriquecidos en átomos soluto y sus características esenciales son:

- 1) se forman a temperaturas bajas -por debajo de la temperatura ambiente- con velocidades varios órdenes de magnitud superiores a las previsibles a través de valores extrapolados de los correspondientes coeficientes de difusión

- 2) no poseen estructura propia, sino que tienen la estructura de la solución sólida madre, eventualmente distorsionada

Los factores determinantes de la alta velocidad de formación no están bien establecidos. Diversas experiencias (2)(3)(4) (5) sin embargo parecen favorecer la hipótesis esbozada por Seitz (6) según la cual se atribuye la velocidad de formación de zonas anormalmente elevada a una gran concentración de vacancias retenidas por el templado. lo que favorece un proceso de difusión "forzado".

Existe por el contrario, un mejor entendimiento de los factores que condicionan la distribución atómica en las zonas GP, es decir, su estructura íntima y su distribución en la matriz. Estos factores son esencialmente dos:

1) factor de tamaño: si los átomos que constituyen la solución sólida tienen tamaño semejante no existe prácticamente energía elástica puesta en juego cuando los átomos soluto se congregan en las zonas. En este caso dichas zonas crecen uniformemente en todas direcciones distribuyéndose isotrópicamente en la matriz. Ejemplo típico de este caso lo constituyen las aleaciones aluminio-plata y aluminio-zinc. Si, por el contrario, la diferencia de tamaño es importante, al formarse las zonas se producen necesariamente tensiones elásticas. Ellas adoptan entonces una distribución tal que sea mínima la energía elástica asociada a esas tensiones creciendo según formas y orientaciones que satisfagan esta condición. El ejemplo más conocido es el de las zonas GP en la aleación aluminio-cobre: ellas crecen en forma de plaquitas paralelas a los planos (100)

2) Factor de ligadura: en la solución sólida la ligadura entre los átomos constituyentes es del tipo metálico. Al producirse las zonas GP, es posible que dentro de ellas se conserve este tipo de ligadura pues los átomos forman también una solución sólida. Puede darse, sin embargo, que el tipo de ligadura cambie. Un ejemplo de este cambio se encuentra bien ilustrado en la aleación ternaria aluminio-magnesio-silicio. En efecto en esta aleación el precipitado de equilibrio es el compuesto SiMg_2 en el cual la ligadura es del tipo iónico y las zonas se presentan como agujas paralelas a los ejes $\langle 100 \rangle$. Esta forma particular de las zonas se explica fácilmente si se admite que los átomos de magnesio y silicio que integran las mismas no se encuentran ya unidos por un enlace de tipo metálico sino que éste ha cambiado al tipo iónico que se

4
encuentra en el precipitado de equilibrio. Los átomos de magnesio y silicio forman entonces cadenas análogas a la de la estructura del SiMg_2 lo cual explica la forma en aguja.

Las zonas GP más simples son aquellas en que no existen deformaciones elásticas ni cambio alguno en el tipo de ligadura. En este caso las zonas consisten en dominios casi-esféricos de la solución sólida, dentro de los cuales existe otra solución sólida mucho más rica en metal soluto. Estas zonas se distribuyen isotrópicamente en la matriz y en virtud de esta distribución se conocen como zonas de Guinier-Preston isotrópicas.

I 2 - ZONAS DE GUINIER PRESTON ISOTROPICAS.

ALEACIONES ALUMINIO-PLATA Y ALUMINIO-ZINC

Las aleaciones ricas en aluminio de plata y de zinc constituyen, bajo ciertas condiciones, el ejemplo típico de aleaciones con zonas de Guinier-Preston isotrópicas. Ellas se presentan como un caso particularmente favorable para los estudios de rayos X. En efecto, los átomos constituyentes tienen números atómicos bastante diferentes entre sí, lo cual hace que las intensidades difundidas sean fácilmente observables; por otro lado, dada la isotropía de la distribución de las zonas, la figura de difusión central de rayos X técnica de la que proviene casi toda la información estructural disponible es también isotrópica. Esto posibilita la aplicación de la teoría general de la difracción X por cuerpos isotrópicos (ver Capítulo II) y pueden obtenerse sin grandes dificultades experimentales un número suficiente de datos sin siquiera hacer uso de un monocristal.

Pese a esto no son muchas las precisiones que se tienen acerca de las zonas en las aleaciones aluminio-plata y aluminio-zinc. Desde 1942, en efecto, en que Guinier (7) examinó por primera vez la difusión central por estas aleaciones, hasta la actualidad, solo una cuestión puede admitirse como definitiva: las zonas son dominios casi esféricos, enriquecidos en átomos de soluto, dispersados en la matriz en forma isotrópica. Quedan, sin embargo, numerosos interrogantes: las zonas, están distribuidas al azar en la matriz o existe un ordenamiento de corto alcance entre ellas? son las zonas simples dominios enriquecidos en metal soluto o tienen una distribución atómica compleja en su interior? por qué mecanismo llegan a formarse las zonas? etc.

En realidad, los resultados de difusión central-como es corriente en los distintos métodos de rayos X- no pueden interpretarse de manera única sin hipótesis o modelos a priori. Así, surgen divergencias entre distintas estructuras que explican, con igual porcentaje de ventajas y desventajas, los resultados experimentales

Las zonas GP en las aleaciones en cuestión dan una figura de difusión central perfectamente isotrópica en el plano de observación, en forma de anillo alrededor del haz directo. Es decir, la distribución de intensidad difundida en función del ángulo de

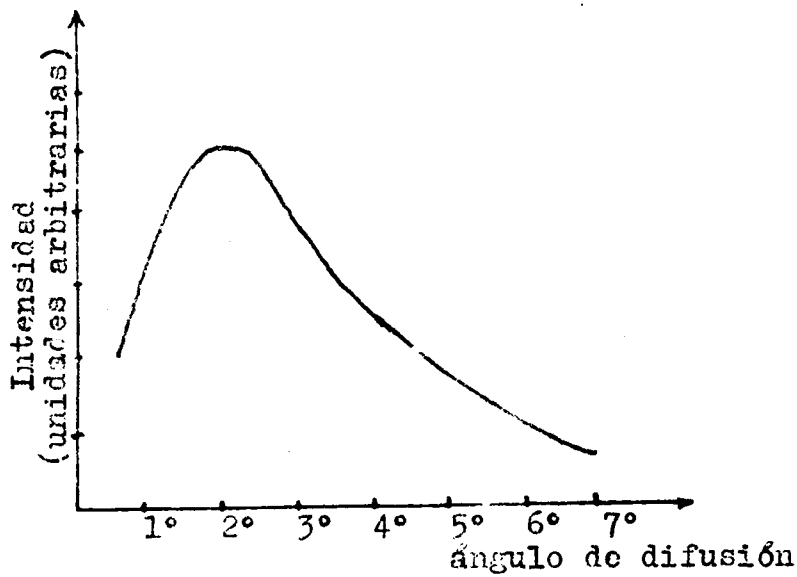


Figura I.1

de difusión presenta un máximo pronunciado (fig. I.1). En el curso del envejecimiento de la aleación, el máximo se desplaza hacia ángulos más pequeños a la vez que se hace más agudo.

La primera interpretación de esta distribución de intensidades fué dada por Guinier en 1942 (7) El supuso que las zonas GP se encuentran

distribuidas en la matriz con un orden de corto alcance entre ellas, como las moléculas de un líquido. De esta manera, la función de distribución de los centros de las zonas presenta un máximo pronunciado para cierto valor de la distancia entre centros, lo cual da cuenta del máximo observado en la curva de difusión. Años más tarde, Guinier criticó su propia interpretación: la nitidez del máximo involucraba un ordenamiento demasiado perfecto entre las zonas; por otra parte, el citado autor consideró difícil ^{explicar} el aumento de nitidez del máximo y su movimiento hacia ángulos pequeños sobre la base de un ordenamiento entre zonas. Así, en 1953, surgió el modelo de Walker y Guinier (8) (WG, en lo que sigue) para reemplazar al anterior. En la concepción WG las zonas se suponen distribuidas enteramente al azar en la matriz; no hay, pues, coherencia entre las ondas difundidas por cada zona, y la curva

de difusión observada es, a menos de un factor constante, la curva de difusión correspondiente a una zona. En este modelo, sin embargo, las zonas tienen una estructura interna compleja: están constituidas por un núcleo enriquecido en átomos soluto, rodeado de una capa empobrecida de la que partieron todos los átomos concentrados en el núcleo; el todo está rodeado por la solución sólida sobresaturada sin segregar surge aquí una diferencia muy importante con el modelo primitivo: en éste la segregación de los átomos soluto a las zonas tiene lugar en todo el volumen de la aleación, mientras que en el modelo WG esa segregación afecta solo una fracción del volumen de aquella. Al incidir la radiación en una zona, ésta difunde una amplitud que consta de dos términos: uno corresponde a la difusión por el núcleo y otro -con signo menos- corresponde a la capa empobrecida. La amplitud resultante de la suma algebraica de esos dos términos presenta un máximo para un cierto ángulo de difusión. El cuadrado de esta amplitud corresponde a una distribución de intensidades que concuerda con la observada experimentalmente. Las variaciones de la curva de difusión en el curso del envejecimiento de la aleación se explica simplemente por las variaciones de tamaño del núcleo y la capa empobrecida, las cuales provocan variaciones en las amplitudes difundidas por cada uno de ellos.

Desde que fue propuesto, el modelo WG contó con una general aceptación. Poco tiempo más tarde Belbeoch y Guinier mostraron cómo se podía, en base a él, obtener una descripción cuantitativa completa de las aleaciones (9). En 1959, sin embargo, Webb (10) intentó retomar el modelo primitivo de Guinier en base a sus resultados obtenidos para aleaciones aluminio-plata. Pero los argumentos de este autor -que en su trabajo aplica, incluso, leyes a casos en que no son aplicables- (ver capítulo IV) - no tuvieron suficiente firmeza como para constituir una crítica valedera al modelo WG. En 1961, Gerold (11) hizo observaciones de gran importancia sobre la cuestión: él midió experimentalmente la cantidad $2\pi \int_0^{\infty} I(s) ds$, donde s es, en primera aproximación, proporcional al ángulo de difusión y $I(s)$ es la intensidad difundida, bajo ciertas condiciones geométricas del haz de rayos X (ver capítulo II), para aleaciones aluminio-zinc de distintas concentraciones. Así, ese autor encontró que la integral referida no variaba en el curso del envejecimiento isoterme de las aleaciones, pero podían decaer las variaciones en la curva de difusión.

Si se admite el modelo WG, es válida la expresión:

$$2\pi \int_0^{\infty} g_j(s) ds = A\alpha(x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2) \dots\dots\dots (I.1)$$

(ver capítulo V), donde A es una constante conocida para cada sistema de aleaciones, x_1 , x_2 y \bar{x} son, respectivamente, las proporciones atómicas relativas del soluto en el núcleo enriquecido, en la capa empobrecida y en la matriz sin segregar; α representa la fracción del volumen total de la aleación afectado por la segregación.

Gerold admitió a priori que la segregación de los átomos de zinc en zonas estaba regido por un "gap" metastable de miscibilidad, es decir las composiciones en las regiones enriquecidas y empobrecidas en soluto tenderían a límites perfectamente definidos para cada temperatura de envejecimiento. En estas condiciones, después de un rápido transitorio las composiciones alcanzan los valores correspondientes a los límites del gap de miscibilidad y no varían más en el curso del envejecimiento isoterma. Lo único susceptible de continuar variando sería el tamaño de las zonas lo cual rendiría cuenta de las variaciones que se observan en la curva de difusión. Pero si las zonas crecen, α debe variar: cómo se explica entonces la constancia de la integral en (I.1)? Gerold sorteó esta contradicción suponiendo $\alpha = 1$, es decir, supone que la segregación afecta todo el volumen de la aleación, esto equivale lisa y llanamente a adoptar el modelo primitivo de Goulet: la aleación se separa en zonas enriquecidas y matriz empobrecida.

Con estas suposiciones en cuenta, Gerold determinó cuantitativamente la integral $2\pi \int_0^{\infty} g_j(s) ds$ para tres aleaciones de concentración en zinc diferentes y con la ecuación (I.1) aplicada a cada caso constituyó un sistema de tres ecuaciones con dos incógnitas: x_1 y x_2 . Con dos cualesquiera de las ecuaciones obtenía valores de las incógnitas, y obtuvo así tres pares de valores que, dentro del error experimental, son coincidentes. Este hecho fue interpretado por Gerold como una prueba de la corrección de sus hipótesis y realmente lo es. Los valores de la composición x_1 y x_2 determinados de esta manera fueron directamente interpretados como los límites del gap de miscibilidad a la temperatura ambiente, a la cual las aleaciones habían sido envejecidas.

Animado por esa verificación, Gerold no se detuvo

CAPITULO II

MÉTODOS EXPERIMENTALES I :

LA DIFUSION CENTRAL DE RAYOS X

La observación del proceso de formación y crecimiento de las zonas GP desde sus primeras etapas mediante la difusión central de rayos X, implica la resolución de los problemas experimentales siguientes:

- 1) Retener mediante un templado conveniente a las aleaciones en un estado muy próximo al de solución sólida estadísticamente homogénea, conservándolas en ese estado tanto tiempo como sea necesario;
- 2) Obtener y controlar temperaturas suficientemente bajas en las muestras a estudiar y efectuar todas las observaciones sin que ellas evolucionen, o hacerlas evolucionar a una velocidad conveniente ;
- 3) Medir la difusión central de rayos X con suficiente precisión, aún en las primeras etapas de la pre-precipitación, en que las intensidades difundidas son muy débiles.

Estos problemas son prácticamente independientes entre si y serán analizados separadamente.

Las medidas de difusión central constituirán nuestra fuente de información, y en ellas basaremos todas nuestras deducciones. Los otros problemas experimentales mencionados deberán adaptarse a los requerimientos de esta técnica en cuanto a forma y dimensiones de las muestras, disposición de los distintos elementos en las experiencias, etc. Por eso, creemos conveniente empezar por una revisión detallada de la teoría en que se apoya la difusión central dentro del marco de la teoría general de la difracción X por cuerpos de estructura cualquiera. La extensión con que trataremos esto y la descripción detallada que haremos del dispositivo que hemos realizado para efectuar las medidas, justifica que dediquemos un capítulo entero

no a este problema experimental. Dejaremos en cambio, para el próximo capítulo los otros dos problemas mencionados y la discusión de los errores que afectan a nuestras medidas.

II 1 - FUNDAMENTOS TECNICOS

II 1 1.- FORMULACION GENERAL :

Consideremos un cuerpo cualquiera de volumen V , macroscópico, (del orden de los 10^{-3} mm^3 o más), y definamos un sistema de coordenadas x, y, z , con respecto al cual identifiquemos un punto del espacio por el vector posición \vec{r} . Dentro del cuerpo la materia se encuentra caracterizada por la función $f(\vec{r})$, a la que llamaremos densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen), y cuyo valor medio en todo el cuerpo es \bar{f} . Hagamos incidir ahora, sobre el cuerpo, un haz de rayos X paralelos y monocromaticos de longitud de onda λ , según una cierta dirección identificada por el vector \vec{S}_0 . Supongamos que según otra dirección identificada por el vector \vec{S} , se observe un haz difundido por el cuerpo y llamemos 2θ al ángulo, entre los dos vectores. En estas condiciones, al espacio físico del cuerpo corresponde un espacio recíproco, en el cual un punto cualquiera está identificado por el vector $\vec{s} = \vec{S} - \vec{S}_0$, cuyas componentes según los ejes de referencia son h, k, l y cuyo λ módulo vale $\frac{2\lambda \sin\theta}{\lambda}$.

Las intensidades difundidas se expresan convenientemente por una función de \vec{s} , definida en el espacio recíproco, a la que llamaremos poder difusor observable por electrón y definiremos como la relación entre la intensidad (energía por unidad de superficie y por segundo) difundida por un electrón del cuerpo y la intensidad difundida por un electrón libre en las mismas condiciones experimentales. (consideramos aquí solo la difusión según la teoría clásica de Thomson, y no tomamos en cuenta, por lo tanto, la difusión Compton). La relación entre esta función de la posición en el espacio recíproco y la estructura del cuerpo está dada por la relación

$$I_n(\vec{s}) = \frac{1}{V} \int_V f(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} d\vec{r} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II } 1)$$

donde
$$f(\vec{r}) = \int_V [\rho(\vec{R}) - \bar{\rho}] [\rho(\vec{R} + \vec{r}) - \bar{\rho}] d\vec{R} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{II } 2)$$

(#) La exposición que hacemos aquí es una síntesis de diversos artículos y monografías, de los cuales, los más significativos están citados en(1)

La expresión (II 1) es la más general de la teoría de la difracción X y la función $\mathcal{P}(\vec{r})$ contiene toda la información que puede obtenerse de una experiencia de esa naturaleza. Vale pues la pena hacer algunas observaciones acerca de ella:

1) De la manera en que hemos definido $\mathcal{P}(\vec{r})$, $I_n(\vec{s})$ representa solo el término observable de la energía total difundida. En efecto, a $I_n(\vec{s})$ se le agrega otro término que, para las dimensiones macroscópicas del cuerpo, tiene la forma de una $\delta(\vec{s})$, es decir, corresponde a una energía que se propaga en la dirección del haz incidente y, por lo tanto, no es accesible a la observación.

2) $\mathcal{P}(\vec{r})$ puede ser conocida mediante una inversión de Fourier de (II 1) para lo cual es necesario conocer $I_n(\vec{s})$ en todo el espacio recíproco. Sin embargo lo que se observa en una experiencia no es $I_n(\vec{s})$ sino su sección por el plano de observación y a esta función seccionada no le corresponde ya $\mathcal{P}(\vec{r})$ sino la proyección de esta función sobre el plano de observación. Un teorema general nos dice, en efecto, que la transformada de Fourier de la sección por un plano de una función es la proyección de la transformada de Fourier de dicha función por ese plano.

II.1.2 LA DIFUSION CENTRAL

Se conoce como difusión central o difusión a pequeños ángulos de rayos X al método experimental introducido por Guinier (2) en 1939 que consiste en disponer una muestra limitada por caras planas y paralelas perpendiculares al haz de rayos X incidente. La radiación difundida se observa en un plano también perpendicular al haz incidente, colocado a una distancia de la muestra grande comparada con su espesor. El rango angular explorado corrientemente en este tipo de experiencias es tal que el ángulo de difusión -el formado por las direcciones de incidencia y difusión, que hemos llamado 2θ - varía entre los $10'$ y los 10° . En ese rango valen las aproximaciones $\text{sen}2\theta \approx \text{tg}2\theta \approx 2\theta$ y $\text{cos}2\theta \approx 1$.

Las fórmulas (II 1) y (II 2) indican que las intensidades difundidas son funciones de las distancias entre centros difusores. Una aplicación grosera de la ley de difracción nos dicen, por otra parte, que para un rango particular de valores de s , las intensidades difundidas son particularmente sensibles a la distribución de distancias r entre centros difusores si r es tal que

Para el rango de valores de s correspondiente a la región de pequeños ángulos mencionada con una longitud de onda de $1,54 \text{ \AA}$, los correspondientes valores de r están comprendidos entre 10 y 500 \AA . El límite inferior supera al espaciado atómico de un cristal inorgánico corriente, por lo tanto la difusión central de rayos X podrá poner en evidencia la presencia de regiones en una muestra en que la densidad electrónica sea diferente de la media, cuyas dimensiones oscilan entre 10 y 500 \AA , pero no podrá resolver la estructura atómica íntima de esas regiones.

En lo sucesivo, salvo mención contraria, nos referiremos exclusivamente a la región central o de pequeños ángulos. En dicha región, el vector \vec{s} es muy pequeño y puede considerarse contenido en el plano de observación, perpendicular al haz incidente. Así $I(\vec{s}) \equiv I(\vec{\xi})$, donde $\vec{\xi}$ es la componente de \vec{s} en el plano de observación. Así, si toda la intensidad difundida por el cuerpo se encuentra concentrada en la región de pequeños ángulos, es decir, en el entorno del origen del espacio recíproco, la función $\mathcal{P}(\vec{r})$ coincide con su proyección en el plano de observación.

De cualquier manera, la fórmula general (II.1) relaciona las intensidades observadas con la estructura en forma abstracta e indirecta. Solo la consideración de casos particulares permite decidir acerca de parámetros más tangibles que la función $\mathcal{P}(\vec{r})$ en su forma general. Vamos a considerar pues algunos de esos casos que nos serán de utilidad más adelante.

II.1.3.- EL CUERPO ISOTROPICO

La hipótesis de isotropía no es muy restrictiva para la mayor parte de los casos que se estudian en difusión central (macromoléculas en solución). Aceptando esa hipótesis se tiene:

$$I_n(\vec{s}) \equiv i_n(s)$$

$$\mathcal{P}(\vec{r}) \equiv p(r)$$

Pueden incluirse en este caso las aleaciones conteniendo zonas de Guinier-Freston isotrópicas, pero no las aleaciones en las que dichas zonas están orientadas (aluminio-cobre, aluminio-magnesio-silicio). De cualquier manera, siempre es posible escribir

$$p(r) = \langle \rho(\vec{r}) \rangle, \quad i_n(s) = \langle I_n(\vec{s}) \rangle$$

donde los signos $\langle \rangle$ significan promedios sobre una esfera de radio r y de radio s respectivamente

En las condiciones de isotropía mencionadas la expresión general (II 1) se transforma en:

$$i_n(s) = \frac{1}{V\bar{\rho}} \int_0^\infty p(r) \frac{\text{sen } 2\pi r s}{2\pi r s} 4\pi r^2 dr \dots\dots\dots (II.3)$$

la cual, mediante una transformación seno de Fourier se puede escribir:

$$\frac{p(r)}{V\bar{\rho}} = \int_0^\infty i_n(s) \frac{\text{sen } 2\pi r s}{2\pi r s} 4\pi s^2 ds \dots\dots\dots (II.4)$$

y ésta, a su vez, poniendo $r = 0$ y teniendo en cuenta la definición de $\rho(r)$ (II.2) promediada, se transforma en

$$4\pi \int_0^\infty s^2 i_n(s) ds = \frac{(\bar{\rho} - \bar{\rho})^2}{\bar{\rho}} \dots\dots\dots (II.5)$$

Esta expresión es de gran importancia pues relaciona la integral del poder difusor -que puede obtenerse en forma directa a partir de los datos experimentales- con la fluctuación de la densidad electrónica dentro del cuerpo en estudio. Vale la pena destacar que (II.5) es una relación de validez muy general ya que ella ha sido obtenida sin otra hipótesis que la de isotropía de la distribución de densidad electrónica dentro del cuerpo

II.1.3.1.- CUERPO ISOTROPICO "A DOS DENSIDADES ELECTRONICAS"

Diremos que un dado cuerpo, isotrópico, responde a un modelo "a dos densidades electrónicas", si la configuración dentro de éste es tal que ciertos dominios -que en lo sucesivo llamaremos partículas- de densidad electrónica uniforme ρ_1 se encuentran dispersos en un medio de densidad electrónica ρ_0 uniforme también. Un ejemplo típico de cuerpo a dos densidades electrónicas es una solución de macromoléculas cuya densidad electrónica está uniformemente distribuida dentro de las mismas, en un solvente de densi-

dad electrónica ρ_0

En este caso, la fluctuación de la densidad electrónica es una función de ρ_1 y ρ_0 ; si una de ellas es conocida, la ecuación (II.5) permite calcular la otra

Si la densidad electrónica dentro de las partículas es uniforme y éstas son tales que ninguna de sus dimensiones es despreciable frente a las otras (se descuentan pues partículas en forma de disco muy chato, o de hilo). Porod mostró que para valores suficientemente grandes de s vale la ecuación:

$$I_n(s) = \frac{1}{8\pi^2} \frac{(\rho_1 - \rho_0)^2 S}{V} \cdot \frac{1}{s^4} \dots\dots\dots (II.6)$$

que se conoce como ley de Porod. En (II.6) S representa la superficie total de las partículas en el cuerpo, y la relación S/V es, directamente, la superficie específica por unidad de volumen de las mismas.

La ley de Porod es de suma importancia ya que está basada en un análisis de la curva de difusión en regiones ^{angulares} relativamente alejadas del origen, que en muchos casos suele ser más adecuada de estudiar experimentalmente. Pero además, es de validez bastante general ya que no requiere ni uniformidad de tamaños de las partículas ni ninguna distribución particular de las mismas

Si en el cuerpo hay N_J partículas de densidad electrónica constante ρ_J y superficie S_J , la ley de Porod (II.6) se escribe:

$$I_n(s) = \frac{1}{8\pi^2} \frac{\sum N_J (\rho_J - \rho_0)^2 S_J}{V \rho} \cdot \frac{1}{s^4} \dots\dots\dots (II.7)$$

y si las partículas solo difieren en tamaño:

$$I_n(s) = \frac{1}{8\pi^2} \frac{(\rho_1 - \rho_0)^2}{\rho} \frac{\sum N_J S_J}{V} \cdot \frac{1}{s^4} \dots\dots\dots (II.8)$$

En este último caso la ley de Porod permite, si se conoce la densidad electrónica de las partículas y la del medio en que éstas se encuentran -y una de éstas puede conocerse a partir de (II.5)- determinar superficies específicas. Conviene aclarar, sin embargo que la validez de dicha ley debe determinarse por la experiencia en cada caso. Ya dijimos, en efecto, que ella vale para valores grandes de s pero a partir de cierto valor se hacen perceptibles otros efectos

como los debidos a la difusion Compton o a los desordenes de desplazamiento en solidos (ver más adelante), etc. Por ello conviene siempre representar $i_n(s)s^4$ en función de s^4 y establecer en cada caso cuando esa función alcanza un valor límite constante. Mientras dure esa constancia al crecer s , la ley es aplicable. Inversamente, si la representación de $i_n(s)s^4$ en función de s^4 tiende a un límite constante, puede decirse con certeza que el sistema en estudio responde a un modelo a dos densidades electrónicas.

II.1.3.2.- CUERPO ISOTROPICO COMPUESTO DE PARTICULAS IDENTICAS E INFINITAMENTE ALEJADAS

Si las partículas existentes en un cuerpo pueden considerarse como infinitamente alejadas unas de otras, no existirá ningún tipo de correlación entre ellas. Si, además, las partículas son idénticas en forma tamaño y naturaleza el poder difusor del cuerpo en cuestión será N veces el poder difusor correspondiente a una partícula, siendo N el número de partículas presentes. Así, bastará calcular el poder difusor de una partícula. Este se calcula de manera muy análoga al poder difusor del cuerpo. En efecto, si en la partícula de volumen v_1 está definida la función densidad electrónica $\rho_1(\vec{r})$, puede definirse una función $P_1(\vec{r})$ por una ecuación análoga a (II 2):

$$P_1(\vec{r}) = \int_{v_1} [\rho_1(\vec{r}) - \bar{\rho}] [\rho_1(\vec{r} + \vec{r}') - \bar{\rho}] d\vec{r}' \dots \dots (II 9)$$

donde $\bar{\rho}$ es la densidad electrónica del medio que rodea a la partícula, estando éste definido en un volumen grande con respecto a las dimensiones de aquella. El poder difusor correspondiente a la partícula será

$$i_n(s^2) = \int_{v_1} P_1(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} \frac{d\vec{r}}{r} \dots \dots (II 10)$$

Si todas las orientaciones de la partícula son igualmente probables, puede calcularse el promedio de (II.10) cuando el vector \vec{r} toma todas las orientaciones posibles. Esto nos conduce a una expresión completamente análoga a (II 3):

$$I_1(s) = \int_0^{\infty} \rho_1(r) \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} 4\pi r^2 dr \dots\dots\dots (II 11)$$

Si al sistema de coordenadas con respecto al cual se miden las posiciones se lo elige con origen en el centro de carga de la partícula y se desarrolle el factor $\frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s}$ en serie de potencias de $2\pi r s$ encontramos un factor desarrollo que coincide en primera aproximación con el de la función

$$n^2 e^{-\frac{4}{3}\pi^2 R_0^2 s^2} \dots\dots\dots (II 12)$$

donde

$$n = \int_{(v)} [\rho_1(r) - \bar{\rho}] 4\pi r^2 dr \dots\dots\dots (II 13)$$

representa el número de electrones en exceso que contiene cada partícula con respecto al medio que la rodea,

$$R_0^2 = \frac{\int_{(v)} [\rho_1(r) - \bar{\rho}] r^2 4\pi r^2 dr}{n} \dots\dots\dots (II 14)$$

es el radio de giro electrónico de la partícula con respecto a su centro de carga.

El poder difusor total del cuerpo compuesto por N partículas será pues:

$$I_2(s) = \frac{N n^2}{V^2} e^{-\frac{4}{3}\pi^2 R_0^2 s^2} \dots\dots\dots (II 15)$$

Esta expresión es de gran importancia dentro de los estudios de difracción central y se conoce como ley o aproximación de Guinier. Gracias a ella puede medirse el radio de giro de las partículas conociendo cualquier función proporcional al poder difusor. Basta trazar el gráfico del logaritmo de esa función contra s^2 y medir la pendiente. Si por medio de alguna hipótesis o por otros medios puede saberse la forma de la partícula, el radio de giro puede determinarse por línea de nivel. Si el factor de proporcionalidad entre la función usada e $I_2(s)$ es conocido (se dice entonces que el electrón es medido en unidades absolutas), se puede determinar por extrapolación la ordenada en el origen.

por otro, al trazar el gráfico log m² vs t (conocido como gráfico o representación de Guinier) y hallarse así la cantidad M_w². Para el caso de polímeros en solución dicha cantidad permite una vez más medir el peso molecular.

II 1.3 2.1 Influencia de la forma de las partículas

El radio de giro no depende únicamente de la forma de las partículas; partículas con formas muy diferentes pueden tener el mismo radio de giro. Esto significa, de acuerdo a la ley de Guinier, que la difracción central no depende, en primera aproximación, de la forma de las partículas. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que la ley de Guinier es solo una aproximación y la coincidencia entre dicha ley y la expresión exacta del poder de difracción de la partícula de forma dada, está limitada solo a valores pequeños de $R_0^2 \lambda^2$. La coincidencia se limita a un rango de valores de t que es más pequeño cuanto más anisodiamétrica es la partícula.

II 1.3 2.2 Caso de partículas con tamaños diferentes

Si las partículas no son idénticas sino que difieren en tamaño, el radio de giro determinado por la ley de Guinier (II 15) es un promedio que favorece a las partículas más grandes. Sea, en efecto, N_j el número de partículas con radio de giro R_{0j} y n_j electrones en exceso. El radio de giro determinado experimentalmente será un promedio tal que

$$R_0^2 = \frac{\sum N_j n_j^2 R_{0j}^2}{\sum N_j n_j^2} \quad \dots \dots \dots (II.16)$$

Suponiendo a todas las partículas con igual forma geométrica, n_j es proporcional a R_{0j}^3 , con lo cual (II.16) puede escribirse:

$$R_0^2 = \frac{\sum N_j R_{0j}^9}{\sum N_j R_{0j}^6} \quad \dots \dots \dots (II.17)$$

El promedio de R_{0j}^3 que se obtiene al partir de la ley de Guinier por la ecuación $L(R_0) = R_0^3$ para el caso de partículas esféricas

radios R_0 que satisfacen la condición en el intervalo dR_0 :

$$R_0^2 = \frac{\int M(R_0) R_0^5 dR_0}{\int M(R_0) R_0^3 dR_0} \dots (II.18)$$

(II.17) y (II.18) muestran claramente que los radios más grandes son los que están favorecidos en el promedio

II.1.3.2.5 Efectos de las interacciones entre partículas

Si las partículas no pueden considerarse infinitamente alejadas entre sí, se influyen mutuamente adoptando una distribución en el cuerpo distinta de la distribución al azar que existe cuando ellas no interaccionan. Es decir, existe un orden de contacto aleatorio entre las partículas. En estas condiciones, el poder difusor total del cuerpo no será ya la suma directa de los poderes difusores de las partículas sino que dependerá de la función que defina la distribución de ellas.

Para definir la función de distribución consideremos un cuerpo de volumen V conteniendo N partículas idénticas (el caso de partículas diferentes casi no ha sido tratado en los distintos trabajos aparecidos hasta la fecha). Arbitrariamente elegamos ahora una partícula como origen y definiremos la probabilidad de encontrar otra partícula en el elemento de volumen situado en la posición r como

$$P(r) = \frac{N dv}{V} \dots (I.19)$$

Esta ecuación sirve para definir la función $P(r)$ que a su vez define la distribución estadística de partículas en el cuerpo. Si esta distribución es al azar, la probabilidad de encontrar una partícula en el elemento de volumen dv será $\frac{N dv}{V}$. Comparando con (II.19) se ve

que en la distribución al azar $P(r) = 1$

En el caso de una distribución isotrópica, (II.19) se transforma en

$$4\pi r^2 P(r) \frac{N dr}{V} \dots (II.19bis)$$

Las intensidades difractivas y la función de distribución están relacionadas entre sí por la siguiente ecuación:

$$I_M(s) = \frac{N^2}{V\rho} I_1(s) \left\{ 1 - \frac{K(s)}{v} \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\text{sen } 2\pi r s}{2\pi r s} 4\pi r^2 dr \right\} \quad (II.2)$$

donde $\frac{N^2}{V\rho}$ es el punto $\frac{v}{v_0}$ lo cual representa el volumen medio de una unidad de partícula y $K(s)$ es una función que depende de la forma de las partículas; en particular ella vale uno para partículas esféricas.

Para discutir la influencia de las interacciones entre partículas sobre la curva de difusión es ilustrativo referirse a los trabajos de Fournet. Este autor ha transformado la ecuación de Zimm-Bragg en una ecuación tensorial para el caso de líquidos: en lugar de estar relacionado el poder difusor con una función que define la distribución de partículas, las ecuaciones de Fournet establecen una relación entre el poder difusor y los potenciales tensoriales previstos por la teoría de líquidos de Born y Green. Sobre la base de estas ecuaciones Fournet demostró la influencia de la concentración de partículas sobre la curva de difusión. El resultado general es que las interacciones provocan una disminución de la intensidad difractiva en la región de pequeños valores de s ; por el contrario se observan mayores diferencias para valores de s relativamente grandes. Esto ocurre en la región de la curva de difusión que corresponde prácticamente a quella en la que es válida la ley de Debye. Bajo estas condiciones se puede ya que la hipótesis de la ley de Debye se basa en la suposición de que las partículas no interactúan.

Si las interacciones no son muy fuertes es posible aún conservar explícitamente la ley de Debye a condición de efectuar ciertas correcciones sobre los argumentos introducidos por ella: el ángulo de giro y la ordenada al origen. Dado que la ley de Debye está en el caso de soluciones de sal saturada se proponen relaciones que permitan determinar y ser más precisos las relaciones que existen entre el ángulo de giro y la ordenada al origen, así como también se expresarán en función de la concentración y la curva de Debye. El ángulo de giro se puede determinar para concentraciones pequeñas de partículas y la ordenada al origen se puede determinar para concentraciones grandes de partículas.

Mucho más desfavorable es la situación cuando la curva de difusión presenta un máximo debido a que las interacciones son tan fuertes que han provocado una fuerte disminución del poder difusor en la región de pequeños valores de s . En este caso, suele intentarse el cálculo de una distancia "frecuentemente realizada" entre partículas con una relación del tipo Bragg aplicada a la posición del máximo. Sin embargo, la distancia así determinada no tiene ningún significado preciso y no puede constituir la base de ningún análisis serio. Puede servir, eventualmente, cuando solo interesa tener un orden de magnitud sin ningún significado ulterior. El único análisis riguroso que puede aplicarse en estos casos es tomar directamente la transformada de Fourier del poder difusor determinado experimentalmente. Lamentablemente muchas son las dificultades que se encuentran al utilizar este método.

Un caso que puede resultar favorable cuando la curva del poder difusor presenta un máximo es aquel en que los efectos de interacción desaparecen prácticamente una vez pasado el máximo. Si el rango de valores de s y las dimensiones de las partículas son tales que la ley de Guinier tiene un dominio de validez extendido, es posible en estos casos construir el gráfico de Guinier y sacar el radio de giro de la porción lineal. Sin embargo, los valores calculados de esta manera deben analizarse cuidadosamente antes de atribuirles alguna validez. En efecto, si bien el efecto de las correlaciones disminuye la porción lineal del gráfico de Guinier hasta el punto que puede no presentarse, puede darse que se observe una porción lineal "artificial" debida al punto de inflexión que presentan las curvas de difusión. Así, la linealidad del gráfico de Guinier y el simple contacto de tercer orden entre la curva y una recta en el punto de inflexión pueden ser confundidos. En consecuencia, las magnitudes determinadas a partir de esa recta pueden carecer de sentido. Un análisis cuidadoso se impone pues en cada caso particular.

-0-

Los distintos modelos enumerados no pretenden constituir una lista exhaustiva. Simplemente hemos mencionado los casos que nos serán de utilidad para la interpretación de los resultados que nos interesan.

II.2. - EFECTOS INSTRUMENTALES SOBRE LA DIFUSION CENTRAL

El poder difusor, de la manera en que lo hemos definido, es una función normalizada, introducida en condiciones teóricas, y no es directamente accesible a la experiencia. En esta sección queremos dar un significado preciso a las funciones determinadas experimentalmente estableciendo las relaciones entre estas y el poder difusor.

Si el haz de rayos X incidente sobre una dada muestra tuviera una sección infinitesimal, de manera que pudiera considerarse "puntual", la función directamente observable en una experiencia y el poder difusor diferirían solamente en un factor constante -alque llamaremos en lo sucesivo factor de normalización- que depende de las condiciones experimentales y de la muestra. Sin embargo, un haz puntual es imposible de obtener sin pérdidas prohibitivas de intensidades y este tiene una sección finita, apreciable. Este hecho provoca una distorsión del poder difusor y sus diferencias con la función experimental son muy profundas. Es ésto lo que se llama error de colimación.

II.2.1. - CALCULO DEL FACTOR DE NORMALIZACION

Hemos definido poder difusor como la relación entre la intensidad difundida por un electrón del cuerpo y la intensidad difundida por un electrón libre en las mismas condiciones. Si llamamos I_e a la intensidad difundida por un electrón libre teniendo presente que el cuerpo tiene $V\rho$ electrones, la intensidad difundida por todo el cuerpo será:

$$D(s) = V\rho I_e I_n(s) \dots \dots \dots (II.21)$$

El factor I_e viene dado por la teoría de Thomson (2):

$$I_e = 7,9 \times 10^{-26} \frac{E_0}{S} \Omega \dots \dots \dots (II.22)$$

y representa la intensidad difundida por un electrón bañado por un haz de rayos X cuya intensidad (energía por unidad de superficie y por segundo) E_0/S , siendo S la sección del haz, observada según el ángulo

sólido Ω . En realidad, la fórmula de Thomson incluye un factor en el que interviene el ángulo de difusión, pero este factor es prácticamente la unidad en el dominio estudiado a pequeños ángulos. La fórmula, por otra parte, no toma en cuenta la difusión de Compton, pero los efectos de ésta son despreciables a ángulos pequeños.

El ángulo sólido Ω está definido por el elemento de área en el plano de observación p y la distancia a que se encuentra este plano de la muestra p .

Para definir el elemento de área, consideremos como plano de observación -el cual es un plano del espacio recíprocal determinado por los ejes h y k , ortogonales entre sí, y supongamos que el haz de rayos X incida según el eje l , ortogonal a h y k . Si nos limitamos a ángulos de difusión pequeños, los elementos de longitud a lo largo de h y k , se expresan simplemente :

$$p d(2\theta_h) \quad \text{y} \quad p d(2\theta_k)$$

con lo cual el elemento de área $d\sigma$ del plano de observación se expresa

$$d\sigma = p^2 d(2\theta_h) d(2\theta_k) \dots\dots\dots (II.23)$$

Teniendo presente la relación existente entre el parámetro s y el ángulo de difusión, (II.23) se transforma en

$$d\sigma = p^2 \lambda^2 ds_h ds_k \dots\dots\dots (II.23bis)$$

con lo cual, el ángulo sólido Ω vale:

$$\Omega = \lambda^2 s_h s_k \dots\dots\dots (II.24)$$

Así, λ^2 aparece como el ángulo sólido correspondiente al elemento unitario de área en el plano de observación.

Teniendo presente que el volumen de la muestra irradiada es el producto de su espesor multiplicado por el área irradiada, la fórmula que da la intensidad total difundida por el cuerpo, puede escribirse :

$$J(s) = \gamma E_0 \gamma s_h s_k I_n(s) \dots\dots\dots (II.25)$$

donde:

i $7,9 \times 10^{-10} \lambda^2$, y corresponde a la energía coherente recibida por unidad de elemento de área en el plano de observación, debida a un electrón libre bombardeado por un haz de rayos X monocromáticos de longitud de onda λ , e intensidad unitaria. Sus unidades son \AA^4

E , es la energía total transportada por segundo por el haz de rayos X incidente. Sus unidades son arbitrarias, por ejemplo cuentas/seg.

η es el producto $e \times \bar{\rho}$, del espesor de la muestra por su densidad electrónica media. Sus unidades son número de electrones/ \AA^2 .

s_h y s_k son longitudes según los ejes h y k del espacio recíproco, que definen el ángulo sólido bajo el cual se observa la difusión. Sus unidades son \AA^{-1} .

II.2.2.- EL ERROR DE COLIMACION

Se da este nombre a las distorsiones sufridas por el poder difusor debido a que el haz incidente no tiene una sección infinitamente pequeña como se supone al definir las funciones de intensidad en término del solo parámetro s .

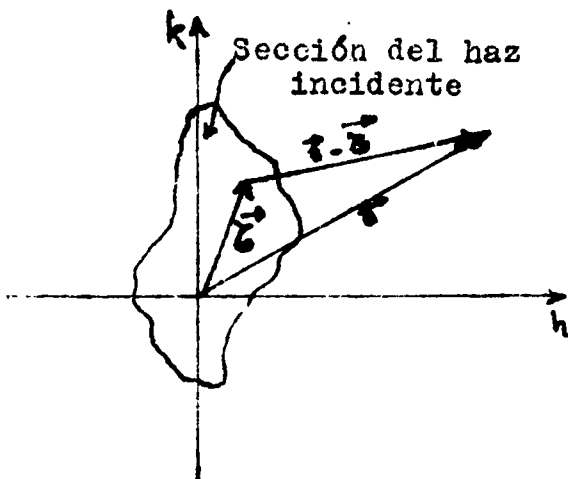


Figura II.1

En general, el haz tiene una sección finita y una distribución de intensidades dada por una cierta función $i_0(\vec{r})$, siendo \vec{r} el vector posición en el plano de observación. Cada elemento de superficie $d\sigma_{\vec{r}}$ de la sección del haz dará una contribución en un dado punto de ese plano. En consecuencia, todas las condi-

ciones de simetría circular de la función $i_n(s)$ desaparecen ya que la forma de la función observada en una experiencia dependerá de la distribución de intensidad en el haz $i_0(\vec{r})$.

En base a (II 25), la contribución del elemento $d\sigma_{\vec{r}}$ del haz en un punto \vec{r} del plano de observación será:

$$dJ(\vec{E}) = v\eta s_1 s_2 i_0(\vec{E}) i(\vec{E}-\vec{E}) d\sigma_E \quad \dots (II.26)$$

(ver figura II.1) La distribución total de energías en el plano de observación se obtendrá integrando (II.26) a toda la superficie del haz. Esto conduce a:

$$J(\vec{E}) = v\eta s_1 s_2 \int i_0(\vec{E}) i(\vec{E}-\vec{E}) d\sigma_E \quad \dots (II.27)$$

o también (2):

$$J(\vec{E}) = v\eta s_1 s_2 i_0 * i_n \quad \dots (II.27bis)$$

El problema consiste ahora en determinar experimentalmente $J(\vec{E})$ y deducir de ella el poder de uso $i_n(\vec{E})$, conociendo $i_0(\vec{E})$. Es decir habría que resolver la ecuación integral (II.27) o (II.27bis). Matemáticamente, esto es simple (3): basta tomar la transformada de Fourier en ambos miembros de (II.27), con lo cual la convolución se transforma en un producto simple, del cual se puede despejar la transformada de $i_n(\vec{E})$ que luego habría que antitransformar. Sin embargo, esta solución teórica no es aplicable en general por las dificultades que involucra desde el punto de vista práctico. La solución de este problema consiste en trabajar en condiciones experimentales muy bien elegidas de manera que la convolución (II.27) adpte una forma conveniente.

La cuestión fué analizada por primera vez por Guinier y Fournet (4), y DuMond (5) en forma prácticamente simultánea. Ellos trataron el caso de un haz muy fino y alto con intensidad constante en toda su altura, lo que se conoce como colimación lineal e infinita. Desde entonces (1947), numerosos trabajos han sido publicados con diversas soluciones al error de colimación (6)(7)(8)(9)(10)(11)(12)(13)(14). Todas las soluciones, sin embargo, o son variaciones acerca del caso estudiado por Guinier y Fournet y DuMond, o toman una forma particularmente simple en ese caso, que será el único que trataremos acá.

Empecemos por observar que si el haz está concentrado en una muy pequeña superficie (II.27) se transforma en (II.25). Ese efecto, si la sección del haz es muy pequeña en comparación a la extensión de i_n , ésta es prácticamente independiente de \vec{c} , con lo cual (II.27) se transforma en:

$$\tilde{J}(\vec{c}) = \nu \gamma_s \gamma_k i_n(\vec{c}) \int i_0(\vec{c}) d\vec{c}$$

pero como $\int i_0(\vec{c}) d\vec{c} = E_0$, se tiene, finalmente

$$\tilde{J}(\vec{c}) = \nu E_0 \gamma_s \gamma_k i_n(\vec{c})$$

que es idéntica a (II.25) en que i_n tiene sus propiedades independiente de la estructura del haz. Todas las leyes que hemos enumerado en esta exposición son pues válidas para este caso solamente. Sin embargo, la realización práctica de un haz "puntual" es complicada y es preferible limitarse al caso de la colimación lineal e infinita.

Para ver en qué consiste esta aproximación reescribamos la integral (II.27):

$$\int i_0(\vec{c}) i_n(\vec{c} - \vec{c}') d\vec{c} = \int_{-H_0}^{+H_0} \int_{-K_0}^{+K_0} i_0(H, K) i_n(h-H, k-K) dH dK \quad (II.28)$$

y supongamos ahora que el haz es infinitamente delgado, y alargado en la dirección de k , con una distribución de intensidad constante. En este caso:

$$i_0(H, K) \equiv i_0(H) \dots \dots \dots (II.29)$$

La aproximación consiste ahora en reemplazar en (II.28) los límites finitos por límites infinitos. Esto puede hacerse sin dificultades según h ya que hemos dicho que el ancho del haz es despreciable. Pero para que este cambio de límites sea lícito según k debe ser $i_n(h)$ idénticamente nula a partir de un h_0 tal que $h_0 < K_0$. Teniendo presente (II.29) y que el ancho del haz es despreciable (por lo tanto i_n no depende de H), (II.28) se transforma en:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i_0(H) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} i_n(h-H, k-K) dK \right] dH = \int_{-\infty}^{+\infty} i_0(H) dH \times \int_{-\infty}^{+\infty} i_n(h, k) dk \quad (II.30)$$

con

$$i_m(h,k) = i_n[(h^2+k^2)^{1/2}]$$

Para respetar nomenclaturas ya establecidas, haremos el cambio de variables

$$h = s \quad k = t$$

y llamaremos $j_n(s)$ a la función:

$$j_n(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} i_n[(s^2+t^2)^{1/2}] dt \quad \dots\dots\dots(II.31)$$

con lo cual la ecuación general (II.25) queda:

$$J(s) = \gamma \gamma_0 s_k \int j_n(s) i_0(s) ds \quad \dots\dots\dots(II.32)$$

La función $j_n(s)$ no está ligada a la estructura de manera tan directa como $i_n(s)$. En efecto, la relación con la $p(r)$ no es una transformación de Fourier sino una transformación de Hankel de orden cero:

$$j_n(s) = \frac{2\pi}{V} \int_0^\infty r p(r) J_0(2\pi r s) dr \quad \dots\dots\dots(II.33)$$

La relación entre $i_n(s)$ y $j_n(s)$ está dada por la ecuación (II.31) y por la ecuación de Guinier y Fournet:

$$i_n(s) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{j_n[(s^2+t^2)^{1/2}]}{(s^2+t^2)^{1/2}} dt \quad \dots\dots\dots(II.34)$$

la cual, al menos en principio, permite calcular $i_n(s)$ conociendo $j_n(s)$. Sin embargo en muchos casos, en lugar de transformar j_n en i_n por (II.34) se usa en los cálculos directamente j_n adaptando las ecuaciones ya deducidas, para esta función. Las distintas leyes deducidas para el caso de un haz puntual encuentran así un equivalente para el caso de un haz lineal e infinito.

Así, la expresión (II.5) se transforma en:

$$2\pi \int_0^\infty s j_n(s) ds = \frac{(P - \bar{P})^2}{\bar{P}} \quad \dots\dots\dots(II.35)$$

La ley de Porod (II.6) se convierte en:

$$J_m(s) = \frac{1}{K \pi^2} \frac{(\rho_1 - \rho_0) S}{\rho} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{s^2} \dots \dots \dots (II.36)$$

La forma de la ley de Guinier no se ve alterada, en primera aproximación, por efectos del haz "infinito", pero si, se modifica el coeficiente de la exponencial. Luzzati (9)(10)(11), ha mostrado que, en segunda aproximación, es necesaria una corrección del radio de giro cuando se opera en condiciones de colimación lineal e infinita, al mismo tiempo que encontró una expresión conveniente para la ordenada al origen del gráfico de Guinier en las condiciones citadas.

De la exposición que acabamos de hacer se ve la influencia de las condiciones de colimación sobre la figura de Guinier. En ningún caso puede obtenerse un análisis cuidadoso de esas condiciones.

(II.3) LA DIFUSIÓN CENTRAL POR UN

SÓLIDO CRISTALINO (#)

El resultado más general de la teoría de la teoría de la difusión central que acabamos de exponer es que la difusión en el entorno del origen o "centro" del espacio recíproco es consecuencia de la existencia de dominios cuyas dimensiones oscilan entre la decena y varias centenas de Å, en los cuales la densidad electrónica es diferente de la del promedio en un dado cuerpo.

Para un sólido perfecto, o prácticamente imperfecto, como el modelo "esqueleto" de cristales heterogéneos en ese sentido, la difusión central no podrá presentarse para esos sólidos. Si un sólido cristalino de inhomogeneidades difundidas en el entorno del centro, significa que en él mismo existen dominios de heterogeneidad cuyas dimensiones sobrepasan el espaciado atómico de un cristal recíproco corriente. Estos dominios constituyen una alteración de la estruc-

(#) Las fuentes de esta exposición están detalladas en las referencias (15) y (16).

tura cristalina perfecta, triplemente periódica, y la difusión central por ese sólido imperfecto debe ser prevista por la teoría general de la difracción por redes cristalinas imperfectas

II.3.1.- RESULTADOS GENERALES DE LA TEORIA DE LA DIFRACCION CRISTALES IMPERFECTOS

En un sólido perfecto los átomos se encuentran ordenados formando un motivo que se repite periódicamente en el espacio. Este motivo, o malla, interviene en los cálculos de difracción a través del bien conocido factor de estructura. En virtud de la triple periodicidad, este factor de estructura es independiente de las coordenadas de la malla dentro del sólido. En un sólido imperfecto esta triple periodicidad está destruida en mayor o menor grado, por lo tanto, si se conviene en definir una malla, esta será en general diferente según su posición dentro del sólido. Correspondientemente, el factor de estructura asociado a la malla, dependerá también de la posición de ella

Si los apartamientos de la estructura perfecta son pequeños y no se encuentra destruido el orden de largo alcance, es útil describir la estructura imperfecta en términos de una red perfecta "promedio", y los correspondientes apartamientos de la misma. Así, el factor de estructura de la malla de coordenadas n (n representa la terna de enteros n_1, n_2, n_3), puede escribirse:

$$F_n = \bar{F} + \varphi_n \quad \dots\dots\dots(II.37)$$

donde

$$\bar{F} = \frac{1}{N} \sum_{N \text{ mallas}} F_n$$

y la función de valor medio nulo φ_n que representa el apartamiento de la estructura promedio recibe el nombre de factor de desorden.

La intensidad difundida se expresa en términos del poder difusor por malla (o por átomo) que es la relación entre la intensidad difundida por una malla (o un átomo) y la difundida por un electrón libre en las mismas condiciones. El poder difusor total de un cristal imperfecto, puede descomponerse en dos términos: uno corresponde a la intensidad difractada por un sólido perfecto cuyo factor de estructura es \bar{F} y otro que depende de los factores de desorden. Este último es el que realmente interesa en el estudio de las imperfeccio-

nes cristalinas y puede escribirse convenientemente así:

$$I(\vec{s}) = \sum_m \Phi_m e^{2\pi i \vec{r}_m \cdot \vec{s}} \dots\dots\dots (II.38)$$

donde

$$\Phi_m = \overline{\varphi_n \varphi_{n+m}^*}$$

es el promedio del producto de los factores de desorden en dos mallas de coordenadas n y $n+m$, separadas por el vector $\vec{r}_m = \vec{r}_{n+m} - \vec{r}_n$.

La ecuación (II.38) representa de manera general la difusión por un cristal imperfecto y la función Φ_m contiene toda la información que puede obtenerse de una experiencia de difracción en este caso. Ella juega para los cristales imperfectos el mismo rol que la función de Patterson en el caso de los cristales perfectos, o la función $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ (cf. II.1.1.). Como ocurre con esta función, la relación entre Φ_m y la estructura no es inmediata y solo la consideración de casos particulares conduce a la determinación de parámetros estructurales más concretos. De estos casos particulares, el que más interés reviste para nosotros es el correspondiente a lo que se conoce como desorden de sustitución: átomos extraños sustituyen a los átomos propios del cristal en sus posiciones de la red. En este caso el factor de estructura solo varía en módulo al pasar de malla a malla y, en consecuencia, Φ_m no depende explícitamente de s . La única dependencia está implícita a través de los factores atómicos de difusión. Así, a menos de esta variación, puede verse de (II.38) que la intensidad difundida es periódica en el espacio recíproco, con el período de la red recíproca del cristal. En efecto, si se suma a \vec{s} un vector de la red recíproca en el exponente de (II.38), solo agregamos un entero a dicho exponente, con lo cual la exponencial no varía. Por lo tanto, bastará estudiar la difusión en una malla de la red recíproca, ya que las intensidades se repiten en todas las mallas de dicha red. Como los factores atómicos alcanzan sus máximos valores para s pequeño se tendrá interés a estudiar la difusión en la malla recíproca más próxima del origen del espacio recíproco para acentuar los efectos debidos al desorden.

Es importante destacar que aunque el desorden de sustitución "per se" da efectos casi-periódicos en el espacio recíproco, esta casi-periodicidad no es perceptible en general. Esto

se debe a que el desorden de sustitución nunca existe solo, sino que en los sólidos se encuentra siempre presente otro tipo de desorden llamado desorden de desplazamiento, que consiste en átomos que se encuentran desplazados de las posiciones previstas por la red perfecta. El ejemplo típico de este desorden son los desplazamientos iónicos de los átomos debidos a las vibraciones térmicas, o los desplazamientos estáticos originado por átomos de tamaño diferente en las aleaciones. Para este tipo de desorden, Φ_m depende explícitamente de s . Si los desplazamientos no son muy grandes de manera que no existan grandes variaciones de la densidad atómica local (no existen aglomeraciones de átomos ni cavidades), Φ_m varía como s^2 , y por lo tanto tiende a cero según esa ley.

Vemos pues que la difusión que se observa, es la superposición de efectos debidos al desorden de sustitución y al de desplazamiento: para s grande predominan los segundos, mientras que para s pequeño predominan los primeros. Si se tiene interés pues en el desorden de sustitución, se tendrá interés en estudiarlo en las proximidades del origen del espacio recíproco. Se tiene aquí una ventaja adicional: la intensidad de la difusión Compton es mínima.

En lo que sigue, salvo mención contraria, nos referiremos siempre al desorden de sustitución sin tomar en cuenta los desórdenes de desplazamiento. Esto es válido mientras nos limitemos a valores de s pequeños.

II.3.2.- LA DIFUSION DEBIDA AL DESORDEN DE SUSTITUCION EN UNA SOLUCION SOLIDA BINARIA

Sea una solución sólida sustitucional, binaria compuesta por átomos A y B mezclados en las proporciones relativas \bar{x} y $1 - \bar{x}$, y sean f_A y f_B los respectivos factores atómicos de difusión. En este caso, la función Φ_m vale:

$$\Phi_m = \bar{x}(1-\bar{x}) \left(\frac{f_A}{f_B} - 1 \right)^2 \alpha_m \dots \dots \dots (11.39)$$

donde α_m es el parámetro de orden de corto alcance para el sitio de coordenadas m , y vale

$$\alpha_m = 1 - \frac{\rho_m}{\chi_A} \dots \dots \dots (11.40)$$

siendo p_m la probabilidad de encontrar un átomo A en el punto de coordenadas m cuando hay un átomo B en el origen. En estas condiciones, y teniendo presente que $\alpha_0 = 1$ (II 36) se transforma en

$$I(\vec{s}) = \bar{x}(1-\bar{x}) \left(\int_A - \int_B \right)^2 \left[1 + \sum_m \alpha_m e^{2\pi i \vec{r}_m \cdot \vec{s}} \right] \quad \text{... (II 41)}$$

Si los átomos A y B se distribuyen enteramente al azar en los sitios de la red $p_m = \bar{x}$ y α_m es nulo para todo m salvo para $m = 0$ en que vale 1, y así (II 41) queda:

$$I(\vec{s}) = \bar{x}(1-\bar{x}) \left(\int_A - \int_B \right)^2 \quad \text{... (II 42)}$$

(II 42) representa la difusión por una solución sólida completamente desordenada. La intensidad difundida es -salvo la variación de los factores atómicos de difusión- constante en todo el espacio recíproco. Esta difusión se conoce como difusión de Laue

Se ve claramente en (II 41) que cualquier apartamiento de la distribución al azar produce modulaciones de la intensidad difundida de amplitud α_m que se superponen a la difusión de Laue. Esas modulaciones dependen pues directamente del estado de orden de la solución sólida. Lo esencial de los efectos del orden sobre el poder difusor se manifiesta a través de un modelo muy esquemático: una solución sólida binaria equiatómica y monodimensional, con espaciado a . En ella el estado de orden puede caracterizarse por un único parámetro α que representa la probabilidad que un par de átomos vecinos esté constituido por átomos distintos. Los resultados obtenidos a partir de este modelo y que son válidos para un cristal tridimensional pueden resumirse así:

- 1) Para una solución sólida cuyos átomos tienden a distribuirse con orden de corto alcance (tendencia a formar pares de átomos diferentes), el poder difusor acusa máximos difusos entre los nodos de la red recíproca del cristal promedio. Esos máximos difusos tienden a convertirse en máximos nítidos (picos o superestructura) si el ordenamiento es perfecto;
- 2) Para una solución sólida con tendencia a la segregación (tendencia a formar pares de átomos iguales), el poder difusor presenta valores apreciables alrededor de los nodos de la red recíproca del cristal promedio, y en particular,

alrededor del nodo origen.

De acuerdo a este último resultado, la difusión central en el caso de un sólido cristalino, no es más que el dominio de difusión que rodea el origen del espacio recíproco cuando en ese sólido existe un fenómeno de segregación. Dada la periodicidad del poder difusor en ese espacio, este dominio de difusión debe repetirse sucesivamente igual - en principio - alrededor de todos los otros nodos. Sin embargo, a medida que nos alejamos del origen se superpone la difusión debida a los desórdenes de desplazamiento y los efectos de la segregación pueden quedar enmascarados. Esto hace evidente las ventajas que se tienen al estudiar la difusión alrededor del nodo origen, y aplicar, dentro de las limitaciones correspondientes, las leyes deducidas en el curso del presente capítulo. En este caso, los dominios de segregación están constituidos por zonas de segregación en las que se han concentrado átomos de densidad electrónica diferente a la densidad electrónica media del cristal madre. Es justamente el caso de las zonas de Guinier-Preston. Resulta claro porque las zonas distribuidas isotrópicamente en la matriz constituyen un caso favorable para estudiarse mediante la difusión central: directamente podemos aplicar las leyes deducidas o sus formas modificadas por la geometría de colineación.

Es importante destacar que aunque las modulaciones del poder difusor dependen del estado de orden del cristal, su integral sobre la malla recíproca no. Un teorema general muestra en efecto, que el integral del poder difusor de un cuerpo en todo su espacio recíproco es independiente de la distribución atómica en el interior de dicho cuerpo. En particular, si el poder difusor es periódico en el espacio recíproco la constancia de su integral se traduce en la constancia de la integral en la malla recíproca.

La integral del poder difusor en una malla se calcula fácilmente para una solución sólida. Basta integrar la fórmula de Laue (II 42), despreciando la variación de los factores atómicos con s , en todo el volumen $1/V_c$ de la malla recíproca del cristal cuya malla tiene un volumen V_c , con lo cual se obtiene:

$$\int_{1/V_c} d\vec{s} = \frac{1}{V_c} \bar{x}(1-\bar{x}) \left(\frac{f_A}{f_B} \right)^2 \dots$$

II.4 .- CONSTRUCCION Y PUESTA A PUNTO DE UN
 DISPOSITIVO PARA MEDIDAS PRECISAS DE DIFUSION CENTRAL
 EN ESCALA ABSOLUTA (#)

Desde la introducción del método en 1939 (2) hasta la actualidad, la mayor parte de los estudios de difusión central se han limitado a la medición de tamaños de partículas, fundamentalmente en base a la determinación de radios de giro. Para ésto, basta medir cualquier función proporcional al poder difusor, es decir, medir las intensidades en una escala relativa.

Sin embargo las medidas relativas no bastan para la determinación de parámetros derivados directamente del conocimiento del poder difusor. Las ecuaciones (II.25) y (II.32), muestran claramente que para conocer esta función (o su forma distorsionada por el error de colimación) es necesario medir la energía que transporta el haz incidente, que supera, en general, en 5 ó 6 órdenes de magnitud la energía difundida y la medida práctica de relaciones de energías del orden de 10^{-5} no es simple. Por ésta razón, este tipo de medidas -llamadas absolutas- han sido poco realizadas.

Recientemente, Luzzati en el Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasburgo ha mostrado la importancia capital de las medidas absolutas en el conocimiento de las estructuras de macromolécules biológicas en solución y ha puesto a punto un sistema que permite la realización de esas medidas con excelente precisión. (17)(18).

La importancia de las medidas absolutas en el

(#) Me es muy grato agradecer aquí al Dr. Vittorio Luzzati, gracias a cuyos consejos se ha construido este dispositivo. Me es grato también agradecer a los señores Costa, Gatebois y Gaudron que realizaron con arte y celeridad las delicadas piezas mecánicas que componen el aparato.

caso de las eleaciones conteniendo zonas de Guinier-Preston ha sido puesta de manifiesto por Gerold (19) y se verá refirmada a lo largo de todo este trabajo.

Siguiendo las ideas generales de Luzzati, nosotros hemos construido para otro tipo de instrumental, un dispositivo que permite la medida absoluta de las intensidades difundidas a pequeños ángulos con muy buena precisión.

II.4.1 - REALIZACION DEL MONTAJE

Se ha partido de los siguientes elementos básicos:

- a) Un generador de rayos X del tipo Dictyobloc de la Compagnie Générale de Radiologie, muido de tubo sellado de foco fino (ancho sobre el anticátodo $\sim 0,6$ mm) con anticátodo de cobre;
- b) Un goniómetro del tipo Berthold y contador proporcional;
- c) Un sistema electrónico de detección constituido por elementos funcionales normalizados (Patente Commissariat à l'Energie Atomique), construido por la compañía L'ELECTRONIQUE APPLIQUEE.

Las condiciones que hacen la calidad de un sistema de difusión central han sido ya discutidas en detalle (20). Nos limitaremos aquí a decir la manera en que dichas condiciones han sido logradas en el presente sistema.

1) Pureza espectral de la radiación:

Esta condición ha sido satisfecha rigurosamente mediante el uso combinado de un monocromador a cristal de cuarzo del tipo Johann-Guinier (15) y un contador proporcional con el correspondiente discriminador de impulsos. La figura II.2 muestra el espectro de la radiación emanante del monocromador poniendo en evidencia la longitud de onda principal y sus armónicos. Con el monocromador se aísla la longitud de onda deseada $\text{CuK}\alpha_1$ en nuestro caso más sus armónicos $\lambda/2$, $\lambda/3$, los cuales se eliminan de la radiación con el discriminador de impulsos asociado al contador proporcional.

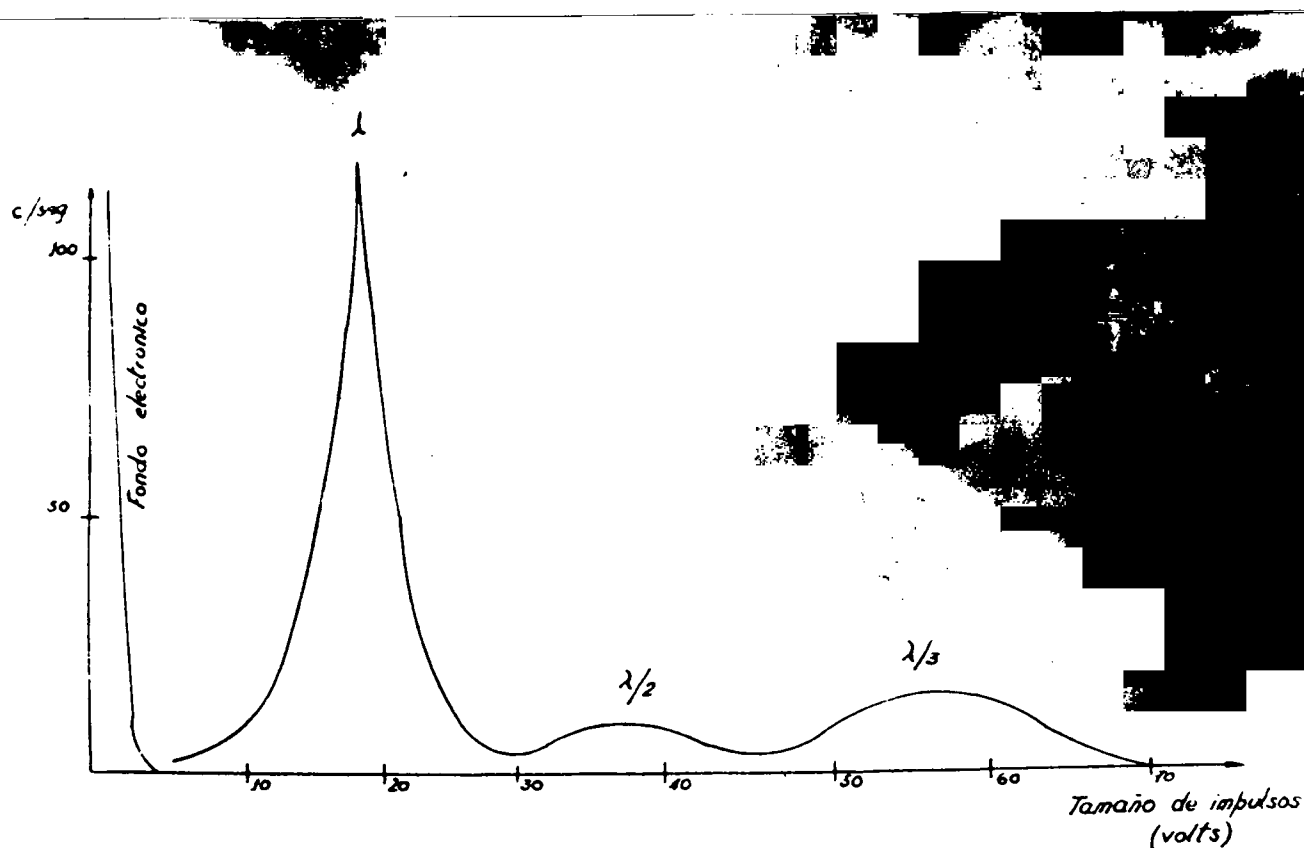


Figura II.2

Análisis espectral de la radiación emergente del monocromador, poniendo en evidencia la longitud de onda principal ($\text{CuK}\alpha_1$) y sus armónicos. El haz ha sido atenuado con un espesor conveniente de níquel y aluminio, con lo cual λ aparece atenuado alrededor de 1 000 veces, $\lambda/2$ alrededor de 10 y $\lambda/3$ apenas dos veces. El espectro fue tomado con un ancho de ventana de 1 volt.

La separación de los componentes del doblote $K\alpha$ requiere además de un cristal de cuarzo de muy buena calidad y bien trabajado asociado a un tubo de rayos X de foco fino, un reglaje mecánico muy cuidadoso: $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ se encuentran distanciados por un intervalo angular de solo $2'$. Es particularmente importante que las generatrices de la superficie cilíndrica descrita por el cristal curvado sean perfectamente paralelas a la línea focal del tubo de rayos X, y que la distancia SE (figura II.3) sea estrictamente respetada. Obviamente, todos los movimientos de reglaje deben ser muy finos y precisos.

2) Definición del haz incidente y limitación de la difusión parásita.

El haz emergente del monocromador está bastante bien definido. Su traza en el plano de observación, en nuestro caso tiene un ancho angular de apenas $4'$, y éste es independiente de la apertura del haz que incide en el monocromador. Sin embargo, es necesario introducir un par de ranuras no tanto para definir el haz como para limitar la región "oscurecida" por la difusión parásita. Toda la óptica del sistema se muestra en la figura II.3, y estas ranuras han sido indicadas allí por R_1 y R_2 . Ellas son piezas claves en un sistema de difusión central y la calidad de éste depende en una buena parte de ellas. Los labios de R_1 cortan al haz delimitándolo, mientras que los labios de R_2 se acercan lo más posible al mismo pero sin tocarlo. Estos labios deben estudiarse minuciosamente para obtener un colimado eficaz del haz monocromático y reducir al mínimo la región de penumbra que lo rodea.

Los labios cilíndricos -cuya principal ventaja es la facilidad de construcción y empleo- fueron usados frecuentemente (20) en el caso, si las intensidades a medir son muy débiles -y este es el caso en una buena parte de nuestras experiencias- es posible que la difusión parásita no quede suficientemente reducida con esos labios. Para estas situaciones fueron propuestas diversas soluciones (21)(22) de realización bastante compleja. Nosotros hemos preferido adoptar la solución propuesta por Iuzzati (23)(18) y colaboradores, construyendo los labios de las ranuras a partir de láminas de tantalio de $0,5$ mm de espesor, con los bordes perfectamente pulidos y controlados microscópicamente.

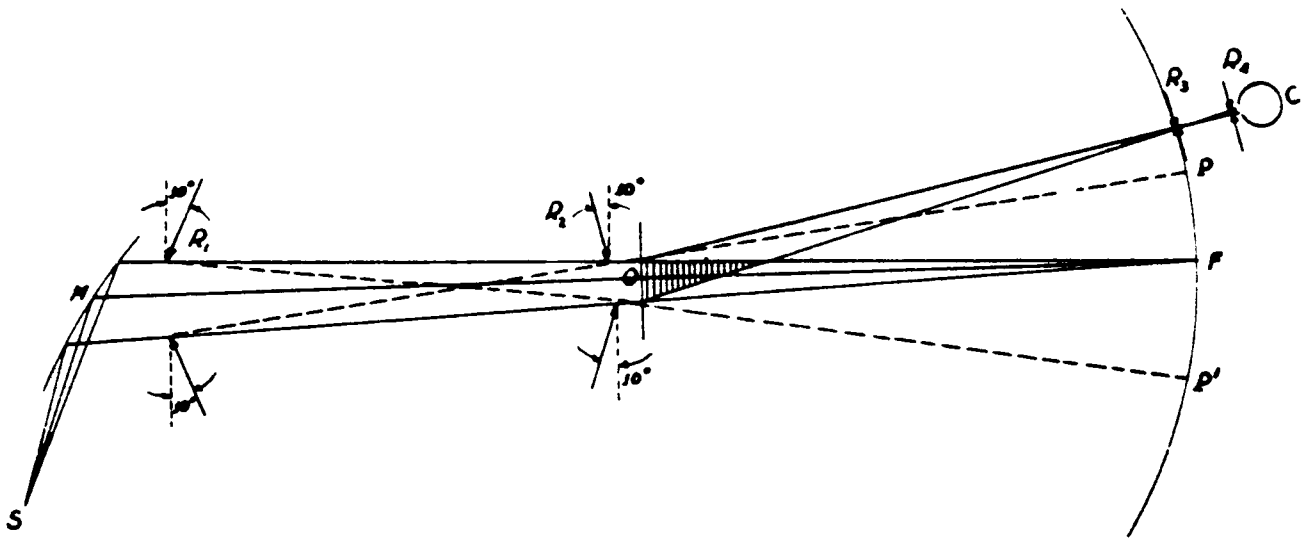


Figura II.5

Geometría del montaje.- El arco PP' representa la región "oscurecida" por la difusión parásita, mientras que la porción rayada del haz corresponde al volumen de aire irradiado que ve el contador. La muestra se ubica en O , centro de giro del goniómetro, y el contador proporcional en C .

El cristal de cuarzo ha sido tallado con un ángulo de 7° y el radio de curvatura es de 1.100 mm., con lo cual las distancias SN y NP resultan de 120 y 380 mm, respectivamente.

Los labios se montan en las ranuras propiamente dichas, con una ligera inclinación respecto del haz de rayos X. La explicación de esto se da en la figura (II 4). A diferencia de Luzzati nosotros hemos preferido construir ranuras con los labios independientes, que nos parecen de empleo más práctico que las ranuras siéctricas usadas por ese autor. La posición de cada labio -una vez éstos montados- es medible y reproducible con una precisión mejor que 0,01mm.

En la figura II 3 se ven además dos otras ranuras R_3 y R_4 . La primera se encuentra en el plano de observación y de ella depende la resolución. R_4 limita el ángulo "visto" por el contador: cerrando R_4 se reduce este ángulo de manera que el contador solo ve la posición de muestra bañada por el haz de rayos X. Así se halla disminuido al mínimo el volumen de aire irradiado que ve el contador con la consiguiente disminución de la intensidad difundida por el aire.

R_3 es una ranura espectroscópica simétrica, la posición de cuyos labios es medible y reproducible con una precisión mejor que 0,01mm. Dicha ranura está montada sobre un brazo en el que puede deslizarse acercándose o alejándose radialmente del centro del goniómetro. Este reglaje adicional que hemos introducido se ha mostrado muy cómodo para ubicar R_3 en la posición exacta de focalización del monocromador y para variar -cuando es necesario en muchos casos- la distancia muestra-plano de observación.

R_4 no requiere la misma precisión que las otras ranuras y nos hemos limitado a usar directamente la ranura que viene de fábrica con el goniómetro, solidaria al capuchón de blindaje del contador.

3) Estabilidad:

Alimentando al generador de rayos X a partir de un estabilizador conveniente, puede decirse que desde un punto de vista puramente eléctrico, la estabilidad es satisfactoria. Sin embargo, aunque la intensidad de corriente y la tensión en el tubo de rayos X se muestren constantes en los instrumentos de control, se detectan variaciones importantes en la intensidad del haz monocromático.

Muy posiblemente, estas variaciones estén originadas en fuertes variaciones térmicas locales debidas a la calefacción del filamento del tubo. Esto provocaría pequeños movimientos

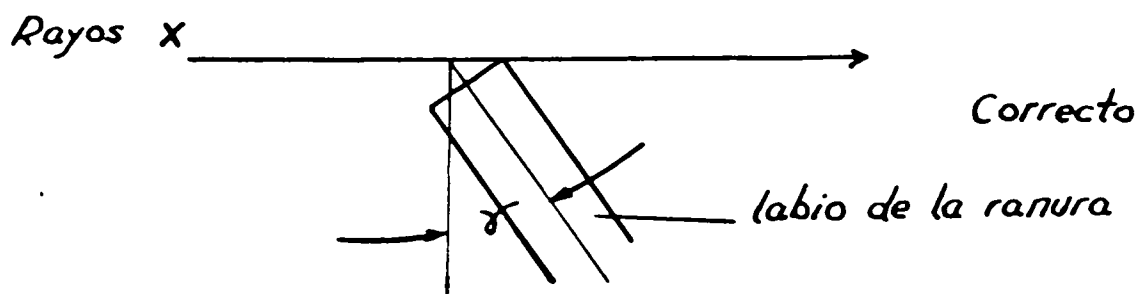
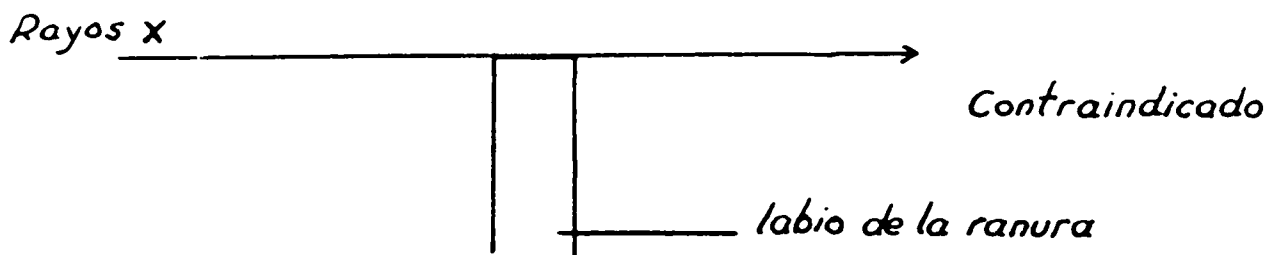


Figura II.4

La incidencia rasante sobre los labios de la ranura puede dar lugar a una reflexión total del haz (15). La posibilidad de este fenómeno indeseable se ve reducida si se ofrece al haz bordes agudos cuidadosamente pulidos. Esto puede hacerse sencillamente colocando los labios de la ranura inclinados de un cierto ángulo γ con respecto a la perpendicular al haz. El estado de las superficies planas del labio determinan la agudeza del borde.

del cátodo con su cúpula de concentración del haz electrónico, los cuales se traducen necesariamente en desplazamientos del "spot" focal y éste a su vez incide en el reglaje del monocromador.

Por otra parte, la evacuación del calor del interior del equipo Dictyobloc es muy deficiente. Para evitar los inconvenientes derivados de este hecho, hemos modificado la carcasa exterior de ese equipo e instalado un extractor de aire.

En estas condiciones se ve que todas las variaciones anómalas en la intensidad del haz monocromático cesan una vez que todo el equipo ha estado encendido durante tiempos del orden de las 10 horas. Por esta razón, todos los reglajes y medidas se efectuaron siempre después que todo el equipo -generador y sistema electrónico- ha estado más de 24 horas en funcionamiento.

Comprobándose que grandes fluctuaciones de temperatura ambiente provocan variaciones de la intensidad, se han tomado precauciones para mantener relativamente constante la temperatura del laboratorio.

4.) Condiciones de colimación:

El sistema que hemos construido responde a las condiciones de colimación que justifican el tratamiento teórico por "haz infinito" (II 2.2)

La condición esencial a respetar es la homogeneidad del haz en toda su altura. Esto se logra con un cristal de cuarzo de muy buena calidad y muy bien trabajado.

10.

A estas condiciones que pueden decirse clásicas y comunes para todo dispositivo destinado a medir la difusión controlada, cabe agregar ahora otra condición, derivada de las necesidades de la medida absoluta:

5) - Medida de la energía transportada por el haz incidente

El haz emergente del monocromador, que se ve como haz primario en las experiencias, es sumamente intenso comparado con los intensidades difundidas. Medir la relación entre estas intensidades y el haz primario es el problema que nos proponemos estudiar en los próximos trabajos.

La solución más elemental consiste en atenuar el haz primario con un absorbente cualquiera en un factor bien conocido, pero un factor de atenuación de la magnitud requerida no puede conocerse de manera precisa. Así, se ha preferido muchas veces usar métodos más indirectos (ver por ejemplo (15), pág 630, y (20), pág 122/3) sin que se ganara por esto en precisión. Una excelente solución a este problema ha sido dada por Luzzati, Wittz y Baro (18), quienes se sirven de un conjunto de filtros, cada uno de los cuales atenúa el haz primario en una proporción medible. Así, calibrando cada filtro individualmente, se obtiene la tenuación deseada, y bien conocida, superponiendo un número de filtros convenientes. La precisión del factor de atenuación total depende de la precisión con que se ha medido la atenuación por cada filtro, y ésta puede conocerse con un error menor que el de la medida de la curva de difusión.

Como Luzzati y colaboradores, hemos usado un conjunto de filtros constituidos por hojas de alúmina cuidadosamente laminadas, que se disponen detrás de la ranura R_2 (Figura II 4). Sin embargo hicimos una calibración de dichos filtros muy simplificada, sin perder precisión en la medida de las atenuaciones. El hecho de haber usado un contador proporcional -pequeño tiempo muerto y posibilidad de separar los armónicos- ha facilitado la operación. La calibración se hace simplemente midiendo el número de cuentas por segundo debidas al haz primario -eventualmente atenuado- con filtro y sin él; la relación entre las dos medidas da directamente el factor de atenuación.

La medida se hizo efectiva de la siguiente manera:

- a) verificación para suprimir posibles errores debidos al tiempo muerto del contador: se mide la atenuación por un filtro dado, y se reduce sucesivamente la intensidad del haz primario midiendo cada vez la atenuación por el mismo filtro; si el tiempo muerto no interviene, todos los valores de la atenuación deben ser coincidentes. En caso contrario, se trabajará con el más intenso haz que no produzca efectos de tiempo muerto;

b) verificación de la pureza espectral de la radiación: aunque los armónicos que acompañan a la longitud de onda principal quedan separados por el discriminador de impulsos, siempre existe una fracción de éstos que pasa a través de la "ventana" de medida. La fracción pasante llega a ser apreciable cuando los valores de la atenuación son grandes, debido principalmente a los armónicos de orden superior al segundo. Al pasar el níquel, en efecto, la radiación no se enriquece en $\lambda/2$, que es absorbida en la misma proporción que λ , pero sí en $\lambda/3$, $\lambda/4$, ... Para tener una idea del efecto de los armónicos hemos medido la atenuación por los filtros con un potencial aplicado al tubo de 14 Kv (no existe ningún armónico de Ga_{α}), 20 Kv (existe $\lambda/2$), 35 Kv (existen $\lambda/2$, $\lambda/3$, y $\lambda/4$) y 45 Kv que es la tensión nominal de trabajo en nuestras experiencias. Para valores de la atenuación pequeños (entre 2 y 20), todos los valores son satisfactoriamente coincidentes, con un ancho de "ventana" de 12 volts. Para valores de la atenuación del orden de 30, coinciden entre sí las medidas a 14 y 20 Kv, así como las de 35 y 45 Kv, pero estas dos últimas son un 2% menores a las dos primeras. La diferencia desapareció cuando se usó un ancho de ventana de 8 volts. Esto da una idea de la enorme importancia que tiene en la medida absoluta la monocromaticidad de la radiación.

Una vez realizadas las verificaciones a) y b) directamente se mide la atenuación por cada uno de los filtros. Para esto hemos medido para cada uno 50 veces la intensidad del haz con y sin filtro, contando cada vez 20.000 cuentas. El valor de la atenuación por cada filtro se ha tomado igual al promedio de las 50 medidas, calculándose su error a partir de los apartamientos de dicho promedio. La atenuación por cada filtro ha quedado así conocida con un error del orden del 1%.

II-4 2. REGLAJES

1) Reglaje del monocromador:

- a) Se busca el paralelismo entre las generatrices del cilindro formado por el cristal curvado y la línea focal del tubo de rayos X. Para ésto, en pequeños incrementos de rotación alrededor del eje, un tornillo micrométrico diferencial, se pone y saca el cristal de cuarzo de la posición de reflexión, observando en una pantalla fluorescente la aparición y desaparición del haz reflejado. Si las generatrices están paralelas a la línea focal, la placa laminosa sobre la pantalla aparece y desaparece con sus bordes rectilíneos. En caso contrario debe corregirse la posición de la parte generatriz curvado al cristal. Para ésto se levanta el punto de apoyo de la placa muy delgada debajo de la prensa, y se las aprieta gradualmente ajustando los tornillos que la contienen fijando la platina giratoria del monocromador.
- b) Se ubica el tubo de rayos X a la distancia correcta (Fig II-5) en la forma habitual (15)
- c) se cierran los libros de R_1 seleccionando la parte superior de la placa laminosa, cuyos bordes deben estar exactamente paralelos a los libros. Si este no es el caso, se corrige la posición de éstos mediante tornillos especialmente provistos.

2) Reglaje del goniómetro:

- a) Con una punta muy aguda en el centro del goniómetro convenientemente iluminado, se alinea visualmente R_2 y R_4 (Fig II-3) con respecto al centro del goniómetro. Esto puede hacerse convenientemente debido a que el capuchón de blindaje del contador posee otra ranura paralela y desdoblada respecto a R_4 (para esta operación, obviamente, el contador ha sido removido). Este reglaje se hace de una vez por todas y normalmente no debe repetirse.
- b) Se ubica gradualmente al goniómetro en el haz de rayos X de tal modo que dicho haz pase apropiadamente por el centro mismo, y a la vez que R_2 se encuentre aproximadamente

en la posición de focalización del promotor. Lo primero se hace observando la proyección de la punta aguda colocada en el centro del goniómetro sobre la pantalla fluorescente, y lo segundo buscando la sección mínima del haz con dicha pantalla

- c) Se ubica R_2 con sus labios completamente abiertos y groceramente centrada con respecto al haz. Suprimiendo el haz de rayos X, se procede a poner paralelos sus labios con respecto a los de R_1 . Para ésto se iluminan intensamente los labios de R_1 , y se observa desde R_3 con el goniómetro en la posición cero, la orientación de los labios de R_2 respecto a los de R_1 . La corrección de la orientación de los labios se hace con los tornillos especialmente previstos. Este reglaje, así como l -a) b) y c) solo debe rehacerse cuando se cambia el tubo de rayos X.

3.- Reglaje final

- a) Se completa el centrado preciso del goniómetro dejándolo fijo y limitando el haz de rayos X con los labios de R_1 de manera que la punta aguda quede perfectamente en el centro de dicho haz. El ancho del haz que se requiera para una experiencia dada se obtiene abriendo o cerrando simétricamente con respecto al centro del goniómetro los labios de R_2 .
- b) Se ubica R_3 en la posición exacta de focalización. Esto se hace de manera conveniente tomando fotografías de la traza del haz con el film puesto en R_3 , e medida que se desplaza esta ranura radialmente al centro del goniómetro. Con un microscopio, se decide después en que posición de R_3 el haz alcanza su mínima sección y allí se la coloca. Este reglaje debe rehacerse solamente si por alguna razón debe cambiarse la distancia muestra-plano de observación. En este caso habrá que empezar por rehincar el goniómetro de manera que R_3 quede exactamente en la posición de focalización y a la distancia requerida al centro del goniómetro.
- c) Con un film en R_3 se toman fotografías del haz para distintas posiciones del tornillo micrométrico de rotación del monocromador. Con el microscopio se decide después para qué posición del tornillo se obtiene la línea $K\alpha_1$ con mayor "limpieza" (ausencia total de $K\alpha_2$ sin pérdida de $K\alpha_1$).

- d) en d) en ausencia de luz se ubica el contador colocando un conjunto de filtros convenientes para atenuar el dicho haz, y se coloca el goniómetro en la posición como
- e) Se permite pasar el haz con R_3 completamente abierta y se procede a cerrar los labios de R_2 deteniendo el número de cuentas en función de la posición del tornillo micrométrico que conanda a uno de los labios de R_2 . Se construye así el gráfico de la figura II 5. La intersección de las dos rectas da la posición del tornillo para la cual el labio "muerde" el haz. Se ubica pues ese labio ligeramente alejado de esa posición (0,01 - 0,02mm). Se repite la misma operación con el otro labio
- f) se cierra R_3 al valor requerido por la experiencia (en general, siempre hemos usado un ancho de R_3 de 0,1mm), y se cierra R_4 de manera análoga a R_2 , pero esta operación no es tan precisa como la anterior con R_2 ; los labios de R_4 quedan a 0,1 - 0,2 mm de la posición en que éstos tocan al pasante por R_3 .

II.4.3 OPERACION Y PERFORMANCES

Las medidas se llevan a cabo moviendo manualmente el goniómetro y contando un número de cuentas suficiente para cada ángulo. Esto hace a las experiencias largas y tediosas, pero a falta de dispositivo de medida automático que paso a paso registre las intensidades difundidas en banda, ningún otro medio permite determinar con igual precisión la distribución angular de intensidades.

Una vez que todo el equipo se ha estabilizado la intensidad del haz monocromático se mantiene constante a menos de una variación que no supera el 1,6% a lo largo de una semana (se contaba 10.000 cuentas cada vez).

El dominio angular oscurecido por la difusión parásita depende de las condiciones de la experiencia pero pueden darse algunos datos significativos. La traza del haz primario sobre el plano de observación situado a 110 cm de la muestra, tiene un ancho angular de 4°. Con el rejilla R_3 que permite recibir el haz se encuentra, para $2\theta = 10^\circ$ una difusión parásita que es 7,5 veces la intensidad del haz primario. La muestra de solución tiene un diámetro

de la posición del

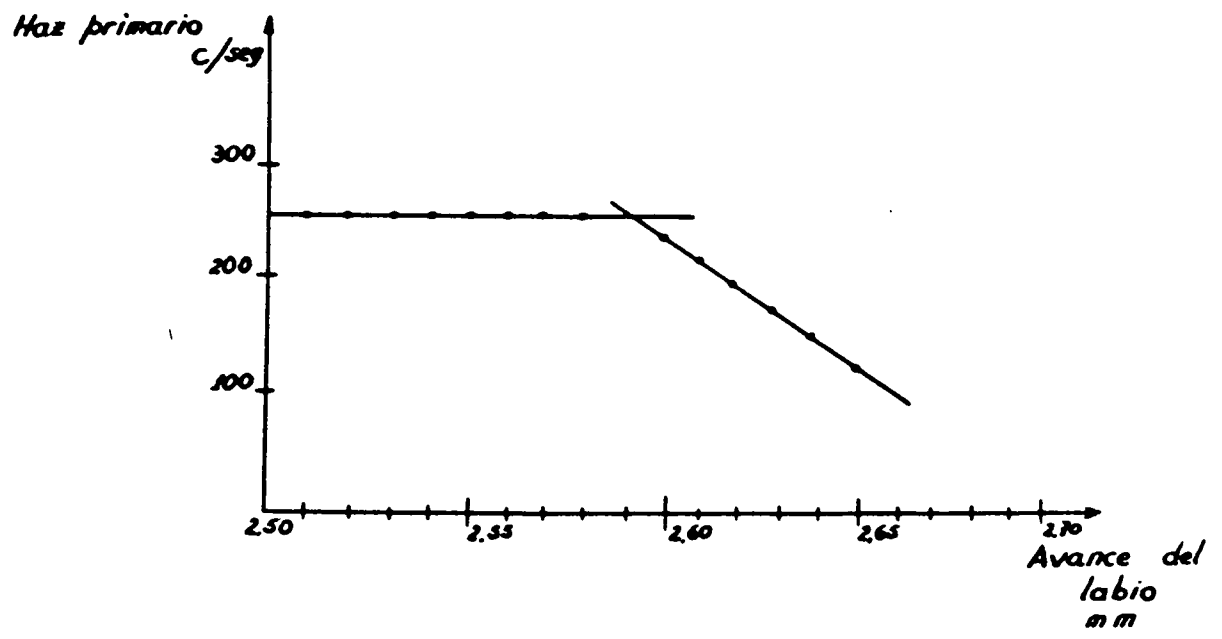


Figura II.5

Gráfico tipo para determinar la posición exacta de los labios de R_2

cho de 0,10 mm. Con este ancho de ranura y la distancia muestra-placa de observación indicada, la resolución alcanzable es de 4 μ .

Para efectuar la medida, se determina primero la curva de difusión sin muestra para determinar la intensidad parásita y se tiene así una función $J_p(s)$.

Se mide el haz primario con el goniómetro en la posición cero, R_3 y R_4 completamente abiertas y un número conveniente de filtros. Se coloca la muestra en el centro del goniómetro y se mide nuevamente el haz primario en las mismas condiciones y se determina así la transmisión por la muestra T . Eventualmente, esta transmisión puede usarse para calcular el espesor de la muestra si el coeficiente de absorción es conocido. Cerrando R_3 y R_4 se inicia la medida de la curva de difusión. Las intensidades medidas serán la suma de la intensidad difundida por la muestra más la intensidad parásita, que se ha atenuado en un factor igual a la transmisión de la muestra. Se construye entonces la función:

$$J(s) = Y(s) - \{ [J_p(s) - b] T + b \} \quad \dots\dots (II 44)$$

donde $Y(s)$ representa la intensidad total medida y b es el fondo cósmico que se suma al conteo.

La función $J(s)$ así determinada es la que aparece en la ecuación (II.32). Observemos, sin embargo, que debemos modificar ligeramente esa expresión. Nosotros no medimos, en efecto, la cantidad $\int i_0(s) ds$ pues $i_0(s)$ representa energía por unidad de longitud recíproca del haz; al abrir completamente la ranura R_3 nosotros estamos midiendo la integral $\int E(s) ds$, donde a su vez $E(s)$ es la integral de $i_0(s)$ en toda la altura de la ranura R_3 , que vale s_k . Como $i_0(s)$ es constante en toda la altura del haz (II 32) se esc

$$J(s) = \gamma \eta s_h s_k \int_{s_k}^{\infty} i_0(s) \int_{s_k}^{\infty} E(s) ds$$

vale decir que la expresión final para $j_n(s)$ que es la función que nos interesa, es :

$$j_n(s) = \frac{J(s)}{\sqrt{\eta} s_n E} \dots\dots\dots(II.45)$$

donde hemos puesto $E = \int E(s) ds$. Todas las magnitudes del segundo miembro de (II.45) son conocidas o medibles. Tenemos pues determinada $j_n(s)$.

REFERENCIAS

(1)

Guinier, A., Fournet, G., Small Angle Scattering of X-Rays
Wiley, New York, 1955

Becken, W.V., Emsberg, P., Anderson, J., Webb, L. B., et al
Handbuch der Physik, vol XXXII, Springer-Verlag, Berlin, 1957

Soulé, J. L., J Phys Rad. 18, 90A. (1957)

Luzzati, V., Acta Cryst 13, 939. (1960)

Luzzati, V., International Symposium On X-ray Optics and X-ray
Microanalysis, Stanford, Agosto 1963.

(2) Guinier, A. Tesis, Universidad de Paris, 1939

(3) Balanzat, L. Lecciones sobre Teoría de Distribuciones,
Edición del Instituto de Física de San Carlos de Borja
1959(4) Guinier, A., Fournet, G., J Phys Rad 12, 345 (1947)(5) Du Mond, J. W. M., Phys Rev 72, 83. (1947)(6) Kratky, G., Porod, G., Kahovek, J., Z Electrochem 55, 93, (1951)(7) Schmidt, F. W., Acta Cryst 2, 772 (1955)(8) Luzzati, V., id 10, 136 (1957)(9) Luzzati, V., id 11, 643 (1958)(10) Syncecek, V., id 15, 378 (1960)(11) Syncecek, V., Czech J Phys 10, 240, (1960)(12) Schmidt, F. W., Hight, R., Acta Cryst 11, 1180, (1960)(13) Luzzati, V., id 13, 939 (1960)(14) Rula, R. W., Technical Report 7/63, Union Carbide,
European Research Associates (1963)

- (15) Guinier, A., Théorie et Technique de la Radiocristallographie,
(3a edición) Dunod, Paris, (1964)
- (16) Guinier, A., Nuovo Cimento, N°2 del suplemento al vol. 7, serie X,
(1958)
- (17) Luzzati, V., International Symposium on X-Ray Optics and X-Ray
Microanalysis, Standford, agosto 1963
- (18) Luzzati, V., Witz, J., Baro, R., J. Phys. Rad., 24, 127A
- (19) Gerold, V., Physica Status Solidi, 1, 37, (1961)
- (20) Guinier, A., Fournet, G., Small Angle Scattering of X-Ray
Wiley, New York, (1955)
- (21) Riley, D.P., en X-Ray Diffraction in Polycrystalline Materials,
The Institut of Physics, Londres, 1955
- (22) Nelson, J.B., J. Sc. Inst. 24, N°7, 1947
- (23) Luzzati, V., Baro, R., J. Phys. Rad. 22, 186A, (1961)

CAPITULO III

MÉTODOS EXPERIMENTALES II

III.1 - EL TEMPLADO DE LAS ALEACIONES

La rapidez de un templado depende, fundamentalmente, de la naturaleza y geometría de la muestra que se temple así como del baño de enfriamiento. Así, la velocidad de enfriamiento de una muestra plana es inversamente proporcional al cuadrado de su espesor y, en todos los casos, es proporcional al producto de la conductividad térmica por el calor específico del líquido de enfriamiento (1).

Para las experiencias que nos interesan, las muestras son laminillas de $35 \times 10 \times 0,1$. El espesor es pues adecuado para hacer un templado rápido. Sin embargo, dos factores complican considerablemente el problema: 1) el baño de templado debe hallarse a temperaturas muy bajas, de manera que no exista evolución inmediatamente después del enfriamiento de las aleaciones; 2) las muestras, inmediatamente después de templadas se transfieren a un baño de nitrógeno líquido. El baño de templado no debe pues quedar condensado sobre las paredes de la muestra de manera de perturbar la medida de la difusión central.

Los factores enumerados hicieron de la elección del líquido de templado la solución más simple fue templarlas directamente en nitrógeno líquido, pero lamentablemente esto es muy poco eficiente en el enfriamiento de las muestras. Los resultados que hemos obtenido con este líquido son peores que los que pudimos obtener templando en agua o alcohol a la temperatura ambiente.

Hemos efectuado numerosos ensayos con diferentes líquidos y disposiciones experimentales y los mejores resultados los hemos obtenido en las condiciones que detallaremos a continuación.

Se dispone un horno vertical, el cual es del tipo Chevenard, con control de temperatura determinado por la dilatación de una varilla. Las muestras se cuelgan en su interior en la extremidad de un peso conveniente. Un termopila del tipo "THERMOAX", justo en contacto con la que trae su temperatura en forma representativa y precisa. La boca inferior del horno permanece en todo momento abierta y a través de ella es posible ver la disposición de la muestra y el termopila en el interior mediante un espejo. Una vez que el horno ha alcanzado un estado estacionario, la temperatura se mantiene satisfactoriamente constante.

Se calientan las muestras por encima de su temperatura de homogeneización por tiempos suficientemente largos (6 horas bastan) y, antes de templar, se dispone en la proximidad del horno un gran recipiente de polietileno expandido (TERGOPOR) con nitrógeno líquido, con tres recipientes dentro de él: uno conteniendo el líquido de templado; una mezcla eutéctica de cloruro de calcio y agua, otro conteniendo alcohol etílico absoluto, y otro conteniendo éter etílico. Cuando estos líquidos se enfrían a una temperatura próxima de los -55°C . Una vez que éstos están a la temperatura indicada, se ubica el recipiente con la solución de cloruro de calcio en la boca inferior del horno y se corta el hilo de suspensión de la muestra con el correspondiente peso, por lo cual éstos caen rápidamente al baño de templado. La muestra templada se transfiere rápidamente al baño de alcohol para remover el cloruro de calcio que ha quedado adherido, e inmediatamente después se transfiere al baño de éter para remover el alcohol. El éter es aún un poco volátil a -55°C , y cuando la muestra se transfiere finalmente al baño al baño de nitrógeno de nitrógeno líquido, solo quedan condensados sobre ésta algunos cristallitos de éter que se remueven en el mismo baño con la ayuda de pinzas y espátulas.

El método descrito no es del todo satisfactorio. Creemos, por el contrario, que es el punto débil de nuestras experiencias. Podrá verse en los capítulos que siguen que las aleaciones aluminio-plata y aluminio-zinc, no son retenidas en un estado de homogeneidad parecida al de solución sólida estadísticamente homogénea. Esto no es, sin embargo, un inconveniente excesivamente grave ya que la forma de la evolución de las aleaciones puede seguirse sin dificultades. Mucho más grave es el problema de la reproducibilidad del estado retenido por templado y de la posterior evolución de las muestras.

Este proceso puede ser de dos maneras: 1) la distribución local de tempera-
turas sobre la muestra al enfriarse ésta en el baño de temple, no
es la misma en todos los casos. El líquido, por debajo de los -45°C
es muy viscoso y así aunque se lo agite no es fácil lograr una dis-
tribución uniforme del calor cuando con la muestra. 2) la muestra
sufre deformaciones al ser y largos necesarios para ser prepa-
rada. Esto introduce deformación plástica en las muestras cambiando la
configuración interna de los átomos, la cual influye principalmente en
la cristalinidad de los átomos de las zonas de (véase capítulo VI)

Frente a todos los inconvenientes, hemos adoptado
el método de temple de descripto. No conocemos, en efecto, ningún
método más eficaz que sea realizable por técnicas simples y elemental-
les. Hacemos que efectuar los temple es un problema de complejidad
considerable que puede constituir por sí solo el motivo de un trabajo
especializado.

III.2.- CONVENCIÓN Y LUGAR A PUNTO DE

UN DISPOSITIVO PARA LA OBTENCIÓN DE BAJAS TEMPERATURAS (1)

Los diversos dispositivos que se han descrito en el capítulo I
para mantener una serie de muestras a bajas temperaturas, en el caso de una
experiencia de rayos X (2) En la mayor parte de los casos, esos dis-
positivos están destinados a enfriar una muestra que ha sido templada
previamente a la temperatura ambiente. Nuestro problema es distinto:
nos disponemos a hacer una muestra que -después del temple- ha sido templada
de modo que se pueda utilizar para el estudio del nitrógeno líquido y de los
efectos del agua de hidratación en el sistema. Por otro lado, resulta
que el sistema que, en el límite de la simplicidad, permite mantener
una muestra a una temperatura constante y baja, es un dispositivo que
permite mantener una muestra a una temperatura constante y baja.

Este dispositivo se encuentra aquí en el Instituto de Física, sin ayuda
científica alguna se habíamos llegado a una solución que consistía en el pro-
blema de bajas temperaturas. Agradecemos asimismo al Dr. E. G. S. del
Departamento de Física de Sólidos y Resonancia Magnética del Centro de
Estudios Nucleares de Orsay (Francia), por habernos permitido realizar
nuestro trabajo en laboratorios de su dependencia.

para medir la difusión de rayos X mediante goniómetro y contador a una temperatura fija comprendida entre 37°K y 320°K, pudiendo introducir y retirar la muestra bajo nitrógeno líquido.

III.2.1 - DISPOSITIVO DE ENFRIAMIENTO

El agente refrigerante es una corriente de nitrógeno evaporado desde el líquido y conducido hasta la muestra por una tubería en forma de U. Este dispositivo ha sido usado con éxito en diversas experiencias en el Departamento de Física de Solides del Centro de Estudios Nucleares de Saclay (Francia). Hasta el momento, el ~~aparato~~ aparato se había utilizado con helio. Nosotros usamos nitrógeno y esto nos ha permitido realizar numerosas simplificaciones, con lo cual la construcción y operación es considerablemente más sencilla.

La Figure-III.1 muestra un esquema del aparato, tal como nosotros lo hemos adaptado. La potencia W_{ev} disipada en la resistencia R_{ev} , que se encuentra sumergida en nitrógeno líquido, produce una corriente de nitrógeno de Q gramos/seg. tal que

$$W_{ev} = C_{vp}Q \quad \dots\dots\dots(III.1)$$

donde C_{vp} es el calor latente de vaporización del nitrógeno en Joules/g.

El vapor de nitrógeno sale en equilibrio con el líquido. Puede suponerse pues que su temperatura es la de ebullición del nitrógeno, es decir, 77°K. Esta corriente de vapor, sube por un tubo aislado por una encinta de vacío, y encuentra una resistencia R_c en la cual se disipa una potencia W_c , que permite aumentar la temperatura del vapor a un valor T , tal que:

$$W_c = C_p Q(T - 77^\circ K) \quad \dots\dots\dots(III.2)$$

donde C_p es el calor específico del nitrógeno y Q el caudal. El calor específico del nitrógeno es sensiblemente constante con la temperatura, así que si se forma la relación entre (III.1) y (III.2) se tiene

$$\frac{W_c}{W_{ev}} = K(T - 77^\circ K) \quad \dots\dots\dots(III.3)$$

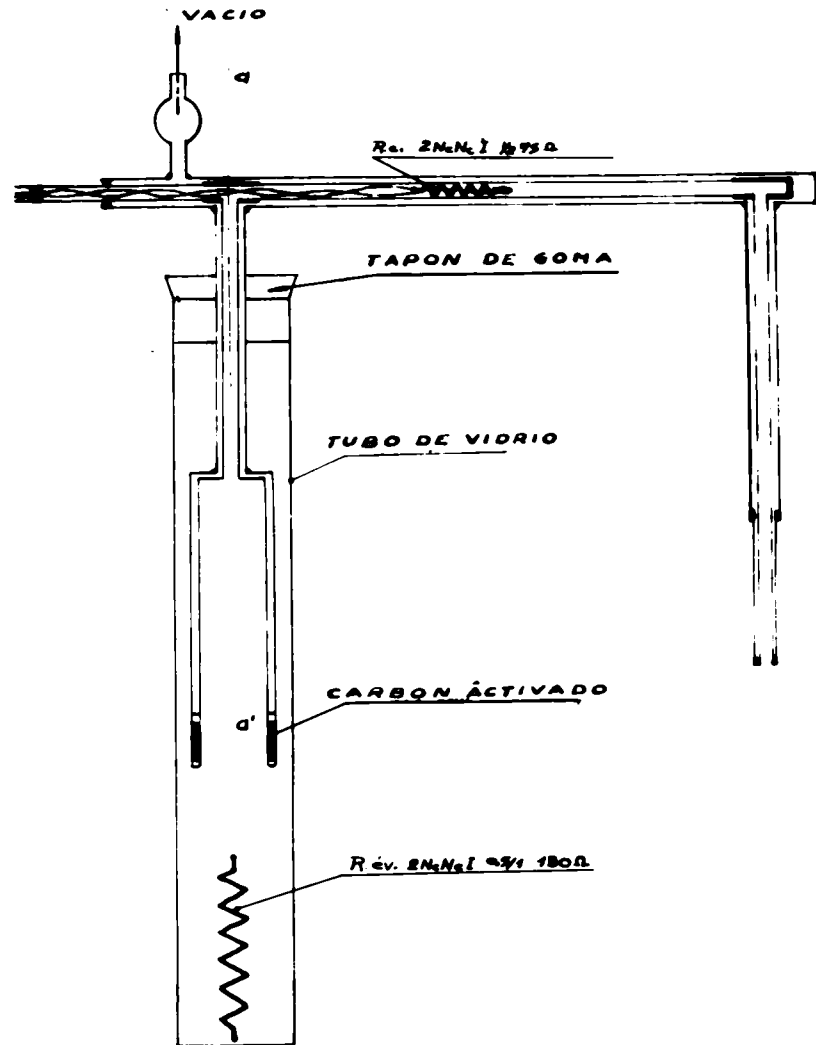


Figura III.1

Esquema del dispositivo Π para la obtención de bajas temperaturas. La resistencia R_{ev} , se encuentra sumergida en nitrógeno líquido y es la que, por evaporación, produce el vapor de nitrógeno que circula a lo largo de todo el conducto.

Las resistencias R_{ev} y R_c son dos elementos calefactores del tipo "Thermocor", cuyas características se indican en el gráfico.

donde K es una constante: $K = C_p/C_{v,p} = 4.75 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Vemos pues que la temperatura del vapor a la salida del conducto es solo una función de la relación de potencias disipadas en la radiación de evaporación y de calefacción. En particular, para una relación de potencias suficientemente elevada, en lugar de calentar, el dispositivo puede enfriar. Las limitaciones en este sentido se encuentran en los materiales aislantes que los vapores encuentran a la salida (ver más adelante) y en los materiales usados para la construcción (especialmente las soldaduras).

La expresión (III.3) no es rigurosamente exacta porque no hemos considerado las pérdidas en todo el recorrido del vapor, las cuales tienen una dependencia del caudal y de la temperatura. La experiencia muestra, sin embargo, que esta ecuación representa en buena aproximación la ley de variación de la temperatura con la relación de potencias. Se puede ver en la figura (II-2) que esta ley debería experimentalmente ser una recta. Por otra parte, (III.3) permite conocer las pérdidas. Basta medir, en efecto, la temperatura del vapor a la salida para $\dot{W}_c = 0$, para un valor dado de \dot{W}_{ev} . Si no existieran las pérdidas la temperatura a la salida debería ser 77°K . Este, sin embargo, difiere de ese valor. Se puede entonces, por (III.3) dar el término \dot{W}_c que es directamente el valor de las pérdidas.

III.2.2.- LA CÁMARA DE DIFUSIÓN

Hemos construido dos cámaras: una con el carácter preliminar y otra que fue el modelo definitivo. La primera es de construcción muy simple y un esquema de la misma se encuentra en la figura III.3. Consiste en un cilindro de polietileno expandido de alta densidad (Stearofon en EE UU y Sipur en Francia), perforado por dos estrechos canales para el pasaje de los rayos X. Dicho cilindro se coloca sobre un soporte de acero inoxidable en el centro del goniómetro. Al ser pequeños los canales para el pasaje de los rayos, la corriente de nitrógeno que sale por ellos después de haber enfriado la muestra, evita la condensación de humedad sobre ésta. Nosotros hemos obtenido resultados muy satisfactorios con dos canales: uno redondo de 12 mm de diámetro para la entrada del haz y el otro cuadrado de 12 mm de lado que permite observar la difracción en un dominio angular de 20° en 20° .

Evidentemente esta cámara solo permite la cámara

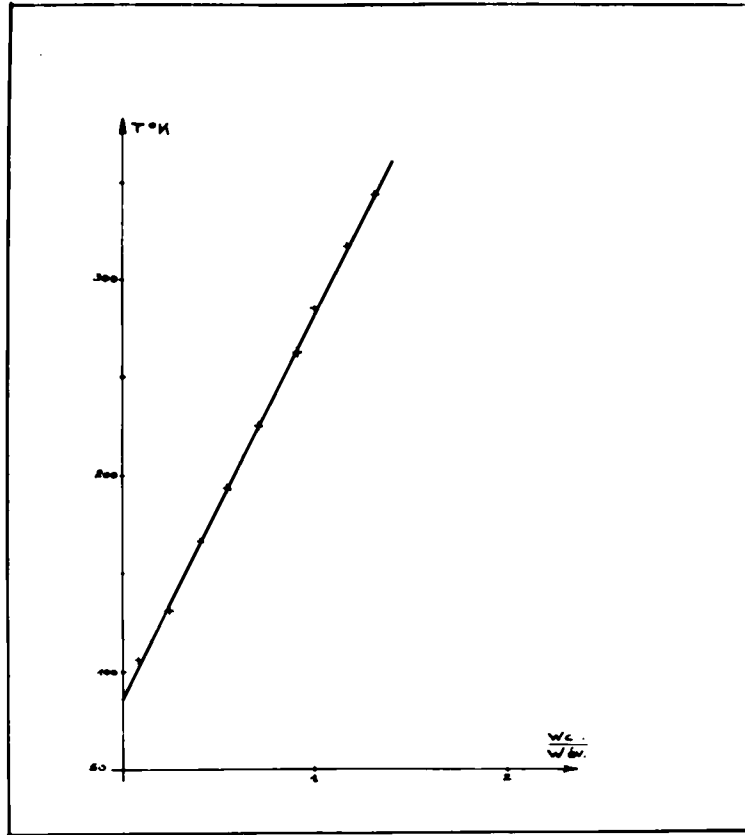


FIGURE 2

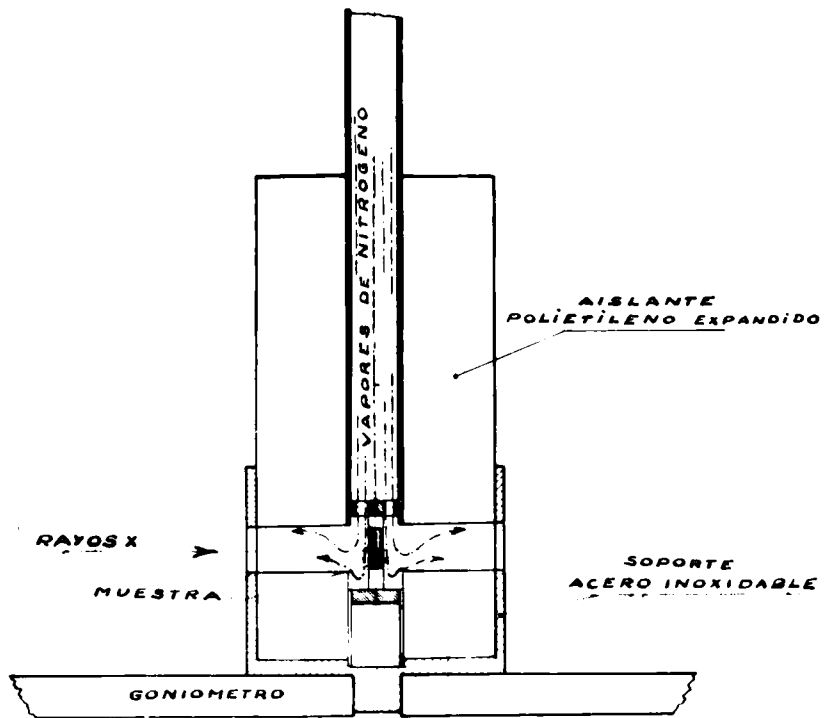


Figura III.3

de los rayos X en un ángulo sólido muy restringido. Sin embargo, se ha mostrado muy útil en otras experiencias (3) (estudio de una raya de difracción, de unión central con un haz de rayos de ultravioleta, etc.)

Cuando las condiciones de la experiencia exigen aberturas más grandes, el sistema descrito es ineficaz ya que la corriente de nitrógeno no alcanza a evitar la condensación sobre la muestra. Este fue nuestro caso, ya que debíamos medir la difusión central en condiciones que justificaran el tratamiento teórico por "una difusión" (II-2-2), y la altura de las ventanas resultaban demasiado pequeñas. Así hemos diseñado una cámara formando un Dewar con ventanas ópticas para los rayos X. Esto constituyó un problema delicado ya que las intensidades a observar son muy débiles y se requiere un material para las ventanas de gran transparencia. Intentamos usar plásticos muy delgados del tipo "Mylar", pero éstos se han mostrado completamente inadecuados. Dicho material se permeabiliza muy fácilmente y así: 1) en películas muy delgadas se absorbe el vacío, y además, a muy bajas temperaturas, se rompen muy fácilmente debido a la toxicidad que produce sobre las ventanas el vacío relativo cerca de la película; 2) son muy malos conductores del calor y las ventanas exteriores, por influencia del ambiente, se enfrían muy rápidamente, al principio, a temperaturas muy bajas, llegando a condensarse por radiación, sin tomar en cuenta que también se enfría la parte de la cámara. De la condensación local que se produce sobre la película de la cámara del tipo "Mylar" se evitan: 3) los plásticos del tipo "Mylar" son otros polímeros cuyas películas producen "hojuelas" de difusión central que se superponen a la difusión que se desea observar.

El material usado para las ventanas que nos ha dado mejores satisfacciones fue el berilio, ya que éste tiene la ventaja de ser muy inocuo -si no imposible- de trabajar en un taller común y su precio elevado. Hoytroy lo hemos usado en forma de hojas delgadas de 0,25 mm. espesor que se adquirieron cortadas en las láminas adecuadas a la firma Hochroy. Estas láminas de berilio se encuentran usualmente en las células por bandas planas y todo el sistema se hace estanco al vacío por juntas tóricas colocadas en las ventanas exteriores y con juntas de plomo en las interiores. La figura III-4 muestra un esquema de esta cámara. Ella permite el paso de un haz de rayos X de 35 cm de

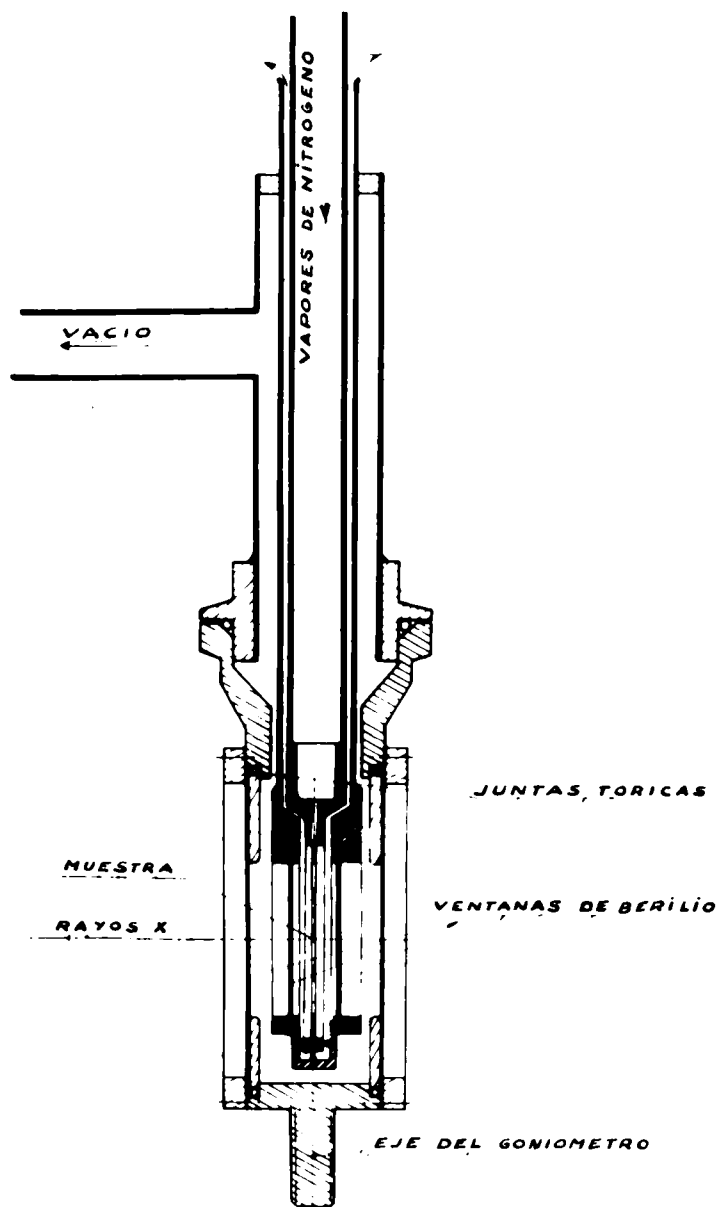


Figura 1111

altura, y la exploración de un dominio angular de 40° en 20° .

En los dos modelos de cámara contruidos, la muestra está ubicada en un portamuestra fijado en la extremidad de un tubo de acero inoxidable. El tubo de salida del conducto en forma de Γ se introduce en este tubo y ambos pueden rotar libremente. con respecto al portamuestra encaja en un alojamiento especialmente previsto en la cámara, el cual asegura la precisión en la posición. Una termocupla del tipo "Thermocoax" de 0.5mm de diámetro total, permite conocer de manera precisa y representativa la temperatura de la muestra.

III.2.3.- OPERACION Y PERFORMANCES

El conducto en forma de Γ está soportado por un bloque masivo de polietileno expandido de alta densidad, el cual sirve, al mismo tiempo, como tapa del depósito de nitrógeno líquido. Este depósito está fijado sobre un soporte a cremallera que facilita la puesta en posición de la muestra sobre el goniómetro. La fotografía de la figura III.5 da una idea de todo el sistema.

Las resistencias de evaporación y calefacción -dos elementos calefactores "thermocoax"- se alimentan por dos pequeños variacs y las potencias disipadas se miden con un watímetro, con un circuito inversor, de manera que solo se requiere un instrumento para medir la potencia disipada en ambas resistencias. Estos elementos están ubicados en un panel anexo al sistema electrónico de control y al registrador de la temperatura.

El calibrado de la cámara midiendo la temperatura a la altura de la muestra en función de la relación de potencias se impone siempre. Este calibrado es el que permite después obtener, sin tanteos, la temperatura deseada.

Una muestra puede colocarse en la cámara bajo nitrógeno líquido por un procedimiento simple: con pinzas adecuadas se coloca la muestra en el portamuestra bajo nitrógeno líquido. Se hace circular vapor de nitrógeno por el dispositivo en Π al caudal deseado y se introduce el tubo de salida de éste en el tubo que sostiene el portamuestra, sin sacar éste del nitrógeno líquido. Se desciende un cilindro de polietileno expandido colocado previamente en el tubo del portamuestra de manera que dicho portamuestra quede cubierto por el

cilindro. En este momento puede transportarse la muestra sin dificultades a la cámara de difusión: la corriente de nitrógeno mantiene baja la temperatura e impide toda condensación.

En el primer modelo de cámara descrito, el cilindro de polietileno es directamente el cuerpo de la cámara, y éste se introduce en el soporte de acero inoxidable especialmente previsto en el centro del goniómetro. En el segundo modelo primero es necesario llenar el núcleo de la cámara con nitrógeno líquido para evitar que la muestra toque una cinta "caliente". Los vapores de nitrógeno que llegan desde el dispositivo en π desalojan al nitrógeno líquido y, después de un cierto tiempo el núcleo ha tomado la temperatura del vapor.

En los dos casos descriptos la puesta en posición en el aparato de medida se hace fácilmente gracias al movimiento de rotación del π alrededor del eje aa' (fig. III.1) y de los desplazamientos verticales y horizontales del soporte a cremallera sobre el cual está ubicado el depósito de nitrógeno líquido.

El sistema que acabamos de describir se ha mostrado muy cómodo para realizar tratamientos térmicos a bajas temperaturas. Por ejemplo es muy fácil llevar la muestra durante cierto tiempo a una temperatura dada y después volver a otra más baja para hacer las medidas para que en el curso de las mismas no se produzcan variaciones en dicha muestra. En el primer modelo, los tratamientos se hacen directamente en la cámara de difusión ya que los cambios de temperatura se hacen muy rápidamente. En el otro modelo por el contrario, la inercia térmica es muy grande y en consecuencia, los cambios de temperatura son muy lentos. Por esta razón hemos encontrado mucho más cómodo hacer los tratamientos térmicos en el portamuestra cubierto por el cilindro de polietileno, el cual ha sido previamente calibrado.

En todos los casos la temperatura es reproducible y constante con una precisión mejor que $\pm 2^\circ\text{C}$. La constancia de la temperatura, sin embargo, se ve afectada si el nivel de nitrógeno líquido en el depósito baja mucho. En las condiciones de nuestras experiencias, el descenso del nivel de nitrógeno comienza a producir u-

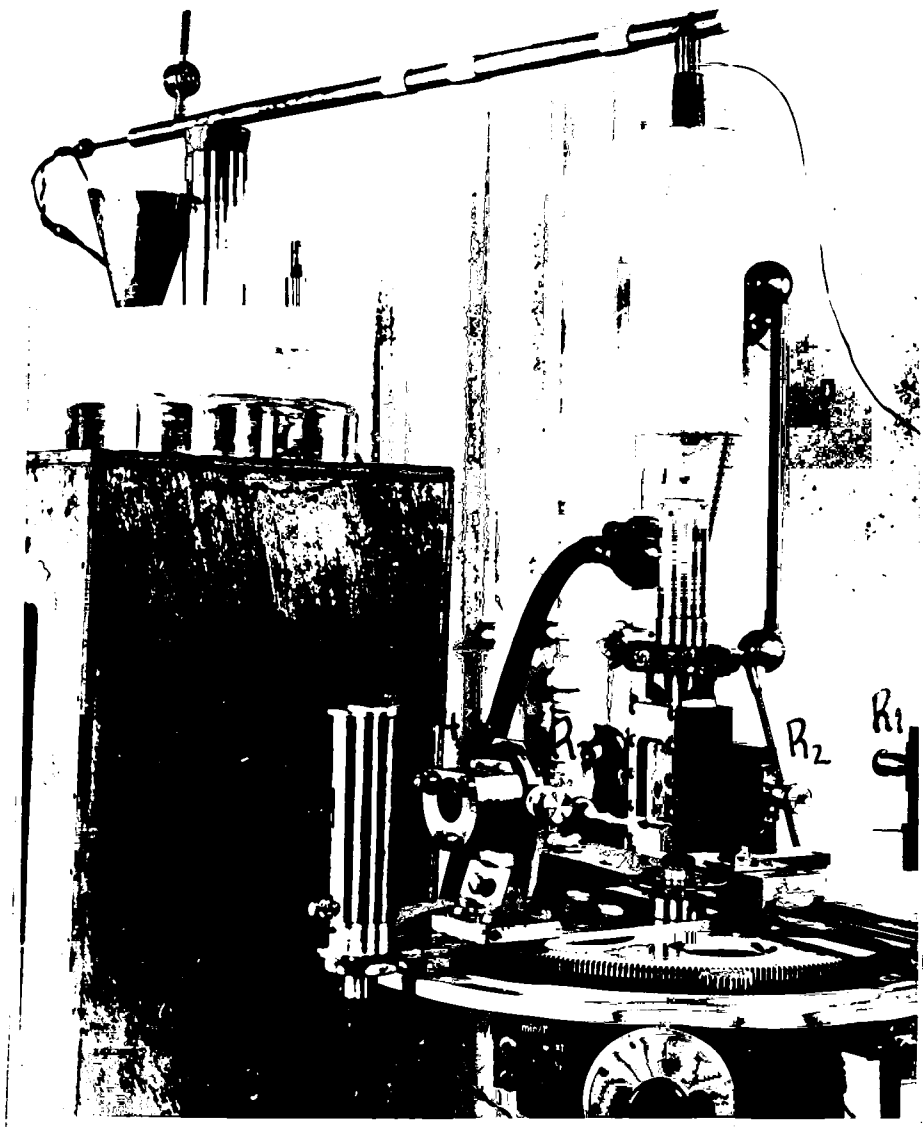


Figura III.5

La fotografía muestra todo el dispositivo experimental. Puede verse, a la izquierda el vaso Dewar depósito de nitrógeno líquido cubierto con un tapón masivo de polietileno expandido que soporta el conducto en forma de π . Se ve además la cámara de difusión cuyo esquema se muestra en la fig. III.4; su parte superior está escarchada debido a la salida de los vapores fríos de nitrógeno. El cilindro blanco de polietileno expandido que se encuentra encima de la cámara sirve para el transporte de la muestra en frío como se indicó en III 2.3.

En la fotografía se ven además el goniómetro con el contador (C) y el sistema de ranuras R_1, R_2, R_3, R_4 que se describió en II.4.1, punto 2) (ver figura II.3).

na deriva sensible en la temperatura después de un funcionamiento continuo de 4 horas con $W_{ev} = 25$ watts. Cuando el depósito se llena, la deriva se corrige inmediatamente

Desde el punto de vista del consumo de nitrógeno líquido el sistema es muy económico, sobre todo con la cámara en forma de Dewar. Con un caudal correspondiente a $W_{ev} = 20$ watts (lo que equivale a evaporar menos de medio litro por hora, se obtiene una temperatura de 89°K . Este valor, corresponde a una pérdida total de $1,14$ watts. Con la cámara simple descrita en primer término se alcanza 89°K con un caudal correspondiente a $W_{ev} = 35$ watts, lo que equivale a un consumo ligeramente superior a medio litro por hora. Las pérdidas en este caso alcanzan a $1,99$ watts

Aunque las pérdidas constituyen una limitación a la más baja temperatura alcanzable, no constituyen ninguna molestia en el rango de temperaturas para el cual este dispositivo ha sido concebido, y se ha preferido sacrificar una eficiencia innecesaria en aras de la simplicidad de realización.

III.3.- ERRORES QUE AFECTAN A LAS MEDIDAS REALIZADAS

Nos proponemos discutir en esta sección los errores que afectan a nuestras medidas. En muchos casos, deberemos limitarnos a una estimación cualitativa de esos errores, ya que su evaluación cuantitativa es prácticamente imposible.

Distinguiremos dos tipos de errores: los instrumentales, cometidos directamente en el curso de las medidas como consecuencia de las condiciones propias de los instrumentos, y los estructurales que son consecuencia de la aplicación de teorías demasiado simplificadas.

III.3.1.- ERRORES INSTRUMENTALES.

Estos son, esencialmente,:

- 1) error estadístico de conteo;
- 2) error en la medida absoluta;
- 3) error en la medida del espesor de la muestra;
- 4) error angular del goniómetro;

- 5) error en las temperaturas y tiempos de envejecimiento;
- 6) error debido a la irreproducibilidad de las condiciones de templado

III.3.1.1 EL ERROR ESTADISTICO DE CONTAJE

De los distintos errores que pueden afectar a los contajes (4)(5), solo consideraremos el estadístico ya que diversas verificaciones acerca de los efectos de tiempo muerto y estabilidad del contador nos mostraron que en nuestras condiciones de trabajo no jugaban ningún rol, o podían evitarse a condición de reemplazar con frecuencia los contadores usados por uno nuevo.

Si se supone que el número de cuentas fluctúa al azar en el tiempo, el error más probable que se comete al contar N cuentas es: (4)(5).

$$e = 0,675\sqrt{N} \dots\dots\dots(III.4)$$

mientras que el error relativo vale:

$$\epsilon = \frac{0,675}{\sqrt{N}} \dots\dots\dots(III.5)$$

Estas expresiones deben modificarse si se desea calcular el error que afecta a una medida que es diferencia entre dos contajes, como es el caso de una medida en presencia de un contaje de fondo que debe descontarse. Si llamamos e_T al error más probable que afecta al número total de cuentas medido y e_b el que afecta al número de cuentas correspondientes al fondo, se encuentra que el error más probable de la medida neta es

$$e_n = \sqrt{e_T^2 + e_b^2} \dots\dots\dots(III.6)$$

En este caso, el error relativo porcentual depende de la relación entre el número total de cuentas medido y el número de cuentas a descontar:

$$100\epsilon = \frac{67,5}{R-1} \sqrt{\frac{R(R+1)}{N_T}} \dots\dots\dots(III.7)$$

el cual puede escribirse, además, en función de N, número total de cuentas, y b, número de cuentas correspondiente al fondo, en la forma:

$$100 = 67,5 \sqrt{(N + b)/(N - b)} \dots\dots(III.8)$$

De (III.8) resulta claro que el error relativo será tanto más grande cuanto más semejante sean el número de cuentas a descontar, y el número total de cuentas

Para aplicar estas fórmulas, observemos que en una experiencia de difusión central, se descuenta al número total de cuentas medido para un dado valor de s, el número de cuentas parásitas multiplicado por la transmisión de la muestra, y el fondo, para obtener la difusión neta por la muestra. (ver II.4.3). El número total de cuentas, N, medido en un dado valor de s será entonces:

$$N = M + (P - b)T + b \dots\dots\dots(III.9)$$

donde M representa el número de cuentas correspondiente a la difusión por la muestra, P el número de cuentas debido a la difusión parasitaria y b el número de cuentas debido al fondo. (III.9) puede escribirse:

$$M = N - PT + b(T - 1) \dots\dots\dots(III.10)$$

De acuerdo a (III.6) el error probable que afecta a M será:

$$e_M = \sqrt{e_N^2 + e_{PT}^2 + e_{bT}^2} \dots\dots\dots(III.11)$$

donde e_N , e_{PT} , y e_{bT} representa los errores probables correspondientes a cada uno de los sumandos de (III.11). e_N viene dado por (III.4) mientras que los otros valen:

$$e_{PT} = Pe_T + Te_p \dots\dots\dots(III.12)$$

$$e_{bT} = be_T + (T - 1)e_b \dots\dots\dots(III.13)$$

e_b y e_p se calculan por (III.4) y (III.6), respectivamente. Queda por calcular e_T , lo cual se hace fácilmente recordando lo que significa T:

$$T = n_M/n_o \dots\dots\dots(III.14)$$

donde n_M es el número de cuentas determinado en el haz primario cuando éste atraviesa la muestra y n_o es lo mismo pero sin la muestra interpuesta. En estas condiciones, el error e_T vale:

$$e_T = (1/n_o)e_{n_M} - (n_1/n_o^2) e_{n_o} \dots\dots (III.15)$$

Cuadrando (III.12) y (III.13), e introduciendo en (III.11) se obtiene:

$$e_M = \sqrt{e_N^2 + (P^2 + b^2)e_T^2 + T^2e_p^2 + (T - 1)^2e_b^2 + 2e_T [(PTe_p + b(T - 1)e_b]} \dots(III.16)$$

e_T es muy pequeño comparado con las otras cantidades; no cometemos, pues un error sensible despreciando los términos en e_T y e_T^2 , con lo cual (III.16) se transforma en:

$$e_M = \sqrt{e_N^2 + T^2e_p^2 + (T - 1)^2e_b^2} \dots\dots\dots(III.17)$$

Reemplazando los valores de e_N, e_b y e_p

$$e_M = 0,675 \sqrt{N + T^2(P - b) + b(T - 1)^2} \dots\dots\dots(III.18)$$

En general, si P no es excesivamente pequeño, b puede despreciarse sin error sensible, con lo cual

$$e_M = 0,675 \sqrt{N + T^2P} \dots\dots\dots(III.19)$$

El error relativo porcentual será pues:

$$100\epsilon_M = 67,5 \sqrt{(N + T^2P)/(N - [T(P - b) + b])} \dots\dots(III.20)$$

En (III.20) hemos considerado nuevamente el fondo b pues si bien puede desprejarse frente a P, puede ser importante frente a l producto TP .

Con la ayuda de (III.20) vamos a calcular el error para una curva de difusión típica en tres puntos diferentes: uno próximo al origen en el que la difusión parásita es importante; otro intermedio en el que la difusión por la muestra es muy grande comparada con la difusión parásita; y finalmente uno en la cola de la curva en donde la difusión por la muestra es muy débil y por lo tanto la difusión parásita vuelve a jugar un rol importante.

1) Punto próximo al origen: $s = 0,20 \times 10^{-2}$

N = 10.000
 P = 20.500
 T = 0,53; $T^2 = 0,11$
 PT = 6.675; $PT^2 = 2.255$
 b = 145

$$100\epsilon_M = 2,3$$

2) Punto intermedio: $s = 1,1 \times 10^{-2}$

N = 10.000
 P = 1.100
 T = 0,53 ; $T^2 = 0,11$
 PT = 363 ; $PT^2 = 121$
 b = 45

$$100\epsilon_M = 0,7$$

3) Punto en la cola de la curva: $s = 6,0 \times 10^{-2}$

N = 10.000
 P = 4.900
 T = 0,33 ; $T^2 = 0,11$
 PT = 1.600; $PT^2 = 540$
 b = 900

$$100\epsilon_M = 0,9$$

Vemos pues, que aún en los casos más desfavorables el error no alcanza al 3%.

Para calcular rápidamente el error de cada punto hemos usado el gráfico de la función (III.7) que se reproduce en el libro

de Klug y Alexander (4), pág.273, adoptando como R la relación N/PT, lo cual nos conduce a una cota máxima del error .

En conclusión: no todos los puntos de la curva de difusión están afectados del mismo error, ya que el error de cada punto depende de la difusión por la muestra y la difusión parásita. Los puntos más precisos son aquellos en que la difusión parásita es mucho menor que la difusión por la muestra. En ningún caso, sin embargo, el error de cada punto llega al 3% y este valor puede considerarse realmente como el correspondiente al caso más desfavorable. Cabe tener presente, no obstante, que la estabilidad de todo el sistema ha sido evaluada (II.4.1 , punto 3) en 1,6%, por lo tanto éste será el mínimo valor del error.

III.3.1.2.- ERROR EN LA MEDIDA ABSOLUTA

III.3.1.2.1.- Error en la Medida de la Energía Transportada por el haz primario.

El error en la medida del haz primario proviene de las condiciones de estabilidad del sistema y de los errores cometidos en el calibrado de los filtros. El error cometido al calibrar cada filtro es del orden de 1% (II.4.1., punto 5), se usaron en las medidas 4 filtros cuyos errores deben sumarse al error debido a la estabilidad del equipo. La energía transportada por el haz primario, se conocerá, pues con un error menor que el 6%. El error estadístico puede despreciarse ya que el número de cuentas que se totalizan al medir la energía del haz primario es muy grande.

III.3.1.2.2.- Error en la medida del Espesor de la muestra

La medida del espesor de la muestra es un problema delicado y la estimación del correspondiente error difícil.

Ya dijimos que las muestras son láminas delgadas cuyo espesor no sobrepasa 0.1mm. Quiere decir que para obtener un error del 1% debería medirse el espesor con una precisión de 1 . Esto es imposible aún disponiendo de un instrumento de medida de gran precisión. En efecto, ya se ha dicho que las muestras sufren deformaciones en el curso

del templado y posterior manipuleo bajo nitrógeno líquido. Las irregularidades en el espesor son así considerables y la medida mediante un Palmer, por preciso que éste sea, estaría afectada de errores muy importantes.

Hemos preferido medir los espesores midiendo la transmisión de los rayos X por la muestra en base a la ley de Lambert-Beer:

$$T = (I/I_0) = e^{-\mu x}$$

μ se calcula rápidamente conociendo los coeficientes de absorción de los componentes de las aleaciones y las respectivas composiciones centesimales (6), y T puede conocerse con un error del orden del 2%. Lo difícil es determinar el error con que puede conocerse x, ya que no sabemos exactamente el error que afecta a los coeficientes de absorción de los componentes, que se extraen de tablas. Suele decirse que el error que afecta los coeficientes de absorción es del orden del 2% (sin que tengamos acerca de este valor ninguna seguridad). Si es así, y puede además afirmarse que las composiciones son conocidas al 1%, el error en el espesor puede estimarse en el orden del 4%.

Este valor, agregado al error proveniente de la medida de la energía del haz primario, hace un error total del orden del 10% en la medida absoluta.

Debemos tener presente que existen además otros errores que afectan a la medida absoluta. Ellos están originados en las medidas de la distancia muestra-plano de observación y del ancho s_h (ecuación II.45) de la ranura s_3 (figura 11.3). La primera cantidad puede determinarse con un error del orden del 10/100 y no la tomaremos en cuenta. El ancho de la ranura, en cambio, determinado mediante un micrómetro óptico muestra apartamientos del orden de 5% con respecto a lo que registra el tambor graduado de la ranura.

Vemos pues, que el error en la medida absoluta es extremadamente grande por más precauciones que se tomen. Viendo el problema tal cual es nos resulta particularmente llamativo que algunos autores (7) clamen una precisión del 5% en sus medidas, sobre todo teniendo presente que éstas fueron efectuadas por métodos bastante más indirectos que el nuestro.

III.3.1.3.- ERROR ANGULAR DEL GONIOMETRO


Este error es de muy difícil estimación, pero, afortunadamente no afecta mayormente las medidas en las regiones que nos interesan.

A ángulos muy pequeños ($20 < 30^\circ$), la difusión parásita varía muy rápidamente con el ángulo de difusión, al existir, naturalmente, un error de reproducibilidad en la posición angular del goniómetro -por pequeño que éste sea- este repercute fuertemente en la reproducibilidad de las intensidades medidas. Así la intensidad descontada a la curva de difusión por la muestra, puede no corresponder a la difusión parásita que se ha medido previamente sin muestra. Este error afecta, pues, fuertemente a las medidas a ángulos pequeños.

Como veremos más adelante, nosotros medimos el radio de las zonas GP de la parte lineal del gráfico de Guinier, la cual se presenta a ángulos relativamente grandes. A ángulos grandes la reproducibilidad angular del goniómetro no juega ningún rol importante ya que la difusión parásita varía muy lentamente.

Por otra parte, estamos interesados en calcular la integral $\int s j_n(s) ds$. En esta integral tampoco intervienen de manera importante los valores de la intensidad a ángulos pequeños ya que el núcleo s hace que los valores del integrando correspondientes a ángulos chicos "pesen poco" en el valor total de la integral.

III.3.1.4.- ERROR EN LAS TEMPERATURAS Y TIEMPOS DE ENVEJECIMIENTO

Para los envejecimientos nosotros hemos empleado el dispositivo , el cual, pese a su flexibilidad en los cambios de temperatura no efectúa dichos cambios de manera instantánea. Así para pasar de -150°C a -45°C , se requieren tiempos que superan los 2 minutos. Por lo tanto, la determinación de los tiempos de envejecimientos tiene una incerteza de ese orden. Esto es muy importante en las primeras etapas de evolución de las aleaciones ya que éstas varían muy rápidamente su estructura. Se verá en los capítulos que siguen cómo esa incerteza afecta la precisión de las curvas de envejecimiento.

Por estos inconvenientes se pensó efectuar los envejecimientos en baños refrigerantes. Pero este método no da re-

sultado. En efecto la transferencia de la muestra a los baños quita toda precisión a los tiempos de envejecimiento. Por otra parte -y esto es muy grave- la condensación del baño sobre la muestra cuando ésta se transfiere al nitrógeno líquido ocasionaría serias molestias que terminarían con el deterioro de la misma por el continuo trabajado al remover los cristales condensados.

Los largos tiempos de envejecimiento no se ven, naturalmente, afectados por este error.

La constancia de la temperatura obtenida con el dispositivo \uparrow ha resultado ser perfectamente adecuada.

III.3.1.5 . ERROR DEBIDO A LA IRREPRODUCIBILIDAD DE LAS CONDICIONES DE TEMPLADO

Ya nos hemos referido a este aspecto en III.1 y poco queda por agregar acá. Baste decir que una misma muestra templada en idénticas condiciones muestra valores de la cantidad $2\pi \int s j_n(s) ds$ y del radio de las zonas medidos por la porción lineal del gráfico de Guinier que pueden diferir en más de un 10% entre sí.

III.3.2.-ERRORES ESTRUCTURALES

Este error proviene de la aplicación de la ley de Guinier para determinar el radio de las zonas sin saber el grado de correlación que existe entre las mismas. Ya hemos visto (II.1.3.2) que la ley de Guinier es solo aplicable cuando las partículas se encuentran infinitamente alejadas, es decir cuando ellas no ejercen ningún tipo de influencia entre sí.

El método corrientemente usado para corregir los efectos de las correlaciones cuando estas no son muy fuertes, es decir las medidas a concentraciones diferentes y extrapolación a concentración nula (II.1.3.2 3), no es evidentemente aplicable al caso de las zonas GP.

Como se verá en los capítulos siguientes los gráficos de Guinier presentan una buena porción recta de los cuales es posible calcular el radio de giro y, eventualmente, la ordenada al origen. Pero no debemos olvidar que esta porción lineal puede estar exagerada.

por el punto de inflexión que presenta la curva de difusión, como ya lo hemos discutido en II.1.3.2.3. Por esta razón los valores del radio de las zonas obtenidos por la ley de Guinier deben tomarse solo como un orden de magnitud

Por las mismas razones, no hemos sacado ninguna conclusión de la ordenada al origen del gráfico de Guinier pese a que nuestras intensidades están medidas en escala absoluta. Por lo mismo, tampoco hemos aplicado una segunda aproximación en el cálculo de los radios (8)

Las otras leyes que aplicaremos en nuestras experiencias no se sienten afectadas por este tipo de error. En efecto, las integrales $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$ que permiten determinar las densidades electrónicas mediante la ecuación (II 5) están relacionadas con el valor de la función $p(r)$ en el origen y ninguna suposición se hizo acerca de si existen o no correlaciones entre las partículas que constituyen la heterogeneidad. Tampoco son afectados por las correlaciones los parámetros que pueden derivarse de la aplicación de la ley de Porod (II.1.3.1). Si pueden aplicarse simultáneamente la ley de Guinier y la ley de Porod, esta última permite efectuar un control de los radios calculados por la primera. En efecto, sabemos que los radios determinados por la ley de Guinier son un promedio que favorece a las partículas más grandes mientras que la ley de Porod permite determinar radios que son un promedio lineal de los radios existentes en la muestra. Por lo tanto, los valores hallados por la ley de Porod deben ser siempre más pequeños que los hallados por la ley de Guinier. Esto se verifica siempre en nuestros resultados, como lo veremos más adelante. Lo cual nos deja suponer que los radios determinados por la ley de Guinier constituyen una buena aproximación

REFERENCIAS

- (1) Mondiez, M. , Physique Industrielle, Gauthier-Villars, Paris, 1958
- (2) Steward, E.G., en X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials
The Institut of Physics, Londres, 1955
- (3) Perret, R., Tesis , Universidad de Paris, 1963
- (4) Klug, H.P., Alexander, L., X-Ray Diffraction Procedures
Wiley, New York, 1954
- (5) Arndt, U.W., en X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials
The Institut of Physics, Londres, 1955
- (6) Guinier, A., Théorie et Technique de la Radiocristallographie
Dunod, Paris, 1964 (3a.edición)
- (7) Gerold, V Physica Status Solidi 1, 37, 1961
- (8) Luzzati , V., Acta Cryst. 10,136, (1957)
Luzzati, V., id. 11,843, (1958)

CAPITULO IV

EXPERIENCIAS PRELIMINARES

El objeto de las experiencias detalladas en presente capítulo fue, por un lado, delimitar más claramente el problema y decidir futuras líneas de estudio cuantitativo y, por otro lado, determinar los rangos de temperatura en que convenia trabajar y saber hasta dónde el dispositivo experimental respondia a las exigencias del problema planteado.

IV.1 - EXPERIENCIAS A LA TEMPERATURA AMBIENTE

Se estudiaron dos aleaciones, una de aluminio conteniendo 20% de plata y otra de aluminio conteniendo 10 % de zinc. Ambas fueron homogeneizadas a 500°C y templadas en agua a la temperatura ambiente. Después de este tratamiento se dejaron al ambiente durante 20 días, después de los cuales, toda evolución de las aleaciones puede considerarse que ha cesado.

Se midió la curva de difusión central por cada aleación, la cual es de la bien conocida forma "en anillo". Estas curvas se encuentran ampliamente ilustradas en la literatura y no vale la pena reproducirlas aquí. Ellas son muy semejantes en las dos aleaciones.

Como lo mostraron numerosas experiencias anteriores a las nuestras (cf Capítulo I), la distribución de densidades es isotrópica en el plano de observación y, además, es la misma para un monocristal y un policristal. Esto implica que la distribución de heterogeneidades en la matriz es isotrópica; de esto a su vez puede deducirse que las zonas de heterogeneidad son "globulares", e = decir tienen una forma geométrica tal que ninguna dimensión de dichas zonas

(#) En lo sucesivo, cada vez que se mencionen concentraciones, significará -salvo mención contraria- concentraciones en peso.

es despreciable frente a las otras. Si las heterogeneidades se tuvieran, por ejemplo, forma de plaquitas (caso de las zonas GP en las aleaciones aluminio-cobre), estas se formarían según ciertas direcciones cristalográficas (ver capítulo I), la isotropía en la distribución desaparecería y en consecuencia desaparecería la isotropía de las intensidades difundidas. Por lo tanto, puede suponerse sin arbitrariedad que las zonas GP en las aleaciones consideradas son globulares y se encuentran isotrópicamente distribuidas en la matriz.

Si se desean precisiones mayores en cuanto a la estructura de las zonas es necesario hacer hipótesis más restrictivas y arbitrarias que definen un cierto modelo. Podemos, sin embargo, analizar más cuidadosamente las curvas de difusión dejando que la experiencia entregue alguna información adicional sin aceptar a priori ningún modelo. Así, con este criterio, hemos buscado ver si las zonas responden a un modelo a dos densidades electrónicas (II.1.3.1.).

Siguiendo a Luzzati, Witz y Niccolai (1) hemos representado la función $s^3 j_n(s)$ en función de s^3 . Los citados autores se servían de este gráfico para estudiar macromoléculas en solución. Nosotros lo hemos aplicado al caso de las aleaciones que nos interesan. En virtud de la ley de Porod (ecuación II.6) o su forma modificada por el error de colimación (ecuación II.36), este gráfico, para partículas globulares que satisfagan al modelo a dos densidades electrónicas debe ser una recta paralela al eje de abscisas s^3 , para valores de s suficientemente grandes (en realidad se observan ondulaciones alrededor de un valor medio. No hay que olvidar que la ley de Porod es una ley asintótica con términos sinusoidales que se amortiguan a medida que s crece).

Los resultados para las dos aleaciones estudiadas se muestran en la figura (IV.1). Vemos que la analogía en la curva de difusión para las dos muestras no es tal frente a este análisis: la ley de Porod se satisface para la aleación AlAg-AlZn pero no para la AlAg. Esto quiere decir que las zonas en el AlZn pueden interpretarse como dominios globulares de composición uniforme con una superficie neta de separación con la matriz, la cual es de composición uniforme también. Esta interpretación, sin embargo, no es única. Si las zonas tuvieran, en efecto, una distribución radial de densidad electrónica

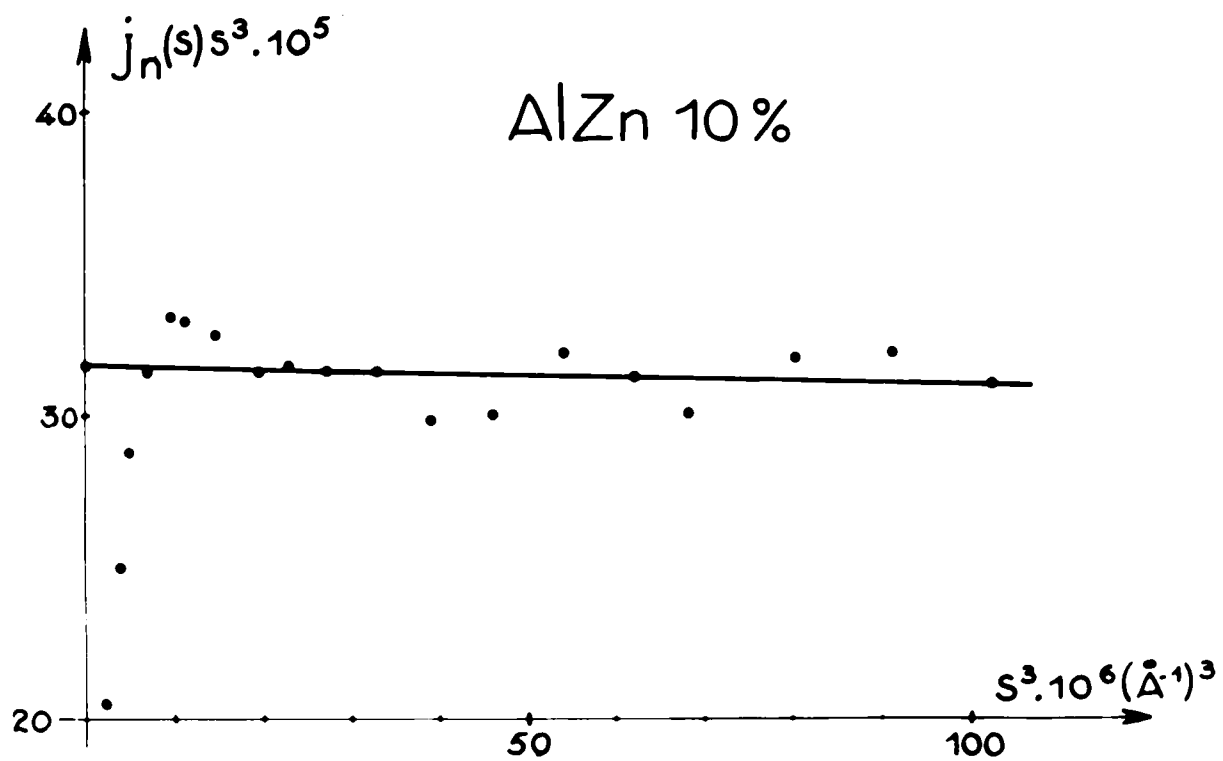


Figura IV.1a

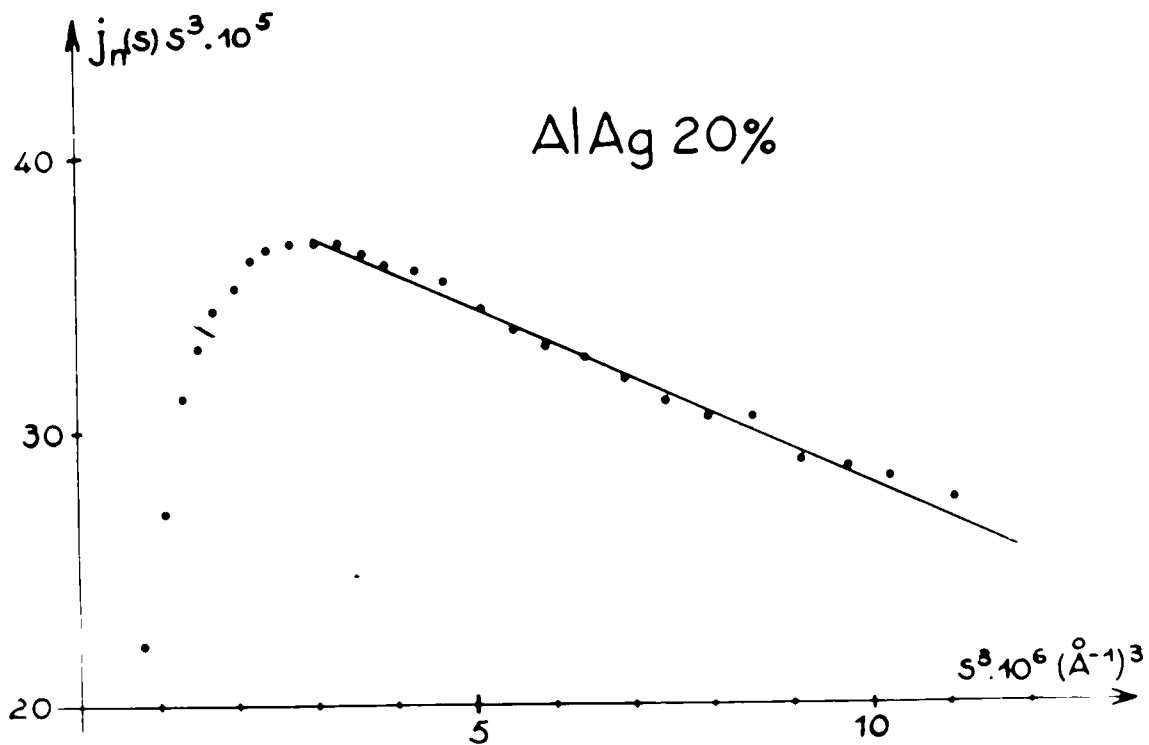


Figura IV.1b

en forma de escalón, como en el caso del modelo de Walker y Guinier (capítulo I), el gráfico $s^3 j_n(s)$ en función de s^3 tendría el mismo aspecto: el núcleo de las zonas sería responsable de la porción lineal de ese gráfico si su composición fuera uniforme y sus límites con la corona exterior fueran netos. No es pues, posible, con este análisis favorecer al modelo de Walker y Guinier o al modelo primitivo de Guinier.

En el caso de la aleación AlAg, la experiencia es más determinante: las zonas no responden a un modelo a dos densidades ni al modelo de Walker y Guinier. Pensamos que el origen del efecto observado en esta aleación se halla en el ordenamiento de corto alcance de los átomos dentro, de las zonas GP. Como consecuencia de este ordenamiento, la densidad electrónica dentro de las zonas no es constante y por lo tanto no hay razón para que respondan al modelo a dos densidades.

Guinier (2), desde sus primeros trabajos pensó en la existencia de este ordenamiento para explicar ciertos dominios de difusión que había observado en los diagramas de difracción de rayos X por un monocristal de aluminio-plata, los cuales presentaban una gran analogía con los dominios de difusión de superestructura que se observan en la aleación Cu_3Au parcialmente ordenada. Esto ha sido confirmado recientemente por otros autores (3) y también se ha dado una explicación termodinámica. Hillert (4), admitiendo una energía de interacción entre los átomos dependiente de la concentración, pudo justificar en ciertos sistemas de aleaciones una tendencia al ordenamiento o una tendencia a la segregación según el rango de composiciones considerado. Así predijo que en la aleación AlAg ambos fenómenos se presentan simultáneamente: dominios de segregación -las zonas- y dentro de ellos orden de corto alcance. Al mismo tiempo, Hillert mostró que este fenómeno no debe esperarse en la aleación AlZn. Estos resultados a los que Hillert llega por consideraciones termodinámicas parecen ser bien confirmados por la experiencia: los dominios de superestructura se observan en AlAg pero no en AlZn. Nosotros encontramos ahora que las zonas en el aluminio-zinc tienen una composición suficientemente uniforme como para que se satisfaga el modelo a dos densidades electrónicas. Por el contrario, dicho modelo no se satisface en el aluminio-plata.

Todos estos hechos nos llevan a suponer que las zonas en el AlAg son mucho más complejas que lo previsto por los modelos propuestos hasta la actualidad. En realidad, estos modelos constituirían una primera aproximación en la que las zonas se consideran globalmente. Sin embargo, el conocimiento completo de la estructura exige determinar la distribución atómica íntima de las zonas. Lamentablemente, la difusión central no permite alcanzar una resolución adecuada a este problema. Se requerirían experiencias más complejas para determinar cuantitativamente la distribución de intensidades en los dominios difusos de superestructura y, a partir de ellos, calcular los parámetros de orden de corto alcance (5).

IV.2.- EXPERIENCIAS A BAJAS TEMPERATURAS

Estas experiencias se realizaron sobre las mismas aleaciones a las que nos hemos referido en el párrafo anterior.

La muestra de AlAg se homogeneizó a 500°C y la de AlZn a 400°C. Ambas se templaron en la manera descrita en III.1 y se efectuaron las medidas de difusión central con la cámara descrita en primer término en III.2, acoplada al dispositivo de difusión que se describió en II.4.

La figura IV.1 muestra las curvas de difusión determinadas para la aleación AlZn, mientras que la figura IV.2 muestra las correspondientes al AlAg. En el primer caso se ve que la aleación fué retenida en un estado de homogeneidad tal que no se producen intensidades medibles. Con sucesivos envejecimientos se produce una evolución y la intensidad se hace observable. Es interesante notar que, desde la aparición de la difusión, la curva adopta la forma "en anillo".

La aleación AlAg no ha podido ser retenida en un estado de homogeneidad equivalente al AlZn, y la evolución durante el envejecimiento isoterma a -40°C es mucho más lento que en aquella aleación. Para ver la variación de las curvas de difusión sin tener que esperar para ésto tiempos excesivamente largos, en lugar de observar variaciones isotermas, hemos observado variaciones isocronas.

De estas experiencias ninguna conclusión determinante puede sacarse. Simplemente fueron realizadas para establecer si las performances de todo el sistema experimental eran suficientes como para observar las intensidades difundidas desde las primeras etapas de evolución y sus respectivas variaciones.

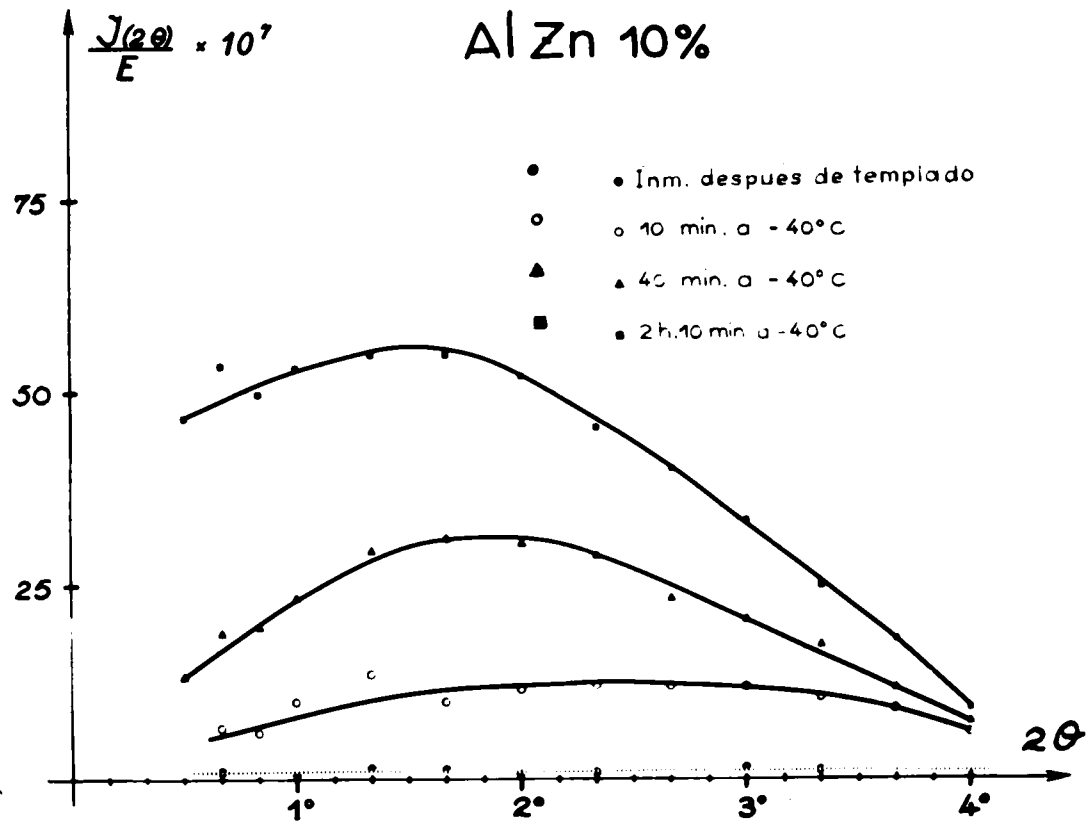


Figura IV.2a

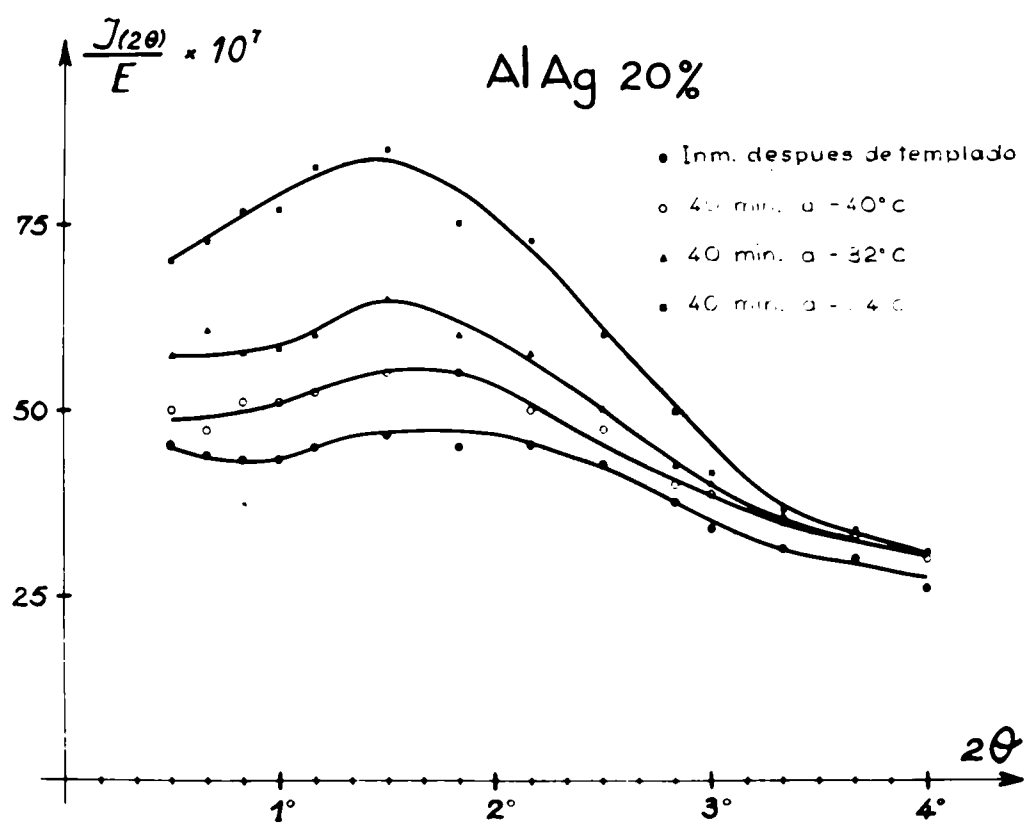


Figura IV.2b

Lo más inmediato que puede decirse, sin embargo, es que las intensidades difundidas en el curso del envejecimiento aumentan debido a un crecimiento de las zonas como lo muestra el continuo incremento de la pendiente de las curvas después del máximo. Nada podemos decir en cambio con respecto al máximo: éste puede ser debido tanto al modelo primitivo de Guinier como al modelo WG. En el primer caso, se puede asociar groseramente a dicho máximo una distancia frecuentemente realizada entre las zonas (II 1.3.2.3.) que varía en función inversa a la posición angular del máximo. Si esto es cierto, la distancia entre zonas aumenta en el curso del envejecimiento y así las zonas crecerían unas a expensas de otras.

Si las zonas satisficieran al modelo de WG el desplazamiento del máximo de la curva podría explicarse en base a las variaciones de las amplitudes difundidas por el núcleo enriquecido y la corona empobrecida (cf. Capítulo I). Vemos pues, la ambigüedad de interpretación.

Queremos discutir ahora la notable diferencia entre el estado retenido por templado en las dos aleaciones. Debemos tener en cuenta, primeramente, que existe un efecto que podríamos llamar de concentración: la concentración de soluto es doble en el AlAg con respecto al AlZn, en consecuencia el camino que debe recorrer un átomo de plata para encontrar otro átomo similar es inferior al que debe recorrer un átomo de zinc. Por lo tanto, en el breve tiempo que dura el templado será más importante la segregación en el AlAg que en el AlZn. Este efecto de concentración se observa muy bien en aleaciones AlZn de distintas composiciones, como lo veremos en el capítulo próximo. Como medida grosera de este efecto podemos tomar el cociente entre las intensidades del máximo en el caso del AlAg y AlZn desde que la difusión por este último se hace observable. Este cociente es 4. Si lo calculamos para las intensidades difundidas en condiciones análogas por una aleación al 20% de zinc, con respecto a la de 10% de zinc, dicho cociente es inferior a 2 (ver curvas de fig. II). El efecto de concentración no alcanza pues a explicar por sí solo la diferencia entre los estados retenidos por templado.

Para explicar esa diferencia es posible pensar también en un efecto que puede llamarse de contraste originado en que la diferencia entre las densidades electrónicas del zinc y el aluminio es menor que entre la plata y el aluminio. Debido a esto, un estado de segregación equivalente en las dos aleaciones conduciría a intensidades difundidas mayores en el AlAg. Lo que cuenta en el contraste es la diferencia de densidades electrónicas dentro y fuera de las zonas y de éstas nada conocemos por el momento. Podemos pensar, sin embargo que serán inferiores a las correspondientes a los respectivos precipitados de equilibrio los cuales son zinc puro en AlZn y Al₂Ag en AlAg. Por lo tanto, es lógico pensar que el contraste será mayor en AlZn que en AlAg. Quiere decir que el efecto de contraste tampoco permite explicar la diferencia entre los estados retenidos por templado en las dos aleaciones.

Una explicación valedera puede encontrarse si se admiten los resultados de Baur y Gerold (6). Como lo dijimos en el capítulo introductorio, Gerold y su grupo suponen que la segregación de los átomos solutos a las zonas está gobernada por un gap metastable de miscibilidad. De acuerdo a las determinaciones por ellos realizadas de los límites del gap, para una dada concentración, éstos se alcanzan a temperaturas mucho más elevadas para el AlAg que para el AlZn. Al alcanzar por lo tanto dichos límites los átomos de plata serán mucho más móviles que los de zinc. Esto justificaría el hecho que, cuando la evolución no es notable para el AlZn es importante -a igualdad de condiciones para el AlAg.

IV.3 -CONCLUSIONES

Como ya lo dijimos, esta serie de experiencias revisite el caracter de preliminar y no conducen a demasiadas conclusiones concretas. Existen, sin embargo, dos puntos que merecen destacarse:

- 1) Las zonas en el AlAg presentan una estructura compleja que no estamos en condiciones de precisar mediante estudios por difusión central. Las zonas en el AlZn, en cambio, responden muy bien a un modelo dos densidades electrónicas o bien a una distribución de densidad electrónica en forma de escalón;

- 2) En el caso de la aleación AlZn es posible obtener por templado un estado de homogeneidad conveniente para estudiar la formación de las zonas desde sus primeras etapas. En el AlAg, por el contrario, existe una segregación muy importante que se produce durante el templado mismo.

Estos hechos hacen que resulten mucho más favorable para un estudio cuantitativo sistemático el AlZn que el AlAg. Las posibilidades de modelos estructurales están mucho mejor delimitadas en el primer caso que en el segundo. Por otra parte, la imposibilidad de retener el AlAg en un estado de homogeneidad conveniente hacen inciertas las observaciones en las primeras etapas de formación de las zonas. Hemos preferido, en consecuencia, abocarnos al estudio cuantitativo de las aleaciones AlZn, dejando la aleación AlAg como fuente de nuevas investigaciones.

REFERENCIAS

- (1) Luzzati V ,Witz,J.,Nicolaiieff,A., J Mol Biol. 3,367 (1961)
- (2) Guinier,A., J Phys.Rad 8 124 (1942)
- (3) Gerold,V.,Auer,H ,Merz,W., 12a.Conferencia Anual sobre las Aplicaciones de los Rayos X (1963)
- (4) Hillert,M ,Coloquio Internacional sobre las Soluciones Sólidas Metálicas, Orsay (1962) , J.Phys Rad.23,835,(1962)
- (5) Guinier, A., Théorie et Technique de la Radiocristallographie Dunod, Paris, 1964 (3a.edición)
- (6) Baur, R., Gerold,V., Acta Met. 10, 637, (1962)
Baur, R., Gerold,V., Z.Metllkde. 52, 671, (1962)

CAPITULO V

ESTUDIO CUANTITATIVO DE ALEACIONES ALUMINIO-ZINC I.

ESTRUCTURA DE LA PRE-PRECIPITACION

En el presente capítulo vamos a ocuparnos de la estructura atómica del estado de pre-precipitación tratándose de la estructura de las zonas de Guinier-Preston que lo caracterizan desde las primeras etapas de su formación.

Con este fin hemos estudiado tres aleaciones cuyas composiciones nominales fueron 10,20 y 30 % (las composiciones reales de acuerdo al análisis químico resultaron 9,7, 20,5, y 28,5%, porcentajes que corresponden a las composiciones atómicas 4,24, 9,62, y 14,1 %). Dichas aleaciones se prepararon a partir de aluminio y zinc que contenían 99,99% de metal puro (#). Con cada composición se prepararon las laminas de 35x16x0,1 que se requerían para los estudios de difusión central. Se homogeneizaron a 400°C y se templaron de la manera descrita en III.1, y se conservaron en nitrógeno líquido.

Las medidas se efectuaron con la cámara de difusión con ventanas de berilio que hemos descrito en III.2.2 adaptada al dispositivo de medida de difusión central (II.4). Se determinó en cada caso la curva de difusión cuando las muestras no habían sufrido ningún envejecimiento y después de envejecimientos sucesivos a -45°. Se ha elegido esta temperatura porque la evolución es suficientemente lenta como para poder "seguirla" experimentalmente pero, por otro lado, se lleva a cabo con una rapidez conveniente para que se alcancen estados finales en tiempos no excesivamente largos. La determinación

(#) Las aleaciones fueron especialmente preparadas por TREFILETAUX filial de TREFILERIES ET LAMINOIRS DU HAVRE quienes nos la suministraron gratuitamente. Agradecemos aquí esa atención.

de la curva de difusión central, sin embargo, se ha llevado a cabo en todos los casos a -150°C . Así las aleaciones no evolucionan en el curso de la medida.

V.1 - RESULTADOS EXPERIMENTALES

De las curvas de difusión medidas se ha determinado la función $j_n(s)$, (II.45), la cual se halla representada en las figuras V1a, b y c, para las tres aleaciones estudiadas en el curso del envejecimiento isoterma a -45°C

Confirmando los datos obtenidos en nuestras experiencias preliminares, se ve que la curva tiene la forma "en anillo" desde que la intensidad es observable. Se ve claramente que los valores de las intensidades medidos sobre las aleaciones sin envejecer son tanto mayores cuanto mayor es el contenido en zinc

A partir de las curvas experimentales hemos construido los gráficos $s^3 j_n(s)$ en función de s^3 . En todos los casos, salvo para la aleación al 30% sin envejecimiento, se obtiene, para s suficientemente grande un valor constante de $s^3 j_n(s)$. Las figuras V 2a, b, c, muestran algunos de estos gráficos

En cada caso hemos calculado la integral $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$, lo cual puede hacerse sin dificultades. En efecto, si se satisface que a partir de un cierto valor s_0 $s^3 j_n(s) = A = \text{constante}$;

$$2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds = 2\pi \int_0^{s_0} s j_n(s) ds + 2\pi \int_{s_0}^{\infty} s^{-2} ds$$

$$2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds = 2\pi \int_0^{s_0} s j_n(s) ds + \frac{2\pi A}{s_0}$$

El primer término se calcula fácilmente por la fórmula de Simpson: los valores desconocidos de $j_n(s)$, o poco precisos, para s muy pequeño no afectan mayormente el valor total de la integral debido al núcleo s que tiende a cero. La constante A se determina a partir de los gráficos de $s^3 j_n(s)$. En el caso de la aleación a 30% sin envejecer en que $s^3 j_n(s)$ no itnedtiende a ningpun valor constante, hemos determinado un valor aproximado de la integral usando un exponente del orden de 2,5 que hemos determinado por un gráfico logarítmico auxiliar.

La figura V 3 muestra la variación de la integral en función del tiempo de envejecimiento para las tres alea-

ciones. Es bien notorio que los valores de esa integral aumentan en función del tiempo hasta alcanzar un cierto estado estacionario. A este estado lo llamaremos en lo sucesivo estado de segregación límite o, simplemente, estado límite. Reservaremos en cambio el nombre de estado transitorio para las sucesivas etapas por las cuales pasan las aleaciones antes de alcanzar el estado límite.

Si se comparan las fig.V.1 con la V.3 se ve que aún cuando las aleaciones hayan alcanzado el estado límite, existen ligeras variaciones en las curvas de difusión. Algo cambia pues en la estructura pero la integral se mantiene constante.

Por último, hemos construido el gráfico de Guinier para cada curva experimental, alguno de los cuales se muestran en la figura V.4 a, b, c, a partir del cual se ha calculado el radio de giro de las zonas. Suponiendo a éstas esféricas y de densidad electrónica uniforme (como lo hace suponer los resultados de la figura V.2, que por otra parte hemos discutido en el capítulo IV), el radio de giro da directamente el radio de las zonas. La figura V.5 muestra el crecimiento de los radios en función del tiempo. Como ocurre con la integral del poder difusor, la variación del radio de zonas es rápida al principio de la evolución y mucho más lenta en etapas posteriores. La tabla V-1 resume los resultados obtenidos.

V.2 ANALISIS DE LOS RESULTADOS

De las cantidades determinadas experimentalmente, nos parece que es la integral $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$ la que requiere un análisis más cuidadoso. Es sobre esa cantidad que basaremos una buena parte de nuestros razonamientos y es también de ella que Gerold ha sacado sus principales conclusiones (cf. capítulo I). Sin embargo, para que nuestros resultados y los de Gerold sean comparables, debemos referirnos al mismo estado de las aleaciones. Nosotros admitiremos que cuando la integral ha alcanzado el valor estacionario que define el estado límite estamos en un estado de segregación análogo al estudiado por Gerold. Ambos estados están caracterizados por un valor constante de la integral en el curso del envejecimiento. Por lo tanto, en el estado límite nuestros resultados y los del citado autor serán directamente comparables.

Vamos a considerar separadamente las cantidades deter-

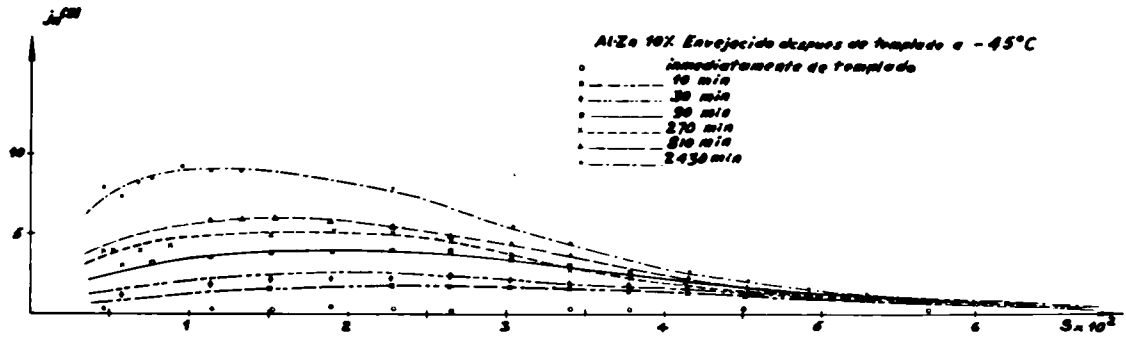


Figure V.1a

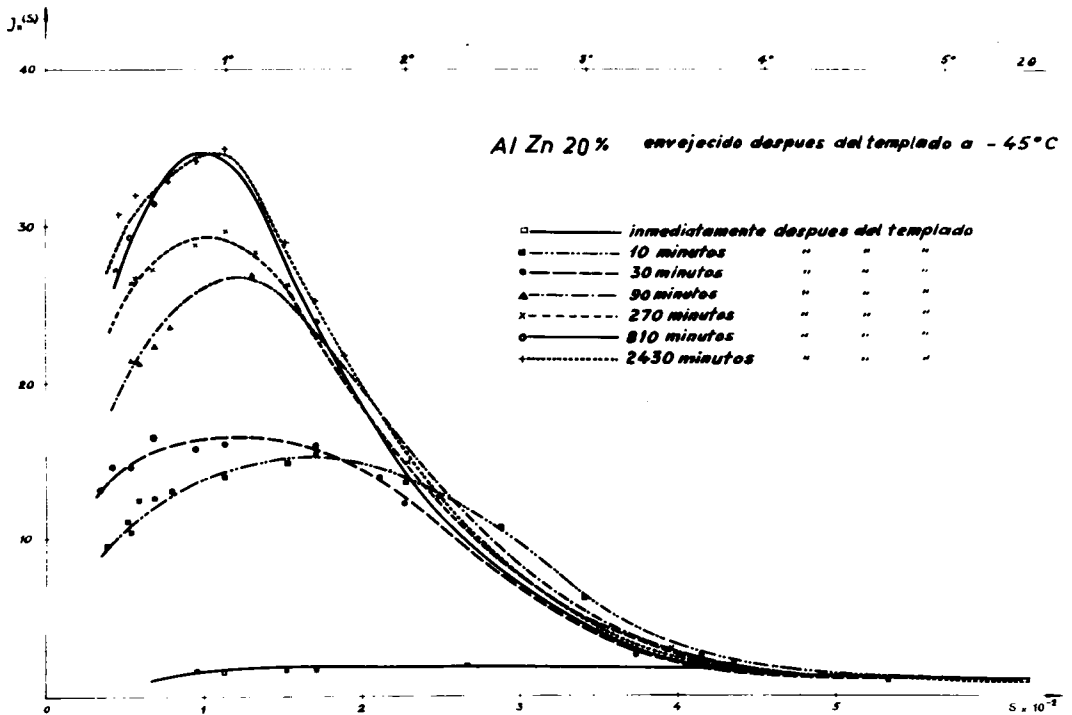


figura v-1b

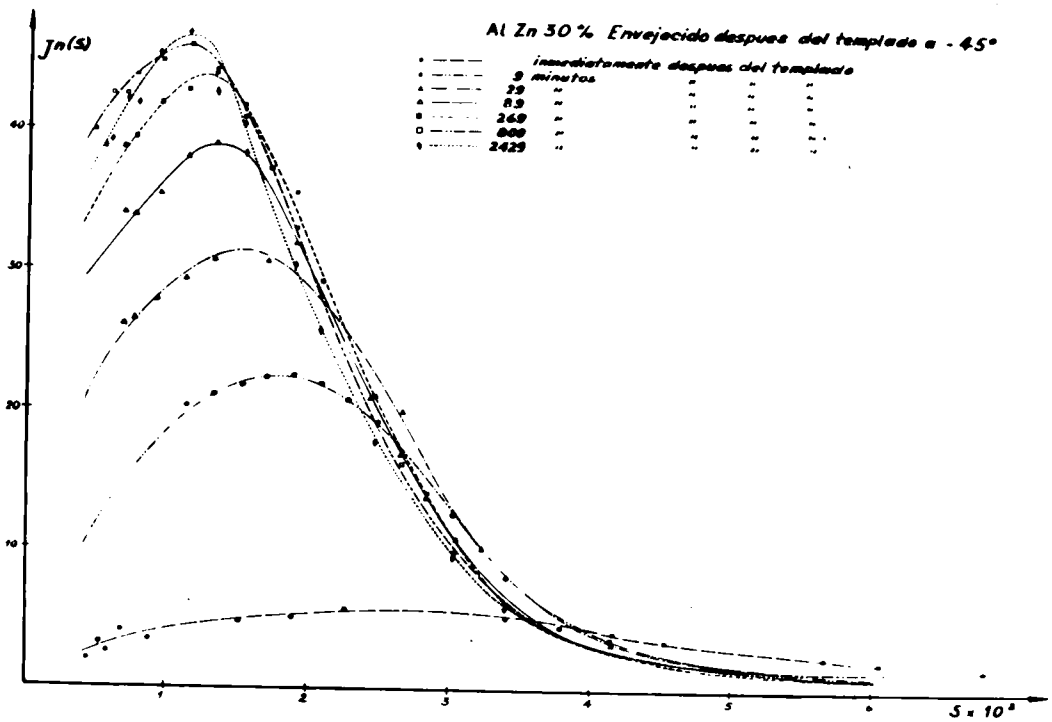


Figura V 1c

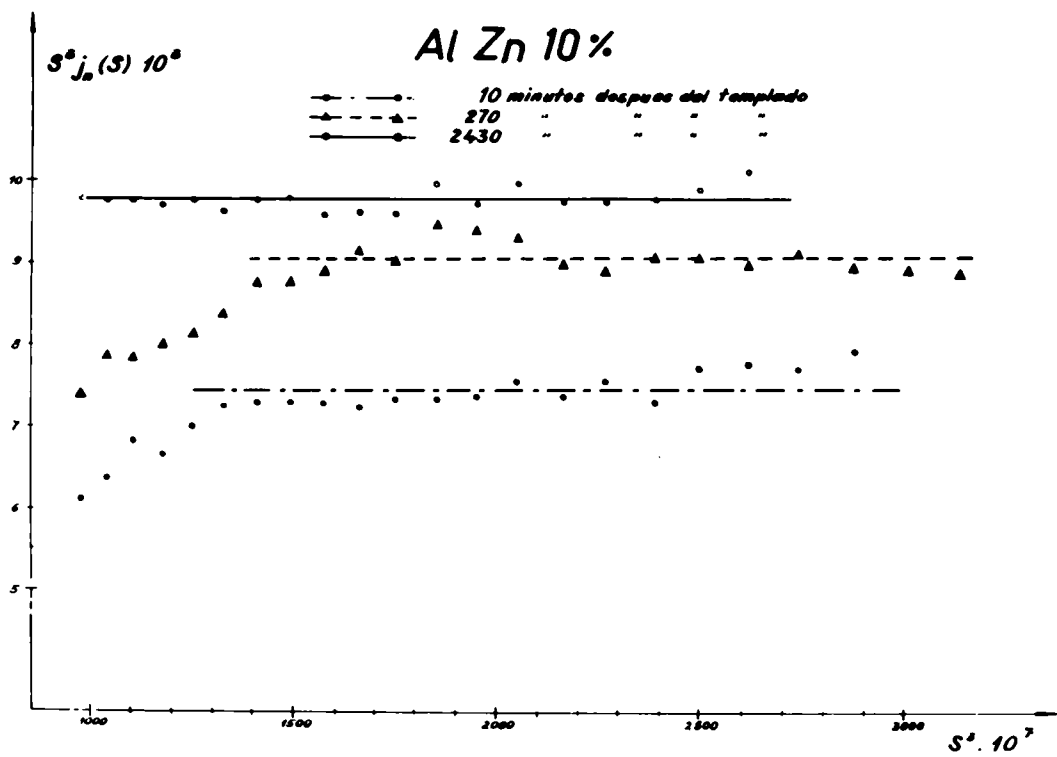


Figura V 2a

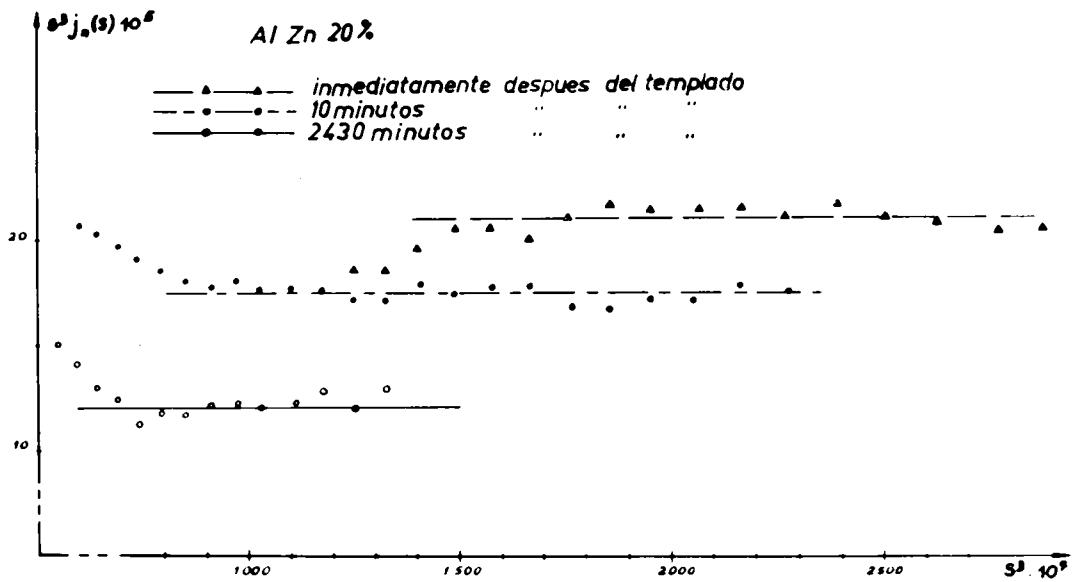


Figura 2b

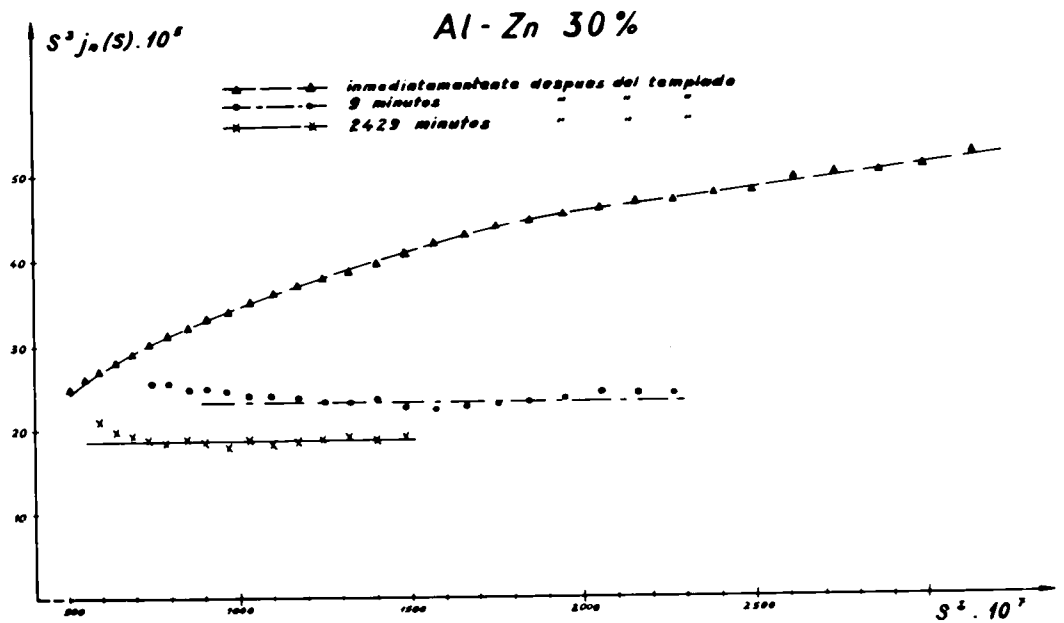


Figura 2c

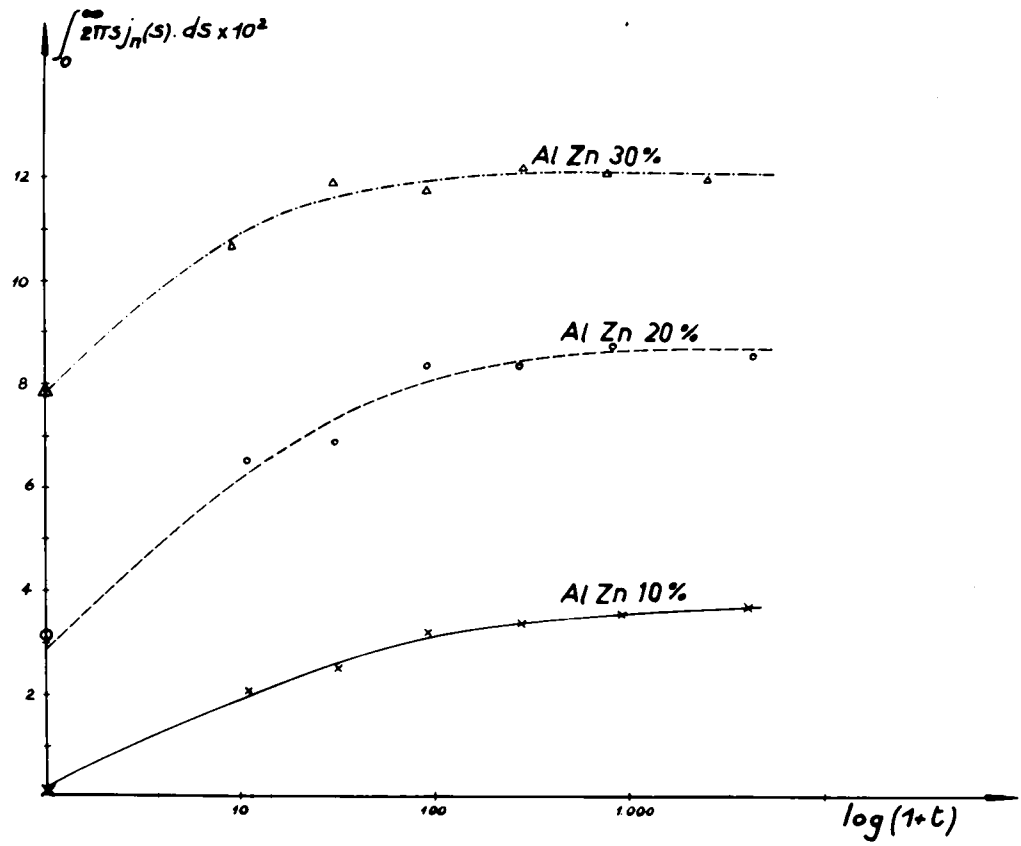
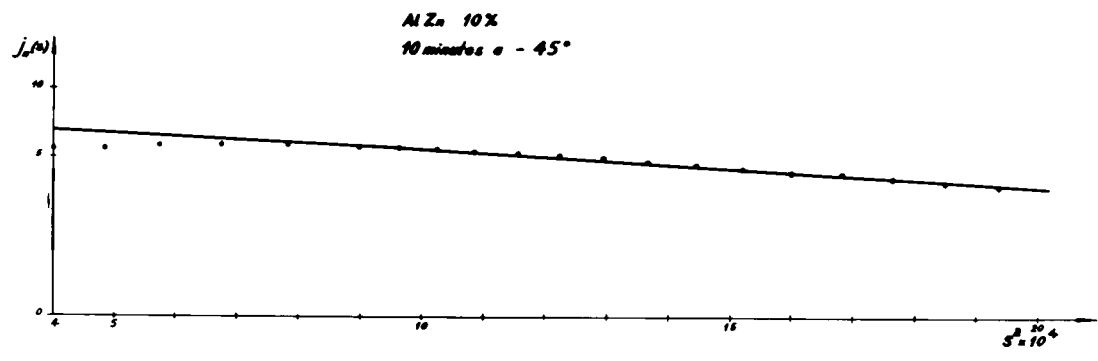


Figura V.5



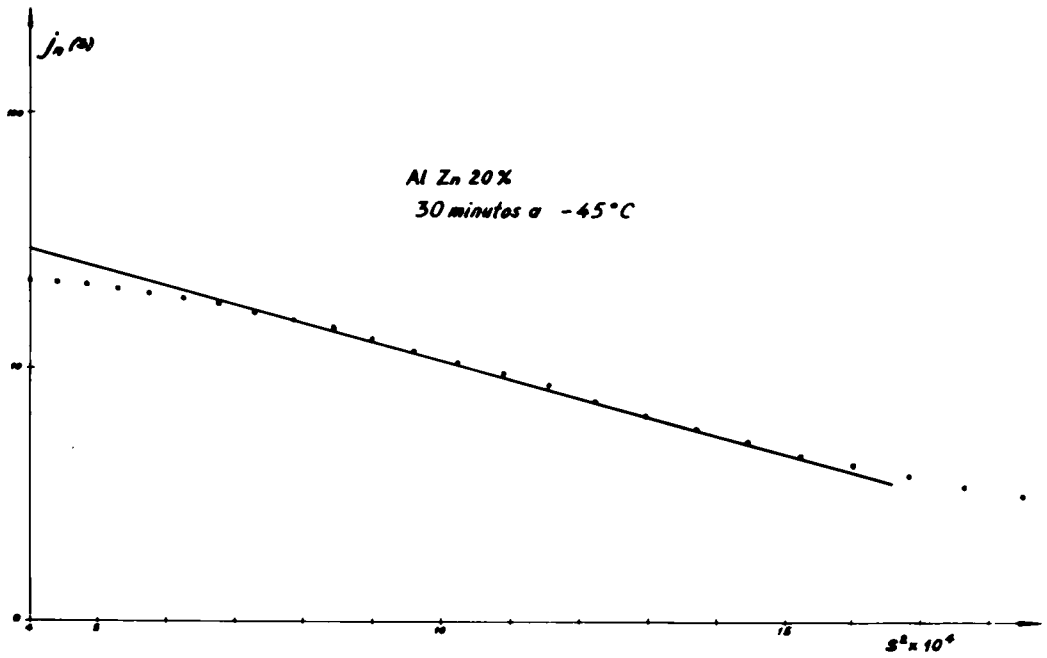


Figura V.4b

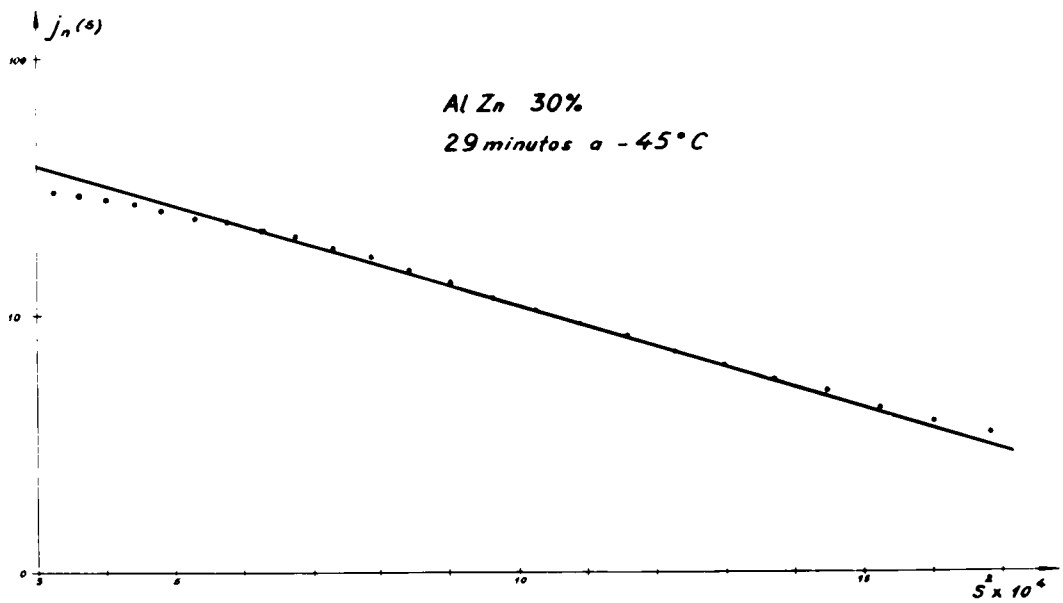


Figura V.4c

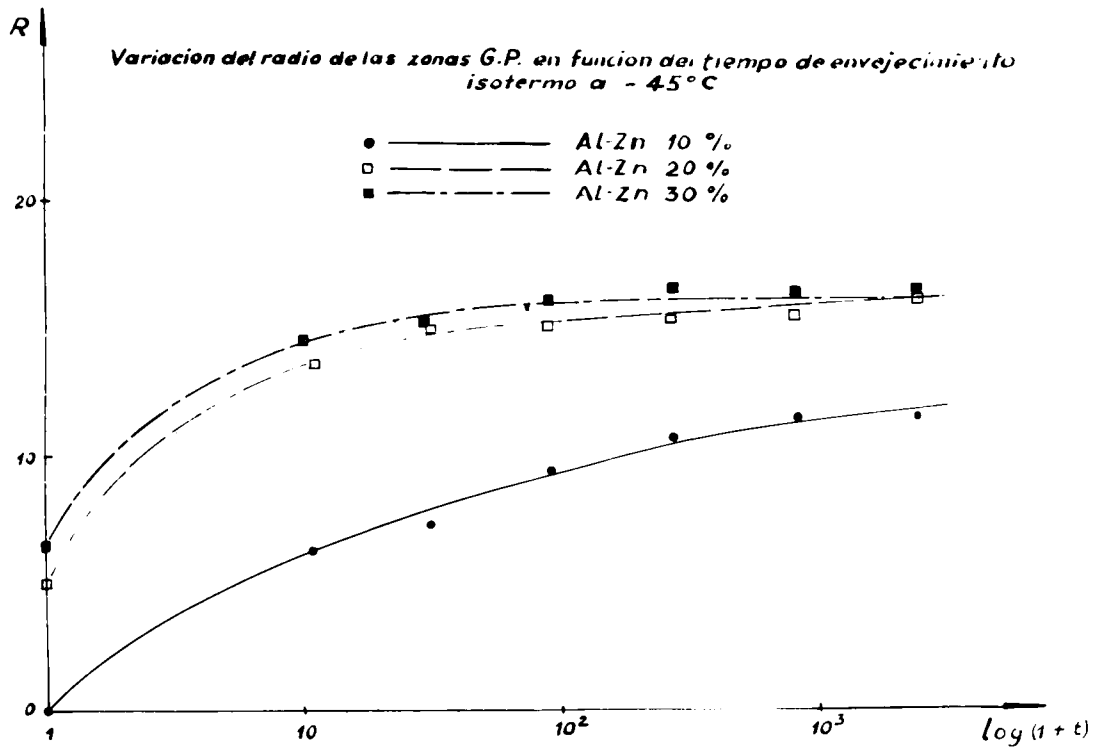


Figura V.5

TABLA V-1

Aleación	tiempo (min.)	$2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$ $\times 10^2$	$s^3 j_n(s)$ $\times 10^5$	R	R ^c
10%	0	-	-	-	
	10	2,07	7,46	6,34	
	30	2,53	9,11	7,34	
	90	3,19	9,48	9,48	
	270	3,35	9,04	10,7	
	810	3,58	9,55	11,5	7 30
	2.430	3 69	9 60	11 5	7 26
20%	0	3,10	21,0	5,0	
	10	6,50	17,8	13,6	
	30	6,90	13,0	14,9	
	90	8,35	14,0	15,0	
	270	8,35	15,0	15,3	12,1
	810	8,72	13,0	15,4	13,9
	2.430	8,57	12,0	16,4	15,2
30%	0	7 90	?	6,59	
	9	10,65	23,0	14,6	
	29	11,88	22,2	15,2	
	89	11 75	18,4	16,1	
	269	12 15	19,0	16,5	13,9
	809	12 10	19,0	16,3	13,9
	2.429	11 90	18 6	16,1	14 2

minadas en el estado límite y las correspondientes al estado transitorio.

V 2.1 - EL ESTADO LIMITE

V.2 1.1 - LA INTEGRAL $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$

Nos proponemos, ante todo, precisar el significado de la integral en cuestión. Observemos que, salvo el error de colimación (II 2 2) ella corresponde a la integral del poder difusor en todo el espacio recíproco cuando es isotrópico en ese espacio:

$i_n(s) 4\pi s^2 ds$ Si el origen de la difusión es un desorden de sustitución puro que es justamente el caso de que nos ocupamos- no es necesario considerar la integral en todo el espacio recíproco sino que basta considerarla en una malla de ese espacio (cf II 3 2). Dijimos, por otra parte, (II 3 2) que esa integral es constante independientemente de la distribución de los átomos en el cuerpo considerado, y su valor esta dado por la ecuación (II.43) que reescribimos:

$$\frac{1}{V_c} \bar{x}(1 - \bar{x})(f_A - f_B)^2 \dots\dots\dots(V.1)$$

De acuerdo a estos resultados completamente generales, el hecho experimental puesto de manifiesto por Gerold (Cap.I): constancia de la integral del poder difusor, pareciera corresponder pues a una evidencia sin que pueda sacarse de allí conclusión alguna. En estas condiciones cuál es el significado de los resultados de Gerold y a qué corresponden las variaciones de la integral que se manifiesta en nuestras experiencias? En realidad, lo que nosotros observamos alrededor del nodo origen del espacio recíproco mediante nuestras experiencias de difusión central, no es toda la intensidad difundida que se origina en el desorden de sustitución y vamos a ver ahora qué relación existe entre la integral que determinamos experimentalmente y la integral (V.1).

Con este fin vamos a considerar una solución sólida compuesta de átomos A y B como lo hicimos en II 3-2 y vamos a limitarnos a considerar la difusión en la primera malla recíproca del cristal de la solución sólida, esto es, en la malla de la red recíproca de ese cristal más próxima al origen. Allí pueden confundirse sin error sensible los factores atómicos de difusión f_A y f_B con los respectivos números atómicos. Si ahora expresamos el poder difusor por electrón medio en lugar de expresarlo por átomo (cf. II 1 1. y II 3 1) la integral I_L de la difusión de Laue (V 1) se escribe:

$$I_L = \frac{n(z_A - z_B)^2}{V_c [(z_A - z_B)\bar{x} + z_B]} \bar{x}(1-\bar{x}) \dots \dots \dots (V.2)$$

Supongamos ahora que en una fracción α del volumen de la solución sólida se produzca una segregación de átomos A formándose zonas cuya composición en este elemento y en B sea respectivamente x_1 y $1 - x_1$, y zonas pobres en A cuyas composiciones son x_2 y $1 - x_2$. Si β es la fracción de la fracción α ocupada por las zonas enriquecidas y $1 - \beta$ la ocupada por las zonas empobrecidas, se verifica la relación:

$$\beta x_1 + (1-\beta) x_2 = \bar{x} \dots \dots \dots (V.3)$$

Tenemos ahora tres soluciones sólidas que coexisten(#): una es la solución sólida no segregada que ocupa la fracción $1 - \alpha$ del volumen total, en la que las composiciones son \bar{x} y $1 - \bar{x}$; otra que ocupa la fracción $\beta\alpha$ en la que las composiciones son

(#) Considerar tres soluciones sólidas como si constituyeran tres fases que coexisten en un sistema binario es una contradicción a la regla de las fases. Sin embargo, no consideramos acá estados de equilibrio termodinámico. En particular, la formación de zonas GP es consecuencia de estados fuera del equilibrio en los que intervienen diversos factores de orden cinético más que termodinámico (cf. Capítulo VI). No hay pues razón para que deba satisfacerse la regla de las fases, la cual es deducida en base a condiciones de equilibrio termodinámico(1). Gerold en sus trabajos citados en el capítulo I cuestionaba que el modelo GP contradecía a la regla de las fases. Aunque sus otras críticas a este modelo nos parecen muy serias e importantes, esta última no

son x_1 y $1 - x_1$; y finalmente otra que ocupa la fracción $(1 - \beta)\alpha$ en la que las composiciones son x_2 y $1 - x_2$. Cada una de ellas dará su difusión de Leue cuyas respectivas integrales son:

$$\bar{I} = n(1-\alpha) \frac{(z_A - z_B)^2}{V_c [(z_A - z_B)\bar{x} + z_B]} \bar{x}(1-\bar{x})$$

$$I_1 = n\alpha\beta \frac{(z_A - z_B)^2}{V_c [(z_A - z_B)\bar{x} + z_B]} x_1(1-x_1)$$

$$I_2 = n\alpha(1-\beta) \frac{(z_A - z_B)^2}{V_c [(z_A - z_B)\bar{x} + z_B]} x_2(1-x_2)$$

La integral total de la difusión por la solución sólida segregada, I_s , será la suma de las integrales \bar{I} , I_1 e I_2 :

$$I_s = n \frac{(z_A - z_B)^2}{V_c [(z_A - z_B)\bar{x} + z_B]} \left\{ (1-\alpha)\bar{x}(1-\bar{x}) + \alpha \left[\beta x_1(1-x_1) + (1-\beta)x_2(1-x_2) \right] \right\}$$

Y teniendo presente (V.3) se obtiene:

$$I_s = n \frac{(z_A - z_B)^2}{V_c [(z_A - z_B)\bar{x} + z_B]} \left[\bar{x}(1-\bar{x}) - \alpha(x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2) \right]$$

la cual, comparando con (V.2) puede escribirse:

$$I_s = I_L - n\alpha \frac{(z_A - z_B)^2}{V_c [(z_A - z_B)\bar{x} + z_B]} (x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2)$$

Vale decir, la integral del poder difusor de Leue para la solución sólida segregada calculado como la suma de las integrales de Leue correspondientes a cada una de las soluciones sólidas en presencia, es menor que la integral de Leue calculada para la solución sólida sin segregar. La integral I_s tiende a I_L cuando $x_1 = x_2$ y se anula cuando $x_1 = 1$ y $x_2 = 0$, es decir, cuando se separan A y B puros.

La diferencia:

$$I_L - I_S = m d \frac{(z_A - z_B)^2}{V [(z_A - z_B)\bar{x} + z_B]} (x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2) \dots (V.4)$$

es la que corresponde a la porción del poder difusor total concentrada en el entorno del origen del espacio recíproco, (en virtud de la periodicidad de la difusión en ese espacio, esa misma porción se concentra alrededor de cada nodo recíproco). Para demostrar esto, bastará mostrar que el segundo miembro de la ecuación (II.5), que reescribimos:

$$4\pi \int_0^\infty s^2 i_n(s) ds = \frac{(\bar{p} - \bar{p}')^2}{\bar{p}}$$

es igual al segundo miembro de (V.4). Para demostrarlo consideremos a la solución sólida en condiciones análogas a las anteriores: una fracción α del volumen segrega en zonas de composición x_1 , la cual corresponde a una densidad electrónica ρ_1 , y que ocupan la fracción β de la fracción α , y regiones de composición x_2 y densidad electrónica ρ_2 que ocupan la fracción $1-\beta$ de α . La composición de la fracción $1-\alpha$ sin segregar es \bar{x} y a ésta corresponde la densidad electrónica \bar{p} . En estas condiciones:

$$\begin{aligned} (\bar{p} - \bar{p}')^2 &= \frac{1}{V} \int_V (\rho^2 - \bar{p}^2) dV = \frac{1}{V} \int_{\alpha\beta V} \rho_1^2 dV + \frac{1}{V} \int_{\alpha(1-\beta)V} \rho_2^2 dV \\ &+ \frac{1}{V} \int_{(1-\alpha)V} \bar{p}^2 dV - \frac{1}{V} \int_V \bar{p}^2 dV = \\ &= \alpha \left[\beta (\rho_1^2 - \rho_2^2) + (\rho_2^2 - \bar{p}^2) \right] \quad (V.5) \end{aligned}$$

ρ_1, ρ_2 y \bar{p} se calculan fácilmente a partir de las composiciones por la relación:

$$f = \frac{n}{V_c} [(Z_A - Z_B)x + Z_B] \quad (V.6)$$

siendo n el número de átomos por malla del cristal, cuyo volumen es V_c , y x representa la composición atómica. Dando a x sucesivamente los valores x_1 , x_2 y \bar{x} se obtienen directamente f_1 , f_2 y \bar{f} . En base a (V.6) y (V.3) se obtiene:

$$\overline{(f - \bar{f})^2} = \frac{n^2 \alpha}{V_c^2} (Z_A - Z_B)^2 (x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2)$$

y finalmente:

$$4\pi \int_0^\infty s^2 j_n(s) ds = \alpha m \frac{(Z_A - Z_B)^2}{V_c [(Z_A - Z_B)\bar{x} + Z_B]} (x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2) \quad (V.7)$$

El segundo miembro de (V.7) es idéntico al de (V.4). Luego, la intensidad concentrada alrededor del origen recíproco (y de cada nodo) se gana a expensas de la disminución de la difusión de Laue. Dicho de otra manera: cuando la integral del poder difusor medida alrededor de cada nodo recíproco y, en particular del nodo origen, aumenta, la integral correspondiente al fondo difuso de Laue disminuye.

V.2.1.2.- ESTRUCTURA DE LAS ZONAS GP

Vamos a aplicar ahora algunos resultados del párrafo anterior al caso de las zonas de Guinier-Preston en la aleación AlZn

Es interesante comparar los valores de la integral de la difusión de Laue con los valores experimentales de la integral $2\pi \int_0^\infty s j_n(s) ds$. Como ya se sabe, esta integral corresponde a la integral del poder difusor en la malla recíproca modificada solamente por el efecto geométrico de colimación. Esta comparación se hace en la tabla V-2, donde se muestra además los valores del cociente ϕ entre la integral medida experimentalmente y la integral de Laue para cada composición (los valores experimentales corresponden a los estados límites de cada aleación).

TABLA V-2

composición de la aleación	$2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds \times 10^2$	$I_L \times 10^2$	$\phi = \frac{2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds}{I_L}$
10%	3,67	5,10	0,71
20%	8,62	11,1	0,78
30%	12,2	13,8	0,87

Veamos qué es lo que puede decirnos el cociente ϕ acerca de la estructura de las zonas. Para esto empezamos por observar que si la segregación de la aleación se produce solo en una fracción de su volumen, nos encontramos en un tipo de estructura WG para las zonas de segregación. La fracción α del volumen segregado puede calcularse fácilmente si se supone que la aleación segrega en zonas conteniendo zinc puro rodeada de regiones de aluminio puro, y que las zonas adoptan una distribución compacta del tipo cúbico de caras centradas. En este caso, (V.7) vale teniendo en cuenta el error de colimación:

$$2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds = \alpha m \frac{(z_A - z_B)^2}{V_c [(z_A - z_B)\bar{x} + z_B]} (1 - \bar{x}) \bar{x} \quad (V.8)$$

Formando ahora el cociente ϕ con (V.2) se tiene directamente $\phi = \alpha$, y teniendo en cuenta la distribución compacta de las zonas, debe ser $\alpha = \frac{\pi \times 23/2}{12} = 0,74$. Observamos

que una de las hipótesis fundamentales del modelo de WG es que las zonas se encuentran suficientemente alejadas unas de otras como para no dar efectos de correlaciones entre ellas. En consecuencia en un caso real, la fracción α debería ser bastante menor que el valor encontrado para la distribución compacta, es decir, 0,74. Pero además, hay que notar que el valor 0,74 es para el caso de segregación en zinc y aluminio puros, un valor mínimo de la fracción α . En efecto, el producto $\bar{x}(1 - \bar{x})$ en (V.8) es el valor máximo del

producto $(x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2)$ de (V_c) y para un mismo valor de la integral del primer miembro, α deberá ser mínimo cuando dicho producto es máximo. Por otra parte, la medida experimental de la integral está afectada de un error por defecto ya que existe una distribución de tamaños de las zonas (ver más adelante) y la contribución de las más grandes y las más pequeñas queda fuera de la curva de difusión medida.

En estas condiciones, si el modelo de WG fuera válido, deberíamos encontrar valores experimentales de ψ muy por debajo de 0.74. Este no es el caso, pues salvo para la aleación al 10% en que encontramos un valor ligeramente menor que 0.74 -lo cual puede ser perfectamente debido a un error experimental- en los otros casos encontramos valores de ψ siempre superiores a 0.74. Admitiendo el modelo WG, llegamos pues a una contradicción con un hecho experimental incuestionable. Esto nos induce a admitir que en el estado de segregación límite ese modelo no es satisfactorio para describir a las zonas. Por el contrario parece verse favorecido el modelo primitivo de Guinier, en el cual la segregación de la aleación se produce en todo el volumen. Por consideraciones diferentes llegamos pues a la misma conclusión que Gerold. En lo sucesivo admitiremos entonces que las zonas GP, en el estado límite de las aleaciones AlZn, pueden describirse por un simple modelo a dos fases: dominios casi-esféricos enriquecidos en zinc, "embebidos" en una matriz empobrecida. Además, la forma de los gráficos $s^3 j_n(s)$ en función de s típica de un sistema a dos densidades electrónicas (cf. Capítulo IV), nos permite afirmar que la composición de las zonas así como la de la matriz son uniformes y que la separación entre ambas es neta.

V.2.1.3.- COMPOSICION DE LAS ZONAS GP Y DE LA MATRIZ

Admitido que las zonas son casi-esféricas de composición uniforme rodeadas de una matriz de composición uniforme tambien, vamos a abocarnos al problema de calcular esas composiciones suponiendo que la segregación se ha producido en todo el volumen de la solución sólida, es decir, $\alpha = 1$. En otras palabras usaremos el modelo introducido por Gerold(2). Para esto escribiremos (V.7) poniendo $\alpha = 1, n = 4, V_c = (4,04)^3, Z_A = Z_{Zn} = 30, Z_B = Z_{Al} = 13$:

$$2\pi \int_0^\infty s^3 j_n(s) ds = \frac{17.53}{17\bar{x} + 13} (x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2)$$

Escribiendo ahora (V.9) para las tres composiciones estudiadas (las concentraciones se expresan en porcentaje atómico) y tomando los valores de las integrales determinados para el estado límite, se tiene el siguiente sistema de ecuaciones en x_1 y x_2 :

$$(x_1 - 0,0424)(0,0424 - x_2) = 0,02872 \quad \dots (V.10a)$$

$$(x_1 - 0,0962)(0,0962 - x_2) = 0,07195 \quad \dots (V.10b)$$

$$(x_1 - 0,1410)(0,1410 - x_2) = 0,10630 \quad \dots (V.10c)$$

Si la segregación de las aleaciones está gobernada por una gap de miscibilidad, x_1 y x_2 deben ser independientes de la concentración media \bar{x} . Así, si las integrales fueron medidas a la misma temperatura de envejecimiento, y éste fué lo suficientemente largo como para que las composiciones establecidas por los límites del gap sean alcanzadas, x_1 y x_2 deben ser -a menos del error experimental- independientes del par de ecuaciones (V.10) que se use para calcularlos. Nuestros resultados son los siguientes:

$$\text{de (V.10a) y (V.10b): } x_1 = 0,942 \quad x_2 = 0,0109$$

$$\text{de (V.10b) y (V.10c): } x_1 = 0,976 \quad x_2 = 0,0142$$

$$\text{de (V.10a) y (V.10c): } x_1 = 0,972 \quad x_2 = 0,0116$$

Los tres valores obtenidos para x_1 y x_2 son satisfactoriamente coincidentes. Haciendo el promedio de ellos se obtiene así que las composiciones atómicas dentro y fuera de las zonas, respectivamente, son:

$$96,3\% \quad \text{y} \quad 1,22\%$$

las cuales corresponden a los porcentajes en peso: 98,2% y 2,84%.

Gerold(2), midió las composiciones para envejecimiento a la temperatura ambiente (20°C) y encontró: 69% den-

tro de las zonas y 18% fuera de ellas. (los porcentajes son atómicos) De acuerdo a nuestros resultados, a 45° las zonas son más ricas en zinc mientras que la matriz está más empobrecida. Es justamente lo que debía esperarse.

Daremos pues por admitida la existencia del gap metastable de miscibilidad. Sus límites a -45°C son los valores x_1 y x_2 medidos. Los tiempos de envejecimiento que sufrieron las aleaciones estudiadas se muestran suficientes como para que los límites del gap sean alcanzados.

Podemos dar ahora una definición precisa del estado límite: es un estado de la aleación tal que ella ha segregado completamente, esto es, los límites del gap de miscibilidad a la temperatura de trabajo se han alcanzado.

7.2.1.4.- TAMAÑO DE LAS ZONAS GP

Tenemos ya bastante bien precisada la estructura de las zonas. Sabemos por otra parte, que el gráfico de Guinier presenta una buena porción lineal. Podemos intentar por lo tanto, un cálculo del radio de giro y , sabiendo que las zonas son esféricas y de composición uniforme, este radio de giro nos conduce inmediatamente al radio de las mismas. Los valores de este radio han sido ya mostrados en la tabla V-1.

Aunque los valores medidos del radio pueden estar afectados por la correlación entre zonas, al punto de hacer esos valores carentes de sentido (cf II.1 3.2.3. y III 3.2.), se ve en la tabla V-1 que ellos no son disparatados. Pero podemos además, ya que conocemos la composición de las zonas, determinar otro radio R por medio de la ley de Porod (II.36) el cual no depende de las correlaciones entre zonas, que nos sirva para verificar la validez de los radios determinados por el gráfico de Guinier.

Nos conviene modificar ligeramente la ley de Porod para calcular R . Para esto, recordemos que β es la fracción del volumen total de la aleación, V , ocupado por las zonas de composición x_1 . Entonces, el volumen total de todas las zonas $v_1 = N(4/3)\pi R^3$, donde N es el número total de zonas existente en el volumen V y R el radio de las mismas, vale: $v_1 = \beta V$. Si en (II 36) se reemplaza V

por v_1/β , y β , se escribe a su vez en término de las composiciones mediante la ecuación (V 3), resulta:

$$n(s) = \frac{n(z_1 - z_2)^2}{16\pi^2 V} \cdot \frac{(x_1 - x_2)(\bar{x} - x_2)}{(z_1 - z_2)\bar{x} + z_2} \frac{S}{v_1} \cdot \frac{1}{s^3}$$

donde las densidades electrónicas ρ_1 y ρ_2 se escribieron en función de las composiciones x_1 y x_2 mediante la ecuación (V.6) S/v_1 representa la relación de superficie a volumen de las zonas, la cual dada la esfericidad de éstas resulta ser $3/R$ Si reemplazamos ahora a V_0 , Z_1 y Z_2 se obtiene:

$$n(s) = 0,333 \frac{(x_1 - x_2)(\bar{x} - x_2)}{17\bar{x} + 13} \frac{1}{R} \dots \dots \dots (V 11)$$

Con esta fórmula hemos calculado los radios R' que figuran en la tabla V 1. Se ve en todos los casos que este radio es inferior al calculado por la ley de Guinier, que es lo que debíamos esperar si los radios medidos por dicha ley eran correctos (II 1.3 2.º) Admitiremos, por lo tanto que los valores del radio de zonas determinados de la pendiente de la porción lineal del gráfico de Guinier constituyen un valor digno de confianza aunque no podamos dar precisión en cuanto al error que puede afectarlo.

Tanto en la tabla V 1 como en la figura V 5 se ve que en tiempos equivalentes a los necesarios para alcanzar el estado límite, el radio de las zonas llega a un valor casi-estacionario. Esto puede resultar, en principio, sorprendente. Resulta fácil imaginar la constancia de la integral del poder difuso en base a la existencia del gap de miscibilidad pero no hay, a priori, razones que hagan tender el radio de las zonas a valores preestablecidos. Sin embargo esa constancia del radio de las zonas es solo aparente; las zonas siguen creciendo en el estado límite (las numerosas experiencias de Gerold lo prueban) pero el crecimiento es lento y así este crecimiento no se pone de manifiesto en los tiempos y temperaturas de envejecamiento que empleamos en nuestras experiencias.

La ley de crecimiento de las zonas cuando las aleaciones alcanzan el estado límite se pone de manifiesto a través de algunos resultados obtenidos a la temperatura ambiente para una aleación Zn-20% Al. zinc A esta temperatura puede considerarse que el crecimiento de las zonas instantáneamente cesa, el radio de las

zonas determinado algunas horas después del templado es de 29 Å y 31 Å después de un mes.

V.2.1.5.- DISTRIBUCION DE LAS ZONAS EN LA MATRIZ.

Ya hemos visto en II 1 3.2.3 que la relación entre la función P(r) que define la distribución estadística de partículas difusoras en el seno de un cuerpo, y las intensidades difundidas viene dada por la ecuación de Zernike-Prins (II.20). Para el caso de zonas esféricas idénticas, de radio R, dicha ecuación se escribe

$$i_n(s) = \frac{Nn^2}{V\bar{\rho}} \Phi^2(2\pi Rs) \left\{ 1 - \frac{1}{3} \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\text{sen } 2\pi rs}{2\pi rs} 4\pi r^2 dr \right\} \quad (V.12)$$

donde N representa el número de zonas presentes en el volumen V de la solución sólida cuya densidad electrónica media es $\bar{\rho}$, y n es el número de electrones en exceso con respecto al medio, que contiene cada zona (Cf.II.1.3 2.). La función

$$\Phi(2\pi Rs) = 3 \frac{\text{sen } 2\pi RS - 2\pi R S \cos 2\pi RS}{(2\pi RS)^3} \quad (V.13)$$

define la forma de la difusión por una esfera uniforme de radio R(3).

De acuerdo a (V 12) , P(r) puede obtenerse mediante una transformación de Fourier del poder difusor observado. Sin embargo, nosotros observamos $j_n(s)$ y no $i_n(s)$, y la relación entre la función observada y P(r) es bastante más compleja que la establecida por (V.12) y P(r) no es alcanzable por ningún método más o menos elemental. Pero nuestro propósito no es determinar fielmente la función de distribución sino simplemente mostrar que a partir de parámetros que alcanzamos experimentalmente es posible hacer previsiones que no contradicen la experiencia. Así, en lugar de determinar el poder difusor y obtener a partir de él la P(r) haremos a la inversa: postularemos una P(r) y en base a ella calcularemos el poder difusor que compararemos con nuestras funciones experimentales

Con este fin, observemos ante todo que la fracción ρ , calculable con la ecuación (V 3) una vez conocidas las composiciones x_1 y x_2 , nos permite determinar el número de zonas por unidad de volumen conociendo el radio de las zonas:

$$\beta = \frac{\bar{x} - x_2}{x_1 - x_2} = \frac{N}{V} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \dots\dots\dots(V 14)$$

En estas condiciones el volumen medio ofrecido a cada zona $v = V/N$ es calculable inmediatamente, y de allí puede determinarse un cierto radio r_0 tal que $v = (4/3)\pi r_0^3$ o sea que en el volumen definido por r_0 solo existe una zona

Los parámetros citados: Número de zonas por unidad de volumen N/V volumen medio ofrecido a cada zona V/N , y radio r_0 se calcularon para las tres aleaciones estudiadas, en el estado límite, adoptando en cada caso los radios de zonas medidos por la ley de Guinier y la ley de Porod. Los resultados están resumidos en la tabla V-3.

TABLA V-3

Aleación	β	En base a R		r_0 Å	En base a R		r Å
		$N/V \times 10^{-18}$ (zonas/cm ³)	$V/N \times 10^{-5}$ (Å ³ /zona)		$N/V \times 10^{-18}$ zonas/cm ³	$V/N \times 10^{-5}$ (Å ³ /zona)	
10%	0,0318	5 0	2,0	36	20	0,5	23
		5,0	2,0	36	20	0,5	23
20%	0,0883	5,9	1,7	34	12	0,8	27
		5,8	1,7	34	7,8	1,3	31
		4,8	2,1	37	6,0	1,7	34
30%	0,135	7,4	1,3	32	12,0	0,2	27
		7,4	1,3	32	12,0	0,2	27
		7,4	1,3	32	12,0	0,2	27

Ahora como función $P(r)$ adoptaremos la función de Heavyside tal que

$$P(r) = 0 \text{ para } r < r_0 \quad \text{y} \quad P(r) = 1 \text{ para } r > r_0.$$

En estas condiciones (V.13) se reduce a:

$$i_n(s) = \frac{Nm^2}{V\rho} \Phi^2(2\pi R s) \left\{ 1 - \frac{2}{Vs} \int_0^{r_0} r \operatorname{sen} 2\pi r s \, dr \right\} \quad (V.15)$$

o sea

$$i_n(s) = \frac{Nm^2}{V\rho} \Phi^2(2\pi R s) \left[1 - \Phi(2\pi r_0 s) \right] \quad (V.16)$$

Adoptando para R y r_0 los valores determinados por las leyes de Guinier y Porod a partir de la última de las curvas experimentales de cada aleación, se calculó, en cada uno de esos casos la función $\Phi^2(2\pi R s) [1 - \Phi(2\pi r_0 s)]$ la cual está ilustrada en la figura (V.6a y b).

Hubiera sido interesante compararla en un mismo gráfico las curvas experimentales con las correspondientes curvas calculadas. Lamentablemente esta comparación no puede hacerse directamente debido a dos efectos:

- 1) Las curvas calculadas se establecieron en base a solamente dos radios de zonas, uno que es un promedio que favorece a las zonas más grandes y otro en el que interviene todas las zonas con igual peso, y en realidad las curvas experimentales son el resultado de la superposición de efectos debido a una distribución prácticamente continua de tamaños. Si esta distribución no es muy extendida, podemos esperar que el máximo de la curva experimental será muy acentuado y que todas las zonas van a dar una contribución vecina. En caso contrario, lo que puede esperarse es un máximo ensanchado.
- 2) Las curvas experimentales están afectadas por el error de colimación. Sin embargo, el efecto de este error podemos preverlo ya que existen cálculos hechos acerca de la distorsión introducida a una función de difusión por esferas como consecuencia de un "haz infinito" (4). El resultado es que dicha función no cambia sensiblemente su forma. La figura V.7 muestra, en efecto, la función $\Phi^2(2\pi R s)$ su versión distorsionada por el error de colimación, $\sqrt{2}(2\pi R s)$ de acuerdo los cálculos numéricos de Schmidt (4). En la figura V.7 no se muestran los máximos secundarios, los cuales se ven afectados por la geometría del haz. Esto puede apreciarse en

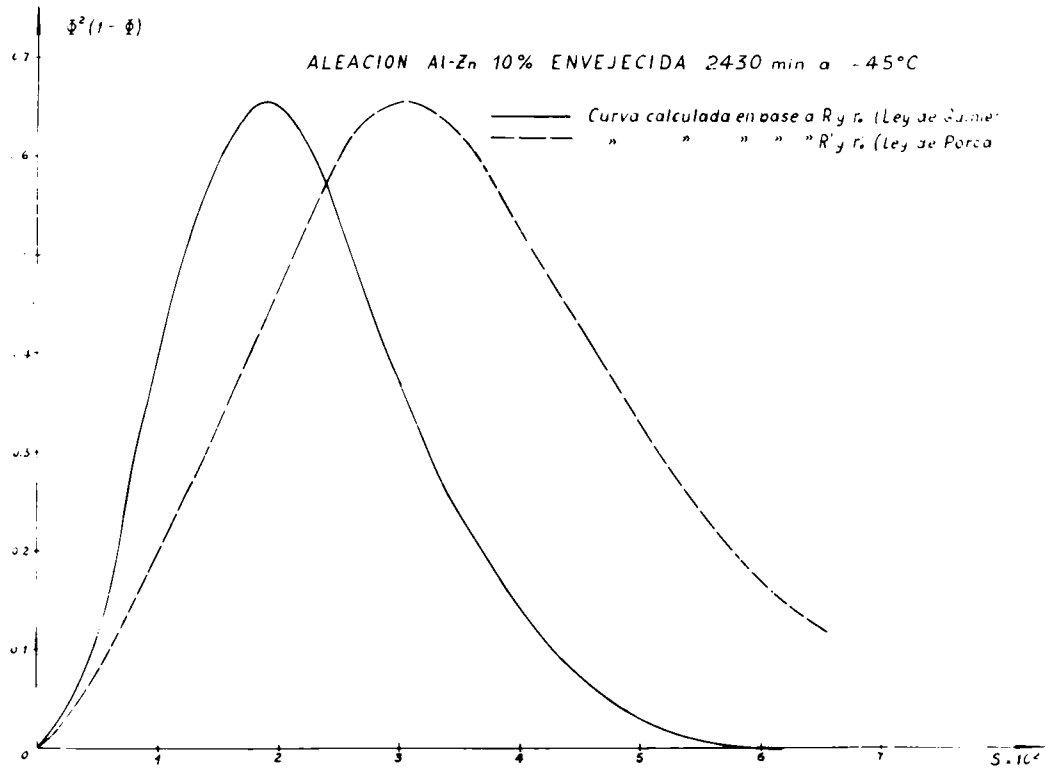
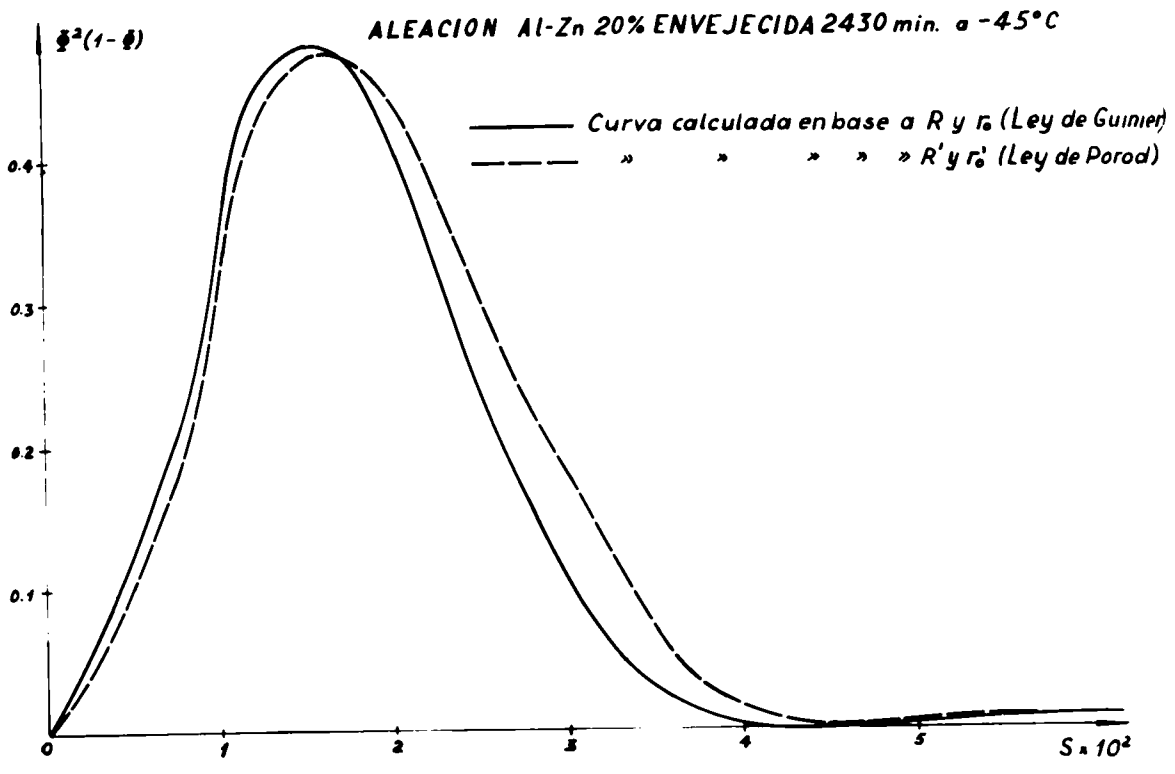
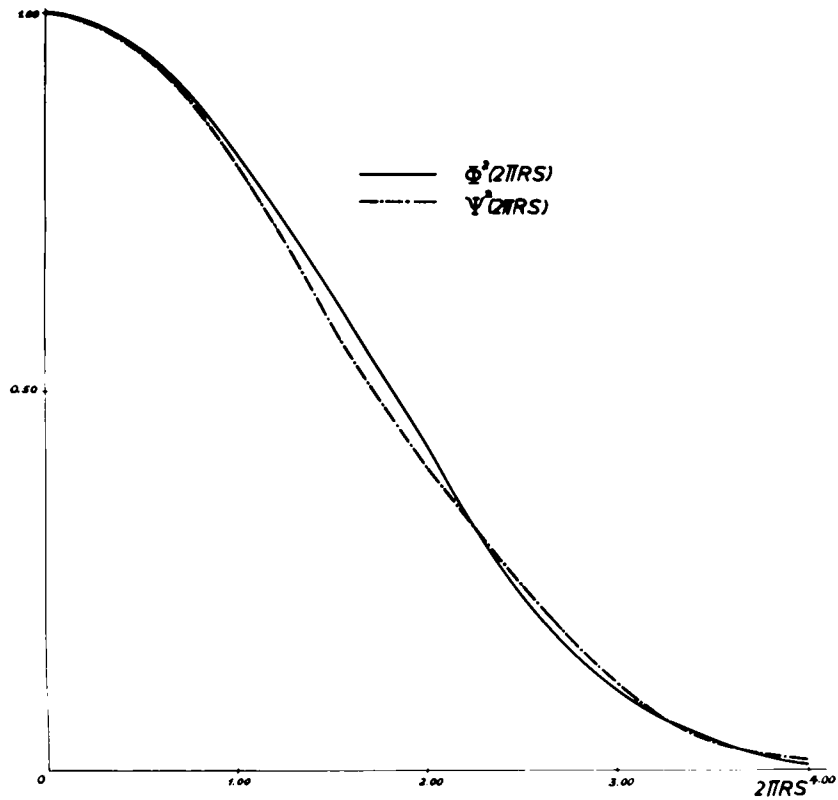
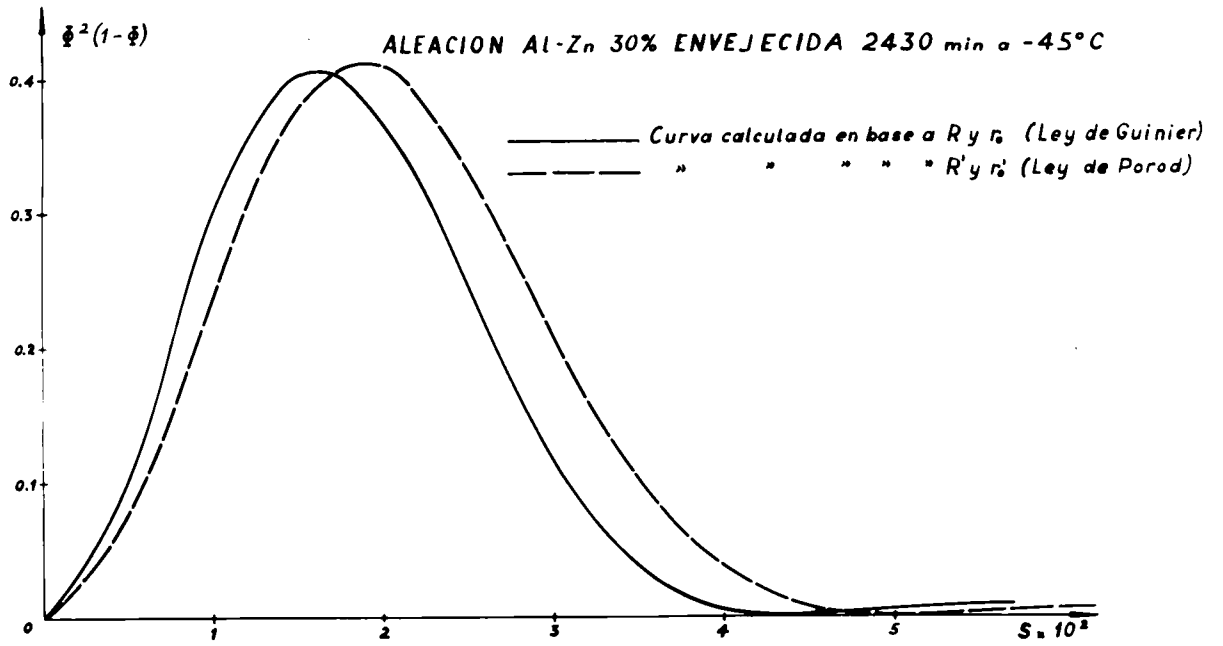


Figura V.6a





en la tabla V 4. Se ve claramente que las abscisas de dichos máximos se desplazan hacia valores más pequeños por efectos del haz lineal, al mismo tiempo que se hacen más acentuados

TABLA V-4

$\Phi^2(2\pi R_s)$			$\Psi^2(2\pi R_s)$		
2 πR_s		Intensidad de los Máximos	2 πR_s		Intensidad de los Máximos
Mínimos	Máximos		Mínimos	Máximos	
	0	1		0	1
4.49	5.76	0,0074	4.32	5,31	0.0165
7.72	9,09	0,0013	7.52	8.63	0,0038
10.9	12.3	0.0004	10.7	11,8	0.0014
14.1	15.5	0.0001	13.8	15,0	0,0007
17.2	18.7	0.00007	17.0	18.2	0.0003

Teniendo presente las diferencias e numeradas es posible ver que las curvas calculadas sobre la base del modelo que nos hemos dado concuerdan satisfactoriamente con lo observado. En efecto, en las aleaciones al 20 y 30 %, los radios determinados por la ley de Guinier y la de Porod no difieren demasiado, es decir la distribución de tamaño no es muy extendida, y las curvas calculadas con esos dos radios son muy semejantes, las curvas experimentales muestran un máximo muy acentuado. Por el contrario, cuando la distribución de tamaños es muy extendida, como en el caso de la aleación al 10% las curvas calculadas con los dos radios muestran una marcada diferencia, correspondientemente, la curva experimental mues-

tra un máximo ensanchado.

La posición del máximo de las curvas calculadas es también satisfactoria, teniendo presente el error de colimación. Puede verse en efecto en tabla V-5 que las curvas experimentales presentan sus máximos para valores de las abscisas menores que los correspondientes a los máximos de las curvas calculadas respectivas, que es lo que debía esperarse en base a los efectos discutidos del error de colimación.

TABLA V-4

Aleación	Posición del Máximo $s \times 10^2$		
	curva experimental	curvas calculadas	
		en base a ley de Guinier	en base a ley de Porcu
10%	1,50	1,90	3,0
20%	1,10	1,56	1,62
30%	1,20	1,60	1,90

V.2.2. EL ESTADO TRANSITORIO

Hemos llamado transitorio al estado de las aleaciones previo al estado límite. El hecho característico de este estado, por definición, es la variación de la integral $s^2 I(s)$ en función del tiempo de envejecimiento isotermo, parte de un valor inicial nulo para la aleación al 10% y aumenta en el curso del tiempo, hasta alcanzar el valor que define al estado límite. Simultáneamente, el radio de las zonas crece hasta llegar a un valor constante. En todo momento salvo para la aleación al 30% en envejecimiento, $s^2 I(s)$ tiende a un límite constante para s suficientemente

grande.

En base a estas observaciones, queremos proponer un modelo para el mecanismo de evolución parainvolucrado en el estado transitorio. Partiendo del estado de las aleaciones anterior al templado, el modelo debe conducir para envejecimientos largos, al modelo ya establecido para el estado límite.

V.2.2.1.- ESTADO DE LAS ALEACIONES ANTES E INMEDIATAMENTE DESPUES DEL TEMPLADO

Como ya lo dijimos en el capítulo I, al calentar una aleación por encima de cierta temperatura, esta se encuentra, o debería encontrarse en el estado de solución sólida estadísticamente homogénea, es decir, los átomos se encuentran distribuidos al azar en las posiciones de la red. Análisis más detallados de soluciones sólidas, supuestas estadísticamente homogéneas, mostraron que los átomos componentes no se hallaban distribuidos al azar, sino que, por el contrario, aun a temperaturas elevadas, éstos tenían tendencia a agruparse en cierta manera, apartándose de la distribución al azar.

Son particularmente interesantes los estudios de Walker, Blin y Guinier (5) en aleaciones AlAg y los de Rudman y Averbach (6) sobre AlAg y AlZn. Los primeros autores encontraron que aún a 600°C existen agrupaciones importantes de átomos de plata, las cuales fueron corroboradas por los segundos. Al mismo tiempo, éstos encontraron que a 400°C existen en el AlZn una tendencia apreciable a la agrupación de átomos de zinc: éstos se reúnen formando pequeños grupos a los que llamaremos "clusters", cuyas dimensiones son del orden de una o dos distancias interatómicas. La tendencia a la formación de "clusters" es tanto más marcada cuanto mayor es el contenido en zinc de las aleaciones, pero varía poco con la temperatura, al menos en el rango estudiado por esos autores, es decir, entre 300° y 500°C.

En base a esas observaciones anteriores, vamos a suponer que el estado de las aleaciones antes del templado es el de una solución sólida conteniendo clusters, y consideraremos a estos como los núcleos a partir de los cuales se forman las zonas. Al producirse el templado, si éste se llevara a cabo con suficiente rapidez, debería retenerse a las aleaciones en un estado idéntico al existente a altas tempera-

turas sin embargo el envejecimiento requiere un tiempo que puede ser suficiente -y en nuestro caso lo es- para que las aleaciones sufran una evolución. En esta evolución los clusters más pequeños desaparecen para que crezcan los más grandes y se tienen ya formadas las zonas. La puede decirse, a priori, acerca del contenido en zinc en las zonas así formadas ni en la matriz que las rodea. Admitido que la segregación está gobernada por un gap metastable de miscibilidad, esas composiciones están definidas para cada temperatura de evolución y esta temperatura está completamente indeterminada en el caso del templado: las aleaciones pasan rápidamente por toda una gama de temperaturas que va desde la temperatura de homogeneización a la temperatura del baño de templado. Si ésta es suficientemente baja, toda evolución ulterior cesa y el estado retenido es el producto de la evolución durante el templado mismo. En nuestro caso, la temperatura del baño de templado es -54°C . Inmediatamente después las muestras son lavadas en alcohol a la misma temperatura (III.1), transfiriéndose después al N_2 líquido.

Nosotros no hemos observado evolución apreciable en las aleaciones para temperaturas de envejecimiento inferiores a -50°C . Por otra parte, Turnbull, Rosenbaum y Treafis (7) observaron resistencias métricas -lo cual es bastante más sensible que las experiencias de rayos X- que la evolución en las aleaciones AlZn se inicia a 72° . Esto nos hace inferir que si bien durante la permanencia de la muestra en el baño de templado y sucesivos lavados en alcohol y éter (cf-III.1) puede una evolución adicional a la ocurrida durante el templado mismo, es siempre predominante ésta sobre las otras. En efecto, una vez la muestra en el baño de templado, su extracción y sucesivos lavados no toma más de 15 segundos y este tiempo es muy breve para que ocurra una evolución importante a -54°C , que es la temperatura de los baños de templado y lavados.

De cualquier manera, durante el templado, y eventualmente los lavados y transferencias, las aleaciones pasan por una gama incontrolable de temperaturas y la composición de las zonas y la matriz resultantes de esos procesos no pueden suponerse conocidas o tendientes a algún valor prefijado.

Es notable que los valores iniciales del radio de las zonas y de la integral $2\pi \int_0^r s j_n(s) ds$ correspondiente a los estados de

tenidos por templado, son tanto más grandes cuanto mayor es el contenido en zinc de las aleaciones. Este puede atribuirse a dos factores:

- 1) la rapidez de la evolución es mayor cuanto mayor es el contenido en zinc, debido a que la distancia que debe recorrer un átomo de zinc para encontrar otro átomo similar es menor cuanto más concentrada es la aleación. La segregación producida durante el templado será pues, mayor para aleaciones más concentradas;
- 2) dos aleaciones en un mismo estado de segregación (igual contenido en zinc en las zonas y en la matriz), producen intensidades difundidas que son mayores para la aleación más concentrada (Cf. IV 2). En consecuencia, un estado de segregación equivalente puede originar intensidades inobservables en la aleación menos concentrada, mientras que en la aleación más concentrada esas intensidades son perfectamente medibles.

V.2.2.2.- EVOLUCION ISOTERMA:

Durante el envejecimiento las zonas crecen al mismo tiempo que la integral $2\pi \int_0^{\infty} s j_{11}(s) ds$ aumenta. Este aumento puede interpretarse de tres maneras diferentes:

- 1) al iniciarse el envejecimiento a la temperatura elegida, las composiciones de las zonas y la matriz que las rodea, alcanzan instantáneamente los valores correspondientes a los límites del gap de miscibilidad a esa temperatura. Pero esto, solo se lleva a cabo en una fracción α del volumen de la aleación. Esta fracción α aumenta en el curso del envejecimiento y tiende a 1 en el estado límite, lo cual hace variar a la integral desde su valor inicial hasta el valor estacionario final (ver ecuación V.7);
- 2) las composiciones de las zonas y la matriz, están inicialmente más próximas de la composición media que los valores finales x_1 y x_2 , y tienden a éstos durante el envejecimiento produciendo un aumento marcado de la integral (ver ecuación V.9). En este caso, la segregación se extiende a todo el volumen de la aleación ($\alpha = 1$);

- 3) no existen regiones de composición definida sino ondas de composición que se propagan en todo el volumen de la aleación. Los estados de segregación iniciales estarían representados por una ondulación tenue, la cual se acentúa en el curso del envejecimiento hasta constituir verdaderos "escalones", que serían las zonas, en los estados finales. Esto explicaría no solo el aumento de la integral sino además la regularidad en la transformación desde los estados iniciales hasta los finales, puesta de manifiesto por la continua presencia del máximo en la curva de difusión.

La primera posibilidad no nos parece adecuada. Hemos visto, en efecto, que el estado retenido por templado es el producto de una evolución en condiciones arbitrarias e incontrolables. Intentando, zonas y matriz, de composiciones que son consecuencia de esa evolución arbitraria, es difícil imaginar de qué manera van a tomar instantáneamente las composiciones establecidas de acuerdo a los límites del gap.

La tercera posibilidad tampoco nos parece satisfactoria, aunque la imagen en términos de ondas de composición sea realista y elegante. En efecto, en todo momento hemos hallado que $s^3 j_n(s) = \text{cte.}$ para s suficientemente grande, con la excepción de la aleación al 30% sin envejecer (#). Esto es consecuencia directa de la ley de Porod que es muy específica (II.1.3.1): ella se satisface para heterogeneidades globulares de densidad electrónica uniforme, en un medio de densidad electrónica uniforme también. Por lo tanto, si la ley no puede satisfacerse con fluctuaciones cualesquiera de la composición. Ya hemos visto, por ejemplo, en el capítulo IV que un ordenamiento de los átomos dentro de las zonas en la aleación AlAg provoca fluctuaciones en la composición de dichas zonas y la ley de Porod no se satisface. Otro ejemplo en el cual fluctuaciones de corto alcance en la densidad electrónica dentro de partículas hacen

(#) Este caso puede corresponder a un estado irregular retenido por templado debido al alto contenido en zinc de la aleación. Dado su carácter excepcional en todo el conjunto de experiencias realizadas no lo tomaremos en cuenta en lo sucesivo.

que la ley de Feroch no se satisfaga rigurosamente ha sido reportado por Luzzati, Witz y Nicolaieff(8). Por otra parte, la descripción por ondas de composición no tiene ventajas respecto de otras descripciones ya que no queda enteramente determinada por la experiencia: la integral $2\pi \int s_j^n(s) ds$ apenas permite conocer la suma de los cuadrados de las amplitudes de las ondas mientras que la curva de difusión permitiría determinar las amplitudes de las ondas en función de las longitudes de onda. Sin embargo las fases relativas de dichas ondas quedan aún indeterminadas (ver referencia (9), capítulo XIII).

Así, de las tres posibilidades enumeradas, nos parece que la 2) es la más satisfactoria. Sin embargo en este caso, las composiciones x_1 y x_2 , ligadas por la sola ecuación (V.9), no pueden ser precisadas. Evidentemente, el método de Gerold que consiste establecer el sistema de ecuaciones en base a tres aleaciones de concentración diferente no es aquí aplicable. Pero si ahora hacemos la hipótesis que la segregación se lleva a cabo de manera tal que el volumen de todas las zonas es constante a lo largo de todo el proceso, desde sus etapas iniciales hasta las finales, es posible establecer las composiciones dentro y fuera de las zonas durante el estado transitorio. En efecto, si el volumen total de las zonas no cambia:

$$\beta = \frac{N}{V}(4/3)\pi R^3 = \text{cte.} \quad \dots\dots\dots(V.17)$$

a lo largo de todo el envejecimiento, así la fracción β evaluada en el estado límite mediante (V.3), conserva su valor aún en el estado transitorio. Con (V.3) y (V.9) podemos pues calcular $x_1(t)$ y $x_2(t)$ es decir, las composiciones en las zonas y la matriz, para los distintos tiempos de envejecimiento. Con esas composiciones conocidas podemos calcular R' mediante (V.11) y con la ayuda de (V.17) determinar así r_1 y r_2 (cf.V.2.1.5) y establecer un esquema de la distribución de zonas en la matriz como ya lo hicimos en el estado límite.

El conjunto de esos resultados no debe contradecir en ningún momento los hechos admitidos ya como ciertos: $x_1(t)$ y $x_2(t)$ no pueden ser en ningún momento ni superiores ni inferiores, respectivamente, que los valores x_1 y x_2 hallados para el estado límite, R' debe resultar siempre inferior a los valores de R hallados por la ley de Guinier y, finalmente, la distribución de las zonas en la matriz debe conducir a curvas de difusión que concuerden -teniendo en cuenta los efectos experimentales- con las observadas. Estas concordancias serían una prueba a favor del modelo propuesto.

Hemos representado en la figura V.8 la ley de enriquecimiento de las zonas para las tres aleaciones estudiadas. Los valores numéricos de las composiciones $x_1(t)$ y $x_2(t)$ así como los R se indican en la tabla V-6, mientras que el número de zonas por unidad de volumen, volumen medio ofrecido a cada zona z_1 y z_2 se muestran en la tabla V-7.

TABLA V-6

aleación	t (min.)	$x_1(t)$	$x_2(t)$	R (Å)
10%	0	-	-	-
	10	0,745	0,0194	5,40
	30	0,819	0,0169	5,44
	90	0,915	0,0137	6,63
	270	0,936	0,0130	7,28
20%	0	0,613	0,0462	3,10
	10	0,844	0,0233	7,58
	30	0,895	0,0188	12,2
	90	0,937	0,0148	11,8
30%	0	0,807	0,0370	?
	10	0,912	0,0208	9,62
	30	0,958	0,0139	11,7
	90	0,958	0,0139	14,1

Nota: Los valores de la integral $\int_0^t \frac{D}{x} dx$ a partir de los cuales fueron calculados $x_1(t)$ y $x_2(t)$ no corresponden exactamente a los valores detallados en la tabla V-1, sino que se adoptaron los valores tomados de las curvas en función del tiempo (fig. V.3)

VARIACION DE LA COMPOSICION ATOMICA X, DE LAS ZONAS EN FUNCION DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO ISOTERMO A -45°C

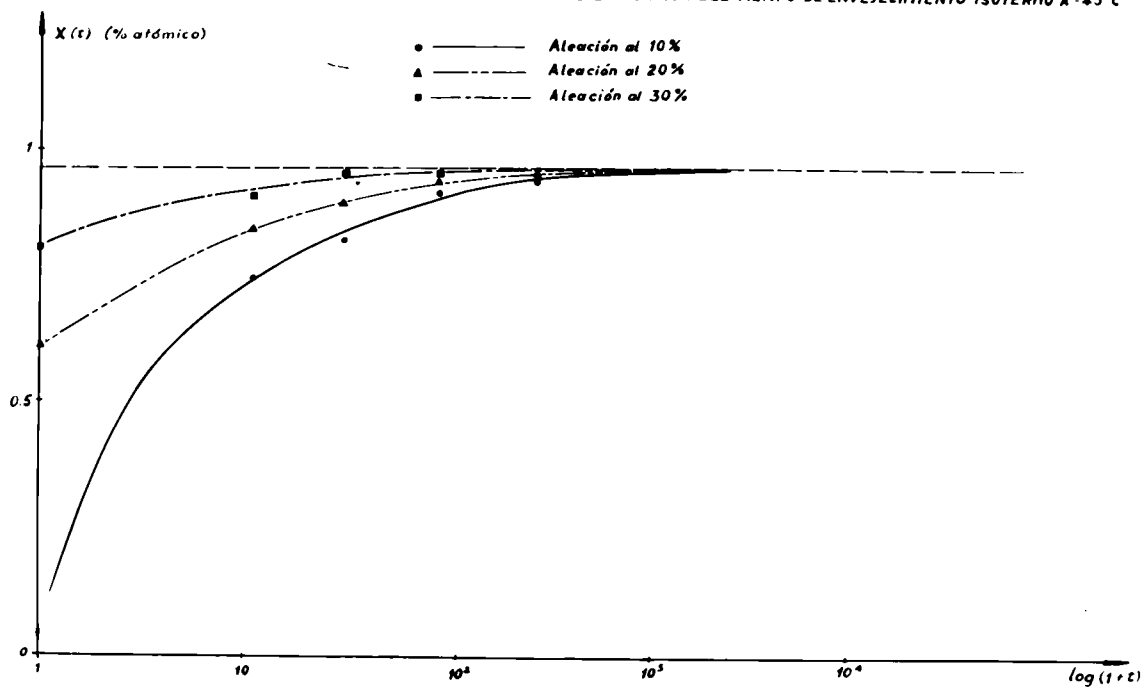


Figura V.8

TABLA V-7

Aleac	t (min.)	en base a R		l ₀ (Å)	en base a R ₀		l ₀ (Å)
		N/Vx10 ⁻¹⁸ zonas/cm ³	V/Nx10 ⁻⁵ Å ³ /zona		N/Vx10 ⁻¹⁸ zonas/cm ³	V/Nx10 ⁻⁵ Å ³ /zona	
10%	0						
	10	30	0.33	20	48	0.21	17
	30	19	0.52	23	47	0.21	17
	90	8.9	1.1	30	26	0.38	21
	270	6.2	1.6	34	20	0.50	23
20%	0	170	0.06	11	709	0.0037	7
	10	8.4	1.2	30	48	0.21	17
	30	6.4	1.5	33	12	0.86	27
	90	6.2	1.6	34	13	0.78	26
30%	0	113	0.88	28			
	10	10	0.97	29	36	0.27	14
	30	9.2	1.1	30	20	0.50	23
	90	7.7	1.3	31	11	0.87	27

Como lo hicimos en el caso del estado límite, supondremos que la función P(r) que define la distribución de las zonas en la matriz es tal que:

$$P(r) = 0 \text{ para } r < r_0 \text{ y } P(r) = 1 \text{ para } r > r_0.$$

(cf. V.2.1.5) Podemos calcular así la función $\Phi(r) = \int_0^r (2\pi R s) [1 - \Phi(2\pi R s)]$ que define la forma de las curvas de difusión mediante la ecuación (V.16). Este cálculo se hizo en los casos en que las variaciones de los radios son más significativas, para cada par de valores R, r₀ y

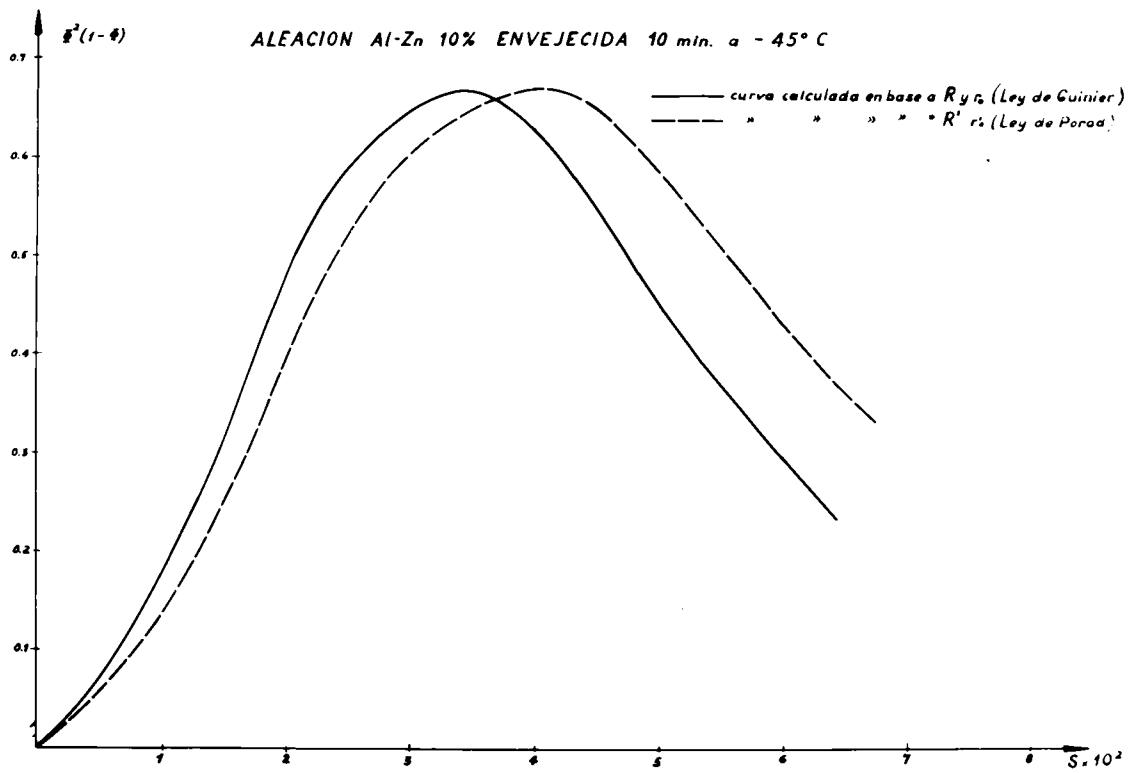


Figura V.9a

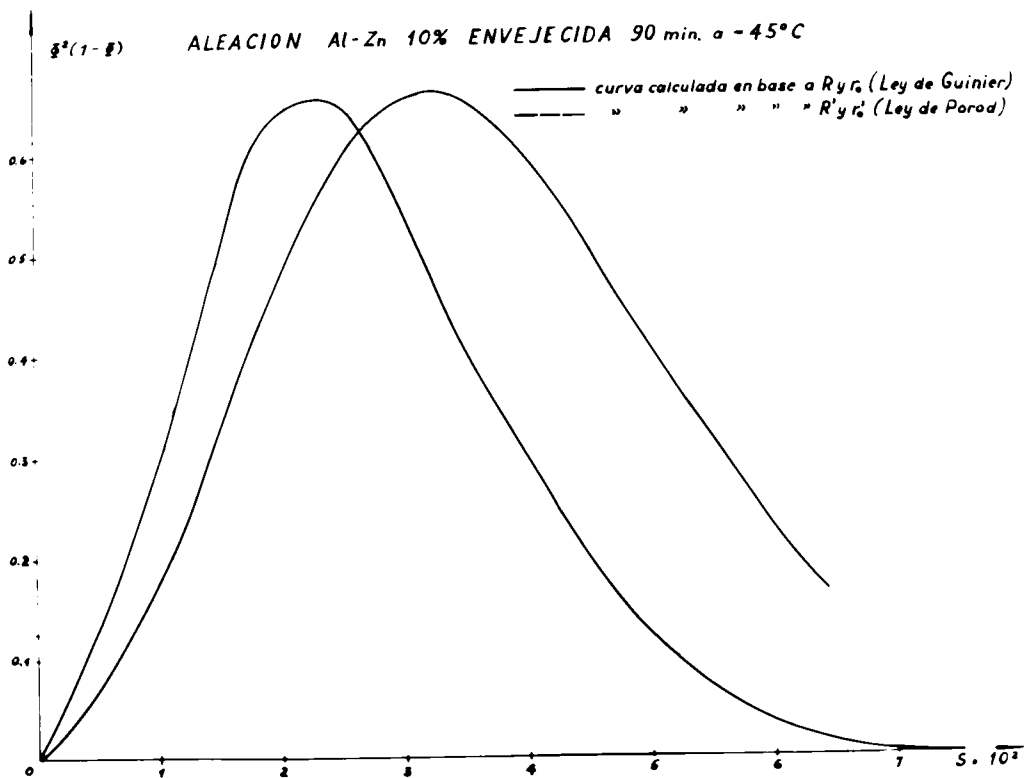


Figura V.9b

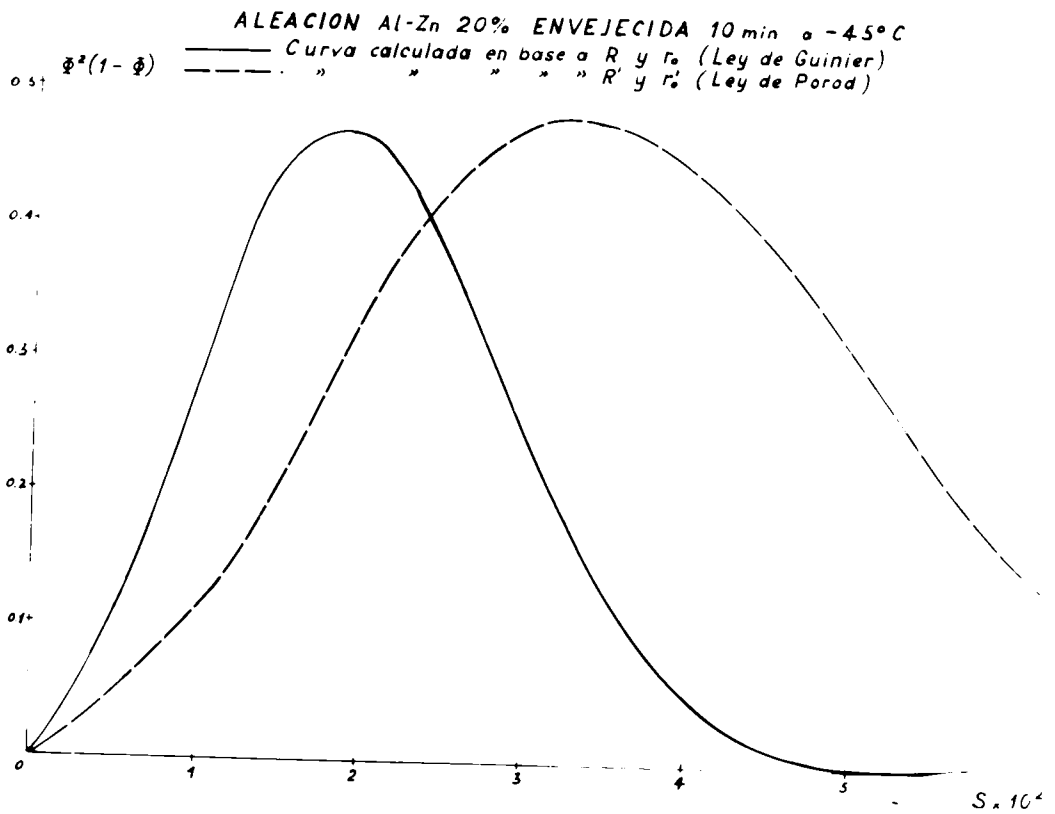


Figura V.10a

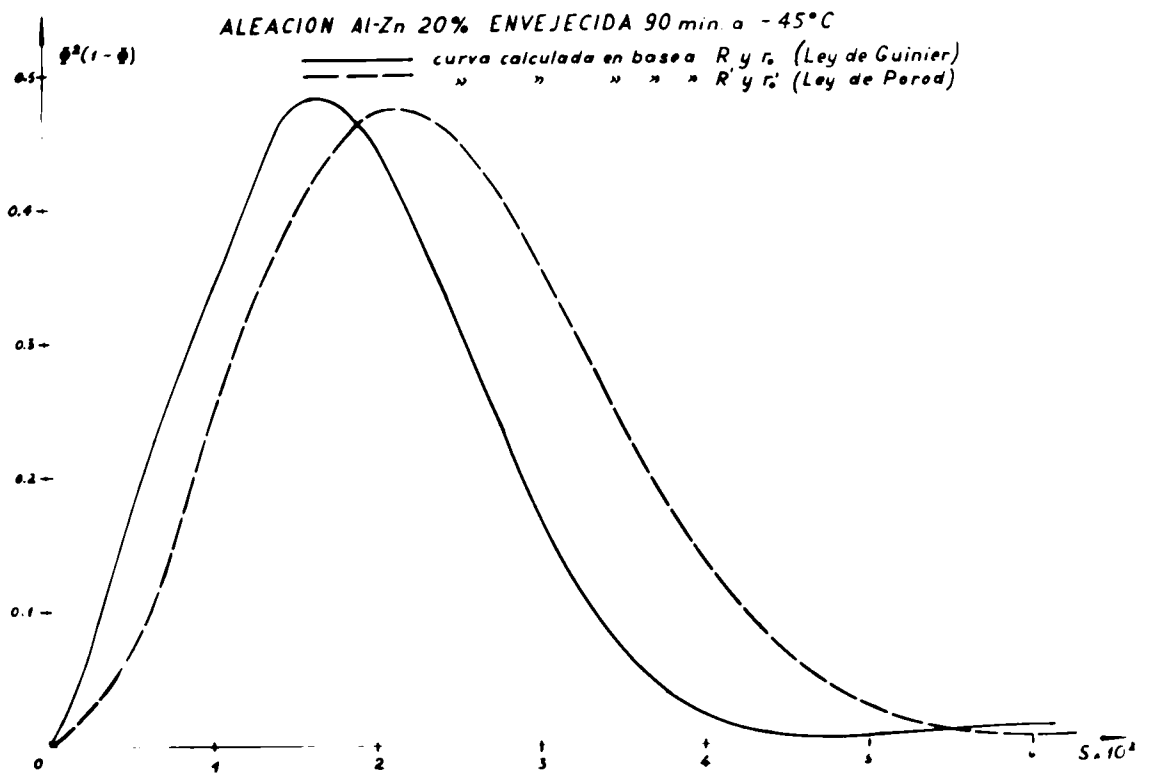


Figura V.10b

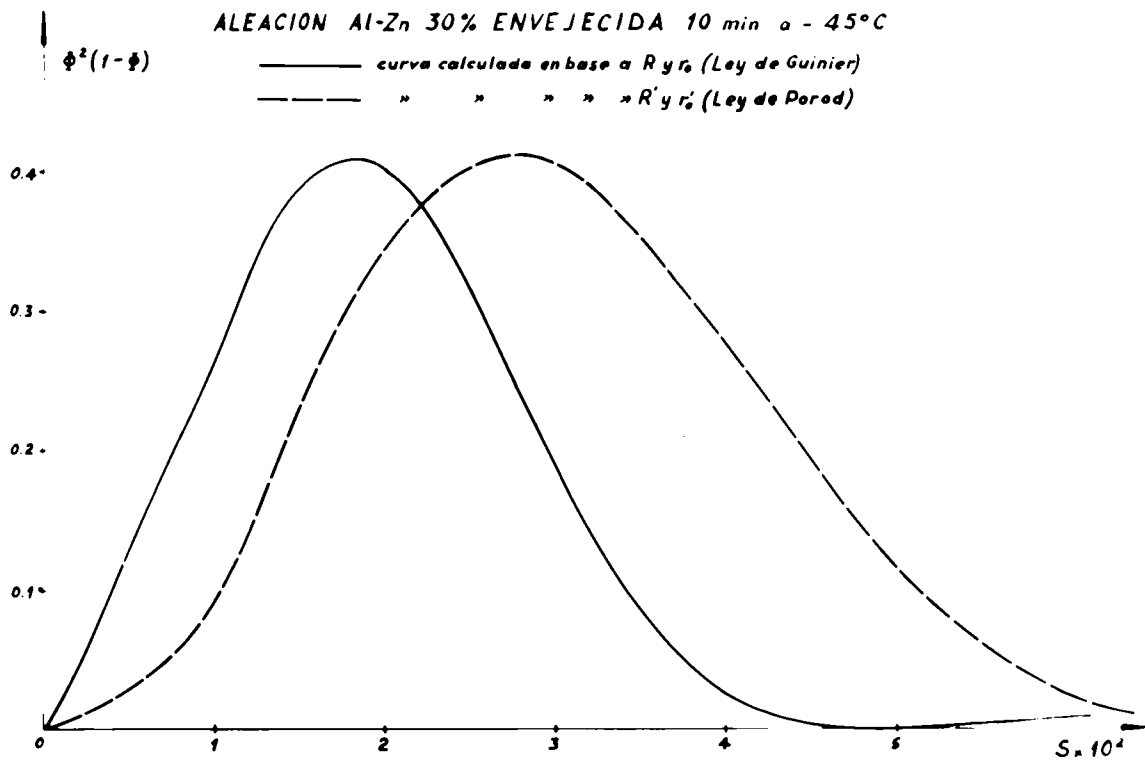
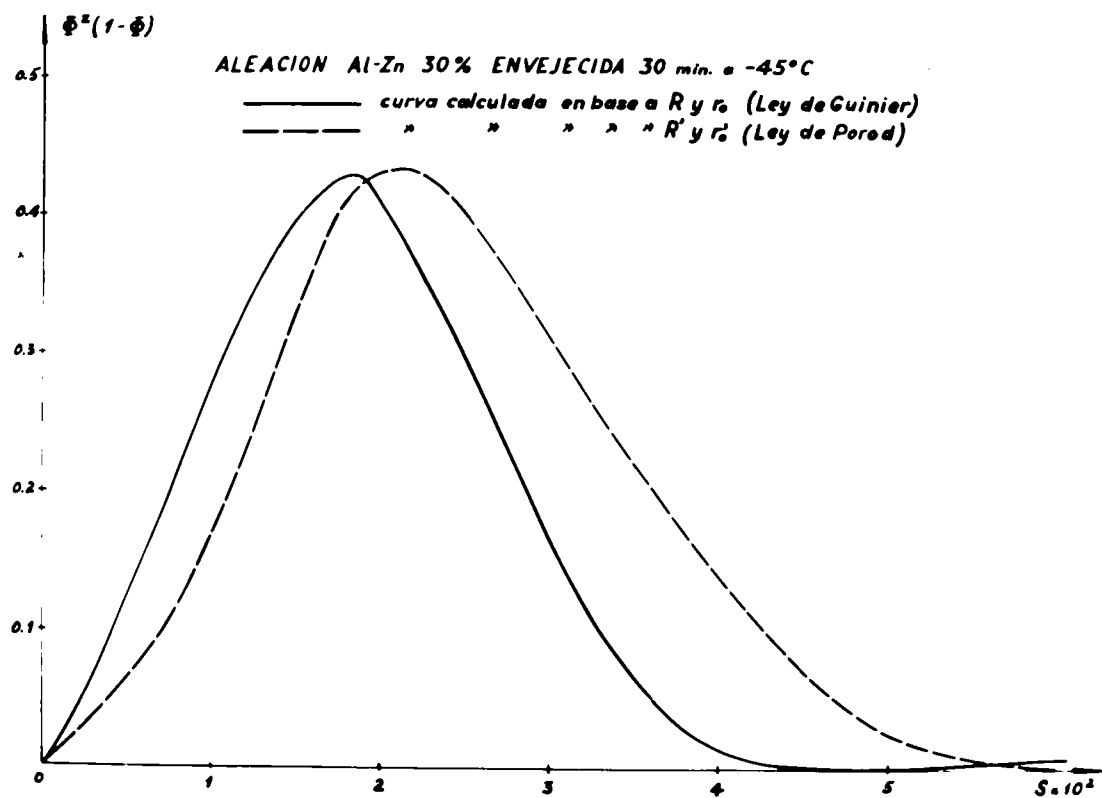


Figura V.11a



R' , r_0 y las curvas correspondientes se muestran en la figura 7.9a y b. V.20a y b. Villa y b. Las diferencias a tener en cuenta cuando las curvas se comparan a las curvas experimentales se discuten en V.2.1.5.

La tabla V-8 es un cuadro comparativo de la posición de los máximos en las curvas calculadas y experimentales.

TABLA V-8

aleación	t (min)	Posición del máximo s x 10 ²		
		curva experiment.	curvas calculadas	
			con E y r ₀	con B y r ₀
10%	10	2,5	3,4	4,0
	90	2,0	2,3	3,3
20%	10	1,8	1,9	3,7
	90	1,2	1,7	2,1
30%	10	1,8	1,9	2,8
	30	1,5	1,8	2,1

Se ve que, en todos los casos las curvas calculadas presentan sus máximos para valores de s mayores que las respectivas curvas experimentales, lo cual es satisfactorio dado el error de coligación.

Suponer $F(x)$ como una simple función escalón -lo cual implica un orden estricto entre las zonas- es seguramente muy grosero, sobre todo en este estado transitorio que es mucho más desordenado que el estado límite. Sin embargo, el hecho de no llegar a contradicciones con lo observado experimentalmente muestra que, al menos cualitativamente, no estamos lejos de la realidad.

V.3 DISCUSION Y CONCLUSIONES

El objeto de las experiencias reporteadas en el presente capítulo fué de llegar a precisar la estructura de las aleaciones AlZn durante la pre-precipitación y establecer como esa estructura se alcanzaba a partir de los estados obtenidos por temple. Para ésto hemos empezado por dar un significado preciso a las cantidades que, una vez determinadas experimentalmente, iban a constituir la base de nuestros razonamientos.

Lo original del presente trabajo reside en que se ha observado la pre-precipitación desde sus etapas más incipientes gracias al empleo de las bajas temperaturas. Estas posibilitaron "seguir" el proceso de formación de las zonas GP y medir con certeza las distintas magnitudes estructurales que caracterizan a cada estado de evolución, sin que las aleaciones cambien su estructura en el curso de las medidas y manipulaciones necesarias.

La forma de la evolución observada en las aleaciones estudiadas nos condujo a dividir dicha evolución en dos estados diferentes: uno caracterizado por la constancia de la integral $2\pi \int_0^r n(r) r^2 dr$ y valores casi-estacionarios del radio de las zonas en el curso del envejecimiento isoterma -el estado límite-, y otro, que precede al anterior -el estado transitorio- en el cual las magnitudes citadas aumentan rápidamente en el tiempo.

Nuestras observaciones condujeron, en base a un análisis diferente del realizado por Gerold(2), a un modelo estructural del estado límite, en completo acuerdo con lo establecido por dicho autor, y usando el método por él introducido hemos calculado las composiciones en las zonas y en la matriz, las cuales corresponden a los límites del gap de miscibilidad a -45°C . Nuestros valores de las composiciones están mucho más separados entre sí que los determinados por Gerold a la temperatura ambiente, lo cual es lo que debía esperarse. Conocidos estos valores y el radio de las zonas pudieron calcularse el número de zonas por unidad de volumen de aleación y el volumen medio ofrecido a cada zona, con lo que, a su vez, pudo establecerse un modelo muy esquemático de la distribución de las zonas en la matriz, el cual conduce a curvas de difusión concordantes con las curvas experimentales, teniendo presente los factores que afectan a estas

De los distintos mecanismos que pueden explicar el crecimiento de la integral $2\int_0^{\infty} s j_n(s) ds$ que caracteriza al estado transitorio, hemos elegido uno por el cual las zonas crecen a medida que se van enriqueciendo en zinc. Así, la composición en las zonas y la matriz varían desde los valores iniciales -consecuencia de la evolución durante el templado- hasta los límites del gap de miscibilidad, los cuales se alcanzan en el estado límite.

Para precisar las distintas magnitudes estructurales en el estado transitorio, hemos recurrido a una hipótesis: el volumen de todas las zonas no varía a lo largo de todo el proceso de envejecimiento. Esta hipótesis nos ha permitido usar en todo momento de la evolución la fracción ϕ del volumen total de la aleación ocupada por las zonas, que se calculó a partir de las composiciones determinadas en el estado límite. Pudieron determinarse así los mismos parámetros que en ese estado: número de zonas por unidad de volumen, volumen medio ofrecido a cada zona, a partir de las composiciones en las zonas y en la matriz, pudiendo establecerse, además, un esquema de la distribución de las zonas. Tanto éste como los parámetros determinados son consistentes entre sí y en ningún momento conducen a contradicciones.

El presente modelo explica con naturalidad la regularidad en toda la evolución que se manifiesta por la presencia permanente del máximo en la curva de difusión y sus desplazamientos en el curso del envejecimiento. Asimismo, se hace de manera natural y continua el pasaje del estado transitorio al estado límite.

Cabe notar, por último que en todo momento -con una sola excepción- las zonas en las aleaciones AlZn satisfacen a las condiciones del modelo a dos densidades electrónicas. Es decir, ellas son de composición uniforme y presentan una interfase neta que las separa de la matriz.

REFERENCIAS

- (1) Bruhat G., Thermodynamique, Masson, Paris, 1947 (4a. edición)
- (2) Gerold, V., Physica Status Solidi, 1, 37 (1961)
- (3) Guinier, A., Fournet, G., Small Angle Scattering of X-Ray,
Wiley New York, 1955
- (4) Schmidt, P W. Acta Cryst. 8, 772 (1955)
- (5) Walker, C.B., Blin, J., Guinier, A., Compt. Rendus. Ac. Sc. Paris
235, 254 (1952)
- (6) Rudman, F S Averbach, B.L., Acta Met. 2, 576 (1954)
- (7) Turnbull, D., Rosenbaum, H.S., Treafis H N., Acta Met. 8, 277 (1960)
- (8) Iuzzati V Witz J Nicolaieff, A., J. Mol. Biol., 3, 379 (1961)
- (9) Guinier, A., Theorie et Technique de la Radiocristallographie
Dunod, Paris 1964, (3a. edición)

CAPITULO VI

ESTUDIO CUANTITATIVO DE ALEACIONES ALUMINIO - ZINC II :

CINETICA DE LA PRE-PRECIPITACION

VI.1 - INTRODUCCION

En el presente capítulo nos ocuparemos de la cinética de formación de las zonas GP y de los factores que en ella influyen. Estudiaremos en particular la variación de la velocidad de formación de las zonas a 45°C en función de la temperatura de homogeneización en una aleación al 20% de zinc (idéntica a la empleada en la serie de experiencias del capítulo anterior). Es bien sabido que la temperatura de homogeneización desde la cual se efectúa el templeado es la determinante de la concentración de vacancias que pueden mantenerse mediante ese enfriamiento brusco. A su vez esas vacancias son las que intervienen primariamente en el proceso de difusión de corto alcance por el cual se forman las zonas GP.

Este tipo de estudio ha sido realizado exhaustivamente por métodos resistométricos en diversas aleaciones de aluminio por Turnbull y colaboradores (1)(2) en una aleación de aluminio al 10.2% de zinc bajo distintas condiciones por Federighi y su escuela (3)(4)(5) y en una aleación parecida por Köster y Hoffmann (6). El objeto central de estos estudios era establecer el rol de las imperfecciones estructurales, especialmente las vacancias, en el proceso de difusión por el cual las aleaciones segregan formando las zonas. Al mismo tiempo los estudios resistométricos en las aleaciones aluminio-zinc estuvieron centralizados alrededor de un máximo pronunciado que presentan las curvas de resistividad versus tiempo de envejecimiento.

Hoy en día el cuadro de las medidas resistométricas es muy completo. Pudo establecerse que se correlaciona la alta velocidad de formación de las zonas GP (véase capítulo I) es debida a la elevada concentración de vacancias retenida por el templeado de

cuando a lo supuesto por Seitz (7). Por el contrario, no se ha encontrado aun una explicación definitiva para el máximo en la curva de resistividad. Por el momento la única explicación existente es la propuesta por Mott (8) hace ya poco menos que treinta años: cuando las partículas alcanzan un tamaño tal que sus dimensiones lineales son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los electrones de conducción se produce una dispersión crítica de éstos que se manifiesta en un aumento marcado en la resistividad eléctrica. Aunque algunos estudios experimentales parecen favorecer a esta hipótesis (9,10), no existen estudios sistemáticos tanto teóricos como experimentales que permitan una afirmación definitiva.

Un hecho dificulta la interpretación de los resultados resistométricos y es la falta de conocimiento estructural: no se sabe qué ocurre en la escala atómica cuando se presenta el máximo de resistividad.

Nosotros no nos proponemos aquí dar una explicación acerca de la forma de la curva de resistividad en función del tiempo de envejecimiento y en particular del máximo. Nuestro propósito es simplemente suministrar información estructural en base al método llamado en el capítulo anterior, que facilite estudios ulteriores.

VI 2 - RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como ya lo dijimos en la introducción, hemos estudiado una muestra al 20% de uranio. La composición real era 20.5% de que corresponde al 9.62% atómico. De las interesantes concentraciones estudiadas en el capítulo anterior, ésta nos parece más ventajosa para el estudio que nos hemos propuesto. Ella brinda, en efecto, intensidades difundidas perfectamente medibles aun desde las etapas más tempranas de la pre-precipitación. Por otra parte, la velocidad de segregación es suficiente para que se alcancen estados finales en tiempos no excesivamente largos.

La muestra fue homogeneizada a 250°C, 320°C y 460°C

TABLA VI-1

t (min)	T _H = 250°C			T _H = 320°C			T _H = 400°C		
	S ² g _m (s) x 10 ⁵	2π ∫ ₀ [∞] g _m (s) ds x 10 ²	R (Å)	S ² g _m (s) x 10 ⁵	2π ∫ ₀ [∞] g _m (s) ds x 10 ²	R (Å)	S ² g _m (s) x 10 ⁵	2π ∫ ₀ [∞] g _m (s) ds x 10 ²	R (Å)
0,	11,3	1,85	7,67	19,1	3,67	7,30	18,5	4,25	8,0
10	20,0	4,79	8,64	22,0	5,59	8,96	13,7	5,94	12,5
30	20,4	6,39	10,0	21,9	6,69	11,7	14,7	6,98	14,4
90	22,2	7,02	11,0	15,8	6,90	13,0	15,1	7,11	14,4
270	19,3	7,26	12,3	15,7	7,50	13,7	14,8	7,90	14,5
810	15,6	7,17	13,1	13,0	8,00	14,7	13,7	8,00	14,2
2430	16,3	7,44	13,1	12,0	7,90	14,6	13,6	7,96	14,5

El templado y manipuleo general se llevó a cabo de manera completamente análoga a las experiencias detalladas en el capítulo V. En caso se midió la curva de difusión para la aleación sin envejecer y después de sucesivos envejecimientos a -45°C

Las curvas experimentales se muestran en las figuras VI.1a, b, c. a partir de ellas se construyeron los gráficos $s^3 j_n(s)$ en función de s^3 , algunos de los cuales se muestran en las figuras VI.2 b y c. La figura VI.3 muestra la variación de $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$ en función del tiempo de envejecimiento isoterma a -45°C para las diferentes temperaturas de homogeneización, incluyendo la correspondiente a 400°C que hemos estudiado en el capítulo anterior. La figura VI.4 muestra algunos gráficos de Guinier de los construidos para determinar el radio de las zonas GP, mientras que la variación de dicho radio en función del tiempo para las distintas temperaturas de homogeneización, incluyendo 400°C están indicados en la figura VI.5.

La tabla VI-1 resume los resultados alcanzados.

VI.3.- ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La constancia de $s^3 j_n(s)$ para valores grandes de s que se manifiesta en todo momento, aún en las etapas más incipientes del envejecimiento no requiere ahora una discusión ulterior. Simplemente significa que independientemente de las condiciones de homogeneización y la influencia que estas pudieran tener sobre la cinética de segregación la solución sólida se separa en zonas enriquecidas en zinc y en una matriz empobrecida, con composiciones uniformes e interfaces netas entre ellas.

Los otros resultados requieren quizás un análisis más detallado.

VI.3.1.- LA INTEGRAL $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$

En la figura VI.3 y la tabla VI-1 puede verse que la integral tiene un valor no nulo aún cuando la aleación no haya sufrido ningún envejecimiento. Este hecho ya había sido discutido para el caso de las aleaciones a 20 y 30 % de zinc en el capítulo anterior. Ahora se agrega un hecho interesante: el valor inicial de la integral es tanto más grande cuanto mayor es la temperatura de homogeneización, excepción hecha del valor correspondiente al templado desde 400°C

ENVEJECIMIENTO ISOTERMO A -45° DE UNA ALEACION Al-Zn 20%
 TEMPLADA DESDE 250°C

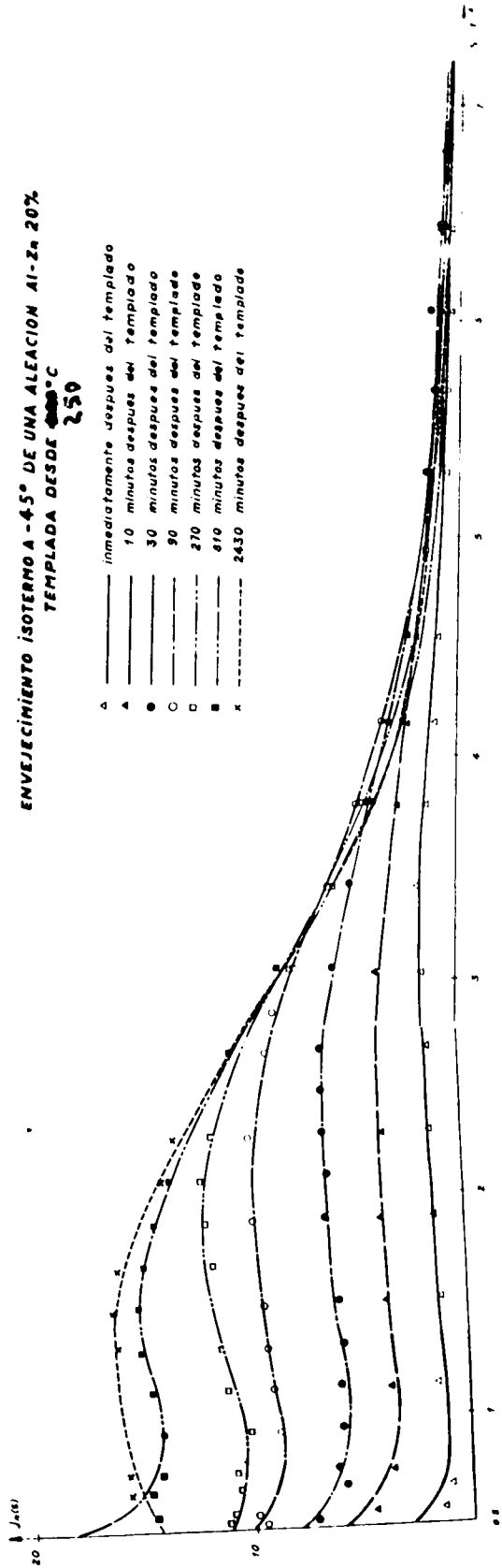
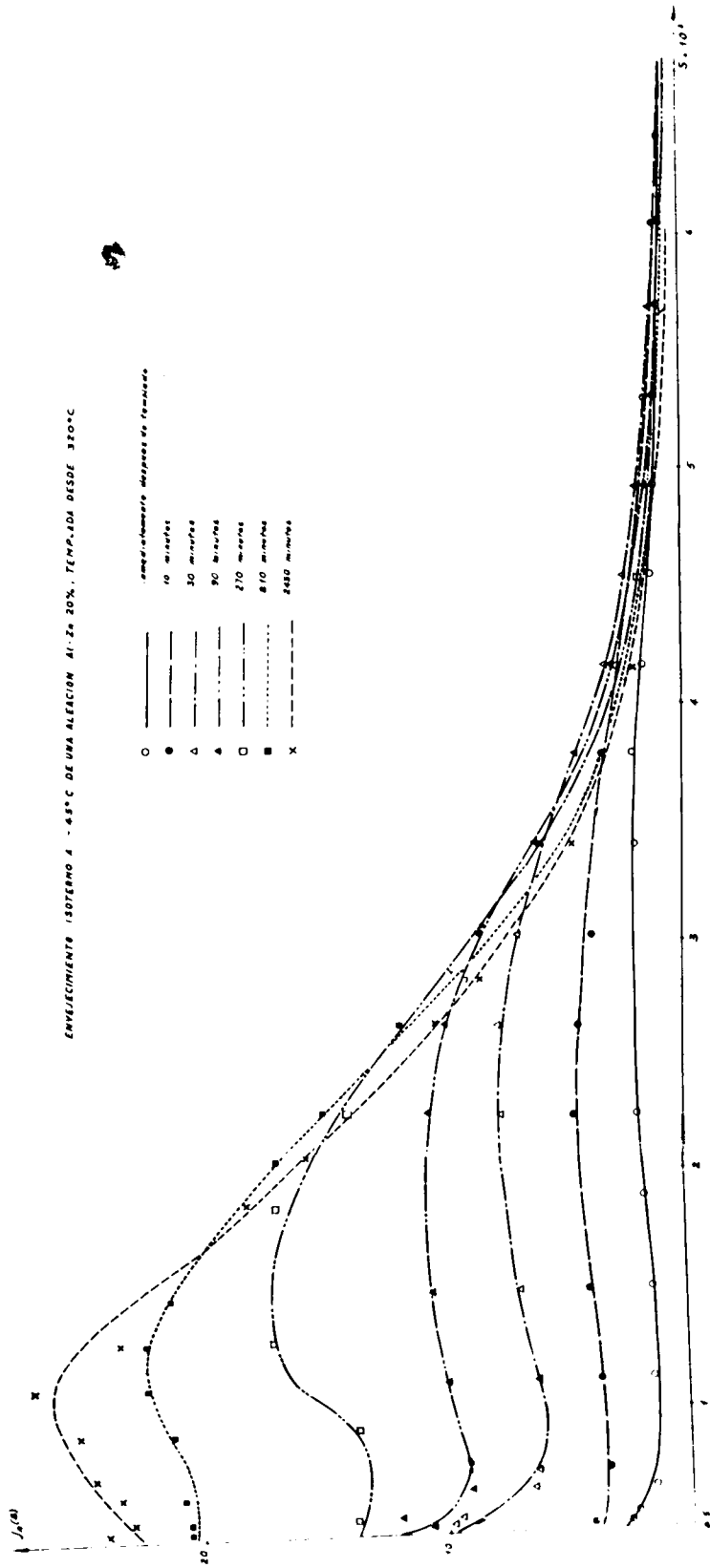


Figura 71.1a

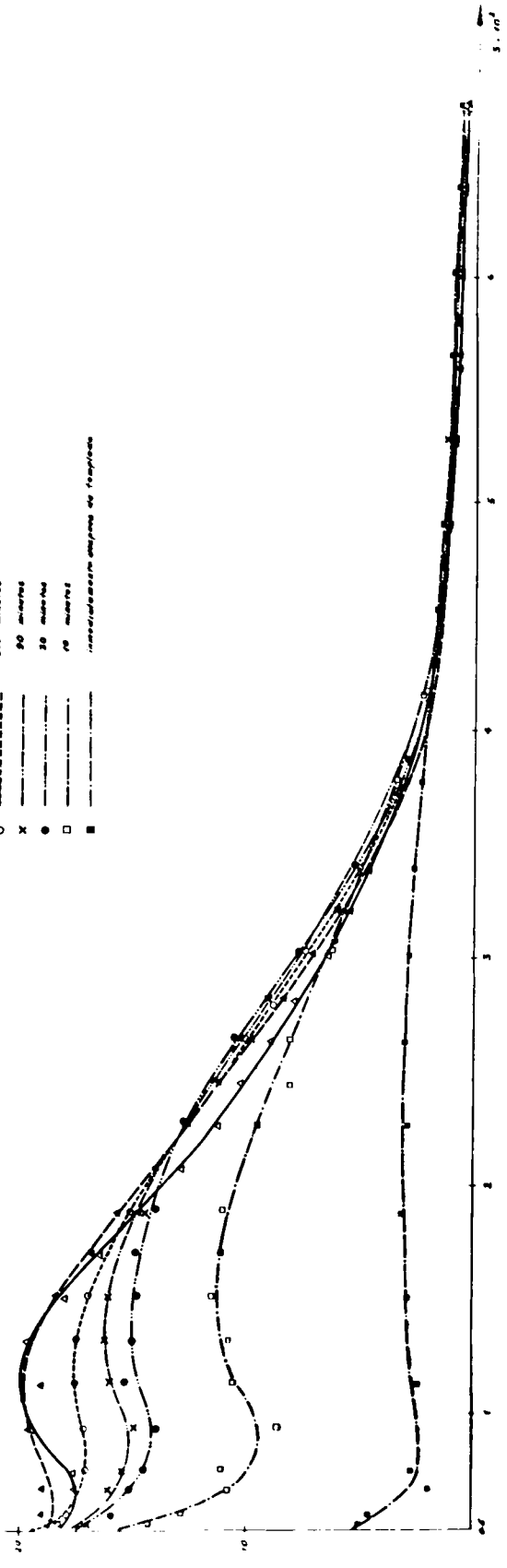
ENVEJECIMIENTO ISOTERMO A -48°C DE UNA ALEACION Al-2% Zn 20%. TEMPERATURA DESDE 320°C



100

ENVEJECIMIENTO ISOTÉRMO A -45°C DE UNA ALEACION Al-20-20%. TEMPLUM RESSE 6600-C

- ▲ 6420 minutos
- △ 870 minutos
- 170 minutos
- × 30 minutos
- 30 minutos
- 10 minutos
- inmediatamente después de templado



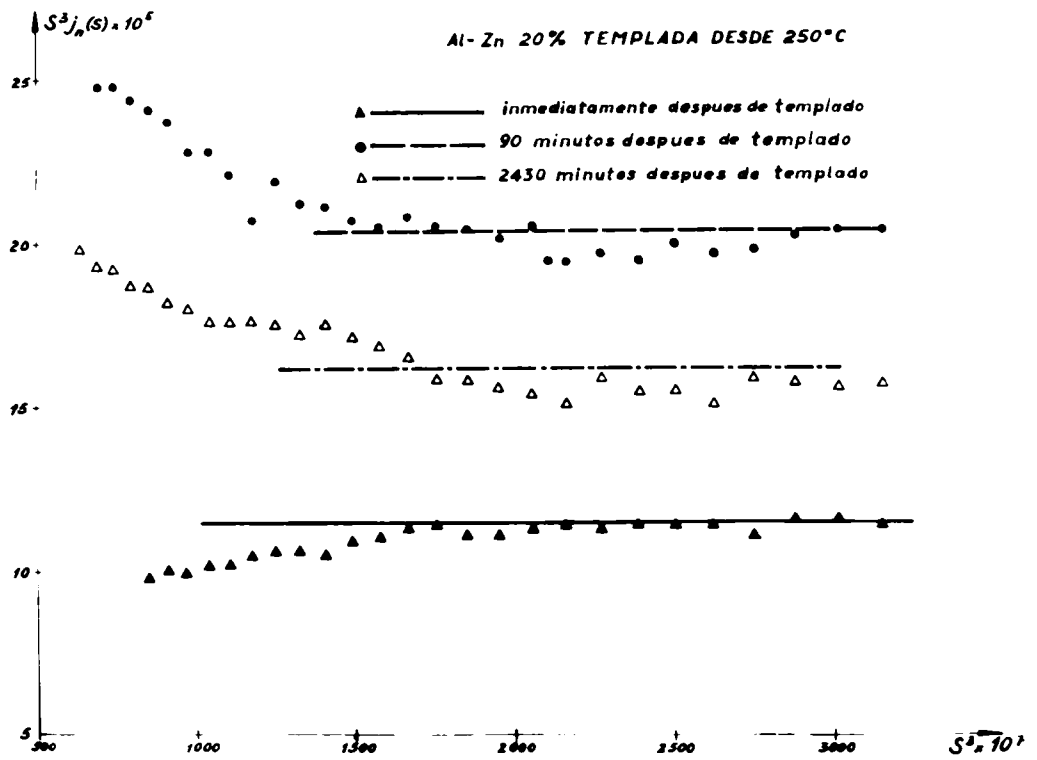


Figura VI.2^a

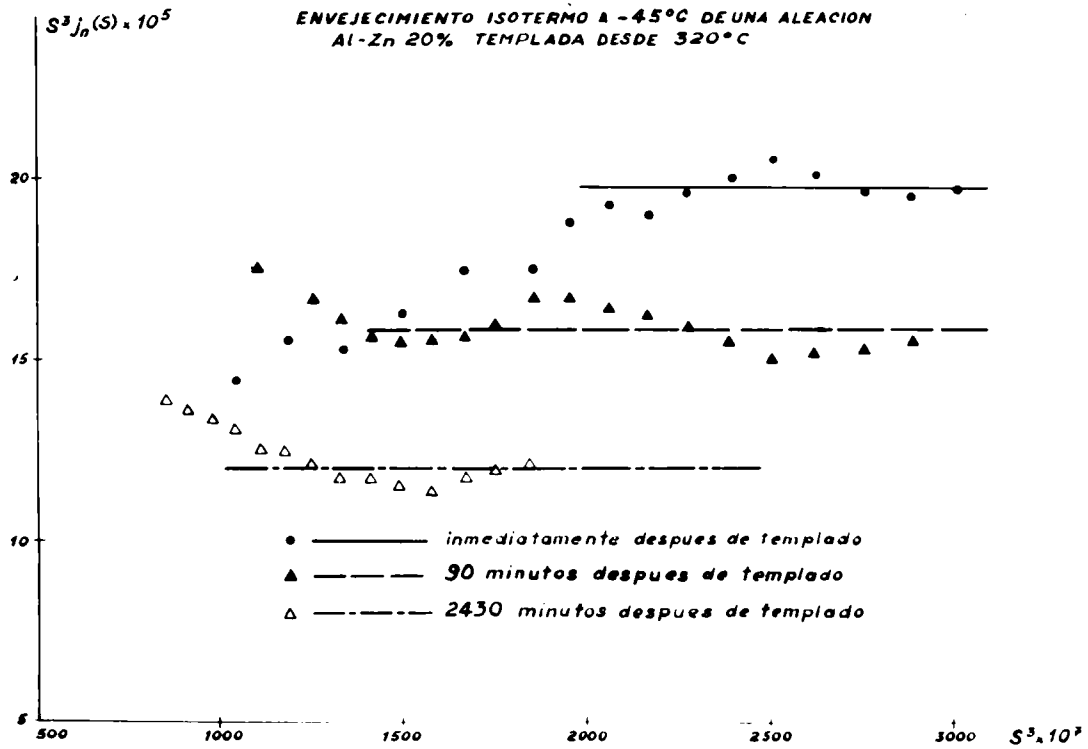


Figura VI.2b

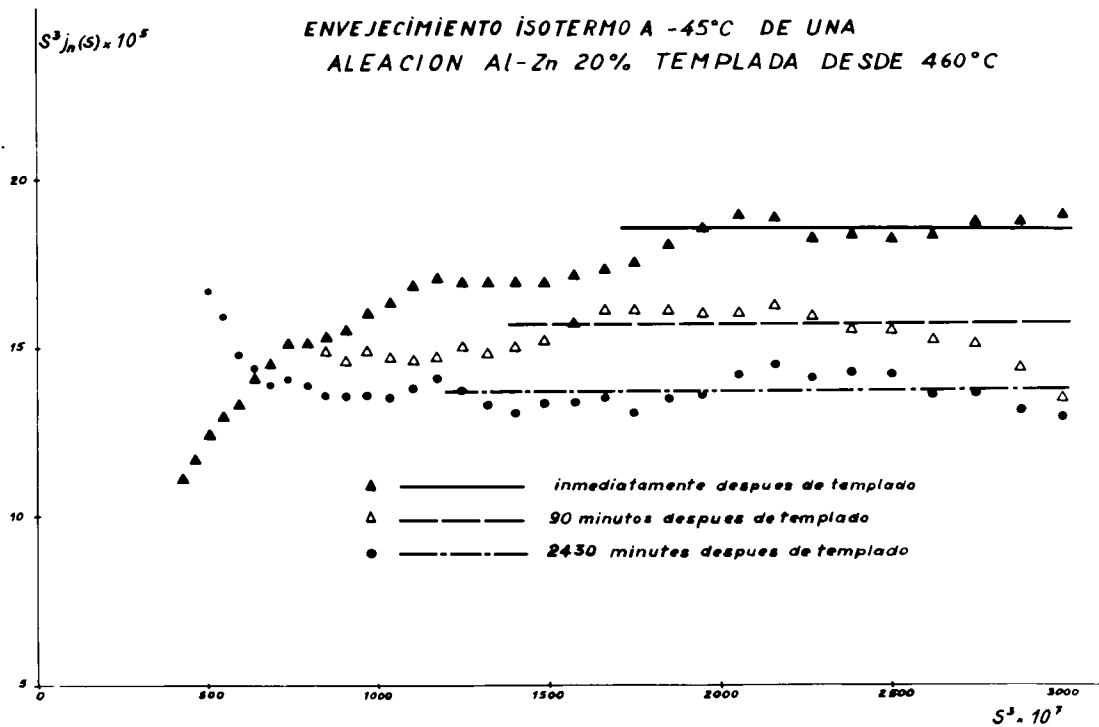


Figura VI-2c

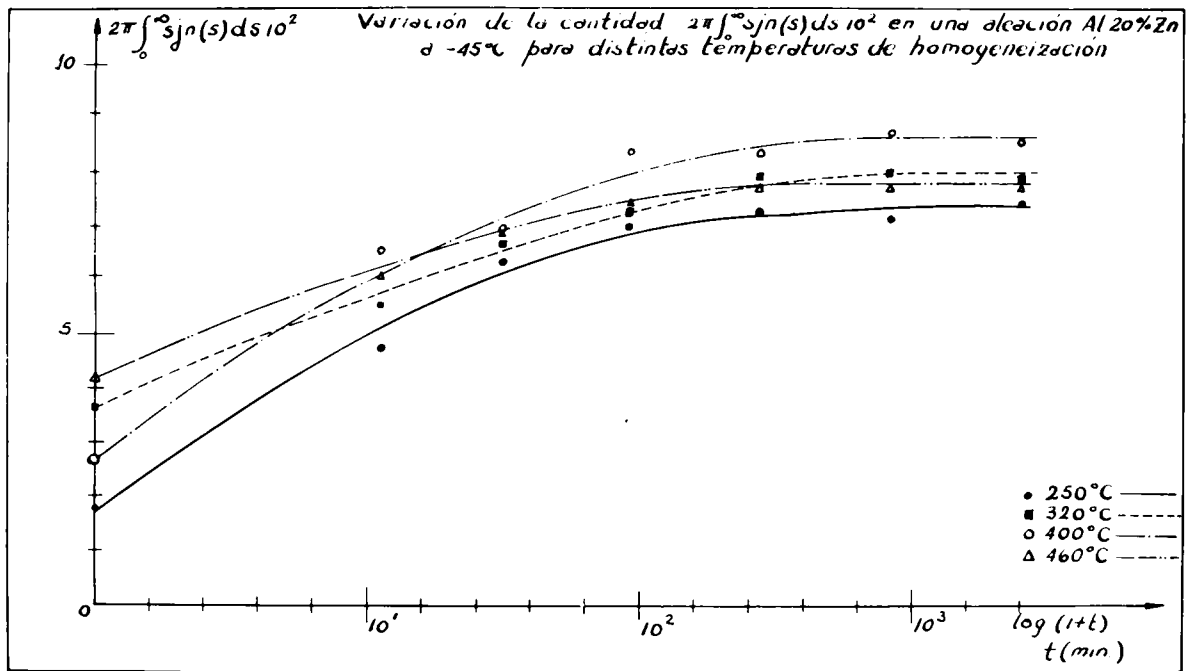


Figura VI.3

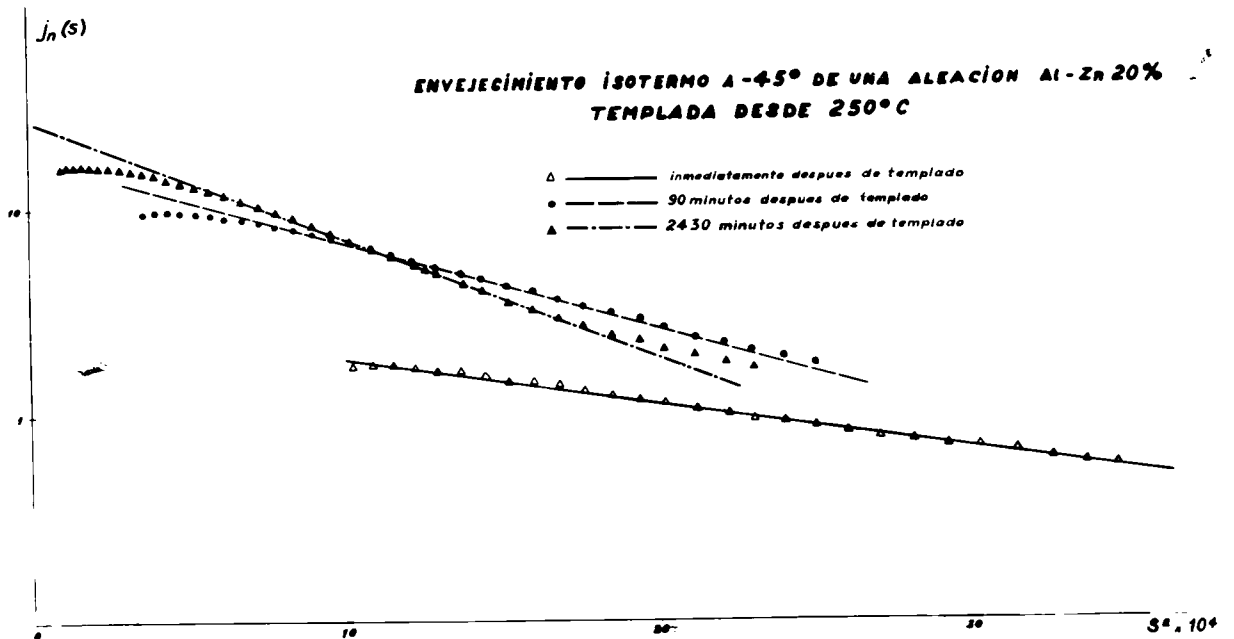


Figura VI.4a

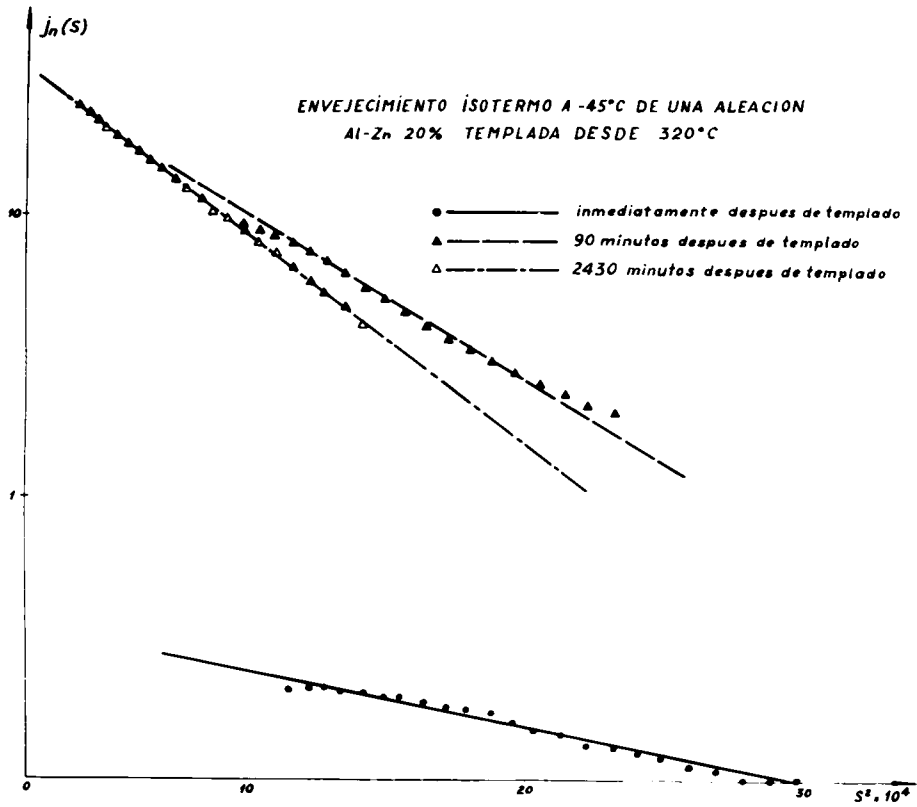


Figura VI.4b

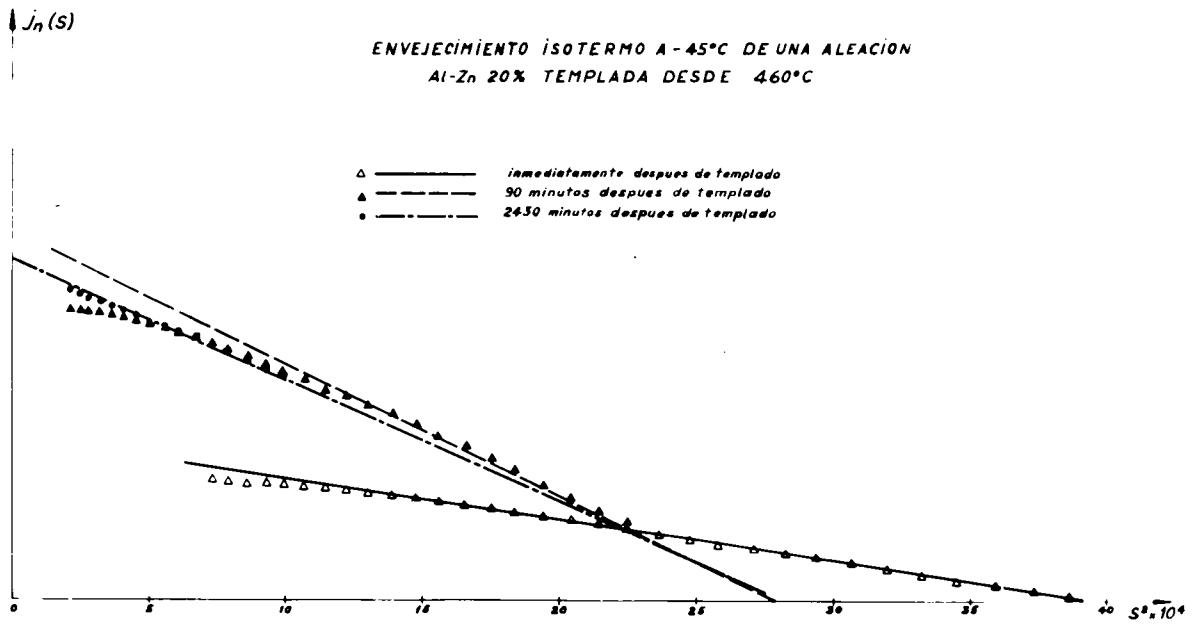


Figura VI.4c

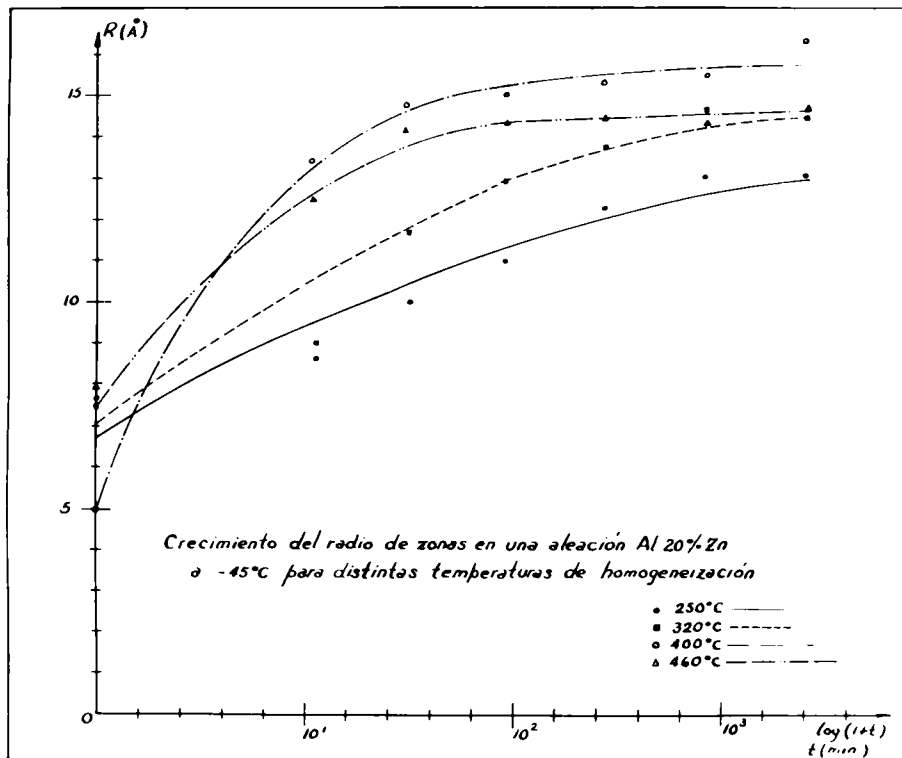


Figura VI.5

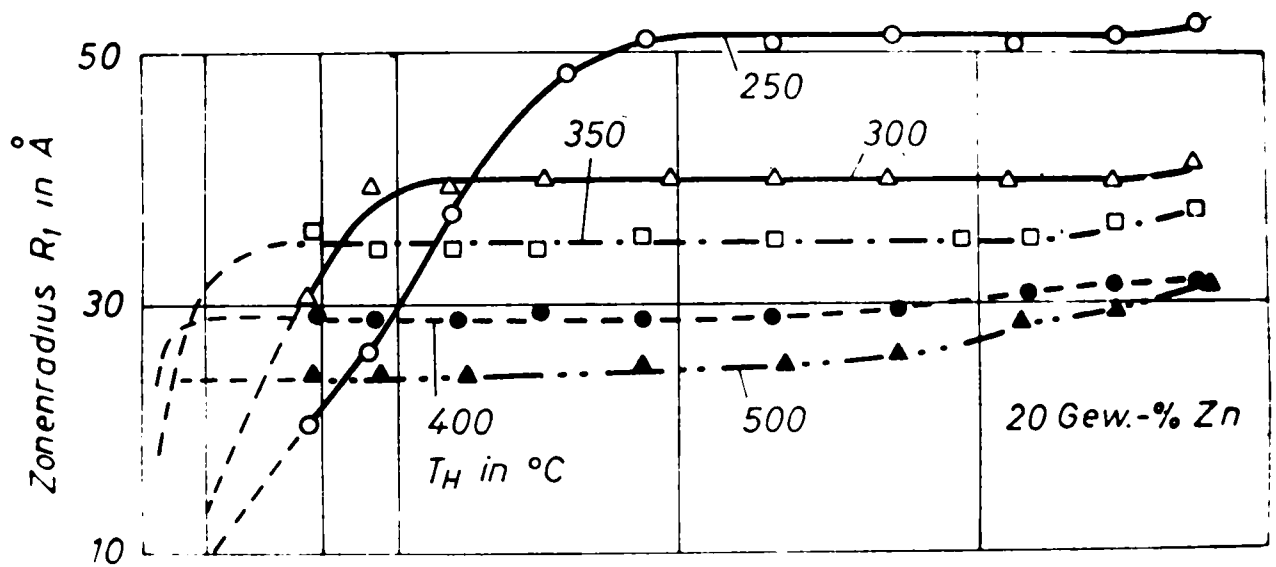


Figura VI.6

Como en V.2.2.1 atribuimos el valor inicial a la evolución de la aleación que se llevó a cabo durante el templado mismo. Así, puede explicarse fácilmente porque dicho valor aumenta con la temperatura de homogeneización. En efecto, cuanto mayor es la temperatura de homogeneización, más tarda en enfriarse la aleación al caer en el baño de templado. Mayor será pues la evolución que se lleve a cabo al ser mayor la temperatura inicial de la muestra.

El templado desde 400°C , por alguna razón indeterminada, ha sido particularmente eficiente y la aleación ha quedado retenida más homogénea de lo que podía esperarse. Esto no llama la atención: ya se ha discutido (III.1) que las condiciones de templado son variables e irreproducibles.

En el curso de la evolución isoterma, la integral aumenta, pero la velocidad de este aumento crece al aumentar la temperatura de homogeneización. Pudo esperarse, sin embargo, una influencia más neta: aparentemente, en todos los casos se alcanzan los valores estacionarios en aproximadamente el mismo tiempo. Existe, no obstante, un hecho significativo: los valores estacionarios son diferentes para cada temperatura de homogeneización, alcanzándose el valor máximo cuando la muestra se temple desde 400°C . Esto es sorprendente porque los valores estacionarios de la integral caracterizan al estado límite en el cual, por definición, zonas y matriz alcanzaron las composiciones establecidas por el gap de miscibilidad, las cuales solo dependen de la temperatura de envejecimiento -que se mantuvo en todo momento igual a 45°C -. Es justamente aquí donde se evidencia la influencia de la temperatura de homogeneización sobre la cinética: el único valor que conduce a valores concordantes de los límites del gap de miscibilidad para las tres aleaciones estudiadas en el capítulo anterior (ver V.2.1.3.) es el correspondiente al templado desde 400°C ; vale decir, los límites del gap de miscibilidad solo se han alcanzado en este caso. Así los valores estacionarios que se observan en las integrales para las otras temperaturas de homogeneización, son estacionarios solo en apariencias (cf. V.2.1.4), ya que si se hubiera prolongado el envejecimiento éstos habrían llegado a los correspondientes a las composiciones definidas por los límites del gap.

Esta discusión se conduce naturalmente a la conclusión que la máxima velocidad de segregación se alcanza cuando la aleación se temple desde 400°C. Es interesante notar que otros autores por métodos resistométricos llegaron a conclusión análoga. En efecto, Koster y Hoffmann (6) encontraron para una aleación al 10% de zinc que la máxima velocidad de evolución se observa cuando las muestras se templen desde 400°C. Panseri y Federighi (3), por su parte en una aleación parecida hallaron que la velocidad de evolución era máxima para muestras templadas desde 450°C. Teniendo presente la enorme dependencia de la cinética de las condiciones de templeado (3)(1)(2)(6), podemos considerar muy satisfactorio el acuerdo entre nuestras observaciones y las de los autores citados.

Este máximo en la velocidad de evolución ha sido atribuido a la formación de bi y tri-vacancias. Cuando la temperatura de homogeneización, en efecto, es muy alta, la concentración de vacancias retenidas en el templeado es grande y una buena proporción de ellas no se encuentra ya en el estado de vacancias individuales sino constituyendo pequeños "clusters" de vacancias, los cuales son menos eficientes en el proceso de difusión por el cual las aleaciones segregan. En este aspecto ha sido ya discutido con detalle por diversos autores y nada cabe agregar acá (2)(3)(6)(10).

VI.3 2. EL RADIO DE LAS ZONAS GP

Como puede verse en la figura VI.5 y en la tabla VI-1, el radio de las zonas parte de un valor inicial no nulo y aumenta en el curso del envejecimiento.

En el párrafo anterior vimos que la integral $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$ tiene también un valor inicial no nulo y que este es tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura de homogeneización con la excepción de la muestra homogeneizada a 400°C. Fudo esperarse ahora que el radio de las zonas inicial guardara una relación parecida con dicha temperatura. Sin embargo, no parece existir relación alguna entre esas magnitudes. Esto puede explicarse si se tiene en cuenta que la variación de $2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds$ tiene una diferencia fundamental con la variación del radio de las zonas: la primera varía tendiendo a alcanzar un valor pre-establecido que corresponde a las composiciones en las zonas y la matriz establecidas por el gap de miscibilidad. En el curso del radio de las zonas, por el contrario, que depende de la

ninguna razón para que éste tienda a valores preestablecidos. Lo único que puede decirse es que las zonas tienden a crecer, pero los tamaños finales que alcancen no están condicionados por factores de índole termodinámico. Muy probablemente, influyan primariamente en dichos tamaños factores que condicionan el proceso de difusión de corto alcance por el cual las zonas crecen: vacancias y camino libre medio de las mismas, el cual a su vez depende de la configuración general de imperfecciones dentro de la aleación (dislocaciones, límites de grano)

Gerold y Scheizer (10) estudiaron una aleación al 15% de zinc, haciéndola envejecer a temperatura ambiente después de haberle introducido deformación plástica. Observaron así que la forma de la curva de difusión se ve profundamente afectada por la deformación mientras que su integral no parece variar. Esto confirma nuestras suposiciones: las composiciones en las zonas y en la matriz tienden a alcanzar los límites del gap independientemente de la configuración de defectos en la aleación, la cual solo modifica la cinética; por el contrario, el radio de las zonas -que juega un rol determinante en la forma de las curvas de difusión- no tiende a valores fijos sino que varía según los distintos factores que afectan a la cinética.

En estas condiciones resulta comprensible que el radio de las zonas en el estado retenido por templado no guarde una relación con la temperatura de homogeneización, pues además de ésta juegan primariamente la configuración de defectos propia de la aleación, la cual a su vez, depende de factores incontrolables.

Estas mismas conclusiones pueden aplicarse al número de zonas por unidad de volumen y a la distribución de zonas en la matriz, ya que estas cantidades están directamente emparentadas con el radio de las zonas.

La influencia de la temperatura de homogeneización sobre la cinética de crecimiento de las zonas es mucho más marcada que en el caso de la variación de la integral $2 \int_{s_0}^s s ds$. Decididamente la cinética se acelera al aumentar la temperatura de homogeneización. Como en el caso de la mencionada integral, se ve que la máxima velocidad de evolución se manifiesta para el templado desde 400°C.

Es interesante comparar nuestras curvas de crecimiento del radio de las zonas con las determinadas en una aleación semejante por Gerold y Schweizer (10). Ellos distinguieron dos etapas en el proceso de crecimiento de las zonas: una caracterizada por un rápido aumento del radio que, a la temperatura ambiente, terminaba alrededor de una hora después de iniciado el envejecimiento y otra, en la que el radio alcanzaba un valor casi-estacionario que se prolongaba por largos períodos de tiempo. En la comparación de resultados cabe tener presente que las medidas de los citados autores son de validez dudosa en las primeras etapas del envejecimiento. Ya hemos visto, en efecto, la enorme velocidad de variación de la estructura de las aleaciones a -45°C ; esta velocidad aún más grande a la temperatura ambiente impide toda medida valdadera a menos que se "congele" la muestra, cosa que Gerold y Schweizer no hicieron. Simplemente intentaron algunos artificios experimentales y extrapolaciones bastante criticables. Sin embargo tienen validez sus resultados cuando la evolución es más o más lenta ya que los cambios de la aleación durante el tiempo que tarda en las medidas son despreciables. Son estos resultados que queremos emplear para mostrar a qué etapas corresponden las medidas de Gerold y Schweizer y las nuestras.

La figura VI.6 muestra los resultados de los mencionados autores. Es bien notorio que el valor casi-estacionario del radio es tanto mayor cuanto menor es la temperatura de homogeneización. En nuestro caso, la situación se presenta diferente, como puede apreciarse en la figura VI.5. Como en el caso de Gerold y Schweizer, podríamos distinguir también dos etapas de crecimiento: una que terminaría al cabo de 10^2 minutos para los templados desde 400° y 460°C . y otra posterior en la que el radio parece no variar. La transición entre las dos etapas es menos notoria para los templados desde 320° y 250°C . No se observa, sin embargo, que los valores finales del radio sean menores al aumentar la temperatura de homogeneización. Esto puede explicarse sencillamente si se tiene en cuenta que que a la temperatura de envejecimiento usada en nuestras experiencias la evolución es mucho más lenta que a la temperatura ambiente a la cual hicieron los envejecimientos Gerold y Schweizer. Por otra parte, nosotros hemos "congelado" la aleación durante la medida. Estas dos condiciones nos permitieron

observar etapas anteriores a las observadas por los autores mencionados. Por lo tanto, nuestra primera etapa, no fué observada por ellos y lo que es nuestra segunda etapa corresponde a la primera de ellos. Por el contrario, los estados finales observados por Gerold y Schweizer no llegaron a ponerse de manifiesto en nuestras experiencias.

VI.3.3.- ALGUNOS DATOS CUANTITATIVOS

En V.2.2.2. hemos sacado una serie de conclusiones cuantitativas para las aleaciones AlZn, antes que hayan alcanzado el estado límite. Para ésto nos hemos basado en la hipótesis de que el volumen total de las zonas no varía en el curso del envejecimiento isotermo. Sobre la base de dicha hipótesis pudimos calcular una serie de parámetros (composiciones en las zonas y la matriz, número de zonas por unidad de volumen, distribución de las zonas) obteniendo valores coherentes con los determinados en el estado límite y llegando a calcular curvas de difusión que concordaban muy satisfactoriamente con las observadas experimentalmente.

Si nos servimos ahora de la misma hipótesis, podemos emplear el valor de la fracción λ calculada en el estado límite en el capítulo anterior y en base a ella determinar la variación del contenido en zinc de las zonas y la matriz en el curso del envejecimiento. Los valores de estas composiciones se indican en la tabla VI-2, mientras que la concentración atómica x_1 en las zonas se halla representada en función del tiempo en la figura VI-7. Tanto en la tabla como en la figura se incluyó en templado desde 400°C para facilitar la comparación. Se ve claramente que en el único caso en que se ha alcanzado la concentración x_1 correspondiente al límite del gap a -45°C es en el caso del templado desde 400°C.

Conocidas las composiciones, se calcularon los mismos parámetros estructurales que en V.2.2.2., los cuales se indican en las tablas VI-3 y VI-3bis.

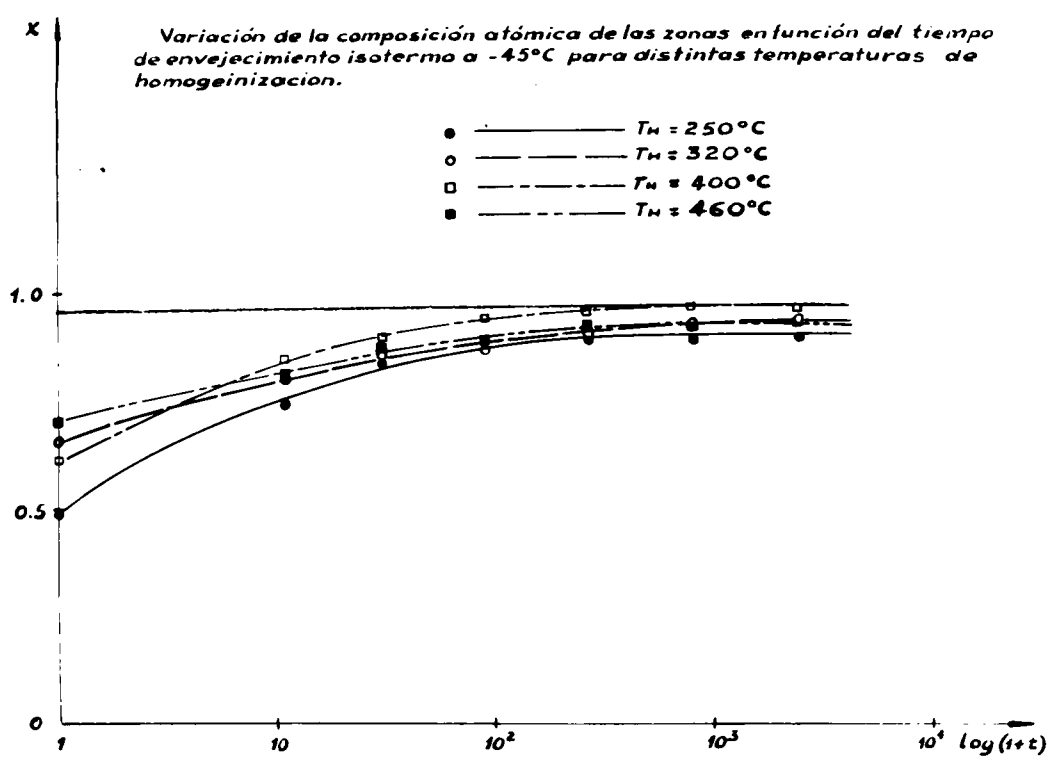


Figura VI.7

TABLA VI-2

t (min)	T _H = 250°C		T _H = 320°C		T _H = 400		T _H = 460	
	χ ₁	χ ₂	χ ₁	χ ₂	χ ₁	χ ₂	χ ₁	χ ₂
0	0.496	0.0575	0.658	0.0418	0.613	0.0462	0.701	0.0376
10	0.739	0.0340	0.800	0.0281	0.844	0.0238	0.811	0.0270
30	0.838	0.0243	0.856	0.0226	0.895	0.0188	0.872	0.0211
90	0.880	0.0203	0.867	0.0216	0.937	0.0148	0.859	0.0204
270	0.887	0.0196	0.900	0.0183	0.952	0.0122	0.921	0.0163
810	0.889	0.0194	0.926	0.0158	0.963	0.0122	0.926	0.0158
2430	0.897	0.0186	0.926	0.0158	0.963	0.0122	0.926	0.0158

TABLA VI-3

t (min.)	T _H = 250°C		T _H = 320°C		T _H = 400°C		T _H = 460°C	
	R (Å)	$\frac{N}{V} \times 10^{-18}$ zonas/cm ³	R (Å)	$\frac{N}{V} \times 10^{-18}$ zonas/cm ³	R (Å)	$\frac{N}{V} \times 10^{-18}$ zonas/cm ³	R (Å)	$\frac{N}{V} \times 10^{-18}$ zonas/cm ³
0	7,67	47	7,30	54,2	5,0	170	8,0	41,1
10	8,64	15	8,96	29,3	13,6	8,4	12,5	10,8
30	10,0	10	11,7	13,1	14,9	6,4	14,4	7,1
90	11,0	7,5	13,0	9,6	15,0	6,2	14,4	7,1
270	12,3	5,4	13,7	8,2	15,3	5,9	14,5	6,9
810	13,1	4,4	14,7	9,9	15,4	5,8	14,2	7,4
2430	13,1	4,4	14,6	6,8	16,4	4,8	14,5	6,9
			29	29	36	37	32	32
			17	16	11	30	18	
			19	20	30	33	28	
			22	26	33	34	32	
			25	29	34	34	32	
			28	31	34	34	32	
			29	29	34	34	32	
			29	36	37	37	32	

TABLA VI. 3 bis

t (min)	T _H = 250°C			T _H = 320°C			T _H = 400°C			T _H = 460°C		
	R' (Å)	$\frac{N}{V} \times 10^{18}$ zonas/cm ³	r' (Å)	R' (Å)	$\frac{N}{V} \times 10^{18}$ zonas/cm ³	r' (Å)	R' (Å)	$\frac{N}{V} \times 10^{18}$ zonas/cm ³	r' (Å)	R' (Å)	$\frac{N}{V} \times 10^{18}$ zonas/cm ³	r' (Å)
0	3,42	527	7,7	3,88	361	8,7	3,10	709	7	4,79	192	11
10	4,99	170	11	5,45	130	12	7,58	48	17	9,05	29	20
30	6,52	76	15	6,39	81	14	12,2	12	27	9,93	21	22
90	6,71	70	15	9,11	28	20	11,8	13	26	10,0	21	22
270	7,82	44	18	10,0	21	22	10,0	12	27	12,0	12	27
810	9,74	21	22	12,8	10	28	11,5	12	27	12,2	12	27
2430	9,51	23	22	13,9	7	31	12,5	11	27	12,3	11	28

VI 4 - ANALISIS ESTRUCTURAL DE ALGUNOS RESULTADOS RESISTOMETRICOS

Ya hemos comparado en una oportunidad (VI.3 1) algunos de nuestros resultados con los obtenidos por método resistométrico por otros autores. Ahora nos proponemos analizar desde un punto de vista estructural y a la luz de los presentes resultados las experiencias de Panseri y Federighi (3) en una aleación al 10.2% de zinc. No es, sin embargo nuestro propósito dar explicaciones acerca de las variaciones anómalas de la resistividad eléctrica que se observa durante la pre precipitación. Simplemente intentaremos desglosar los distintos parámetros estructurales que pueden jugar un rol importante.

Inmediatamente después del templado, y sin ningún envejecimiento, los mencionados autores encuentran un incremento de la resistividad eléctrica que es tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura de homogeneización, desde la cual la muestra ha sido templada. Ellos atribuyeron ese incremento a la segregación que tuvo lugar durante el templado mismo. Nuestros valores iniciales de la integral $2 \int s_j n(s) ds$ y del radio de las zonas, muestran que, efectivamente esa segregación durante el templado ocurre. Es notable que el comportamiento del valor inicial de la resistividad guarda con la temperatura de homogeneización una relación semejante a la de la integral (cf VI.3.1), por el contrario, como ya lo hemos discutido la variación del valor inicial del radio de las zonas con la temperatura de homogeneización, es netamente diferente. Nos vemos así conducidos a pensar que el incremento inicial de la resistividad puesto en evidencia por Panseri y Federighi está más emparentado con la composición de las zonas -que determina el valor de la integral- que con su tamaño o número por unidad de volumen.

La figura VI 8 reproduce la variación de la resistividad eléctrica en función del tiempo de envejecimiento isoterma a 20°C para templados desde distintas temperaturas de homogeneización, según las medidas de Panseri y Federighi. Se ve que en el rango de temperaturas estudiado, el tiempo necesario para alcanzar el máximo disminuye al aumentar la temperatura de homogeneización, es decir la cinética se acelera al aumentar dicha temperatura. Nosotros hemos llegado por un método diferente a idéntica conclusión.

Un hecho nos parece importante destacar: la altura del máximo es siempre la misma para una misma temperatura de envejecimiento.

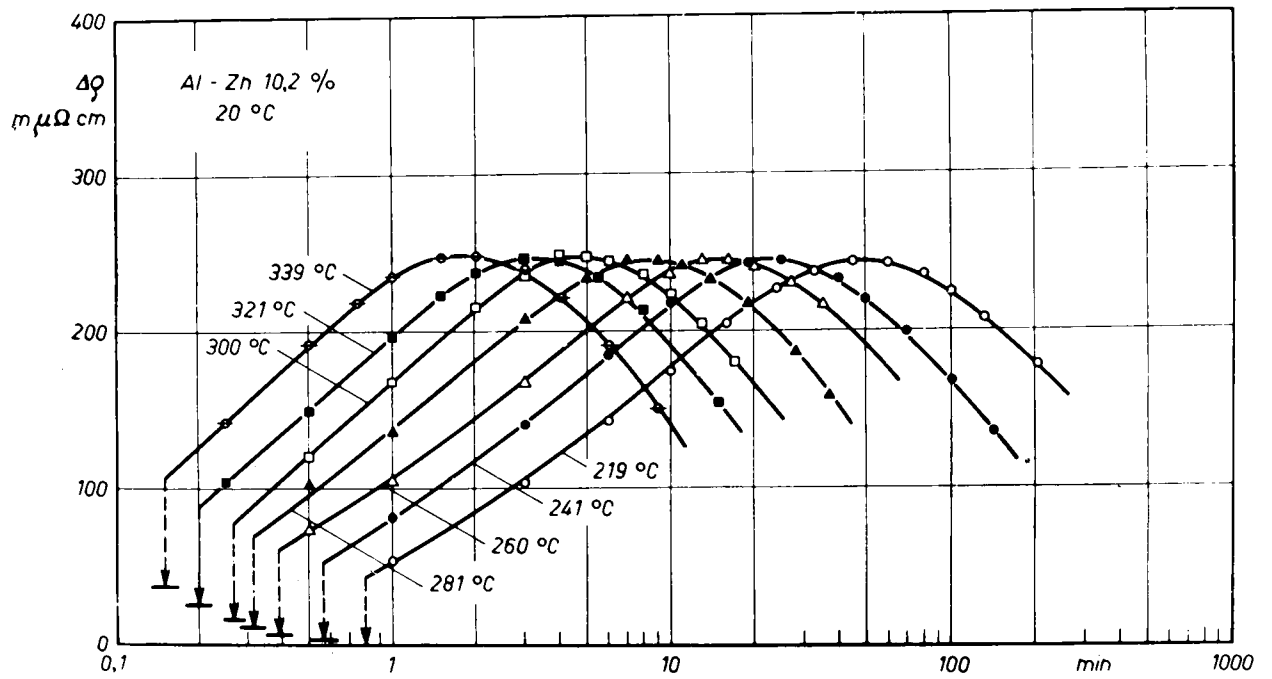


Figura VI.8

cimiento; por el contrario, esa altura aumenta cuando la temperatura de envejecimiento disminuye, como puede verse en las figuras VI.9 y VI.10, extraídas también del trabajo de Fanseri y Federighi. Se nota que la variación de altura del máximo es más pronunciada en el rango $-30^{\circ}\text{C}/50^{\circ}\text{C}$ que en el rango $-30^{\circ}\text{C}/-70^{\circ}\text{C}$. Del mismo modo puede esperarse a partir de los conocimientos de la teoría de la difusión la cinética se retarda al disminuir la temperatura de envejecimiento.

Las curvas de la figura VI.10 son interesantes para una comparación con nuestros resultados del capítulo V sobre la aleación al 10%. En efecto, nuestra muestra fué templada desde 400°C y la empleada por Fanseri y Federighi para obtener los datos graficados en esa figura, fué 450°C ; nuestras medidas corresponden al envejecimiento isoterma a -45°C , mientras que en la figura VI.10 aparecen, entre otras, una a -40°C y otra a -50°C . Puede verse que si se hubiera trazado una isoterma a -45°C , ésta habría presentado el máximo en tiempos comprendidos entre 5 y 10 minutos. En cambio, puede apreciarse en la figura V.3 y la tabla V-1 que nuestra aleación al 10% alcanza el estado límite en tiempos del orden de 800 minutos. Pese a las diferencias que pueden existir entre las condiciones experimentales de Fanseri y Federighi y las nuestras, podemos afirmar con seguridad que el máximo de resistividad se presenta cuando las aleaciones no han alcanzado aún el estado límite. La diferencia entre tiempos necesarios para alcanzar el máximo y el estado límite son, en efecto, demasiado pronunciadas como para atribuirse a mera diferencia de condiciones experimentales que, por lo demás, son semejantes.

Teniendo presente las diferencias de evolución de nuestra aleación al 20% y nuestras condiciones experimentales con respecto a las experiencias de Fanseri y Federighi, puede preverse que en todos los casos el máximo de resistividad se presenta cuando las aleaciones no han alcanzado aún el estado límite. Esto nos parece un hecho importante. En efecto para obtener ciertas conclusiones cuantitativas los autores citados hicieron un modelo estructural de la precipitación en el cual las zonas se consideran como regiones enriquecidas en zinc, pero sin hacer referencia alguna a su composición ni menos a fin a la variación de esta composición en el tiempo. Ahora vemos que cuando se presenta el máximo de resistividad las zonas varían su composición, enriqueciéndose en zinc. Es notable que el Asada (11) retomando las hipótesis de Fanseri y Federighi desarrolló un modelo

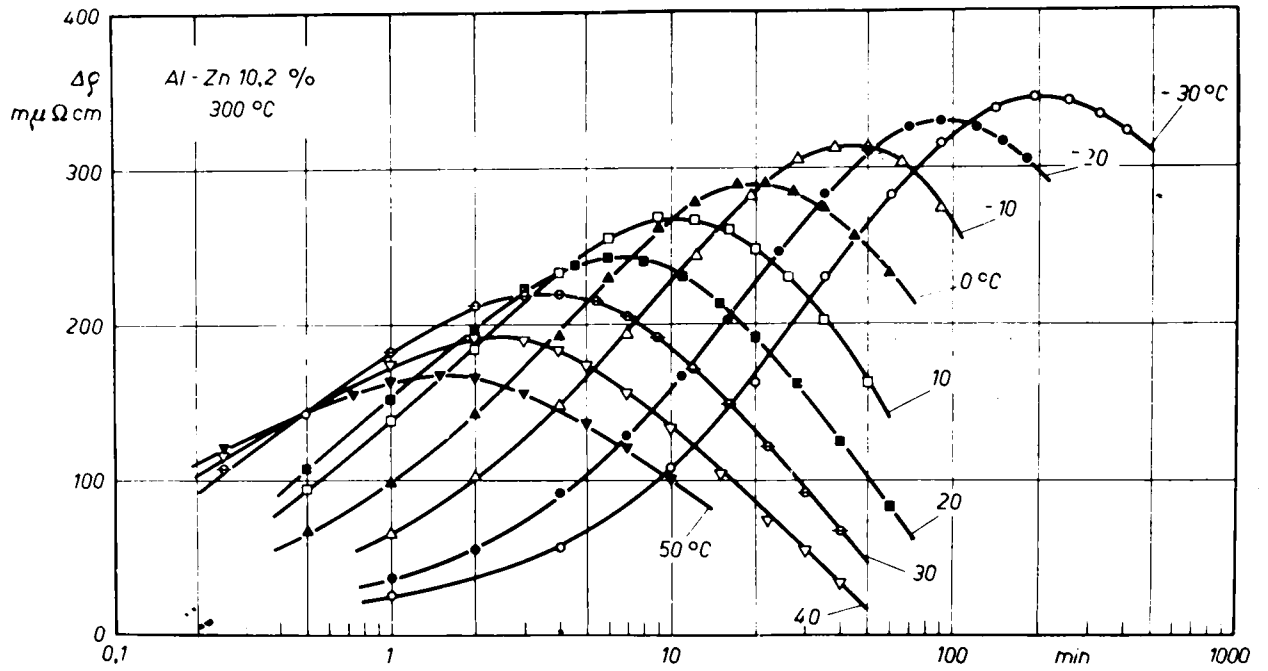


Figura VI.9

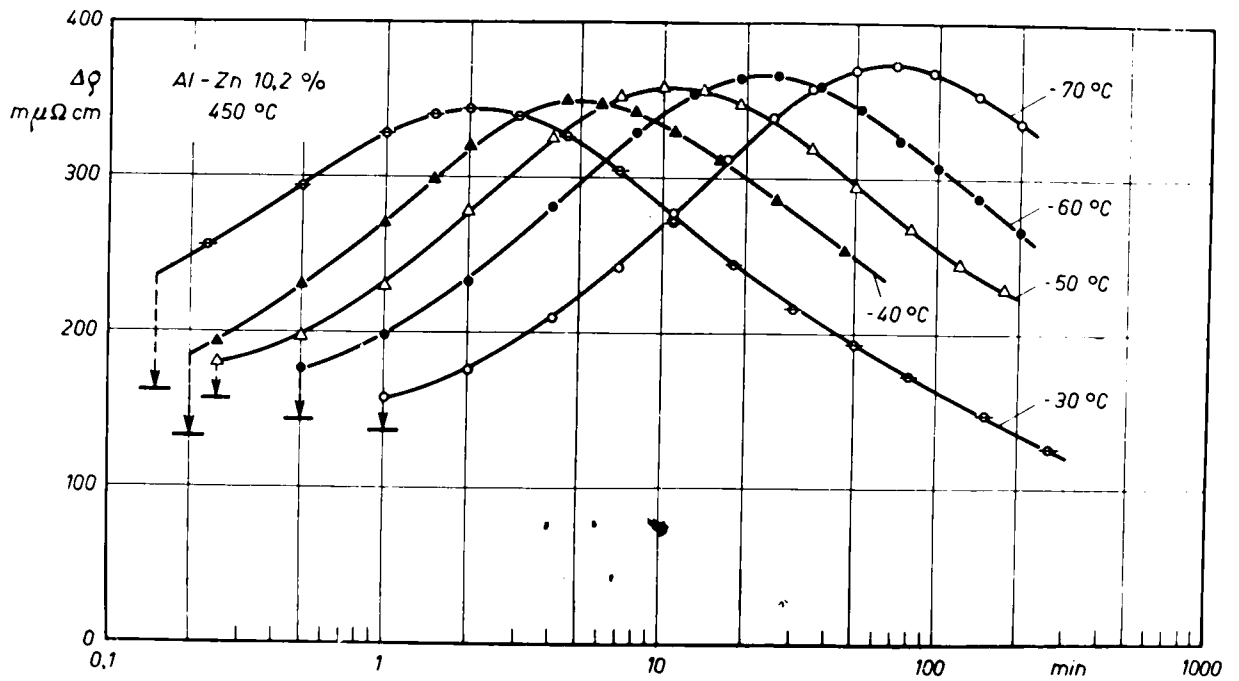


Figura VI.10

considerando a las zonas de composición fija y no llega a predecir el máximo de resistividad

El modelo propuesto por Fausseri y Federighi y luego retomado por María Asdente se apoya en una hipótesis básica: todas las zonas alcanzan el mismo tamaño al mismo tiempo. A partir de esto deducen que la altura del máximo es proporcional al número de zonas por unidad de volumen, y como esa altura no cambia en el curso del envejecimiento isoterma, concluyen que dicho número de zonas está determinado por la temperatura de envejecimiento.

Nuestros resultados, y el modelo que proponemos en base a ellos, están en abierta contradicción con la imagen de los autores citados. Existe, ante todo, un hecho experimental que contradice la hipótesis básica de Fausseri y Federighi: los radios de las zonas medidos por la ley de Guinier y la ley de Porod difieren considerablemente en todo momento de la evolución, se infiere por lo tanto, que en todo momento existe una distribución de tamaños; no puede, pues, admitirse que en un tiempo dado todas las zonas han alcanzado un tamaño igual o parecido. Creemos, por el contrario, que sería mucho más lógico suponer que las zonas, al enriquecerse en zinc hasta alcanzar la composición fijada por el gap, alcanzan todas la misma composición al mismo tiempo. Ya sabemos que las zonas se enriquecen tendiendo a composiciones pre-establecidas, pero el radio r , por consiguiente el número de zonas por unidad de volumen, varía regido por factores cinéticos sin tender a ningún valor en especial.

El comportamiento de la altura del máximo de resistividad induce a pensar que se encuentra emparentado con el contenido en zinc de las zonas y no con el número de éstas; el cual, de acuerdo a nuestro modelo no guarda relación alguna con la temperatura de envejecimiento. Para discutir este punto, vale la pena tener presente que el contenido de zinc de las zonas fijado por el gap es tanto más grande cuanto más baja es la temperatura de envejecimiento. En estas condiciones, podemos suponer que antes de alcanzarse el estado límite las zonas serán tanto más ricas en zinc al cabo de un tiempo fijo, cuanto más baja sea la temperatura de envejecimiento, por consiguiente, cuando el máximo de resistividad se presente también las zonas serán más ricas en zinc al ser menor la temperatura de envejecimiento. Observemos ahora el comportamiento del máximo en las curvas de las figuras V 9 y V 10; cuando la temperatura de envejecimiento aumenta

ye, la altura del máximo aumenta. Es decir, ocurre lo mismo que con el contenido en zinc de las zonas. Concluimos pues que entre ambos existe una relación directa, y en apoyo de esta creencia encontramos tres hechos:

- 1) el valor inicial de la resistividad eléctrica para la muestra sin envejecer ha sido ya relacionado con la composición de las zonas al ver que ese valor y la integral $2 \int j_n(s) ds$ seguían la misma ley de variación con la temperatura de homogenización. Como aumenta al aumentar dicha temperatura. Que la integral aumente, quiere decir que también aumenta el contenido de zinc en las zonas, luego, algún tipo de relación debe existir entre contenido en zinc y valor de la resistividad;
- 2) en el rango $-30^{\circ}/50^{\circ}C$ la variación de altura del máximo al cambiar la temperatura de envejecimiento es mucho más notoria que en el rango $-30^{\circ}/-70^{\circ}C$. Esto puede explicarse fácilmente si admitimos que la altura del máximo esté directamente ligada a la concentración de zinc en las zonas. En efecto, a temperaturas bajas la concentración de zinc en las zonas es muy elevada (96,3% atómico de acuerdo a lo determinado por nosotros a $-45^{\circ}C$). Al disminuir la temperatura de envejecimiento aún más, todo enriquecimiento ulterior de las zonas no es muy notable y esto justificaría la pequeña variación de altura del máximo en el rango de temperaturas bajas;
- 3) en un trabajo posterior, (4), Panseri y Federighi estudiaron una aleación AlZn de composición muy parecida a la primitiva pero con el agregado de una débil proporción de magnesio, cuyos átomos tienen una gran energía de ligadura con las vacancias. Como era de esperar, esto produjo profundos cambios en la cinética, pero, para una temperatura fija, la altura del máximo no se altera respecto de la aleación sin magnesio. De acuerdo a nuestra interpretación, las zonas se enriquecen en zinc tendiendo a los límites del gap más o menos rápidamente pero sin que se alteren los valores finales de la composición, independientemente de factores cinéticos, como podría ser la retención de vacancias por átomos de magnesio. Por el contrario, esos factores alterarían profundamente el tamaño, número y distribución de las zonas.- Panseri y Federighi suponen que el agregado de magnesio no cambia el "general pattern" de la pre-precipitación. Esta suposición sería correcta si se entiende por "general pattern" la forma, estructura interna y composición de las

de las GI. Pero el número de zonas por unidad de volumen, el tamaño y distribución en la matriz -que es lo que mencionan los autores citados- se verían profundamente afectados. Toda afirmación sin embargo, será definitiva una vez que nuevas experiencias de difusión central sean realizadas sobre esas aleaciones.

Para terminar, quedarían por estudiar los efectos estructurales que acompañan a las variaciones de resistividad para largos tiempos de envejecimiento, esto es, una vez que las aleaciones alcanzaron el estado límite. En este estado, las composiciones en las zonas y la matriz alcanzaron los límites del gap de miscibilidad y no varían más, toda la evolución estructural se reduce entonces a un crecimiento de las zonas grandes a expensas de las más pequeñas, y solo a este proceso de reordenamiento del volumen segregado deben atribuirse las variaciones observadas en la resistividad eléctrica. Quizás sea este proceso el que caracterice lo que Laasari y Federighi (3) llamaron reacción lenta, la cual se extiende a lo largo de varios días de envejecimiento.

VI.5 CONCLUSIONES

El propósito de las experiencias reporteadas en el presente capítulo fué observar desde un punto de vista estructural la cinética de evolución de una aleación al 20% de zinc, y considerar la influencia de la concentración de vacancias retenida por templado. Nuevamente (cf V.3), la originalidad de nuestro trabajo reside en haber efectuado las observaciones a bajas temperaturas, lo cual nos ha permitido examinar estados de evolución que no habían sido estudiados estructuralmente todavía. Así, sobre la base del modelo estructural propuesto en el capítulo anterior dimos datos cuantitativos que no existían y que pueden resultar de interés para estudios teóricos ulteriores.

Contando con las presentes observaciones se ha pretendido desglosar los diferentes parámetros que pueden afectar a la resistividad eléctrica de las aleaciones aluminio-zinc durante la precipitación, profusamente estudiada por otros autores.

Las conclusiones que hemos sacado de esta serie de experiencias pueden resumirse así:

- 1) la cinética de evolución se ve acelerada al aumentar la temperatura de homogeneización hasta que ésta alcanza los 400° lo cual concuerda con lo observado resistométricamente por otros autores;
- 2) los únicos parámetros que en el curso del envejecimiento isoterma tienden a valores preestablecidos, independientemente de los factores que alteren la cinética, son las composiciones en las zonas y en la matriz, las cuales están fijadas para cada temperatura por los límites del gap de miscibilidad; el número de zonas por unidad de volumen, así como el tamaño de éstas y su distribución en la matriz, no tienden, por el contrario, a ningún valor especial sino que los estados finales alcanzados por esas cantidades dependen de factores cinéticos. Esta apreciación está en contradicción con el modelo propuesto por Panseri y Federighi (3), según el cual, para una temperatura de envejecimiento dada, el número de zonas por unidad de volumen tiende a un valor fijo típico de esa temperatura. Cabe tener presente, sin embargo, que este modelo es consecuencia de una hipótesis que está en abierta contradicción con un hecho experimental incuestionable (ver punto 4));
- 3) el máximo de la curva de resistividad en función del tiempo de envejecimiento isoterma se presenta antes de que la aleación haya alcanzado el estado límite, es decir, mientras las zonas varían su composición; esta variación de composición debe, pues, tenerse en cuenta en todo modelo tendiente a explicar la forma de la curva de resistividad;
- 4) la hipótesis básica de Panseri y Federighi, retomada después por María Asdente (11), según la cual todas las zonas alcanzan el mismo tamaño al mismo tiempo, contradice la observación experimental de la existencia de una distribución de tamaños de las zonas; esa hipótesis podría reemplazarse, en todo caso, por otra, según la cual todas las zonas alcanzan la misma composición al mismo tiempo; así la altura del máximo de resistividad, se vería directamente emparentada con el contenido en zinc de las zonas y no con su número por unidad de volumen

REFERENCIAS

- (1) DeSorbo, W., Turnbull, D., Treattis, H.M., Acta Met. 6, 401. (1958)
- (2) Turnbull, D., Rosenbaum, H.S., Treattis, H.M., id. 8, 277 (1960)
- (3) Panseri, G., Federighi, T. id. 8, 217. (1960)
- (4) Panseri, G., Federighi, T. id. 11, 575. (1963)
- (5) Federighi, T., Caresara, S., Phil. Mag. 8, 1417. (1963)
- (6) Köster, W., Hoffmann, G., Z. Metallkde. 54, 571. (1963)
- (7) Scitz, F., en L'Etat Solide, R. Stoops, Bruselas, 1952
- (8) Mott, N.F., J. Inst. Met. 60, 267. (1937)
- (9) Herman, H., Cohen, J.E., Pine, M.E., Acta Met. 11, 43 (1963)
- (10) Gerold, V., Schweizer, W., Z. Metallkde. 52, 76. (1961)
- (11) Asdente, M., Acta Met. 9, 587 (1961)

-0-



Como punto final, manifiesto mi gran reconocimiento a los señores P.Gaudron y C.Arocena, que han realizado todas las ilustraciones incluidas en el trabajo.

A.F.B.

